

keit gesetzt. Gleichzeitig wird Hahn IV bzw. II dem Drucke entsprechend reguliert.

Um sicher zu gehen, daß unser Analysenmaterial nicht durch etwa unverändertes Ausgangsmaterial verunreinigt sei, wurde in der oben geschilderten Weise nochmals absolut trocknes Ammoniak in das Reagensglas destilliert und nochmals filtriert. Das restliche  $\text{NH}_3$ , das durch Filtrieren nicht zu entfernen war, wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe entfernt. Sobald der größte Teil wegdestilliert ist, stellt man das Reagensglas in Wasser von etwa  $50^\circ$ . Hierauf leitet man in die Apparatur durch Hahn IV bei geschlossenem Hahn I und III Wasserstoff und evakuiert darauf das Ganze noch einmal. Dann wird der Rückstand vom Filter rasch in ein Wägglas übergefüllt.

Die Natrium- und Kalium-Bestimmungen wurden so ausgeführt, daß die Substanz aus dem Wägglas in einen Platin-Tiegel gegeben wurde. Hierauf wurde das Produkt mit wenig konz. Schwefelsäure versetzt und verglüht. Der Glührückstand wurde dann mit Wasser und wenig Ammoniumcarbonat versetzt und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

#### Mononatriumverbindungen.

0.3001 g Stärke enthalten Na 12.77; ber. Na (auf  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Na}$ ) 12.49. — 0.4170 g Inulin enthalten Na 12.62; ber. Na (auf  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Na}$ ) 12.49. — 0.5063 g Lichenin enthalten Na 12.81; ber. Na (auf  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Na}$ ) 12.49. — 0.2011 g Mannit enthalten Na 10.98; ber. Na (auf  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Na}$ ) 11.27. — 0.2376 g Methyl-glykosid enthalten Na 10.45; ber. Na (auf  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Na}$ ) 10.64.

#### Monokaliumverbindungen.

0.2125 g Stärke enthalten K 19.85; ber. K (auf  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$ ) 19.53. — 0.4257 g Inulin enthalten 19.23 K; ber. (auf  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$ ) 19.53. — 0.1715 g Lichenin enthalten K 19.47; ber. K (auf  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$ ) 19.53. — 0.7170 g Mannit enthalten K 18.02; ber. K (auf  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$ ) 17.75. — 0.3270 g Methyl-glykosid enthalten K 16.49; ber. K (auf  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{K}$ ) 16.84.

### 360. L. Schmid und B. Becker: Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen mit flüssigem Ammoniak.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 8. Juli 1925.)

Die Anschauung, daß in den Polysacchariden Polymerisate oder Assoziat von relativ einfach gebauten Elementarkörpern von kleinerem Molekulargewicht vorliegen, gewann in den letzten Jahren immer mehr an Boden.

Durch die in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Beobachtungen, daß manche Polysaccharide in wasserfreiem Ammoniak löslich sind, waren wir in die Lage gesetzt, auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen einen kleinen Beitrag zu diesem Problem zu geben.

Vor allem interessierte uns die Stärke. Die bezüglichen Versuche scheiterten jedoch daran, daß die Stärke einerseits ein geringes Lösungsvermögen besitzt, andererseits der gelöste Anteil mit dem ausfrierenden Ammoniak mit ausfällt.

Weil es wünschenswert war, bei der kleinen Gefrierpunkts-Konstante von Ammoniak größere Einwagen zu verwenden, führten wir die Messungen mit dem leichter löslichen Inulin aus. Da waren wir zunächst vor zwei Aufgaben gestellt: erstens eine Apparatur zu verwenden, die uns eine Ableseung von  $0.005^0$  oder noch weniger gibt und zweitens, die kryoskopische

Konstante von Ammoniak zu bestimmen, die noch nicht experimentell festgelegt war.

Bei dem Bau unserer Apparatur hielten wir uns im wesentlichen an die Anordnung von Beckmann<sup>1)</sup>. Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Widerstands-Thermometers gemessen und die Gefrierpunkts-Differenzen an einem Spiegel-Galvanometer abgelesen. Wir erreichten damit, daß uns der Ausschlag über den Bereich von einem Millimeter der Galvanometer-Skala 0.0027<sup>0</sup> anzeigte. Die Konstante des Ammoniaks, die mittels Mannits und Acetanilids bestimmt wurde, die sich nach der Formel  $K = (R \cdot T^2)/(100 \cdot W)$  zu 7.25 errechnet, fanden wir nicht in befriedigender Übereinstimmung mit der gefundenen, welche im Mittel 13.18 ergab. Zur Berechnung von K war der von Massol ermittelte Wert für die Schmelzwärme von Ammoniak zugrunde gelegt. Wir führen daher unsere Ergebnisse mit jenem Vorbehalt an, der notwendig ist, so lange der Unterschied im Wert der Konstanten nicht erklärt ist. Zu unseren Rechnungen wurde die empirisch gefundene Konstante verwendet.

