

lation über Natrium im Vakuum wurde aus demselben bei der katalytischen Dehydrierung ein völlig farbloses Destillat erhalten.

In der bereits beschriebenen Apparatur wurden bei einer Temperatur von 300–310° und einer Geschwindigkeit von 10 Tropfen pro Minute 9 ccm gereinigtes Sylvestren über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Katalysator in einem sehr schwachen Wasserstoff-Strome dehydriert. Es wurde ein farbloses Katalysat von den Konstanten  $d_{14} = 0.861$ ,  $n_D^{18} = 1.4918$  erhalten, das nahezu vollständig in 7% Anhydrid enthaltender Schwefelsäure sich löste. Diese Werte stimmen mit den für *m*-Cymol angegebenen ( $d_{20} = 0.862$ ,  $n_D^{20} = 1.4922$ ) überein.

Ebenso ergeben Präparate von Cadinen und Caryophyllen, die wir ebenfalls der Firma Schimmel & Co. verdanken, und die einen ziemlich einheitlichen Siedepunkt aufwiesen, auch nach Fraktionierung über Natrium bei der katalytischen Dehydrierung ein schwach blau gefärbtes Katalysat, dessen Färbung jedoch fast gänzlich verschwindet, wenn diese Sesquiterpene vor der Dehydrierung sorgfältig gereinigt werden, was beim Cadinen am besten über das Hydrochlorid geschieht (nach unveröffentlichten Versuchen von K. Wichterich). Man besitzt somit in der äußerst empfindlichen Reaktion der Azulen-Bildung bei der katalytischen Dehydrierung einen Maßstab zur Beurteilung des Reinheitsgrades von Terpenen und Sesquiterpenen mit Bezug auf azulen-bildende Sesquiterpene, wie es z. B. diejenigen vom Gurjunen-Typus sind.

Mit weiteren Untersuchungen über den Nachweis und die Isolierung von Sesquiterpenen und Terpenen in Braunkohlen-Teerölen, sowie über die Konstitution des Azulens sind wir gegenwärtig beschäftigt und werden zu gegebener Zeit über deren Ergebnisse berichten. Der Firma Schimmel & Co. möchten wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung wertvoller Präparate unseren Dank aussprechen.

#### 413. Fritz Ephraim:

#### Über Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Schwermetallsulfaten.

(Eingegangen am 17. August 1925.)

Die Halogenwasserstoffe besitzen eine wesentlich geringere Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen als etwa das Wasser oder das Ammoniak. Diese Tatsache steht vielleicht damit in Zusammenhang, daß nach den Beobachtungen von Hantzsch<sup>1)</sup> dem Chlorwasserstoff der Dipol-Charakter abzusprechen ist, während andererseits vielfach angenommen wird, daß die Additionsfähigkeit des Wassers und Ammoniaks durch ihre Dipol-Natur bedingt ist. Jedenfalls aber sind die Halogenwasserstoffe nicht unter allen Umständen homöopolar; zum mindesten können sie Dipol-Charakter gewinnen, wenn sie sich unter dem Einfluß anderer Dipole befinden. In der Tat sind in der Literatur Anlagerungsprodukte von Halogenwasserstoff an Salze beschrieben, unter denen vor allem die Additionsprodukte an die Halogensalze organischer Basen<sup>2)</sup> eine umfangreiche Körperklasse bilden. Es existieren ferner auch Additionsprodukte an Schwermetallhalogenide,

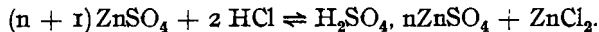
<sup>1)</sup> B. 58, 612 [1925].

<sup>2)</sup> Ephraim, B. 47, 1828 [1914]; Ephraim und Hochuli, B. 48, 629 [1915].

aber diese sind, angeblich mit einer Ausnahme ( $\text{CuCl}_2, 2 \text{HCl}$ ), stets von hydratisierter Form und wurden nicht in wasserfreiem Zustande erhalten.

