

dukte könnte also sehr wohl den niedrigen Wert haben, den die neu aufgefundene Substanz zeigt. Sicher wäre die neue Zerfallsreihe mit dem Uran-Isotop UIV vom Atomgewicht 236 noch nicht zu Ende. Ob es gelingen würde, weitere Zerfallsprodukte der neuen Reihe nachzuweisen, könnte nur die weitere experimentelle Forschung ergeben. Vorerst muß aber vor jeder weiteren Erörterung erst einmal die Frage nach der direkten Muttersubstanz von UZ aufgeklärt werden.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Hrn. O. Peters meinen herzlichen Dank zu sagen für die unermüdlliche Hilfe, die er mir bei der Aufarbeitung und Messung der sehr vielen Präparate geleistet hat.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In gewöhnlichen Uransalzen findet sich eine neue radioaktive Substanz mit den chemischen Eigenschaften des Protaktiniums.
2. Sie sendet β -Strahlen aus und hat eine Halbwertszeit von 6.7 Stdn.
3. Die Strahlen sind sehr komplex. Die Halbwertsdicke steigt in den untersuchten Grenzen von 0.014 auf 0.12 mm Al.
4. Die Strahlungsintensität des neuen Körpers beträgt unter den beschriebenen Bedingungen rd. 0.25 % der Stärke des UX ($UX_1 + UX_2$), das aus der gleichen Menge Uran stammt.
5. Als Muttersubstanz kommt nur das UX_1 oder ein neues UX_1 -Isotop ähnlicher Lebensdauer in Frage.

Im ersteren Fall erlitt das UX_1 einen dualen Zerfall, in einer Art, wie er bisher bei den Radioelementen noch nicht beobachtet wurde. Im letzteren Falle wäre die wahrscheinlichste Annahme die Existenz einer neuen Uranzerfallsreihe geringer Strahlungsintensität, deren einzelne Glieder sich als Isotope in die bekannte Uran-Radiumreihe einreihen.

So lange die Frage nach der Muttersubstanz noch nicht geklärt ist, wird der neue Körper UZ genannt.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

139. Arno Müller: Die Kondensation zwischen Formaldehyd und Aceton.

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Das nach der Theorie zu erwartende Methylen-aceton, welches bei der Kondensation zwischen Formaldehyd und Aceton entstehen sollte, konnte in isolierbaren Mengen niemals beobachtet werden. Wird als Kondensationsmittel Alkalilauge verwendet, so tritt einerseits bei wenig Alkali, das von den Elberfelder Farbenfabriken auf diesem Wege dargestellte Keto-butanol, $CH_3.CO.CH_2.CH_2(OH)$, auf, andererseits wird bei Gegenwart von viel Alkali ein völlig amorpher Körper erhalten, dessen Konstitutionsaufklärung bisher

noch fehlte. Nachstehend sind nun einige Versuche wiedergegeben, die an der amorphen Verbindung unternommen wurden.

Das Auftreten jenes Reaktionsproduktes wurde zuerst von Alphonse Werner¹⁾ beobachtet. Dieser Forscher bemühte sich vergeblich, das Wesen der Kondensation zwischen Formaldehyd und Aceton aufzuklären. Die von ihm erhaltenen Produkte entsprechen der empirischen Formel C_4H_8O . Seine Untersuchungen erstrecken sich auf das Verhalten der amorphen Verbindung zum Brom und Permanganat, und er kommt zu dem Resultat, daß ein ungesättigter Charakter als wohl ausgeschlossen erscheint. Weitere Aufklärungen sind in struktureller Hinsicht nicht angegeben. Auf denselben Körper stoßen auch die Elberfelder Farbenfabriken²⁾ bei der Darstellung ihres Keto-butanols. Ein näheres Studium bezüglich der Konstitution findet aber auch hier keine Erwähnung.

