

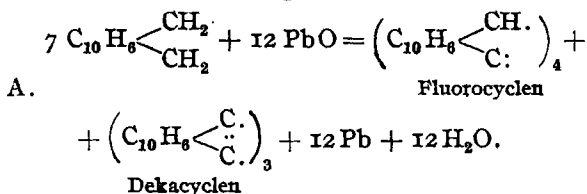
steht. Wir haben bereits eine Anzahl anderer Halogenverbindungen untersucht, ohne bisher einen gleichartigen Reaktionsverlauf verwirklichen zu können. Die Reaktion hängt also wohl im wesentlichen von der Konstitution der Halogenverbindung ab. Wir beabsichtigen daher, diese Untersuchung einerseits auf weitere Halogenverbindungen, insbesondere Acetohalozucker, auszudehnen, andererseits den Einfluß des Lösungsmittels zu studieren und schließlich andere Salze des Silbers, wie auch solche mit anderen Kationen derartigen Umsetzungen zu unterwerfen.

141. Karol Dziewoński und Jerzy Suszko: Zur Kenntnis des Fluorocyclens.

[Vorgelegt d. Polnischen Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 5. März 1925.)

In einer der früheren Mitteilungen¹⁾ über Fluorocyclen, $C_{48}H_{28}$, wurde festgestellt, daß dieser Kohlenwasserstoff, der sich durch ein ausnehmend starkes Fluorescenzvermögen und durch den höchsten Schmelzpunkt vor allen anderen Kohlenwasserstoffen auszeichnet, sich auf verschiedene Weise darstellen läßt, sei es, daß man Acenaphthen oder Acenaphthylen zum Ausgangsmaterial wählt. So erhält man es aus Acenaphthen durch Einwirkung von verschiedenen Dehydrogenisationsmitteln (Bleioxyd, Schwefel usw.) bei höherer Temperatur, aus Acenaphthylen dagegen bzw. dessen Polymeren (sogen. Heptacyclenen) durch Erhitzen als Nebenprodukt einer eigenartigen Autodehydrogenisations-Reaktion. Bei allen diesen Umwandlungen tritt es stets vermengt mit dem anderen hochmolekularen Dehydrogenisationsprodukt von Acenaphthen, dem Dekacyclen, $C_{36}H_{18}$, zusammen auf, und zwar bietet seine Isolierung von dem letzteren, ihm in Beziehung auf die Löslichkeit in organischen Mitteln sehr ähnlichen Begleitkörper, große Schwierigkeiten. Als die beste, d. h. die ausgiebigste Darstellungsweise von Fluorocyclen war bisher das Erhitzen von Acenaphthen mit Bleioxyd bei etwa 340° unter Druck im Gebrauch. Aber auch bei dieser nach der Gleichung A verlaufenden Umwandlung ließ sich

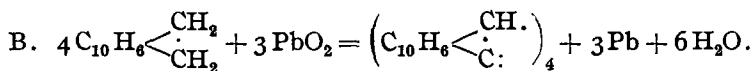


die reichliche Mitbildung von Dekacyclen und die langwierige Trennung beider Kohlenwasserstoffe durch öfteres Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln (Cumol, Nitrobenzol usw.) nicht vermeiden.

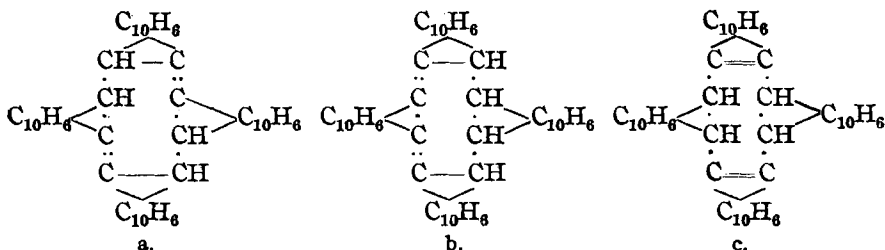
Es gelang uns nun neuerdings, die letztgenannte Methode durch Anwendung des Bleisuperoxyds als Dehydrogenisationsmittels zu verbessern. Erhitzt man nämlich das Acenaphthen mit diesem unter Druck, so tritt die Abspaltung von Wasserstoff unter Bildung von Fluorocyclen bei bedeutend tieferer Temperatur als bei Anwendung von Bleioxyd, nämlich bereits bei

¹⁾ B. 47, 1679 [1914], 51, 457 [1918].

