

## 299. Heinrich Carlsohn: Über die Additivität des Schmelzpunktes bei Verbindungen.

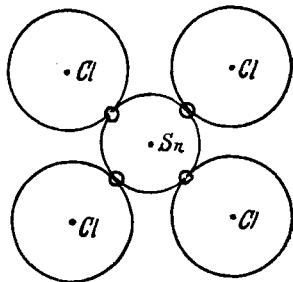
(Eingegangen am 29. Juli 1926.)

Die kürzlich von Hantzsch und Carlsohn<sup>1)</sup> mitgeteilte Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt einer Verbindung und den Schmelzpunkten ihrer Komponenten ist in der vorliegenden Arbeit an weiteren Beispielen geprüft und bestätigt worden. Danach gilt in gewissen Fällen bei Nicht-Elektrolyten, wenn mit Schmp.<sub>A</sub> der Schmelzpunkt eines m-wertigen Elementes A, mit Schmp.<sub>B</sub> der Schmelzpunkt eines n-wertigen Elementes B und schließlich mit Schmp.<sub>A<sub>n</sub>B<sub>m</sub></sub> der Schmelzpunkt der Verbindung A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> bezeichnet wird, die Beziehung:

$$\text{Schmp.}_{A_n B_m} = \frac{n \cdot \text{Schmp.}_A + m \cdot \text{Schmp.}_B}{n + m}$$

An und für sich erscheint es sehr merkwürdig, daß der Schmelzpunkt einer Verbindung additiv aus denen der Komponenten berechenbar ist, denn die in diesen Fällen vorhandenen Bildungs-Wärmen lassen auf erhebliche Energie-Änderungen bei der Molekül-Bildung schließen. Ebenso muß die Tatsache, daß bei der erfolgreichen Berechnung des Schmelzpunktes, z. B. von SnCl<sub>4</sub>, der Schmelzpunkt des Chlor-Moleküls viermal in Rechnung gesetzt wird, wobei eigentlich<sup>2)</sup> eine Verbindung von der Formel Sn(Cl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> resultieren sollte, als noch zu begründende Merkwürdigkeit hingestellt werden. Jedenfalls war Veranlassung dazu gegeben, diese Regel an weiteren Beispielen zu prüfen.

Vor allem glaube ich, auf den Begriff der Deformation bei diesen Verbindungen etwas näher eingehen zu sollen. Auf Grund der genannten Schmelzpunkts-Beziehung, muß eine besondere Art der Vereinigung von Atomen zu einer Verbindung existieren, bei der die Eigenschaften der Atome, die die Lage des Schmelzpunktes bestimmen, erhalten bleiben und additiv auf die Bindung des Moleküls und das Krystall-Gitter übertragen werden. Die Atome sind dann in einer derartigen Verbindung, scheinbar unverändert, chemisch derart miteinander verbunden, daß einerseits ihre Schmelzpunkte noch erkannt werden, die Bindung aber andererseits eine relativ sehr feste sein kann. Man kann sich vielleicht z. B. die Bindung<sup>3)</sup> im Zinn(IV)-chlorid so vorstellen, daß ein Valenz-Elektron auf zwei Bahnen, auf der des Chlor-Atoms und der des Zinn-Atoms, gewissermaßen im Schnittpunkt bzw. Berührungspunkt der beiden Bahnen sich befindet, wie aus der schematischen Figur zu ersehen ist.



Dadurch wird man zu der weiteren Annahme geführt, daß die Bildung derartigen Verbindungen nicht dadurch zustande kommen kann, daß durch Elektronen-Abgabe entgegengesetzt geladene Ionen entstehen, die zum

<sup>1)</sup> B. 58, 1741 [1925].

<sup>2)</sup> Für den Hinweis auf diesen und andere Punkte danke ich Hrn. Prof. Fajans.

<sup>3)</sup> siehe auch die Ansichten von H. LUX, Ph. Ch. 121, 456 [1926].

Teil einer starken Deformation unterliegen, sondern daß die Atome selbst in besonderer, noch unbekannter Weise fest verbunden werden.

