

Chlor-nitro-äthylen wurde auch aus dem 2-Chlor-2-nitro-äthylalkohol durch Wasserabspaltung gewonnen. Wir verfahren folgendermaßen:

6.7 g Chlor-nitro-äthanol werden in einem geräumigen Destillierkolben mit 7.2 g P_2O_5 gemischt. Die Reaktion tritt von selbst ein; man steigert die Ölbadtemperatur allmählich auf 170° und destilliert das Chlor-nitro-äthylen ab. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe wie bei der Darstellung aus dem Salpetersäure-ester; Sdp.₁₄ 54° .

53. W. Dilthey und O. Rauchhaupt: Zur Kenntnis der Metallsalz-Additionsprodukte an doppelt ungesättigte aromatische Ketone.

(Eingegangen am 13. Dezember 1923.)

Metallsalz-Addukte an Ketone vom Typus des Dibenzal-acetons enthalten gewöhnlich auf ein Mol Metallhalogenid ein oder mehrere Moleküle Keton, während Verbindungen von einem Mol Keton mit zwei oder mehr Molekülen Metallhalogenid bislang unbekannt sind. Ihre Existenz wäre für die Beurteilung der Frage, ob die Metallsalz-Addukte von den Säure-Addukten zu trennen sind, was bisher nicht mit Glück versucht wurde, von Bedeutung. Derartige Verbindungen aufzufinden, ist uns aber in Übereinstimmung mit den dahinzzielenden Bestrebungen von Vorländer und Eichwald¹⁾ nicht geglückt. Die von den genannten Autoren. beschriebene Quecksilberchlorid-Verbindung des Dianisal-acetons haben wir auch hergestellt, der Beschreibung jedoch nicht hinzuzufügen. Wir wandten uns dann den

Addukten mit Eisen(3)-chlorid

zu, von denen bisher unseres Wissens nur eins gefaßt wurde, nämlich Dibenzal-aceton-Eisenchlorid, $(C_6H_5.CH:CH)_2CO \cdot FeCl_3$, von Straus²⁾, welches durch Aufnahme von Chlorwasserstoff und Äther seine dem wasserfreien Eisenchlorid gleichende Farbe nach Rot hin aufhellt. Analoge Verbindungen beim Dianisal-aceton liegen nicht vor, obwohl es auf folgende Weise leicht gelingt, mit Eisen(3)-chlorid ein Addukt dieses Ketons zu erhalten: Man versetze eine gesättigte Lösung von Dianisal-aceton in Eisessig mit einer hochkonzentrierten Eisessig-Lösung von Eisenchlorid. Aus der braunen Lösung fallen alsbald tiefviolette, recht beständige Nadeln aus, die mit verd. Alkohol allerdings sehr bald unter Rückbildung des Ketons zerfallen. Sie enthalten auf zwei Moleküle Dianisal-aceton nur ein Mol Eisenchlorid trotz Überschuß an letzterem in der Lösung.

0.1426 g Sbst.: 0.0159 g Fe_2O_3 . — 4.802 mg Sbst.: 0.524 mg Fe_2O_3 ³⁾.

$[(p-)CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH)_2CO]_2 \cdot FeCl_3$. Ber. Fe 7.47. Gef. Fe 7.62, 7.63.

Die Verbindung schmilzt gegen 146° unter Zersetzungserscheinungen, die sich schon weit vor dieser Temperatur zeigen.

Obwohl aus einer analog bereiteten Lösung von Dibenzal-aceton und Eisenchlorid nichts auskristallisieren wollte, blieb obiges Addukt nicht vereinzelt, da Anisal-[o-chlor-benzal]-aceton, welches wir aus Anisal-aceton und o-Chlor-benzaldehyd mit Alkali aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 109° erhielten:

0.1598 g Sbst.: 0.0731 g AgCl. — $C_{13}H_{15}O_2Cl$. Ber. Cl 11.88. Gef. Cl 11.3,

¹⁾ B. 56, 1150 [1923].

²⁾ B. 37, 3277 [1904]. Eine Mikro-Eisen-Bestimmung des Hrn. Dr. Behr entsprach obiger Zusammensetzung.