Meine Versuche haben sich in erster Linie dahin erstreckt, die Natur des Sauerstoffatoms zu beleuchten, die Größe des Molekulargewichtes zu bestimmen und dann besonders bei dem Abbaugut faßbare Spaltungsstücke beobachten zu können. Es stellt sich nun heraus, daß das Sauerstoffatom seine Aktivität für Keton-Reagenzien gänzlich verloren hatte. Es war nicht möglich, ein Hydrazon, Oxim u. dergl. nach den üblichen Methoden zu erhalten. Durch wiederholte Reinigungsmethoden gelang es mir schließlich, die Verbindung hinreichend frei von Beimengungen zu erhalten, so daß der möglichst reine Körper für eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunkts-Methode verwendet werden konnte. Die hierbei ermittelten Zahlen lassen auf den annähernden Wert eines dimolekularen Produktes der Formel $C_8H_{16}O_2$ schließen. Der Abbau der Kondensationsverbindung erfolgte ziemlich energisch und mit Erfolg in alkalischer Lösung mit Permanganat; als Abbauprodukte wurde ein Gemisch von Fettsäuren erhalten, deren restlose Identifizierung noch aussteht. Ebenso hatten sich beträchtliche Mengen Kohlensäure gebildet.

Sehr interessant erschien noch die Einwirkung von Salpetersäure als Oxydations-Agens. Diese Methode, die besonders überraschende Resultate bei Märkownikoff³⁾ und Aschan⁴⁾ zeitigte, und die mit Erfolg auch von Richard Willstätter und Hans Veraguth⁵⁾ bei der Überführung von Cyclo-octan in Korksäure angewandt wurde, versagte bei obiger Verbindung vollständig, führte aber zur Entdeckung der verhältnismäßig leichten Nitrierbarkeit des Kondens-

¹⁾ C. 1905, I 221 (P. Ch. S. 20, 196 [1904]).

²⁾ C. 1910, II 347, 1421. ³⁾ A. 302, I, 24 [1898].

⁴⁾ B. 32, 1769 [1899]. ⁵⁾ B. 40, 957 [1908].

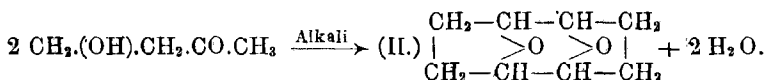
sationsproduktes. Von weiteren Versuchen sei die Darstellung eines Bromderivates erwähnt. Das Verhalten gegen Brom sowie auch gegen Salpetersäure läßt, in Übereinstimmung mit Alphonse Werner einen Körper mit olefinischen Bindungen für völlig ausgeschlossen erscheinen.

Alphonse Werner fand bei der Elementaranalyse die Formel C_4H_6O . Meine Analysen sprechen gleichfalls dafür, jedoch wurde durch Bestimmung des Molekulargewichtes ermittelt, daß man es mit einem dimolekularen Produkt zu tun hat. Obgleich der Abbau durch Permanganat noch keinen klaren Einblick in die Konstitution der dimolekularen Verbindung gestattet, ist doch die Formel (II.) sehr wahrscheinlich. Diese setzt allerdings eine empirische Formel C_4H_6O voraus. Berücksichtigt man die Tatsache, daß die polymere Verbindung sich nicht ganz rein umlösen läßt, so verändert ein Atom H sehr wenig die ermittelten prozentualen Werte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die obige Formulierung erklärt auch hinreichend die verhältnismäßig leichte Nitrierbarkeit und die völlige Trägheit des Sauerstoffs gegenüber Keton-Reagenzien. Aliphatische Verbindungen reagieren bekanntlich in der Regel gar nicht oder nur in geringem Maße mit Salpetersäure unter Nitrierung, während ringförmige Körper durch ihre relativ leichte Nitrierbarkeit direkt charakterisiert sind. Die einzelnen Phasen der Polymerisationsreaktion dürften dann folgende sein:

Unter dem Einfluß des Alkalis bildet sich zunächst aus dem Aceton und Formaldehyd das Ketobutanol von der Formel (I.),



das unter Abspaltung von H_2O und gleichzeitiger Umlagerung in das dimolekulare Produkt der Formel (II.) verändert wird:



Versuche.