Die an sich wohl aussichtsreich erscheinende Darstellung wasserfreier „Chlorosäuren“ gelang mir nicht, als Salzsäure-Gas über die Chloride von Blei, Silber, Cadmium, Nickel, sowie ein- und zweiwertigem Kupfer und Quecksilber geleitet wurde. Über ein größeres Temperaturgebiet hin waren die aufgenommenen Gasmengen sehr gering. Dagegen erfolgt die Chlorwasserstoff-Addition glatt durch die wasserfreien Sulfate des Cadmiums, Silbers und Bleies, sowie durch Cupri-, Mercuri- und Mercuriosulfat; in geringerer Menge nimmt auch Zinksulfat Salzsäure-Gas auf.

In der Literatur finden sich bereits verstreute Beobachtungen darüber, daß einige dieser Sulfate mit Salzsäure-Gas reagieren; sogar Messungen der bei der Umsetzung entstehenden Gleichgewichtsdrucke der Salzsäure sind gemacht worden. Aber die Deutung der sich zwischen Sulfat und Chlorwasserstoff-Gas vollziehenden Reaktion war unrichtig. So nimmt Matignon<sup>3)</sup> für Zink und wohl entsprechend für Cadmium die Bildung saurer Sulfate an:



Abgesehen davon, daß die von ihm beobachteten Gleichgewichts-Erscheinungen sich unter Voraussetzung dieser Umsetzungsart mit der Phasenregel nicht vereinbaren lassen, ist die Bildung saurer Sulfate schon deshalb kaum zutreffend, weil in allen Parallelfällen die der Schwefelsäure äquivalente Menge Chlorwasserstoff aufgenommen wird. Es müßte die Umsetzung also zur freien Schwefelsäure führen:  $\text{MeSO}_4 + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . In der Tat wird diese Anschauung mehrfach vertreten, z. B. von Colson<sup>4)</sup> für Bleisulfat und von Hensgen<sup>5)</sup> für Cuprisulfat. Sie ist aber sicher falsch, da bei Verwendung genügend trocknen Chlorwasserstoffs die Additionsprodukte vollkommen staubtrocken sind, während ein Gegenversuch zeigte, daß beim Zusammenreiben äquivalenter Mengen von Blei- oder Cuprichlorid und konz. Schwefelsäure recht dünnflüssige Pasten entstehen. Wenn Colson durch Auspressen der Produkte sogar flüssige Schwefelsäure erhalten hat, so rührt das daher, daß die Additionsprodukte, wie begreiflich, sehr hygroskopisch sind und selbst bei kurzem Verweilen an der Zimmerluft ihre Konsistenz verändern.

In allen Fällen (Ausnahme vergl. unten beim Zinksulfat) wurden pro  $\text{SO}_4$ -Rest 2 Mol. Chlorwasserstoff-Gas absorbiert. Die entstehenden Verbindungen sind daher wohl als  $[\text{MeSO}_4]_2\text{H}_2$  oder  $[\text{Me}(\text{HCl})_2\text{SO}_4]$  aufzufassen. Ob ein Sulfat Chlorwasserstoff addiert oder nicht, läßt sich bereits aus dem Verhalten des entsprechenden Chlorids gegen konz. Schwefelsäure ermitteln. Entwickelt das Chlorid mit Schwefelsäure Chlorwasserstoff-Gas, so addiert das Sulfat keinen Chlorwasserstoff (z. B. bei den Alkalien, Erdalkalien, Aluminium, Magnesium, Eisen, Nickel). Bleibt das Chlorid aber unverändert, so nimmt das Sulfat Chlorwasserstoff auf. Wasserfreies Zinkchlorid wird, entsprechend dem beschränkten Anlagerungsvermögen des Sulfats, bei Zimmertemperatur zwar von Schwefelsäure zersetzt, aber mit bemerkenswerter Langsamkeit. Silber-, Cadmium-, Blei- und Cuprichlorid bleiben bei Zimmer

<sup>3)</sup> C. r. 154, 772 [1912], 156, 788 [1913].