180–200°, ein. So erhält man den Kohlenwasserstoff entsprechend der Reaktionsgleichung B in guter Ausbeute (etwa 30%) und nur mit wenig Dekacyclen vermengt, also in einer leicht rein isolierbaren Form.



In einer früheren Abhandlung über Fluorocyclen²⁾ wurde dieses von dem einen von uns auf Grund seines Verhaltens, speziell der Oxydation zur Naphthalsäure, als das *peri*-Tetranaphthylencyclo-octadien (I) definiert und die Ansicht ausgesprochen, daß seine gelbe Farbe durch die Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen im zentralen Cyclo-octadienring, seine prachtvoll violettblaue Fluorescenz dagegen durch die Oszillation der Wasserstoffatome an dem nämlichen Zentralkern seines Molekelkomplexes, d. h. ein periodisches Wandeln zwischen zwei symmetrischen Formen des Zentralkernes und einer asymmetrischen ($a \rightleftharpoons b \rightleftharpoons c$) bedingt sein dürfte.



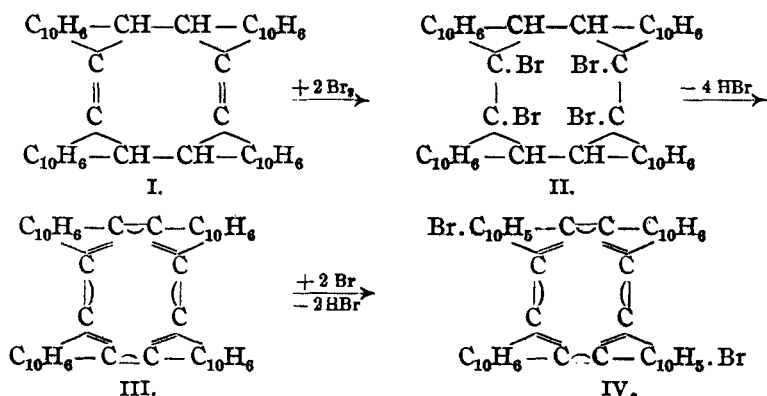
Um nun die betreffende Strukturhypothese noch näher zu studieren, wurde das Verhalten des Kohlenwasserstoffes bei Einwirkung von verschiedenen chemischen Agenzien untersucht. Es schien vor allem interessant zu sein, seine Additions- bzw. Substitutionsfähigkeit kennen zu lernen. Im Laufe der betreffenden, im Versuchsteil näher beschriebenen Studien zeigte es sich, daß das Fluorocyclen trotz seiner hohen Molekulargröße und seiner teilweise cycloolefinartigen Molekelstruktur sich dem Dekacyclen ähnlich durch eine ganz hervorragende chemische Aktivität und speziell eine ausgesprochene Tendenz zu Umwandlungen von Substitutions- und Additionscharakter auszeichnet. Dies konnte insbesondere durch Bromierung, Nitrierung und durch Sulfurierung festgestellt werden.

Bei Einwirkung von Brom in Gegenwart von Verdünnungsmitteln (z. B. Chloroform) ließen sich zwei krystallinische, gut definierbare Bromderivate fassen: das Dibromid (kleine, citronengelbe Nadeln, Schmp. 390 bis 394°), von der Formel $C_{48}H_{28}Br_2$ und das Tetrabromid (gelbe, rhomboedrische Krystalle, Schmp. 360–364°) von der Formel $C_{48}H_{28}Br_4$. Beide Körper zeichnen sich im Gegensatz zu Fluorocyclen und allen anderen Substitutionsderivaten desselben durch den völligen Mangel an Fluorescenzvermögen aus. Es ist nun anzunehmen, daß speziell bei den Bromierungsreaktionen Veränderungen im Strukturzustand des Kohlenwasserstoffes und zwar an dem zentralen, achtgliedrigen Kohlenstoffatomenkomplex stattfinden, deren Eintreten zugleich das Aufhören der Oszillation der Wasserstoffatome und damit auch der Fluorescenzerscheinung herbeiführen muß. Eine solche Zustandsänderung ist unter Berücksichtigung der oben ange-

²⁾ B. 45, 1682 [1912].