Dadurch soll jedoch keineswegs die Deformations-Theorie, die vor allem bei den Alkalihalogeniden von Born und Heisenberg<sup>4)</sup> bestätigt worden ist, abgelehnt werden. Vielmehr spielt auch bei Nicht-Elektrolyten oder Pseudo-Elektrolyten die Atom- bzw. Molekül-Deformation vielfach eine bedeutende Rolle. Nur bei den Verbindungen mit berechenbaren Schmelzpunkten liegt keine Ionen-Deformation vor, und der Effekt der Atom- bzw. Molekül-Deformation scheint sehr klein zu sein.

In der vorangehenden Arbeit<sup>5)</sup> konnten auch die Schmelzpunkte der Halogenide von Silicium und Germanium aus den Schmelzpunkten der Komponenten nicht ohne weiteres berechnet werden, und zwar mit der Begründung, daß diese Elemente und auch Kohlenstoff wegen Assoziation im elementaren Zustande zu hohe Schmelzpunkte hätten. Durch umgekehrte Anwendung der obigen Regel waren dann die Schmelzpunkte von Silicium und Germanium berechnet worden, die die beiden Elemente im atomaren Zustande haben müßten. Auf Grund der vorliegenden Arbeit ist es jedoch richtiger zu sagen, daß die genannten Elemente in ihren Halogen-Verbindungen sich nur in einem vom elementaren abweichenden Zustande befinden, denn weiter unten wird gezeigt, daß z. B. der Schmelzpunkt der Metall-Verbindung  $Mn_2Si$  genau additiv aus denen der Komponenten berechnet werden kann, wenn man den für das elementare Silicium zu  $1458^\circ$  bestimmten Schmelzpunkt in Rechnung setzt.

Wie aber schon aus der vorhergehenden Arbeit hervorgeht, sind bereits die Schmelzpunkte der übrigen Metallhalogenide der Untersuchung nur sehr schwer zugänglich. Denn bei den echten Alkalisalzen mit Ionen-Gitter liegen die Schmelzpunkte ausschließlich viel höher als die Schmelzpunkte ihrer Komponenten. Und bei den Salzen unbekannter Konstitution kann Assoziation oder Autokomplex-Bildung vorliegen, durch die der Schmelzpunkt ebenfalls in unbekannter Weise beeinflußt wird. Schließlich kann der Schmelzpunkt einer Verbindung noch durch Deformation verändert werden, so daß bei derartigen Verbindungen vorläufig jeder Einblick in die Schmelzpunkts-Verhältnisse unmöglich gemacht wird.

Um so mehr interessierte daher der Befund bei den Halogeniden von Zinn (IV) und Blei (IV). Um durch weitere Beispiele diese Schmelzpunkts-Beziehung zu prüfen, habe ich die nächst einfacheren binären Verbindungen, die aus den Erstarrungs-Kurven abgeleiteten Metallide<sup>6)</sup> untersucht. Das Material ist im wesentlichen den Tafeln von „Landolt-Börnstein-Roth“, 5. Auflage, S. 527ff., entnommen, denen hauptsächlich die Messungen von Tammann, Kurnakow und deren Schülern zugrunde liegen.

Für ein und dasselbe Metall sind mitunter voneinander etwas abweichende Schmelzpunkte angegeben, da die Messungen von verschiedenen Forschern ausgeführt worden sind. Für die Berechnung des Schmelzpunktes eines Metallids müssen aber die dem betreffenden Diagramm zugrunde liegenden Schmelzpunkte der Komponenten in Rechnung gesetzt werden.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. Physik **23**, 388—410.      <sup>5)</sup> l. c.

<sup>6)</sup> Kurnakow, Z. a. Ch. **46**, 177 [1905].

Die Schmelzpunkte von ca. 270 sicher nachgewiesenen intermetallischen Verbindungen sind nach dieser Beziehung berechnet worden. Aus Platzersparnis sind in der folgenden Tabelle jedoch nur die Verbindungen aufgenommen, deren Schmelzpunkte mit Erfolg berechnet werden konnten.