Die aus den Erniedrigungen errechenbaren Molekulargewichte ergaben für Inulin Werte, die bei Einwägen von 0.033 g bis 0.2600 g auf einen Komplex  $C_{12}H_{20}O_{10}$  ziemlich sicher schließen lassen. Bei Bestimmungen mit höheren Einwägen über 0.4 g ergaben sich wohl höhere Molekulargewichte. Es muß deswegen nicht unbedingt angenommen werden, daß in der konzentrierteren Lösung assoziierte Komplexe vorliegen. Denn der Konzentrationsbereich, in welchem Raoult's Gesetz anwendbar ist, ist möglicherweise bei letztgenannten Konzentrationen schon überschritten.

### Beschreibung der Versuche.

Das Platin-Widerstands-Thermometer, das wir verwendeten, besaß beim Schmelzpunkt des Ammoniaks den Widerstand von 17.3 Ohm. Es wurde — wie aus der Abbildung (auf S. 1970) ersichtlich — in den Stromkreis geschaltet; die Schaltung ist im wesentlichen so angeordnet, wie sie von Beckmann<sup>2)</sup> verwendet wurde. An Stelle der Wheatstoneschen Brücke wurden Präzisions-Stöpsel-Rheostaten verwendet. Als Stromquelle diente ein Akkumulator mit 2 Volt Spannung. Die Widerstände wählten wir im Verhältnis 1:10, also (Fig. 1):  $V_1$  177 Ohm,  $V_2$  512 Ohm,  $V_3$  50 Ohm. Bei dieser Anordnung blieb das Galvanometer beim Schmelzpunkt des  $NH_3$  in der Ruhestellung.

Die Empfindlichkeit des Instrumentes wurde nach der Formel:

$$t = 1/(0.00572 \cdot r \cdot a)$$

bestimmt ( $t$  = Anzahl der Grade beim Ausschlag von 1 mm;  $a$  = Ausschlag in mm bei Änderung von Widerstand  $V_2$  um 1 Ohm, in unserem Falle 126 mm;  $r$  = Gesamtwiderstand von  $V_2$ ; 0.00572 = Temperaturkoeffizient des Platin-Widerstands-Thermometers bei  $-75^0$ ).

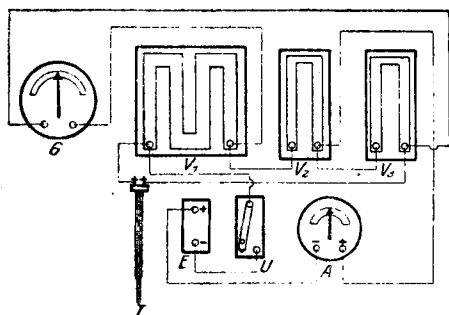
Danach entspricht 1 mm Ausschlag auf der Galvanometer-Skala 0.0027<sup>0</sup>.

Das Gefriergefäß (Fig. 2) bestand aus einem Reagensglas mit erweiterter Öffnung. Den Verschuß bildete ein vierfach gebohrter Gummistopfen, in dessen Öffnung das Thermometer, zwei Einleitungsrohre und der Rührer steckten. Letzterer bestand aus einem starken Kupferdraht und besaß als Führung ein enges Glasröhrchen. Als Schutz gegen die Einwirkung des  $NH_3$  und zum Abschluß des Gefäßes gegen Luft-Feuchtigkeit wurde der

1) Z. a. Ch. 67, 17.

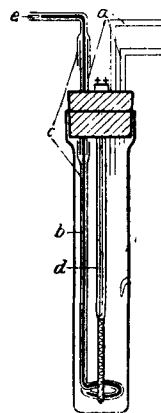
2) Z. a. Ch. 67, 22.

in das Gefäß hinein- und herausragende Teil des Rührers mit einem sehr engen Gummischlauch überzogen. Je ein Ende des Schlauches wurde über das als Führung dienende Glasröhrchen gestülpt, die beiden Enden mit einem kurzen Glasstäbchen verschlossen (in Fig. 2 am Fuße des Rührers weggelassen). Die beiden Rohre a und b dienten, außer zum Einleiten von  $\text{NH}_3$ , zum Durchleiten von getrockneter Preßluft, um Eindringen von Luft-Feuchtigkeit und  $\text{CO}_2$  zu verhindern.



$V_1, V_2, V_3$  Stöpsel-Rheostaten  
 G Spiegel-Calvanometer  
 T Thermometer  
 E Akkumulator  
 U Umschalter  
 A Amperemeter

Fig. 1.



a Glasrohre  
 b Kupferdraht  
 c Gummischlauch  
 d Thermometer  
 e Glasstäbchen

Fig. 2.