gebenen Hypothesen über die Molekelstruktur des Fluorocyclens auf zweierlei Art möglich: durch Eliminieren aller Wasserstoffatome des Zentralkernes als Träger der oszillierenden Strukturänderung bzw. durch ihr Unbeweglichwerden infolge der Bromaddition an eine der beiden Doppelbindungen. Unseren bisherigen Untersuchungen nach werden eben diese beiden Möglichkeiten der Zustandsänderung in der Struktur des Kohlenwasserstoffs bei seiner Bromierung verwirklicht. Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf das Fluorocyclen treten nämlich Reaktionen von gleichzeitigem Additions- und Substitutionscharakter ein. Bromiert man in der Kälte, so wird Brom (bis zu 4 Mol. auf 1 Mol. Fluorocyclen) unter Entfärbung und ohne Bromwasserstoff-Entwicklung absorbiert. Der im Verdünnungsmittel suspendierte Kohlenwasserstoff geht dabei zunächst in Lösung. Nach einiger Zeit, bzw. sofort beim Erwärmen, scheidet sich unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen ein Bromierungsprodukt ab, welches in der Hauptmasse aus dem Dibromid (Schmp. 390—394^o) neben geringen Mengen Tetrabromid besteht.

Was nun das erstere Derivat anbelangt, so scheint seine Bildung nach folgenden Reaktionsschemen (I → II → III → IV) zu erfolgen:



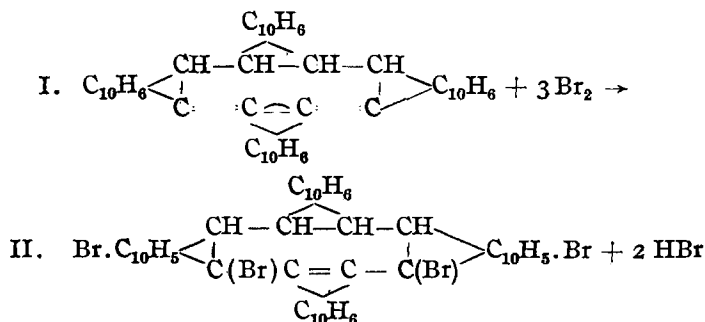
Der betreffende Reaktionsvorgang dürfte demnach aus drei einzelnen Phasen der Umwandlung, und zwar folgenden bestehen:

1. Addition von Brom am mittleren Kern der Fluorocyclen-Molekel an Stelle der beiden doppelten Bindungen (I → II).
2. Gemeinsame Abspaltung von benachbarten Brom- und Wasserstoffatomen in Form von Bromwasserstoff sowie Bildung des hypothetischen Tetranaphthylen-cyklo-octatetraens (Dehydrofluorocyclen) (II → III).
3. Weitere Einwirkung von überschüssigem Brom, diesmal von substitutivem Charakter, in zwei Naphthalin-Kernen der eben genannten intermediären Verbindung unter schließlicher Bildung ihres Dibromsubstitutionsderivates (III → IV).

Dieser Umschwung im Reaktionscharakter, d. h. der Übergang der anfangs additiven Wirkung von Brom auf Fluorocyclen in eine substitutive wäre nun unter Anwendung der Hypothese von Thiele über das Zurücktreten des ungesättigten Zustandes bei den ringförmig auftretenden konjugierten Doppelbindungen zu erklären. Man könnte nämlich annehmen, daß in dem durch die Abspaltung von Wasserstoffatomen gebildeten Cyclo-octatetraen-Ring des Dehydrofluorocyclens (III, IV) ein ähnlicher Aus-

gleichszustand von Restvalenzen der vier doppelten Bindungen wie im Benzolring auftrate, wodurch in der Molekel der Verbindung für die gesteigerte Substitutionsfähigkeit ihrer Naphthalin-Kerne günstige, für die Addition dagegen an ihrem zentralen Komplex ungeeignete Bedingungen geschaffen wären.

Bromiert man das Fluorocyclen mit einem noch größeren Überschuß von Brom (über 4 g-Mol. Brom auf 1 Mol. Fluorocyclen) in siedendem Chloroform und unter Anwendung von Eisen als Kontaksubstanz, so bildet sich neben dem genannten Dibromid hauptsächlich das Tetrabromid des Fluorocyclens. Die letztere Reaktion trägt in ihrem ganzen Verlauf ebenfalls einen Additions- und Substitutionscharakter, und in dem erhaltenen Tetrabromderivat liegt ein Körper vor, der auf Grund seiner Eigenschaften (gelbe Farbe, keine Fluoreszenzerscheinungen) sowie auf Grund seines Verhaltens bei der Oxydation als ein Produkt einerseits der Addition von Brom am Zentralring andererseits der Substitution an den Naphthalin-Kernen des Fluorocyclens zu betrachten ist. Seine Bildung dürfte durch das folgende Schemenbild ihre richtigste Erläuterung finden:



Es wird bei dieser Hypothese des Reaktionsverlaufes angenommen, daß die betreffende Art der Bromierung ein Ergebnis der Einwirkung von Brom auf Fluorocyclen in seiner, der asymmetrischen Strukturformel entsprechenden Zustandsphase bildet, in welcher dank der sich vorübergehend gestaltenden, sogen. konjugierten Lage der zwei Doppelbindungen (I) die Addition von Brom an den Endgliedern des ungesättigten Systems gleichzeitig mit der Substitution an zwei Naphthalin-Kernen erfolgt (I \rightarrow II).

