

um etwa 3% geringere Explosionswärme ergeben als krystallwasser-freies, da es weniger eigentliches Knallquecksilber enthält. Weiterhin würde die Bindung des Krystallwassers eine positive Wärmetönung haben und die Explosionswärme auch um diesen Betrag verringert werden.

Diese Annahmen wurden nachgeprüft und sowohl aus Wasser als auch aus Cyankalium-Lösung umkrystallisiertes Knallquecksilber im Explosions-Calorimeter untersucht. Da die Meßfehler des Calorimeters 1% nicht überschreiten, müßte sich in der Explosionswärme beider Proben ein deutlicher Unterschied zeigen.

Die gemessenen Wärmetönungen waren von Probe 1 (aus Wasser umkrystallisiert):

$$\begin{array}{r} 451.5 \\ 455 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 451.5 \\ 455 \end{array}} \right\} 453.2 \text{ cal/g.}$$

Probe 2 (aus Cyankalium-Lösung umkrystallisiert):

$$\begin{array}{r} 439 \\ 445.5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 439 \\ 445.5 \end{array}} \right\} 442.3 \text{ cal/g.}$$

Da das Volumen der Bombe 14.5 ccm groß ist und die Luft in der Bombe etwa 3 ccm Sauerstoff enthält, verbrennt dieser 6 ccm Kohlenoxyd, was 18 cal in der Wärmetönung ausmacht. Die Korrektur beträgt somit bei den angewendeten 0.75 g Einwaage 24 cal pro Gramm.

Die Explosionswärmen sind daher von:

Probe 1	429.3 cal/g
Probe 2	418.3 cal/g
technischem Knallquecksilber	429.5 cal/g ⁶⁾

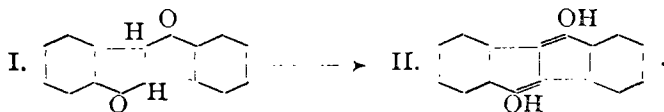
Die Explosionswärme des aus Wasser umkrystallisierten Knallquecksilbers ist demnach genau so groß wie die des von technischem Knallquecksilbers und größer als von solchem, das aus Cyankalium-Lösung umkrystallisiert ist.

Bei den analytischen Untersuchungen hat uns Hr. Dr. Metz in dankenswerter Weise unterstützt.

307. K. Brand, K. O. Müller und H. Kessler: Über 9-Chlor-12-alkoxyl-diphensuccindadiene-9.11. (XIII. Mitteilung über Verbindungen der Diphensuccindien-Reihe).

(Eingegangen am 4. August 1926.)

Das farblose Diphensuccindandion-9.12 (I) wird von Alkalilauge mit orangeroter Farbe gelöst¹⁾. Träger der Farbe dieser Lösungen sind sehr wahrscheinlich Alkalisalze des aus dem Diphensuccindandion-9.12 (I) durch Umlagerung entstandenen Dienols, also des 9.12-Dioxy-diphensuccindadiens-9.11 (II)²⁾:

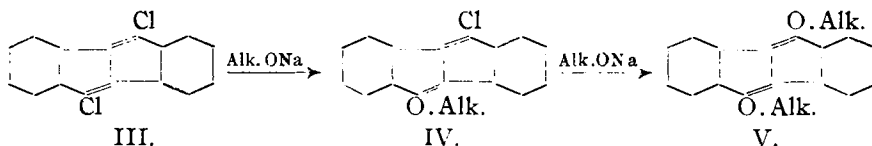


⁶⁾ Jahresber. Chem.-techn. Reichsanstalt 4, 92 [1924/25].

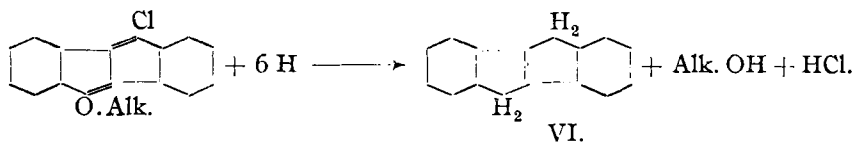
¹⁾ Roser, A. 247, 153ff. [1888].

²⁾ K. Brand, Z. Ang. 37, 392 [1924]; K. Brand und O. Loehr, J. pr. [2] 109, 355 [1925].

Da bisher weder das freie 9.12-Dioxy-diphensuccindadien-9.11, noch dessen Salze in reiner Form mit Sicherheit erhalten werden konnten, wurde versucht, Dialkyläther des genannten Dienols, welche ebenfalls farbig sein sollten, herzustellen. Zu diesem Zweck ließen wir auf das vor einiger Zeit beschriebene 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 (III)³⁾ Natriummethylat und -äthylat einwirken, in der Hoffnung, daß beide Chloratome durch Alkoxygruppen ersetzt werden würden:



Wider Erwarten erhielten wir aber statt des 9.12-Dimethoxy- und 9.12-Diäthoxy-diphensuccindadiens-9.11 (V) das dunkelrote 9-Chlor-12-methoxy- und das braunrote 9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-9.11 (IV). Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 wird also nur ein Chloratom gegen die Alkoxygruppe ausgetauscht, während das andere haften bleibt. Wir werden später auf dieses eigenartige Verhalten des 9.12-Dichlor-diphensuccindadiens-9.11 zurückkommen. Bei der Reduktion von 9-Chlor-12-methoxy- und 9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-9.11 mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Diphensuccinden-10 (VI), also nicht nur das Chlor, sondern auch die Alkoxygruppen werden durch Wasserstoff ersetzt:



Die Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol verläuft in anderer Richtung als die mit Zinkstaub und Eisessig.