Polymeres Methylen-aceton, $C_8H_{12}O_2$.

75 g Formaldehyd (40-proz.) wurden mit 60 g Aceton vermischt und in eine Lösung von 50 ccm Natronlauge (30-proz.) und 200 ccm Alkohol (96-proz.) schnell eingegossen. Durch Kühlung unterdrückt man die dabei auftretende Reaktionswärme. Nach 36-stündigem Stehen wurde das rotbraun gefärbte Kondensationsgemisch zunächst in 2 l Wasser eingegossen. Der ausfallende, rothraun gefärbte Körper wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet.

Die Ausbeute betrug 50—55 g. Das Rohprodukt besitzt namentlich im feuchten Zustande einen ausgesprochenen Hexanon-Geruch. Behandelt man den trocknen Körper mit Äther, so kann der Träger dieses Geruches dem Körper entzogen werden. Die Ätherauszüge hinterlassen beim Verdunsten ein rotbraunes Öl von sehr zähflüssigem Charakter, das noch keiner näheren Untersuchung unterzogen wurde. Zum Umlösen des Kondensationsproduktes wurden die verschiedensten organischen Solvenzien versucht. Für die Reinigung dieser Verbindung kam allein nur Äthyl- oder Methylalkohol in Betracht. Charakteristisch ausgeprägte Krystalle ließen sich leider niemals erhalten, obgleich die aus Alkohol umgelösten Präparate mikrokristallinische Struktur besaßen. Ich bevorzugte daher zur weiteren Reinigung das Umfällen aus einem Gemisch von Äthyl- und Methylalkohol, insofern sich im weiteren herausstellte, daß die Destillation auch im hohen Vakuum negativ verlief und immer zu einer weitgehenden Zersetzung führte.

Beispielsweise wurden 50 g Rohprodukt in ca. 400 ccm Äthylalkohol heiß gelöst, filtriert, das Filtrat mit 100 ccm Methylalkohol versetzt und der Abkühlung sich selbst überlassen. Nach dieser Operation wurde die ausgeschiedene Verbindung abgenutscht, mit kaltem Methylalkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Die Menge der umgelösten Verbindung betrug annähernd die Hälfte der angewandten Substanz. Das Filtrat kann in ähnlicher Weise behandelt werden. Einen hinreichend scharfen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht. Oberhalb 300° tritt Verkohlung ein. Zur weiteren Reinigung wurde das so wiederholt umgefällte Produkt noch einmal in einer größeren Menge Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und, wie bekannt, weiter behandelt. Die nach obiger Weise präparierte Verbindung besitzt eine schwach gelborange Farbe und ist im trocknen Zustande geschmack- und geruchlos. Eigenartigerweise tritt beim Kochen mit Wasser der schon erwähnte hexanon-artige Geruch auf. Es ist wahrscheinlich, daß die Farbe durch ein festgehaltenes Nebenprodukt hervorgerufen wird. Wie schon früher bemerkt, kann der hexanon-artige Geruch durch Extraktion mit Äther entfernt werden.

Das Kondensationsprodukt ist löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Benzol, weniger löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin, Wasser und verd. Lauge, dagegen verhältnismäßig leicht löslich in Eisessig. Beim Erhitzen im Reagenzrohr tritt Blähung, Verkohlung und ein brenzlicher Geruch auf, gleichzeitig kondensieren sich an den Wandungen kleine, dunkelbraun gefärbte Öltröpfchen, die, schnell erhitzt, weiter verkohlen. Die alkoholischen Lösungen des Kondensationsproduktes reagieren völlig neutral.

0.2000 g Sbst.: 0.5040 g CO₂, 0.5060 g H₂O.

C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.73, » 8.86.

Molekulargewichts-Bestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktbestimmungs-Methode:

0.3026 g Sbst. in 15.1 g Eisessig ($K = 39.0$): 0.640° Erniedrigung.
 $C_8H_{12}O_2$. Ber. M 140. Gef. M 121.5.