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche mit beiden genannten Bromderivaten bekräftigen die oben angegebene Auffassung ihrer Struktur und Bildungsweise. Bei der Einwirkung auf Chromsäure auf das Dibromid wird nämlich neben der Naphthalsäure stets zugleich die α -Brom-naphthalsäure gebildet. Dies deutet darauf hin, daß die Verbindung beide Bromatome an den α -Stellen der Naphthalin-Kerne gebunden enthält. Andererseits konstatiert man bei der Oxydation von Tetrabrom-fluorocyclen mittels Chromsäure eine reichliche Entwicklung von Brom, ein Hinweis also, daß es sich teilweise im Cycloocten-Ring gebunden befindet und bei dessen Zerstörung abgespalten wird.

Fluorocyclen wird bei Einwirkung von konz. Salpetersäure leicht nitriert. Es bildet sich dabei, und zwar bereits in der Kälte, ein ziegelrotes, krystallinisches, gelbfluoreszierendes Dinitroderivat $\text{C}_{48}\text{H}_{26}(\text{NO}_2)_2$ neben dem orangefarbenen, ebenfalls schön krystallinischen Tetranitroderivat

$C_{48}H_{24}(NO_2)_4^3$). Noch leichter aber als der Kohlenwasserstoff selbst verfällt das eben beschriebene Dibrom-dehydrofluorocyclen der Nitrierung. Das letztere geht nämlich unter den gleichen Bedingungen der Einwirkung von konz. Salpetersäure völlig in das Tetrinitro-dibrom-dehydrofluorocyclen, $C_{48}H_{18}Br_2(NO_2)_4$, über. Diese Tatsache des durch Bromierung des Fluorocyclens gesteigerten Substitutionsvermögens bildet eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Hypothese, daß infolge der Wasserstoffabspaltung im Fluorocyclen-Molekül ein Benzolzustand in seinem zentralen achthgliedrigen Kohlenstoffatomring geschaffen wird.

Das Fluorocyclen ebenso wie sein Dibromderivat lassen sich leicht, nämlich bereits in der Kälte mittels rauchender Schwefelsäure (etwa 20% SO_3) sulfurieren. Neben der sulfurierenden tritt hier aber zugleich eine oxydierende Wirkung ein, indem die Reaktion unter Schwefeldioxyd-Ausscheidung verläuft. Die bei der Sulfurierung erhaltenen Produkte sind von uns als Dioxytetrasulfoderivate, sei es vom Fluorocyclen: $[C_{48}H_{22}(SO_3)_4(OH)_2]$, sei es vom Dibromdehydrofluorocyclen: $[C_{48}H_{18}(SO_3H)_4(OH)_2Br_2]$ definiert worden. In freier Form bzw. als Salze stellen sie stark farbige, violette bzw. grünschwarze, metallglänzende Substanzen vor. Die wäßrigen Lösungen des ersteren Sulfurierungsproduktes sind rötlichbraun und stark grünblau fluoreszierend. Diejenigen des anderen Sulfoderivates dagegen zeichnen sich durch schön blaustichig rote Farbe aus. Bemerkenswert ist die Empfindlichkeit der letzteren gegen Wasserstoff-Ionen. Durch Zusatz von Mineralsäuren schlägt sie nämlich in Grün bzw. bei deren stärkerer Konzentration in Blau um.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Fluorocyclen.

Die Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Acenaphthen wird zwecks Erhöhung der Ausbeute an Fluorocyclen und zwecks Vermeidung der Mitbildung von Dekacyclen als Begleitstoff in größerer Menge am besten unter folgenden Bedingungen ausgeführt. Man erhitzt 10 g Acenaphthen mit 14 g wasserfreien Bleisuperoxyds während 4–5 Stdn. auf 170° unter Druck.