<sup>4)</sup> C. r. 124, 81 [1897]. <sup>5)</sup> B. 9, 1674 [1876].

temperatur in konz. Schwefelsäure unverändert, geben aber beim Erhitzen bei einer scharf bestimmbaren Minimaltemperatur Chlorwasserstoff. Diese Temperatur liegt sehr nahe derjenigen, bei der das Additionsprodukt von Chlorwasserstoff und Sulfat Salzsäure entwickelt; auch die Additionsverbindungen zeigen nämlich genau bestimmbare Dissoziations-temperaturen.

Es liegt demnach der Gedanke nahe, daß sich als Vorläufer der Reaktion  $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MeSO}_4 + 2 \text{HCl}$  das Additionsprodukt nach  $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MeSO}_4, 2 \text{HCl}$  bildet, das dann zerfällt. Es wäre also in diesen Fällen die Entwicklung des Chlorwasserstoffs aus Chlorid und Schwefelsäure keine Ionen-Reaktion, und im Einklang steht damit, daß gerade die Sulfate derjenigen Metalle zur Chlorwasserstoff-Addition befähigt sind, deren Chloride mangelhafte Dissoziation zeigen. Beim zweiwertigen Quecksilber, wo die Dissoziation am geringsten ist, ist auch die Additionsverbindung am widerstandsfähigsten gegen Hitze; hier findet selbst beim Siedepunkt der Schwefelsäure keine Chlorwasserstoff-Abspaltung statt, sondern es sublimiert vorher Quecksilbersalz, wie schon Ditte<sup>6)</sup> beobachtet hat. Auch der Verlauf der Addition des Chlorwasserstoffs an das Sulfat ist hier anders als bei den übrigen Verbindungen: Während sonst Abkühlung die Addition begünstigt, setzt dieselbe hier erst bei mäßigem Erwärmen ein, steigert sich unter bedeutender Selbsterhitzung der Substanz und verläuft bald derart rapide, daß der Chlorwasserstoff vom Mercurisulfat mit ähnlicher Gewalt aufgenommen wird wie von Wasser.

Bei den meisten Additionsprodukten entweichen bei der Dissoziations-Temperatur  $1\frac{1}{2}$  oder etwas mehr von den zwei Molekeln Chlorwasserstoff. Der Rest geht dann erst bei erhöhter, mit Verarmung an Chlorwasserstoff stets steigender Temperatur fort, indem er zunächst in Form fester Lösung hinterbleibt, wie ich dies bei Ammoniakaten häufig beobachten konnte. Wegen der Gleichmäßigkeit der Erscheinung sowie der bei der Cuprerverbindung beobachteten Farbänderung könnte man wohl auch an die Existenz einer Klasse von Additionsverbindungen mit 0.5 Mol. Chlorwasserstoff denken, doch scheint diese noch nicht sicher erwiesen. Beim Silbersulfat entweicht in erster Stufe nur die Hälfte des Chlorwasserstoffs. Näheres vergl. im Versuchsteil.

Die Dissoziations-Temperaturen der Verbindungen mit 2 Mol. Chlorwasserstoff sind die folgenden:

Cd	Pb	Cu <sup>II</sup>	Zn	Ag	Hg <sup>II</sup>
132°	32°	83°	<—21°	300°	sublimiert.

Beim Zinksulfat liegt der Dissoziationspunkt der Verbindung mit 2 Mol. Chlorwasserstoff bei so niedriger Temperatur, daß in Eis-Kochsalz-Kältemischung erst das Gebiet der festen Lösungen erreicht war; immerhin enthält das Salz bei 40° noch fast 0.2 Mol. Chlorwasserstoff.