³⁾ Die Mikro-Eisen-Bestimmung verdanken wir Hrn. Dr. Behr.

nach obigem Verfahren mit Eisenchlorid tiefviolette Nadeln der Zusammensetzung 2 [Anisal-(o-chlor-benzal)-aceton]:1 FeCl₃ ergab: Schmp. 155—156° u. Z.

0.1828 g Sbst.: 0.0195 g Fe₂O₃, 0.1083 g AgCl.

C₃₆H₃₀O₂Cl₄Fe. Ber. Cl 14.69, Fe 7.7. Gef. Cl 14.65, Fe 7.4.

Uranylchlorid.

Addukte mit Uranylchlorid sind besonders schön und leicht zu erhalten. Versetzt man z. B. eine Lösung von Dibenzal-aceton in Eisessig mit einer ebensolchen von Uranylchlorid, so scheiden sich alsbald kleine, goldgelbe Blättchen von der Zusammensetzung [(C₆H₅.CH:CH)₂CO]₂·UO₂Cl₂ aus. Schmp. 264° unter Zersetzung, die schon gegen 200° deutlich erkennbar ist.

8.68 mg Sbst.: 3.0 mg U₃O₈. — C₃₄H₂₈O₄Cl₂U. Ber. U 29.45. Gef. U 29.32.

Noch leichter gelingt in analoger Weise die Darstellung der entsprechenden Verbindung aus Dianisal-aceton, [(p-)CH₃O.C₆H₄.CH:CH)₂CO]·UO₂Cl₂, welche violettrote, sechseckige Blättchen bildet, die beim Erhitzen im Röhrchen von 150° ab Zersetzungserscheinungen aufweisen, aber erst gegen 258° schmelzen.

0.1492 g Sbst.: 0.0450 g U₃O₈. — 6.6324 mg Sbst.: 1.9964 mg U₃O₈.

C₃₈H₃₆O₈Cl₂U. Ber. U 25.7. Gef. U 25.58, 25.54.

Addukte mit Vanadin(2)-chlorid.

Hier gelang es nur, die Verbindung mit Dianisal-aceton zu fassen. Dieselbe krystallisiert aus Eisessig in braungelben Nadeln und enthält ebenfalls 2 Mol Keton auf 1 VCl₂.

0.0509 g Sbst.: 0.0065 g V₂O₅.

[(p-)CH₃O.C₆H₄.CH:CH)₂CO]·VCl₂. Ber. V 7.2. Gef. V 7.06.

Erlangen und Bonn.

54. R. Fricke und P. Kaja¹⁾: Über Ferment-Reinigung durch Elektro-Dialyse und Elektro-Osmose, I.: Malz-Diastase.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1923.)

Die Schwierigkeiten und Umständlichkeit der bisher zur Ferment-Reinigung verwandten Methoden, nicht zuletzt auch der in Willstätters Hand so erfolgreichen Methode der auswählenden Adsorption, legten den Gedanken nahe, ob bei Fermenten nicht eine Reinigung auf elektrolytischem und elektroosmotischem Wege einfacher zum Ziele führe. Als erstes Versuchsobjekt wählten wir Malz-Diastase, deren Reinigung bisher meist durch Fällung und Dialyse vorgenommen wurde²⁾, und erzielten hier auch bald gute Erfolge.

Als Ausgangspräparat diente uns die sogen. »Diastase absolut« von Merck. Diese stellt ein leicht gelblich-graues Pulver dar, welches mit einem unlöslichen Rückstand von ca. 12% der angewandten Menge in Wasser von Zimmertemperatur gut löslich ist. Die Lösung besitzt braune Farbe und gibt kräftige Eiweiß-Reaktionen (Fällungs- und Färbungsreaktionen). Der N-Gehalt des Präparates

¹⁾ Dissertat., Münster 1923.

²⁾ vergl. über Reinigung von Malz-Diastase bei Euler »Chemie der Enzyme«, II. Teil, 1. Abschnitt [1922], S. 110 ff.