Ohne das Einschmelzrohr unter 130° abzukühlen, wird dann das gebildete Wasser als Dampf durch Abschmelzen der Capillare herausgelassen und nach dem Zuschmelzen der Röhre noch 10–15 Stdn. auf 200 – 220° weiter erhitzt. Die zeitweise Entfernung von Wasser im Laufe des Erhitzens gestattet, den besonders in der ersten Phase der Einwirkung entstehenden sehr starken Druck im Rohr zu verringern und die Rückwirkung von gebildetem Wasser auf Blei sowie die Hydrogenisierung des sich bildenden Fluorocyclens zu vermeiden.

Die nach dem Erhitzen erhaltene Reaktionsmasse von grünbrauner Farbe wird zerkleinert und nacheinander, zuerst mit siedendem Alkohol, dann mit kaltem und zuletzt mit siedendem Benzol bzw. Xylol ausgezogen. Aus den siedenden, grünblau fluoreszierenden Benzol-Auszügen scheidet sich nach dem Erkalten das rohe Fluorocyclen, verunreinigt mit Dekacyclen und einer gelbbraunen, amorphem, in Benzol sehr leicht löslichen Substanz

³) Die Nitrogruppen treten auch in diesem Fall in die α -Stellen der Naphthalin-Kerne des Fluorocyclen-Moleküls ein, wie es sich auf Grund der Oxydation des Dinitroderivates zur α -Nitro-naphtharsäure feststellen ließ.

aus. Das unveränderte Acenaphthen läßt sich aus den Alkohol-Laugen bzw. den kalt erhaltenen Benzol-Auszügen durch Destillation regenerieren, wobei aus den Destillationsrückständen noch kleine Mengen Fluorocyclen zurückgewonnen werden können.

Das Fluorocyclen wird durch Umkrystallisieren des rohen Produktes, und zwar zuerst aus Benzol, dann aus Cumol oder Nitrobenzol gereinigt. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff beträgt bei dieser Methode etwa 25–30% des angewandten und in die Reaktion eingetretenen Acenaphthens.

Bromierung von Fluorocyclen.

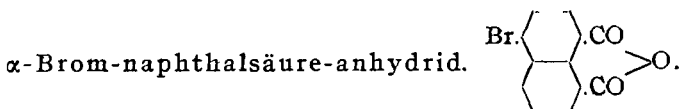
α, α' -Dibrom-dehydrofluorocyclen (α, α' -Dibrom-tetranaphthylencyclooctatetraen) (IV).

Läßt man Brom auf das in Chloroform suspendierte Fluorocyclen in der Kälte und im Dunkeln einwirken, so wird es in sehr reichlichen Mengen unter Entfärbung des Reaktionsgemisches absorbiert, und zwar bis zu einer Grenzmenge von 4 Mol. Brom auf 1 Mol. Fluorocyclen. Dabei geht das anfangs ungelöste Fluorocyclen zuerst in Lösung, ohne daß eine Bromwasserstoff-Ausscheidung zu bemerken wäre. Nach längerem Stehenlassen oder sofort beim Erwärmen scheidet sich aus der Lösung unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen das Dibromsubstitutionsprodukt in Form von citronengelben Nadelchen vom Schmp. 390–394° aus. Das nämliche Dibromid bildet sich auch bei der Einwirkung von Brom auf das in siedendem Chloroform suspendierte Fluorocyclen. Um die Mitbildung des Tetrabromderivates bei dieser Methode zu vermeiden, werden nur 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Fluorocyclen angewandt, wobei aber ein Teil von Fluorocyclen unverändert bleibt.

2 g Fluorocyclen in fein verteilter, frisch gefällter Form (bereitet durch Eingießen der heißen Lösung von Kohlenwasserstoff in Nitrobenzol in überschüssigen Alkohol) werden mit etwa 2 g Brom versetzt und 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur im verschlossener Kölbchen stehen gelassen bzw. 1–2 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden des Verdünnungsmittels unter Rückfluß erhitzt. Das Fluorocyclen geht zuerst in Lösung, nach einiger Zeit aber scheidet sich das Bromierungsprodukt als eine krystallinische, grünstichig gelbe Substanz aus. Kleine, citronengelbe Nadeln bzw. bei langsamerer Krystallisation lange, an den Enden konisch scharf abgeschnittene Prismen. Schmp. 390–394° (bestimmt in geschmolzenem Kalium-Natriumnitrat). Es löst sich sehr schwer in allen organischen Mitteln, am leichtesten in Nitrobenzol (100 ccm des letzteren Lösungsmittels lösen in der Siedehitze etwa 1.5 g Dibromid, gegen 4.5 g Fluorocyclen). Von konz. Schwefelsäure wird es erst nach längerer, mehrere Stunden dauernder Wirkung, und zwar mit blauer Farbe gelöst.