Beschreibung der Versuche.

9-Chlor-12-methoxy-diphensuccindadien-9.11 (IV).

Die heiße Lösung von 1.35 g 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 in 50 ccm Toluol wurde durch den Rückflußkühler mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 50 ccm Methylalkohol versetzt. Nach Ablauf der ersten, stürmisch verlaufenden Reaktion wurde die Mischung noch etwa 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der nach dem Abtreiben des Toluols und des Alkohols mit Wasserdampf im Kolben verbliebene Rückstand wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, abgesaugt, getrocknet und aus heißem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. 9-Chlor-12-methoxy-diphensuccindadien-9.11 krystallisiert in dunkelroten Blättchen, die bei 178.5° schmelzen und sich leicht in Benzol, Toluol, Chloroform und sich mäßig in heißem Alkohol und Eisessig lösen.

³⁾ K. Brand und K. O. Müller, B. 55, 601 [1922].

14.974 mg Sbst.: 42.021 mg CO₂, 6.222 mg H₂O. — 11.624 mg Sbst.: 32.611 mg CO₂, 4.8 mg H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 0.0863 g AgCl. — 0.1843 g Sbst.: 0.1016 g AgCl. C₁₇H₁₁OCl. Ber. C 76.6, H 4.1, Cl 13.3. Gef. C 76.6, 76.5, H 4.7, 4.6, Cl 13.2, 13.6.

Methoxygruppe nach Zeisel: 0.1929 g Sbst.: 0.1518 g AgJ. — 0.2346 g Sbst.: 0.1937 g AgJ. — 0.1742 g Sbst.: 0.1467 g AgJ.

C₁₆H₈Cl.OCH₃. Ber. OCH₃ 11.6, Mol.-Gew. 266.5.

Gef. „ 10.4, 10.9, 11.1, „ 284 (nach Rast im Campher).

Reduktion von 9-Chlor-12-methoxy-diphensuccindadien-9.11.

3 g Chlor-Derivat wurden mit 50 ccm Eisessig und so viel Zinkstaub unter Zusatz von einigen Tropfen Sublimat-Lösung am Rückflußkühler etwa 24 Stdn. gekocht, daß eine vollständig farblose Lösung entstand. Die heiß filtrierte Lösung schied beim Erkalten fast farblose, höchstens ganz schwach gelblich gefärbte Blättchen aus, welche abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und nach dem Trocknen aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie zeigten den Schmelzpunkt des Diphensuccindens-10 von 210°; eine Mischprobe mit Diphensuccinden-10 schmolz ebenfalls bei 210°. Von konz. Schwefelsäure wurde das Diphensuccinden-10 mit grüner Farbe aufgenommen, während die alkohol. Lösung sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure rot färbte.

3.365 mg Sbst.: 11.6 mg CO₂, 1.825 mg H₂O. — 3.423 mg Sbst.: 11.82 mg CO₂, 1.81 mg H₂O.

C₁₈H₁₂. Ber. C 94.1, H 5.9. Gef. C 94.05, 94.2, H 6.0, 5.9.

9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-9.11 (IV).

Die heiße Lösung von 2.5 g 9.12-Dichlor-diphensuccindadien-9.11 in 50 ccm Toluol wurde nach Zusatz einer Lösung von 0.7 g Natrium in 50 ccm Äthylalkohol etwa 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das der Reaktionsmischung in der oben angegebenen Weise entzogene 9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-9.11 krystallisierte aus heißem Eisessig oder Alkohol in langen, spießigen, glänzenden, braunroten Krystallen, welche bei 123° schmelzen und ähnliche Löslichkeit zeigen wie die entsprechende Methoxyverbindung.

3.275 mg Sbst.: 9.255 mg CO₂, 1.51 mg H₂O. — 0.1638 g Sbst.: 0.0829 g AgCl. — 0.1484 g Sbst.: 0.0736 g AgCl.

C₁₈H₁₃OCl. Ber. C 77.0, H 4.6, Cl 12.5. Gef. C 77.1, H 5.2, Cl 12.5, 12.3.

Bestimmung der Äthoxygruppe nach Zeisel: 0.1564 g Sbst.: 0.1301 g AgJ. — 0.1946 g Sbst.: 0.1615 g AgJ.

C₁₆H₈Cl.OC₂H₅. Ber. OC₂H₅ 16.1, Mol.-Gew. 280.5.

Gef. „ 16.0, 15.9, „ 300 (nach Rast im Campher).

Beim Behandeln von 9-Chlor-12-äthoxy-diphensuccindadien-9.11 mit Zinkstaub und Eisessig in der oben beim 9-Chlor-12-methoxy-diphensuccindadien-9.11 angegebenen Weise wurde wie dort das Diphensuccinden-10 vom Schmp. 210° erhalten.

3.385 mg Sbst.: 11.68 mg CO₂, 1.83 mg H₂O.

C₁₈H₁₂. Ber. C 94.1, H 5.9. Gef. C 94.1, 6.05.

Gießen, Chem. Laborat. d. Universität.