Verbindung AB	Schmp. A	Schmp. B	Schmp. AB gef.	Schmp. AB ber.	Abweichung, prozent, bezogen auf die experi- ment. ge- fundenen Schmp. in abs. Zählung	Abweichung, prozent, bezogen auf das Inter- vall der Schmp. der Kom- ponenten
I	2	3	4	5	6	7
Ag <sub>2</sub> Pt .....	962	1744	1184	1223	2.7	5
AgMg .....	954	649	820	802	1.6	5.9
Ag <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> .....	961	419	665	696	3.3	5.7
Ag <sub>2</sub> Zn <sub>5</sub> .....	961	419	636	619	1.9	2.8
Al <sub>3</sub> Ca .....	657	800	692	688	0.4	3
AlCe .....	660	830	780	745	2.4	20
Al <sub>3</sub> Ni .....	655	1451	835	854	1.7	2.4
AuCd <sub>3</sub> .....	1064	322	495	508	1.8	1.8
AuMg <sub>2</sub> .....	1064	649	790	787	0.3	0.7
AuMn (?) .....	1061	1267	1195	1164	2.1	15
AuZn .....	1064	419	744	742	0.2	0.3
Au <sub>3</sub> Zn <sub>5</sub> .....	1064	419	651	661	1.0	1.5
AuZn <sub>5</sub> .....	1064	419	490	490	0	0
Be <sub>3</sub> Cu .....	1278	1084	1205	1229	1.6	12.4
Be <sub>2</sub> Fe .....	1278	1510	ca. 1400	1355	1.7	20.0
Ca <sub>3</sub> Mg <sub>4</sub> .....	808	633	710	708	0.2	1.1
Ca <sub>3</sub> Tl <sub>4</sub> .....	808	303	550	520	3.6	5.9
Cd <sub>4</sub> Ni .....	321	1451	501	547	6	4.1
CdSb .....	322	632	455	477	3	7.0
Cd <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> .....	322	632	422	446	3.4	7.7
CeMg .....	840	661	738	750	1.2	6.7
CoSb <sub>2</sub> .....	1440	631	898	900	0.2	0.3
Co <sub>3</sub> S <sub>3</sub> .....	1500	120	940	910	2.5	2.2
CrSb .....	1553	630	1115	1092	1.7	2.5
Cu <sub>2</sub> Te .....	1084	438	856	867	1.0	1.7
FeSi .....	1540	1425	1443	1483	2.3	35.0
Fe <sub>3</sub> P .....	1510	44	1110	1144	2.5	1.9
KPh <sub>4</sub> .....	63	327	295	274	3.7	8
MgNi <sub>2</sub> .....	651	1452	1145	1185	2.8	5
Mg <sub>2</sub> Pb .....	651	327	551	543	1.0	2.6
Mn <sub>2</sub> Si .....	1244	1458	1316	1315	0.1	0.5
MnSi .....	1244	1458	1280	1351	4.5	33
Mn <sub>3</sub> Sn .....	1228	232	898	893	0.4	0.5
Mn <sub>4</sub> Sn .....	1228	232	990	1028	3	3.8
Ni <sub>3</sub> Sn .....	1451	231	1162	1146	0.9	1.1
Ni <sub>3</sub> S <sub>5</sub> .....	1451	119	820	845	2.3	1.9
PbPd <sub>3</sub> .....	327	1541	1219	1238	1.3	1.5
Pt <sub>2</sub> Sn .....	1744	232	1364	1366	0.1	0.1
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> .....	1744	232	850	837	1.2	0.9
SbSn .....	630	232	420	430	1.4	2.5
SbZn .....	631	419	537	525	1.5	5.9

In der 6. Kolonne sind die Abweichungen des berechneten vom bekannten Schmelzpunkt (in absol. Zählung) in Prozenten abgegeben. Um

noch einen Maßstab für die Gültigkeit der Regel zu erhalten, habe ich die Abweichungen des berechneten vom bekannten Schmelzpunkt prozentual auf das Intervall zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten bezogen. Die erhaltenen Zahlen sind in der 7. Kolumne zusammengestellt. Naturgemäß werden die Fehler auf diese Weise um so größer, je geringer der Unterschied der Schmelzpunkte der Komponenten ist. Nach Kolumne 7 würde infolgedessen bei 6 Verbindungen die Regel nicht gelten, weil die Abweichungen, bezogen auf das Schmelzpunkts-Intervall, 12—35 % betragen. Sie sind aber in der Tabelle trotzdem aufgeführt, da die auf den bekannten Schmelzpunkt bezogenen Abweichungen (6. Kolumne) nicht größer sind als bei den übrigen Verbindungen, für welche die Regel gilt.