### Beschreibung der Versuche.

Die wasserfreien Sulfate wurden in dem früher<sup>7)</sup> beschriebenen Kölbchen einem Chlorwasserstoff-Strom ausgesetzt, der im Kippschen Apparat aus Salmiak und konz. Schwefelsäure entwickelt wurde. Sobald die Luft

<sup>6)</sup> A. ch. [5] 17, 126 [1879]; vergl. auch Baskerville, Am. Soc. 23, 895 [1901].

<sup>7)</sup> B. 50, 1079 [1917].

vertrieben war, wurde das dem Entwicklungs-Apparat abgewandte Röhrchen des Kölbchens, das vorher mit einer Absorptionsvorrichtung für Chlorwasserstoff in Verbindung gestanden hatte, zugestopft. Der Fortgang der Chlorwasserstoff-Absorption wurde an einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche beobachtet, die als Blasenähler zwischen Kipp-Apparat und Kölbchen geschaltet war. Die absorbierte Chlorwasserstoff-Menge ergab sich aus der Gewichtszunahme des Kölbchens.

Die Bestimmung der Dissoziations-Temperatur für den in Bern herrschenden Atmosphärendruck (im Mittel 713 mm) geschah in der kürzlich<sup>6)</sup> für Ammoniakate geschilderten Weise, wobei im vorgelegten U-Rohr statt des Quecksilbers konz. Schwefelsäure verwendet wurde.

#### $\text{PbSO}_4, 2 \text{HCl}$ .

7.29 g Bleisulfat addierten bei Zimmertemperatur sehr schwierig Salzsäure-Gas, in einer Kältemischung aber mit Leichtigkeit 1.67 g, entsprechend 1.9 Molekeln; 2 Molekeln hätten 1.76 g HCl erfordert. Das Additionsprodukt ist vollkommen trocken, es enthält keine freie Schwefelsäure. Es bildeten sich aber einige harte Knollen, die offenbar eine so dichte Oberfläche haben, daß ihre Innenteile dem Zutritt des Gases nicht zugänglich sind, wodurch sich das geringe Defizit an Salzsäure erklärt. Die Farbe des Additionsproduktes ist weiß, es hat aber einen Stich ins Rötlichgelbe, der beim nachherigen Wiederaustreiben des Chlorwasserstoffs bald verschwindet.

Das Additionsprodukt besitzt bei 32° Atmosphärendruck und verliert bei dieser Temperatur oder einer sehr wenig höheren 1.5 Mol. HCl. Die letzte halbe Molekel entweicht über ein größeres Temperatur-Intervall:

Temp.:	44°	52°	62°	105°
g HCl:	0.43 (0.5 Mol.)	0.29 (0.33 Mol.)	0.23 (0.28 Mol.)	0.13 (0.15 Mol.)

Erhitzt man Bleichlorid mit konz. Schwefelsäure, so setzt die Chlorwasserstoff-Entwicklung ebenfalls bei 32° ein und hört wieder auf, sobald diese Temperatur unterschritten wird.

#### $\text{CdSO}_4, 2 \text{HCl}$ .

5.40 g entwässertes Cadmiumsulfat addierten bei Zimmertemperatur 1.85 g Chlorwasserstoff, entsprechend 1.97 Molekeln. 2 Molekeln würden 1.88 g entsprechen. Beim Erwärmen begann dauernde Gasentwicklung bei 128°, nach einiger Zeit war die Minimaltemperatur 135°. Erst nach längerer Zeit stieg die Minimaltemperatur der Entwicklung.

Der Salzsäure-Gehalt betrug dann bei

Temp.:	127°	128.5°	136°	141°	147°	180°	230°
g HCl:	1.25	0.81	0.50	0.45	0.32	0.27	0.19
Mol. HCl:	1.32	0.88	0.53	0.47	0.34	0.28	0.2.

Es entweichen also 1.5 Mol. zwischen 125° und 136°, der Rest über ein großes Intervall hin bei höherer Temperatur, indem sich feste Lösungen bilden.