Die Darstellung eines Phenylhydrazons, sowie eines Oxims nach den üblichen Methoden gelang nicht.

Abbau der polymeren Verbindung $C_8H_{12}O_2$.

7 g des Kondensationsproduktes wurden in einer Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 300 g Wasser aufgeschlämmt und in der Siedehitze allmählich 32 g Kaliumpermanganat eingetragen. Ist alles Permanganat hinzugegeben, so läßt man das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. im siedenden Wasserbade, zerstört noch vorhandenes Permanganat mit Alkohol und filtriert heiß. Der Braunstein wird wiederholt mit heißem Wasser gewaschen und das braunrot gefärbte Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Ansäuern der Lösung entweichen bedeutende Mengen Kohlendioxyd, die zum größten Teil durch Oxydation im Molekül entstanden, sein dürften. Aus der sauren Lösung scheidet sich nach einiger Zeit die geringe Menge eines grünen, voluminösen Niederschlages aus, der nicht eingehender untersucht wurde. Die saure Lösung wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, mit Glaubersalz getrocknet und der Äther verjagt. Zurück blieb die geringe Menge eines braun gefärbten, krystallinischen Rückstandes, der mit stechend riechenden Säuren (Essig- und Propionsäure usw.) durchfeuchtet war. Mit Sicherheit wurde darin Essigsäure durch die Kakodyl-Reaktion nachgewiesen.

Bromderivat der polymeren Verbindung, $C_8H_8O_2Br_2$.

5 g Substanz wurden in 50 ccm Eisessig heiß gelöst und in der Siedehitze 26 g Brom hinzugegeben. Es tritt heftige Reaktion ein unter Abscheidung eines festen Körpers und Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach 24-stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, der feste Körper abgesaugt, mit Wasser und verd. schwefliger Säure ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 9 g.

Das so erhaltene Produkt ist ein schokoladenbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Eisessig und Wasser, in Spuren löslich in den allgemeinen organischen Solvenzien, unlöslich in Kalilauge. Mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd im Reagenrohr erhitzt, tritt lebhafte Gasentwicklung ein.

0.2000 g Sbst.: 0.2484 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_8O_2Br_2$. Ber. Br 54.05. Gef. Br 52.84.

5 g der Bromverbindung wurden mit ca. 30 g Chinolin im Bombenrohr eingeschlossen und 10 Stdn. auf 125–130° erhitzt. Beim Öffnen besaß das Rohr sehr wenig Überdruck, und der teilweise am Glase festhaftende Körper konnte nur mit Mühe losgelöst werden. Es wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, der Rückstand abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Fast schwarzer, kohligh aussehender, geschmack- und geruchloser Körper, der in seiner Löslichkeit der Ausgangssubstanz gleicht. Ausbeute 3.6–4 g.

0.2915 g Sbst.: 0.0806 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_8O_2Br_2$. Ber. Br 54.05. Gef. Br 11.78.

Bei wiederholter Behandlung mit Chinolin konnte das Halogen bis auf 10% herausgeholt werden. Der auf diese Weise erhaltene ungesättigte Körper addiert Brom in wäßriger Lösung von neuem; doch konnte der ursprüngliche Bromgehalt für ein Dibromid nicht wieder erreicht werden.

Nitrokörper der polymeren Verbindung: $C_8H_8O_2(NO_2)_2$.

20 g Rohverbindung wurden mit 150 ccm Salpetersäure übergossen. Es beginnt sofort rege Reaktion unter gleichzeitigem Aufblähen der ganzen Masse. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. sich selbst überlassen und dann weitere 6–7 Stdn. im Ölbade auf eine Temperatur von 100–110° erhitzt. Das Erhitzen wurde so lange fortgeführt, bis eine rotbraune klare Lösung entstand, die auf Zusatz von Wasser einen gelben Körper fallen ließ, der sich beim Erhitzen wieder löste und nach dem Erkalten voluminös ausfiel. Die etwas dickflüssige Lösung wurde nun direkt im Vakuum eingedampft, bis der größte Teil der freien Salpetersäure verjagt war, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und zweimal in derselben Weise behandelt. Der auf diese Art erhaltene gelbe Körper wurde dann sorgfältig bei 50–60° getrocknet. Ausbeute 11–12 g.