Schließlich ist die Frage, ob die Regel nur aus Zufall bei 40 von 270 Verbindungen gilt, zu beantworten. Der Prozentsatz ist zwar gering. Man bedenke aber zunächst, daß unsere Kenntnisse über die Konstitution von Salzen relativ sehr gering sind, daß es außer qualitativen Schlüssen von Kossel<sup>7)</sup> und W. Biltz<sup>8)</sup> bisher nicht möglich gewesen ist, Konstitution und Schmelzpunkt auseinander herzuleiten. Der Befund der Arbeit von Hantzsch und Carlsohn, daß nur bei Halogeniden von Zinn (IV) und Blei (IV) die Regel gilt, erscheint nun insofern nicht als Zufall, als in dieser Arbeit auf Grund der Regeln der übereinstimmenden Zustände gezeigt wurde, daß sich nur die Alkalihalogenide und die Halogenide der 4. Gruppe normal verhalten, während der größte Teil der übrigen anorganischen Halogenide Abweichungen zeigt, deshalb bis jetzt noch nicht näher untersucht werden kann und daher ausgeschlossen werden mußte. Es war also nicht zu erwarten, daß bei den Halogeniden wesentlich mehr Verbindungen existieren, deren Schmelzpunkte berechnet werden können, als in der ersten Arbeit von Hantzsch und Carlsohn angeführt waren. Und ein Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Konstitution der Alkalihalogenide soll demnächst veröffentlicht werden. Auch in der Verbindungs-Reihe ein und desselben Metalls treten Verschiedenheiten auf: So kann der Schmelzpunkt vom Nicht-Elektrolyten Blei(IV)-chlorid berechnet werden, der von Blei(II)-chlorid nicht. Fast alle übrigen Metallhalogenide zwischen den rein heteropolaren Alkalihalogeniden und den ausgesprochen homöopolaren Nicht-Elektrolyten sind aber, wie die Cu(I)-, Co(II)-, Ni(II)-Halogenide, in bezug auf die Konstitution nicht sicher bekannt. Zu ihrer Ermittlung werden, wie bereits gesagt, Assoziation, Autokomplex-Bildung und Deformation herangezogen. Daß jedoch selbst nach der röntgenographischen Methode in vielen Fällen die aus der Intensität der Linien abgeleitete Existenz von Ionen in den Gitterpunkten nicht immer richtig sein könnte, hat in neuester Zeit A. E. van Arkel<sup>9)</sup> nachgewiesen.

Überträgt man diese Betrachtungen auf die intermetallischen Verbindungen, dann findet man dieselben Verhältnisse: Ungefähr 40 zurzeit bekannten intermetallischen Alkali-Verbindungen, deren Schmelzpunkte höher liegen als die ihrer Komponenten, stehen etwa 40 Verbindungen gegenüber, deren Schmelzpunkte nach der Schmelzpunkts-Beziehung berechnet werden können, deren Konstitution somit analog der des Zinn(IV)-chlorids ist. Die Konstitution der übrigen Verbindungen kann indessen

<sup>7)</sup> Ztschr. f. Physik **1**, 395—415 [1920].

<sup>8)</sup> W. Biltz, Ph. Ch. **100**, 52 [1922].

<sup>9)</sup> Ztschr. f. Physik **37**, 672 [1926].

aus den Schmelzpunkten vorläufig noch nicht erkannt werden. Somit ist auch die Tatsache, die Schmelzpunkte von 40 genau definierten Verbindungen berechnen zu können, nach diesen Entwicklungen nicht als Zufall zu betrachten, sondern als Beweis dafür anzusehen, daß auch intermetallische Verbindungen sowohl von einfacher als auch komplizierter Konstitution existieren.

Im einzelnen hat sich Folgendes ergeben:

Von ca. 40 Alkalimetall-Metall-Verbindungen gehorcht keine der Schmelzpunkts-Beziehung. Eine Ausnahme ist vielleicht die allerdings nicht sicher nachgewiesene Verbindung  $KPb_4$ . Auch die Elemente B, Se, Te, As, Bi und Hg bilden nach meinen Untersuchungen wahrscheinlich keine Verbindung mit diesen Eigenschaften. Allerdings liegen ja auch beim Quecksilber fast nur Verbindungen mit den Alkalimetallen vor, die sämtlich bedeutend höher schmelzen als ihre Komponenten und deshalb wahrscheinlich „salzartig“ gebunden sind.