Erwärmt man entwässertes Cadmiumchlorid mit konz. Schwefelsäure, so entwickelt sich Salzsäure-Gas von 132° ab während langer Zeit; wird diese Temperatur unterschritten, so hört die Gasentwicklung auf. Nach Matignon<sup>7)</sup> soll das System  $\text{CdSO}_4, \text{HCl}$  bei 121° Atmosphärendruck besitzen.

<sup>6)</sup> Z. a. Ch. 147, 33 [1925].

<sup>7)</sup> l. c.

**CuSO<sub>4</sub>, 2 HCl.**

7.61 g Kupfersulfat addierten 3.43 g HCl, 2 Mol. würden 3.46 g entsprechen. Das weiße Salz wurde dabei gelbbraun, blieb aber durchaus pulvrig. Vertreibt man daraus den Chlorwasserstoff, so erscheint es schon wieder weiß, wenn es noch  $\frac{1}{2}$  Mol. HCl enthält. Der Dissoziationspunkt liegt sehr scharf bei 83°.

3.33 g des Additionsproduktes enthielten bei

Temp.:	83°	92.5°	99°	106°
g HCl:	0.70	0.55	0.43	0.34
Mol. HCl:	0.43	0.34	0.25	0.20.

Es entweichen also 1.5 Mol. bei 83°, der Rest in einer Reihe fester Lösungen, so daß der Rückstand bei 100° noch  $\frac{1}{4}$  Mol. HCl enthält.

Erhitzt man wasserfreies Kupferchlorid mit konz. Schwefelsäure, so erhält man bei 83° noch keine Gasentwicklung; dieselbe beginnt bei 93°, doch steigt der Minimalpunkt bald bedeutend, und die Zersetzung geht selbst bei 120° nur langsam vorstatten. Hier entspricht also die Temperatur der doppelten Umsetzung nicht der Dissoziations-Temperatur des Additionsproduktes.

**ZnSO<sub>4</sub> mit HCl.**

3.40 g Zinksulfat hatten nach 2-tägigem Verweilen in einer Kältemischung erst 0.19 g HCl aufgenommen, doch war die Addition noch nicht ganz beendet. 1 Mol. HCl hätte 0.77 g entsprochen. Diese Substanz verlor bis 45° keinen Chlorwasserstoff, sie enthielt bei 64° noch 0.13 g, bei 85° noch 0.09 g und bei 110° 0.06 g HCl. Es ist also hier in der Kältemischung nur der Bereich der festen Lösungen erreichbar, der Dissoziationspunkt der Verbindung mit 2 HCl liegt noch tiefer. Der von Matignon beobachtete Zersetzungspunkt bei 12° ist derjenige einer zufälligen festen Lösung, nicht der eines Individuums.

Wasserfreies Zinkchlorid entwickelt in Übereinstimmung damit selbst in einer Kältemischung mit konz. Schwefelsäure Chlorwasserstoff-Gas, wenn auch merklich langsamer als Alkali- oder Erdalkalichloride.

**Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 HCl.**

Silbersulfat addiert Chlorwasserstoff rascher als die obenerwähnten Sulfate und unter merklicher Erhitzung. Das Additionsprodukt besitzt den gleichen rötlichgelben Stich wie das des Bleisulfates, der aber schon beim Austreiben von sehr wenig Chlorwasserstoff rein weißer Farbe Platz macht. Es verfärbt sich am Licht nicht leicht, ein Zeichen dafür, daß es kein freies Chlorsilber enthält. Es ist rein pulvrig und enthält keinesfalls freie Schwefelsäure.