Der Nitrokörper stellt zerrieben ein hellorangebraunes und geruchloses Pulver dar, leicht löslich in Wasser. Die wäßrige Lösung besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Schwer löslich in Eisessig und heißem Alkohol, dagegen leicht löslich in verd. Alkohol und verd. Essigsäure, in Lauge teilweise löslich unter dunkelbrauner Färbung. Im Reagenzrohr verkohlt der Nitrokörper und erzeugt weiße Dämpfe von aromatischem Geruch. In Eisessiglösung absorbiert der Nitrokörper Brom sehr langsam, dagegen reagiert er sofort mit Permanganat.

0.2000 g Sbst.: 39.8 ccm N (20°, 760.5 mm).

$C_8H_8O_2(NO)_2$. Ber. N 22.38. Gef. N 22.83.

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunkts-Methode ergab:

0.3928 g Sbst. in 14.70 g Wasser ($n = 18.5$): Erniedrig. 0.220°.

$C_8H_8O_2(NO_2)_2$. Ber. M 228. Gef. M 224.5.

Bei 65–68° schmilzt der Dinitrokörper, und bei 82–85° tritt Zersetzung ein unter Gasentwicklung.

Das Natrium-Salz entsteht durch Zusatz von Natriumäthylat zu einer alkoholischen Lösung der Dinitroverbindung als voluminöser Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, dagegen schwer löslich in Alkohol. Mit Säuren wird das Natriumsalz gespalten.

Das Eisen-Salz wird erhalten durch Zusatz einer wäßrigen neutralen Eisenchlorid-Lösung zu einer alkoholischen Lösung des Dinitroproduktes und Verdünnen mit Wasser. Voluminöser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch Säuren wird der Körper in beide Komponenten gespalten.

Leipzig, März 1921.

140. Alfred Coehn und Heinrich Tramm: Zum Mechanismus photochemischer Vorgänge.

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Von einer Reihe von Reaktionen in gasförmigen Systemen ist bekannt, daß für ihr Zustandekommen ein bestimmter minimaler Feuchtigkeitsgehalt erforderlich ist. Die Explosion des Kohlenoxyd-Knallgases am Funken erfolgt nach Lothar Meyer und nach Dixon nicht, wenn das Gemisch durch mehrtägiges Verweilen über P_2O_5 getrocknet ist. Als wahrscheinlichste Deutung für die Erleichterung des Eintritts der Reaktion bei Mitwirkung des Wassers ist nach Wieland¹⁾ die intermediäre Entstehung von Ameisensäure anzusehen, deren Bildung und Zerfall bereits bei tieferer Temperatur erfolgt, als zur direkten Vereinigung von CO und O_2 benötigt wird. Der Beweis dafür, daß die Anlagerung des Wassers an das Kohlenoxyd zu $H.COOH$ und nicht an den Sauerstoff zu H_2O_2 erfolgt und der weitere, daß die dabei entstandene Ameisensäure unter Entwicklung von Wasserstoff zerfällt, der dann erst über Wasserstoffsperoxyd zu Wasser verbrennt, ist unlängst von v. Wartenberg²⁾ erbracht worden.

Bei sehr hoher Temperatur — unmittelbar am Funken — ist die Geschwindigkeit des von selbst verlaufenden Vorganges der direkten, d. h. ohne den Umweg über Ameisensäure erfolgenden Gleichgewichtseinstellung ausreichend, um auch im weitgehend getrockneten Gasge-

¹⁾ Wieland, B. 45, 679, 2606 [1912].

²⁾ v. Wartenberg, B. 53, 2192 [1920].