Um zu den Bestimmungen vollständig reines Ammoniak zur Verfügung zu haben, machten wir uns die Erfahrung zunutze, die wir bei der Darstellung der Alkaliverbindungen in voriger Arbeit gesammelt hatten. Das über Natriumhydroxyd, Natriumamid, Natronkalk und Natriumdraht geleitete  $\text{NH}_3$  wurde kondensiert, über Natrium stehengelassen und sodann von dem Natrium in das Gefriergefäß destilliert. Zur Abhaltung von Kohlensäure wurde diese Operation in einem stark getrockneten und von  $\text{CO}_2$  befreiten Luft- oder Wasserstoff-Strom ausgeführt. Als Kältemischung kam uns Kohlensäure-Aceton deswegen sehr zugute, weil die Temperatur dieses Gemisches etwa  $2-4^\circ$  unterhalb des Gefrierpunktes von Ammoniak liegt. Um das Ammoniak nicht wägen zu müssen, versahen wir das Gefriergefäß mit einem Glasdorn, bis zu dessen Spitze wir  $\text{NH}_3$  einfüllten. So konnten wir aus dem Volumen das Gewicht des angewendeten Ammoniaks bestimmen. Die Substanzen, die zur Gewichtskonstanz getrocknet waren und den vorgeschriebenen Schmelzpunkt zeigten, wurden durch kurzes Öffnen des Stopfens in das Gefriergefäß gegeben. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, daß kurzes Öffnen des Stopfens bis zu 10 Sekunden keine Änderung des Schmelzpunktes des Ammoniaks bewirkt. Das  $\text{NH}_3$  gefror ohne vorherige starke Unterkühlung.

Im Folgenden geben Tabelle I und II die Messungen zur Bestimmung der Konstante mit Mannit und Acetanilid, Tabelle III die Messungen an Inulin wieder.

Tabelle I.

Einwage	Ausschlag am Galvanometer	Konstante
0.0438 g Acetanilid in 17.1 g Ammoniak	10 mm	14.24
0.0953 g „ „ 17.1 g „	20 mm	13.09
0.1642 g „ „ 17.1 g „	29 mm	11.02
0.2328 g „ „ 17.1 g „	44 mm	11.79

Tabelle II.

Einwage	Ausschlag am Galvanometer	Konstante
0.1206 g Mannit in 17.1 g Ammoniak	21 mm	14.64
0.2177 g „ „ 17.1 g „	36 mm	13.91
0.2785 g „ „ 17.1 g „	45 mm	13.59

Daraus ergibt sich im Mittel für die Konstante der Wert von 13.18.

Tabelle III.

Einwage	Ausschlag am Galvanometer	Mol.-Gew.
0.0333 g Inulin in 17.1 g Ammoniak	3 mm	315
0.0838 g „ „ 17.1 g „	9 mm	270
0.2101 g „ „ 17.1 g „	18 mm	330
0.0515 g „ „ 17.1 g „	5 mm	295
0.0971 g „ „ 17.1 g „	9 mm	310
0.1579 g „ „ 17.1 g „	14 mm	320
0.2602 g „ „ 17.1 g „	20 mm	375

### 361. L. Schmid und B. Bangler: Über Kondensationsprodukte des $\alpha$ -Amino-pyridins mit fettaromatischen Ketonen (I.).

[Aus d. II. Chem. Univers.-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 8. Juli 1925.)

Die erfolgreichen Synthesen, die in der Benzolreihe durch Kondensation der Benzolringe bis zum Dinaphthanthracen geführt haben, veranlaßten uns, das bezügliche Verhalten des Pyridins zu untersuchen.

Nach erfolglosen Bestrebungen, die Skraupsche Chinolin-Synthese auf das  $\alpha$ -Amino-pyridin zu übertragen, unternahmen wir es, über die den Ketonanilen analogen Abkömmlinge des  $\alpha$ -Amino-pyridins zum gewünschten Ringssystem zu gelangen. Da aber die den Anilen analogen Vertreter des  $\alpha$ -Amino-pyridins nicht bekannt sind, mußten wir erst darüber Untersuchungen anstellen. Als Ausgangsmaterial wurde das Acetophenon gewählt. Die Bemühungen,  $\alpha$ -Amino-pyridin durch bloßes Erwärmen mit Acetophenon zu kondensieren, schlugen fehl. Auch Erhitzen im Bombenrohr, ferner Anwendung der verschiedensten Kondensationsmittel ergaben immer nur harzige Produkte. Als wir aber statt des freien Acetophenons das entsprechende Acetal,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit  $\alpha$ -Amino-pyridin,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NH}_2$  ( $\alpha$ ), zur Reaktion brachten, erreichten wir durch Erhitzen der beiden Komponenten in bestimmten Mengen das gewünschte Kondensationsprodukt. Nach einmaligem Erhitzen betrug die Ausbeute 32.5%; durch wiederholte Umsetzung des verbliebenen Ausgangsmaterials war die Ausbeute auf 80% gestiegen.

Es ist ein dickes, schweres, gelbes Öl, das auch bei tiefen Temperaturen (festes  $\text{CO}_2$ ) nicht kristallisiert. Es destilliert bei einem Druck von 11.5 mm