4.86 g Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addierten 1.16 g HCl; ber. für 2 Mol. 1.14 g. Diese Substanz hat, im Gegensatz zu den obigen, keinen einheitlichen Zersetzungspunkt, sondern gibt von vornherein eine Reihe fester Lösungen, jedoch nur, bis die Hälfte der Salzsäure ausgetrieben ist. Der Rückstand besteht wohl aus einem Gemenge von Silberchlorid und saurem Silbersulfat. Darauf deutet sein niedriger Schmelzpunkt, wie überhaupt hier schon nach Austreiben von wenig Salzsäure teilweise Schmelzung auftritt. Im Einklang damit ist die Temperatureinstellung sehr schnell; denn die gemessenen Drucke sind diejenigen der Schmelze, und die Drucke über einer Flüssigkeit stellen sich stets viel leichter ein als die über einem festen Körper. Ist 1 Mol. Chlorwasserstoff ausgetrieben, wozu Temperatur-Erhöhung auf 330° notwendig ist, so ist

alles geschmolzen; Erstarrung dieser Flüssigkeit erfolgt erst bei wesentlich tieferer Temperatur. In der Hitze ist die Substanz ausgesprochen gelb, in der Kälte dann wieder farblos, eine Eigenschaft, die auch dem Chlorsilber zukommt. Beim Erhitzen von Chlorsilber mit konz. Schwefelsäure wurden ganz ähnliche Erscheinungen erhalten.

Das obige Additionsprodukt enthielt bei

Temp.:	260°	310°	320°	330°	360°
g HCl:	1.13	1.06	0.86	0.60	0.57
Mol. HCl:	2.0	1.87	1.51	1.05	1.00.

Der Dissoziationspunkt liegt also nahe bei 300°.

Silbersulfid addiert im abgeschlossenen Raum keinen Chlorwasserstoff. Leitet man aber einen Strom dieses Gases über das Salz, so wird Schwefeldioxyd frei.

#### HgSO<sub>4</sub>, 2 HCl.

Mercurisulfat addiert Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur kaum. Bei 100° findet lebhaft Absorption statt, die aber beim Abkühlen wieder aufhört. Auch bei 100° verlangsamt sich die Absorption mit der Zeit, sie kann durch etwas höheres Erwärmen dann stark beschleunigt werden. Erhitzt man auf 125°, so erfolgt die Absorption mit reißender Geschwindigkeit und unter starker Selbsterwärmung der Masse. Das erhaltene Produkt hat 2 Mol. Chlorwasserstoff aufgenommen, wie bereits Ditte feststellte.

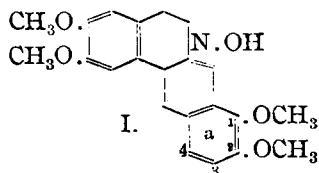
Über die Versuche mit Mercurisulfat wird später berichtet werden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

### 414. Ernst Späth und Herbert Quietensky: Synthesen des Oxy-berberins, des Palmatins und des Tetrahydro- jatrorrhizins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]  
(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

In einer bemerkenswerten Arbeit haben K. Feist und Sandstede<sup>1)</sup> analytische Beweise für die Konstitution des in der Colombowurzel vorkommenden Palmatins (I) erbracht und hierdurch die Zugehörigkeit dieser



Base zu den Verbindungen von berberin-artigem Aufbau klar erwiesen. Auf Grund der Abbaureaktionen, die zu Corydaldin und Hemipinsäure führten, war wohl die Formel I für das Palmatin sehr wahrscheinlich geworden. Immerhin blieb noch die Möglichkeit, daß die beiden Methoxylgruppen im Kern a an den Stellen 3 und 4 sitzen konnten. Zur Klärung dieser Frage haben seinerzeit Späth und Lang<sup>2)</sup> Versuche zur Synthese des Palmatins durchgeführt. Es gelang ihnen, Tetrahydro-berberin durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge an der Methylenoxydgruppe aufzuspalten und durch vollständige Methylierung Tetrahydro-palmatin-Jodmethylat zu erhalten. Durch Erhitzen dieser Verbindung im Vakuum wurde unter Ab-

<sup>1)</sup> Ar. 256, 5 [1918]; siehe auch Gadamer, Ar. 240, 450 [1902].

<sup>2)</sup> B. 54, 3064 [1921].