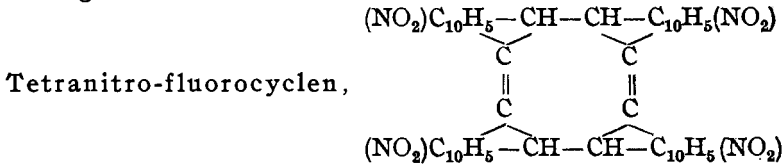
0.1508, 0.1807 g Sbst.: 0.0742, 0.0900 g AgBr.

$C_{18}H_{12}Br_2$. Ber. Br 21.09. Gef. Br 20.94, 21.19.



Um die Stellungen der Bromatome in den Naphthalin-Kernen des Dibrom-dehydrofluorocyclens zu ermitteln, wurde es mit Natriumbichromat in eisessigsaurer Lösung oxydiert. 2 g Dibromid, suspendiert in etwa 100 g

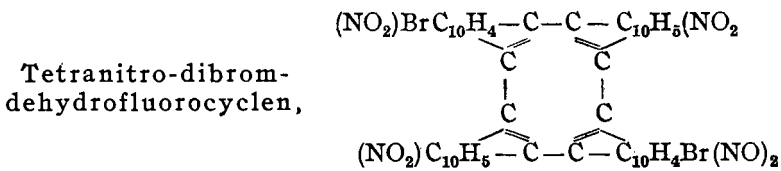
Bei der Oxydation des Dinitro-fluorocyclens mittels Chromsäure bildet sich (neben einem braunroten, amorphen Produkt von sauren Eigenschaften) die α -Nitro-naphthalsäure. Es ist dies ein Hinweis, daß die Nitrierung des Kohlenwasserstoffs an den α -Stellen der Naphthalin-Kerne erfolgt.



Tetranitro-fluorocyclen,

Bei der Nitrierung des Fluorocyclens mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) in Eisessig entsteht neben Dinitro-fluorocyclen auch das Tetranitroderivat. Wird das rohe Nitrierungsprodukt aus Nitrobenzol umkrystallisiert, so scheidet sich das Dinitro-fluorocyclen zuerst aus, die Tetranitroverbindung, als bei weitem leichter löslich, verbleibt in den Mutterlaugen und kann nach starkem Einengen daraus gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wird das Tetranitro-fluorocyclen aus wenig Nitrobenzol oder aus einem Gemisch von Nitrobenzol und hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Es bildet kurze, rhombische Säulen bzw. Rhomboeder von orangeroter Farbe, die sich über 330° langsam zersetzen. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, sehr leicht in Nitrobenzol. Die Lösungen zeichnen sich durch gelbe Fluorescenz aus. Durch kalte konz. Schwefelsäure wird das Tetranitro-fluorocyclen leicht angegriffen und geht nach kurz dauernder Einwirkung mit kirschroter Farbe in Lösung.

o.1535 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 756 mm). — $\text{C}_{48}\text{H}_{24}(\text{NO}_2)_4$. Ber. N 7.14. Gef. N 6.60.



Tetranitro-dibrom-dehydrofluorocyclen,

Man läßt auf das in Eisessig fein verteilte Dibrom-dehydrofluorocyclen rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) in ganz ähnlicher Weise wie bei der Nitrierung von Fluorocyclen einwirken. Die Reaktion tritt ebenfalls unter ziemlich starker Temperaturerhöhung ein. Nach längerem Stehenlassen der bräunlichroten Reaktionsmischung wird das gebildete Nitrierungsprodukt filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Es bildet (je nach Art der Ausscheidung) ein ziegel- oder carminrotes, mikrokrystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Eisessig, sehr leicht dagegen in Nitrobenzol. Es schmilzt noch nicht bei 440°; rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Verpuffen.

o.1164, o.1276 g Sbst.: 0.0458, 0.0504 g AgBr. — 0.2313 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 746 mm). — 0.1900 g Sbst.: 10.2 ccm N (24°, 758 mm).

$\text{C}_{48}\text{H}_{18}\text{Br}_2(\text{NO}_2)_4$. Ber. Br 17.04, N 5.98. Gef. Br 16.74, 16.81, N 6.18, 6.15.