	K	Be	Mg	Ca	Al	Si	Sn	Pb	P	Sb	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	S	Te	Ce	Tl	Zn	Cd	Cu	Ag	Au
K	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Be	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Mg	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ca	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Al	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Si	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Sn	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Pb	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
P	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Sb	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Cr	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Mn	.	.	.	.	.	2	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Fe	.	1	.	.	.	1	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Co	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ni	.	.	1	.	1	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Pd	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Pt	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Te	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Ce	.	.	1	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Tl	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Zn	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Cd	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Cu	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.
Ag	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	2	.	.	.	.
Au	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3	1	.	.	.

Verteilung der 41 intermetallischen Verbindungen mit berechenbaren Schmelzpunkten auf die Gruppen des periodischen Systems.

(Die Ziffern geben die Anzahl der Verbindungen an, die aus den betreffenden Komponenten gebildet werden können.)

Die Erdalkalimetalle hingegen weichen von den positiven Alkalimetallen bereits erheblich ab. Von den untersuchten 25 Magnesium-Ver-

bindungen<sup>10)</sup> haben 6 und von 20 Calcium-Verbindungen 3 berechenbare Schmelzpunkte.

Die Tafel (S. 1920) stellt eine Verteilung der 41 Verbindungen auf die Gruppen des Periodischen Systems dar. Daraus glaube ich Folgendes schließen zu können:

Die Tendenz eines Metalls, eine Metallid-Verbindung zu bilden, deren Schmelzpunkt additiv berechnet werden kann, steht im Zusammenhange mit seiner Fähigkeit, als Komplex-Bildner zu fungieren.

Die Metalle der Nebenreihen der I.—III. Gruppe vereinigen sich, außer mit anderen Metallen, häufig auch unter sich (z. B. Au—Zn) zu derartigen Verbindungen. Ebenso verhalten sich die Erdalkali- und Erdmetalle.

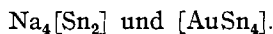
Die Metalle der V.—VIII. Gruppe können ebenfalls mit den meisten übrigen Metallen solche Verbindungen bilden; es sind aber keine Verbindungen mit berechenbarem Schmelzpunkt gefunden worden, die aus zwei Metallen der V.—VIII. Gruppe bestehen. Dies geht anschaulich aus der Tafel hervor.

Besonders hervorzuheben ist die Fähigkeit zur Bildung solcher Verbindungen mit den Elementen Si, Sn und Pb bei den Metallen der V.—VIII. Gruppe, im Gegensatz zu dem Verhalten der meisten übrigen Metalle, besonders der I.—III. Nebengruppe.

#### Ergebnis:

Während vor allem die Alkalimetalle bei der Vereinigung mit anderen Metallen fast ausschließlich intermetallische Verbindungen bilden, deren Schmelzpunkte höher liegen als die Schmelzpunkte ihrer Komponenten, wodurch deren Salznatur, ähnlich wie bei den Alkalihalogeniden, angezeigt wird, bilden die übrigen Elemente, vom positiven Magnesium an, zahlreiche Verbindungen, deren Schmelzpunkte additiv aus denen der Komponenten berechnet werden können. Diese sind, wie das Pseudo-Salz Zinn(IV)-chlorid, „Atom-Verbindungen“<sup>11)</sup>. Die intermetallischen Verbindungen sind also auch entsprechend den echten und Pseudo-Salzen in zwei Gruppen einzuteilen, wobei jedoch über die Konstitution der Metall-Verbindungen, deren Schmelzpunkte nicht der Regel genügen, vorläufig noch nichts gesagt werden kann.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Ansichten von Ch. A. Kraus<sup>12)</sup> und W. Biltz<sup>13)</sup> überein. Beide Forscher ordnen die höheren intermetallischen Verbindungen, wie AuSn<sub>4</sub>, den Komplex-Verbindungen zu. Biltz unterscheidet z. B.:



Zu den letzteren Komplex-Verbindungen sind die obigen 41 intermetallischen Verbindungen zu rechnen. Sie sind als eine besondere Art von Atom-Verbindungen aufzufassen, da ihre Schmelzpunkte additiv aus denen der entsprechenden Atom-Komponenten zusammengesetzt werden können.