Sulfurierung von Fluorocyclen und von Dibrom-dehydrofluorocyclen.

Dioxy-fluorocyclen-tetrasulfonsäure, $\text{C}_{48}\text{H}_{22}(\text{SO}_3\text{H})_4(\text{OH})_2$.

Durch Einwirkung von gewöhnlicher kalter konz. Schwefelsäure auf Fluorocyclen wird es nur schwer sulfurirt, und zwar erst bei erhöhter

Temperatur. Eine sehr energische Wirkung dagegen erfolgt bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure. Die Sulfurierung tritt dann bereits in der Kälte und unter Wärmeentwicklung ein. 2 g Fluorocyclen in fein verteilter, frisch gefällter Form werden mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) unter Rühren der Masse versetzt. Man achte darauf, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 30° nicht übersteige. Die Sulfurierung erfolgt unter reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd, ein Kennzeichen der zugleich oxydierenden Wirkung von Schwefelsäure. Nachdem die ganze Menge Schwefelsäure zugegeben und die olivengrüne Reaktionsmasse noch etwa 10–15 Min. gerührt wurde, läßt man sie in etwa 50-fache Menge Wasser einfließen. Die so verdünnte, kirschrote, grün fluoreszierende Lösung wird von etwa unverändert gebliebenem Kohlenwasserstoff abfiltriert und nach dem Siedelassen (zwecks Vertreibung des gebildeten Schwefeldioxyds) mit Bleicarbonat versetzt. Man filtriert nun die Lösung des Bleisalzes, dampft sie bis zur Trockne ab und reinigt es durch Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser, Filtrieren der Lösung (von Spuren Bleisulfat) und Wiederabdampfen. Amorphes, violett-schwarzes, metallglänzendes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, und zwar mit brauner Farbe und starker, olivengrüner Fluoreszenz.

0.2147, 0.2364 g Subst. (bei 150° getr.): 0.0959, 0.1054 g PbSO_4 .
 $\text{C}_{48}\text{H}_{22}(\text{SO}_3)_4\text{Pb}_2(\text{OH})_2$. Ber. Pb 30.32. Gef. Pb 30.52, 30.46.

Die freie Säure wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die wäßrige Lösung des Bleisalzes erhalten und durch mehrmaliges Abdampfen, Lösen in Alkohol und Wiederabdampfen zur Trockne gereinigt. Blauschwarzes, amorphes Pulver, löslich in Wasser mit kirschroter Farbe und rein grünlichblauer Fluoreszenz. Setzt man der Lösung starke Mineralsäure zu, so wird sie gelb und die Fluoreszenz grün. Diese Erscheinung scheint also mit der Verdrängung der elektrolytischen Dissoziation der freien Sulfonsäure (verursacht durch Einführung von Wasserstoff-Ionen) im Zusammenhang zu stehen.

0.1366, 0.1496 g Subst.: 0.1324, 0.1440 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{48}\text{H}_{22}(\text{SO}_3\text{H})_4(\text{OH})_2$. Ber. S 13.41. Gef. S 13.31, 13.22.

Das Bariumsalz wird aus der freien Sulfonsäure bzw. aus dem Natriumsalz durch Umsetzung mit Bariumchlorid erhalten. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. Eine amorphe, schwarze, metallisch glänzende Substanz. Ihre Lösungen zeichnen sich durch bräungelbe Farbe und olivengrüne Fluoreszenz aus.

0.2041, 0.1136 g Subst.: 0.0774, 0.0436 g BaSO_4 . — 0.1178, 0.1474 g Subst.: 0.0920, 0.1112 g BaSO_4 (nach Carius, unter Zusatz von BaCl_2).
 $\text{C}_{48}\text{H}_{22}(\text{SO}_3)_4\text{Ba}_2(\text{OH})_2$. Ber. Ba 22.39, S 10.45. Gef. Ba 22.32, 22.58, S 10.73, 10.36.

Dioxy-dibrom-dehydrofluorocyclen-tetrasulfonsäure, $\text{C}_{48}\text{H}_{16}\text{Br}_2(\text{SO}_3\text{H})_4(\text{OH})_2$.

2 g Dibrom-dehydrofluorocyclen schüttelt man mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) 10–15 Min. zusammen. Nachdem die Reaktion unter starker Entwicklung von Schwefeldioxyd eingetreten ist, verdünnt man die blauviolette Reaktionsmasse durch Eingießen in Wasser und fällt aus der filtrierten Lösung die freie Sulfonsäure mit konz. Salzsäure aus. Die letztere wird durch mehrmaliges Wiederauflösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt. Eine amorphe, grünschwärze, metallglänzende Substanz; löslich in Wasser ohne Fluoreszenz mit bläulich-rotter Farbe.

Durch Zusatz von starker Mineralsäure, z. B. Salzsäure, tritt der Farbumschlag, und zwar zuerst von Rot in Grün, dann in Blau ein. Verdünnt man die so erhaltene Lösung mit Wasser, so kehrt die ursprüngliche rote Farbe wieder. Auch hier also wie bei der bereits beschriebenen Sulfonsäure von Fluorocyclen hat man es mit der Beeinträchtigung, bzw. mit dem Hervortreten der Dissoziationserscheinungen zu tun.

0.1224, 0.1027 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.1007, 0.0842 g BaSO₄. — 0.1700, 0.1284 g Sbst.: 0.0570, 0.0426 g AgBr.

C₄₈H₁₆Br₂(SO₃H)₄(OH)₂. Ber. S 11.55, Br 14.40. Gef. S 11.30, 11.26, Br 14.27, 14.12.

Das Bariumsalz, erhalten durch Neutralisieren des Sulfurierungsgemisches mit Bariumcarbonat, stellt ein mikrokrystallinisches, grünlich schwarzes Pulver dar. Es löst sich schwer in heißem Wasser. Die Lösungen sind dichroitisch: im durchgehenden Lichte röt, im auffallenden blau.

0.1431, 0.1984 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.0486, 0.0676 g BaSO₄. — 0.1750, 0.1518 g Sbst.: 0.1156, 0.1006 g BaSO₄ (nach Carius).

C₄₈H₁₆Br₂(OH)₂(SO₃)₄Ba₂. Ber. Ba 19.89, S 9.29. Gef. Ba 19.98, 20.05, S 9.07, 9.10.

Beide hier zuletzt beschriebenen Sulfonsäuren zeichnen sich durch einige Affinität gegen tierische Fasern in Gegenwart einer Säure aus. Sie färben z. B. Wolle in saurem Bade mit brauner bzw. braunroter Farbe.

Krakau, II. Chem. Institut der Universität, im Januar 1925.

142. E. Schulek: Über die Bestimmung des Formaldehyds.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Königl. Ungar. Pázmány-Péter-Universität zu Budapest.]
(Eingegangen am 11. November 1924.)

Zur Bestimmung des Formaldehyds sind zwei Verfahren von G. Romijn¹⁾ in Vorschlag gebracht worden. Das jodometrische Verfahren ist allgemein verbreitet, in manchen Fällen aber (z. B. in Gegenwart von Aceton, Äthylalkohol usw.) ist es nicht anwendbar. Das Romijnsche argentometrische Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das Kaliumcyanid in alkalischer Lösung leicht mit dem Formaldehyd reagiert. Die in bekanntem Überschuße verwendete Kaliumcyanid-Lösung kann zurückgemessen werden. Bei dieser Kaliumcyanid-Formaldehyd-Reaktion entsteht nach Romijns Angaben höchstwahrscheinlich die Kaliumverbindung des Glykolsäurenitrils, die aber bei den angegebenen Verhältnissen das Silbernitrat leicht reduziert. Der Überschuß an Kaliumcyanid kann also nur auf die Weise bestimmt werden, das daß Reaktions-Gemisch, mit Salpetersäure stark angesäuert, mit bekannter Menge 0.1-n-Silbernitrat-Lösung versetzt wird, worauf der Silbernitrat-Überschuß nach Volhard gemessen wird. Das Verfahren ist zwar umständlich, doch liefert es auch in Gegenwart von Acetaldehyd, Aceton, Benzaldehyd brauchbare Ergebnisse.

L. Kohn²⁾ beschäftigte sich auch mit der oben erwähnten Reaktion, konnte aber die Bildung der Kalium-Verbindung des Glykolsäurenitrils nicht feststellen. Diese Verbindung soll nach ihm nur ein Zwischenprodukt sein, welches in Ammoniak und glykolsaures Kalium zerfällt; das Ammoniak reagiert wiederum weiter mit dem Formaldehyd. Eigene Versuche zeigten, daß bei der Verwendung verdünnter Lösungen, worin das Kaliumcyanid im Überschuße vorhanden war, die Romijnsche Verbindung entsteht, die nur langsam hydrolysiert.

¹⁾ Fr. 36, 18 [1897].

²⁾ M. 20, 903 [1899].