<sup>10)</sup> Nach den neuesten röntgenographischen Untersuchungen von Friauf, Am. Soc. 48, 1906, soll Mg<sub>2</sub>Pb heteropolar gebaut sein, während nach der Schmelzpunkts-Berechnung (Schmp. gef. 551°, Schmp. ber. 543°) eine Atom-Verbindung vorliegt. Zur Beurteilung des Befundes sei nochmals auf die Arbeit von A. E. van Arkel (l. c.) verwiesen.

<sup>11)</sup> siehe auch W. Biltz, Z. a. Ch. 134, 48 [1924].

<sup>12)</sup> Ch. J. Kraus, Am. Soc. 44, 1216 [1922]; C. 1923, I 1004.

<sup>13)</sup> W. Biltz, Z. a. Ch. 134, 43 [1924].

Zum Schluß möchte ich nicht versäumen, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Hantzsch für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.

### 300. Julius v. Braun und Joseph Reutter: Über Benzo-poly-methylen-Verbindungen (XII.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. Juli 1926.)

Das Chlorid der  $\alpha$ -Hydrindyl-essigsäure (I) läßt sich, früheren Versuchen zufolge<sup>2)</sup>, auch nicht spurenweise zum intramolekularen Ringschluß (III) mit Aluminiumchlorid zwingen, ein Verhalten, das auf den ersten Blick unverständlich erscheint, jedoch plausibel wird, sobald man die Verhältnisse räumlich am Modell prüft: der Ringschluß ist nur zugleich mit dem Auftreten einer sehr erheblichen Spannung möglich. Man findet nun leicht, daß die Bildung der drei zu III ring-homologen Verbindungen VII, X und XIV ebenso wie die von III einem außerordentlichen Widerstand begegnen muß, wenn die C-Atome der darin vertretenen Sechsringe in einer Ebene liegen, daß dagegen ein fast spannungsloser Zustand, also auch eine relativ leichte Bildung, zu erwarten ist, wenn sich die C-Atome auf mehrere Ebenen verteilen. Zur Prüfung dieser Verhältnisse zogen wir als Ketten-Homologes des  $\alpha$ -Hydrindyl-essigsäurechlorids (II) das Chlorid der  $\beta$ - $\alpha'$ -Hydrindyl-propionsäure (VI) und als Ring-Homologe zu II und VI die Chloride der  $\alpha$ -Tetraalyl-essigsäure (IX) und der  $\beta$ - $\alpha'$ -Tetraalyl-propionsäure (XIII) heran: in allen drei Fällen zeigte sich, daß sich die Ringschlüsse recht bequem durchführen lassen, so daß man in diesen Versuchen eine neue, kräftige Stütze für die immer mehr Boden gewinnende Annahme von Sachse und Mohr bezüglich der nicht ebenen Anordnung von C-Atomen in Kohlenstoff-Sechsringen zu erblicken hat.

Die leichte Gewinnung der Ring-Ketone VII und X mit dem Atom-Skelett des Tetrahydro-acenaphthens ist in präparativer Beziehung nicht ohne Interesse, da die Verbindungen im Gegensatz zur leicht verlaufenden Oxydation des Tetralins zu  $\alpha$ -Tetralon<sup>3)</sup> aus Tetrahydro-acenaphthen (Tetraphthen) nicht gewonnen werden können: die Lötstelle —CH des hydrierten Fünf- und Sechs-Rings ist gegen oxydative Eingriffe zu empfindlich, um lediglich die Oxydation einer dem Benzol-Kern benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppe zum Carbonyl zuzulassen. Für präparativ vielleicht noch wichtiger halten wir indessen die Gewinnung des Ketons XIV. Es leitet sich vom tricyclischen Kohlenwasserstoff XV ab, in den es sich durch Reduktion überführen läßt, und dessen wasserstoff-ärmere Stammsubstanz XVI<sup>4)</sup> in ihrem Aufbau eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Benzanthren XVII zeigt;

<sup>1)</sup> Die XI. Abhandlung (B. 56, 2332 [1923]) ist aus Versehen als Abhandlung X registriert worden.

<sup>2)</sup> J. v. Braun, E. Danziger und Z. Köhler, B. 50, 56 [1917].

<sup>3)</sup> G. Schroeter, D. R. P. 346948; C. 1922, II 1141.

<sup>4)</sup> deren Abkömmling vermutlich die nach D. R. P. 283066 (Friedländer, XII 497) aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthol und Glycerin entstehende Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}$  ist.