

Bei Zugabe von Brom zur Chloroform-Lösung des Cyclohexyliden-cyclohexanons entwickelt sich bald Bromwasserstoff, und nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dickes Öl.

Die Verbindung des Cyclohexyliden-cyclohexanons mit Alkohol bildet sich bei mehrwöchigem Stehen einer Lösung von 2 g Cyclohexyliden-cyclohexanon in 5 ccm absol. Alkohol und 5 ccm einer 10-proz. Natriumalkoholat-Lösung oder von 2 g Dicycloketon in 10 ccm absol. Alkohol und 5 Tropfen einer 10-proz. Natronlauge in Form weißer Krystalle; umkrystallisiert aus Benzol; in Alkohol und Chloroform schwer löslich. Schmelzpunkt 160° .

$C_{12}H_{18}O + C_2H_5.OH$. Ber. C 74.9, H 10.8. Gef. C 75.0, 74.8, H 10.9, 11.0.
Mol.-Gew. (Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol). Ber. 224. Gef. 227, 240.

Cyclohexyliden-cyclohexanon bildet bei der Kondensation mit Cyclohexanon beträchtliche Mengen Dodekahydro-triphenylen neben Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon. Eine Lösung von 4.5 g Cyclohexyliden-cyclohexanon (1 Mol.) und 2.5 g Cyclohexanon (1 Mol.) in 10 g wasser-freiem Methylalkohol und 4 g konz. Schwefelsäure wird 12 Stdn. gekocht. Es scheidet sich ein mit Krystallen durchsetztes Öl aus; die Krystalle des Dodekahydro-triphenylens (1.8 g) schmelzen, aus Benzol umkrystallisiert, bei 232° . Außerdem hat sich hauptsächlich Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon gebildet. Dieses siedet bei 18 mm Druck zwischen $215-218^{\circ}$. Das dickflüssige Öl enthält noch kleine Mengen Dodekahydro-triphenylen. Zur Trennung wird das Öl in kaltem Alkohol gelöst, wobei der Kohlenwasserstoff auskrystallisiert. Das in der filtrierten Mutterlauge enthaltene Keton wird nochmals destilliert. 2 g so gereinigtes Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon werden in 25 ccm absol. Alkohol gelöst. Die Lösung gibt bei mehrtägigem Stehen keine Krystallisation von Dodekahydro-triphenylen. Auf Zusatz einiger Tropfen 10-proz. Natronlauge oder Natriumalkoholat-Lösung scheiden sich nach 1—2 Tagen Krystalle ab, die, aus Benzol umkrystallisiert, sich durch den Schmp. 232° als Dodekahydro-triphenylen identifizieren lassen.

Die Verbindungen von Bis-cyclohexyliden-cyclohexanon mit Benzaldehyd und Anisaldehyd sind zähflüssige Öle.

329. D. Vorländer und W. H. Keesom: Über den krystallisierten Stickstoff.

(Eingegangen am 16. Juli 1926.)

Nach Angaben von Walter Wahl¹⁾ krystallisiert der Stickstoff beim Erstarren aus dem flüssigen Zustand bei -210° im regulären System und ist optisch vollständig isotrop. Andererseits haben De Smedt und Keesom²⁾ die Struktur des krystallisierten Stickstoffs bei -253° , der Temperatur des siedenden Wasserstoffs, mittels Röntgen-Analyse untersucht und gefunden, daß der Stickstoff sehr wahrscheinlich bei dieser tieferen Temperatur nicht regulär ist. Von Eucken³⁾ und von Keesom und Kamerlingh Onnes⁴⁾ war ein Umwandlungspunkt bei -238° ermittelt worden.

1) Proc. roy. Soc. 87, 371 (A) [1912], 88, 61 (A) [1913]; Ph. Ch. 84, 106 [1913].

2) Comm. f. the Physic. Labor. of the Univ. of Leiden, Nr. 178b, 21 [1925].

3) Ber. Dtsch. Phys. Ges. 18, 1 [1916].

4) Comm. Leiden Nr. 149, 8 (Ann.) [1916].

Auf Grund dieser Befunde könnte der Stickstoff zu jener wichtigen Klasse von dimorphen Körpern gehören, bei denen eine bei steigender Temperatur entstehende reguläre Form enantiotrop beim Sinken der Temperatur in eine optisch anisotrope Form übergeht, und er würde damit dem weißen Phosphor⁵⁾ an die Seite zu stellen sein.

Mikro-beobachtungen bei Temperaturen bis -253° .

Wir haben versucht, ob ein charakteristischer Übergang anisotrop \rightleftharpoons isotrop bei kristallisiertem Stickstoff und bei einigen anderen, regulär kristallisierenden Stoffen sich mittels des Mikroskops im parallel polarisierten Licht bei Abkühlung bis -253° sicherstellen läßt. Nach Überwindung der ersten Schwierigkeiten beim Mikroskopieren waren wir imstande, nicht nur die im Wasserstoff-Strom erkaltenden, sondern auch die in flüssigen Wasserstoff eintauchenden Stoffe zwischen gekreuzten Nikols gut zu beobachten. Vergleichliche Versuche mit regulären Stoffen⁶⁾ sehr verschiedener Art und weitere Beobachtungen an einigen anisotropen Stoffen lehrten indessen, daß bei den tiefen Temperaturen eine große Ausbeute an neuen Formen nicht zu erwarten steht; im besonderen die Übergänge isotrop \rightarrow anisotrop erfolgten in der Kälte nicht. Chlorammonium, an dem F. Simon⁷⁾ einen Übergangspunkt bei -243° durch Messung der Mol.-Wärme ermittelt zu haben glaubt, bleibt bis -253° optisch isotrop; gewöhnliches und blaues Steinsalz sind unverändert; pleochroitische feste Krystalle behalten ihren Pleochroismus⁸⁾; Eis ist unveränderlich hexagonal zwischen 0° und -253° . Was wir an den anisotropen Stoffen⁹⁾ unter dem Mikroskop beobachtet haben, sind hauptsächlich einige allmählich verlaufende Änderungen des Volums und der Doppelbrechung bei steigender oder sinkender Temperatur und auch Reißbildungen, aber keine dimorphen Verwandlungen gewöhnlicher Art, die unter gänzlicher Umformung der Krystallstruktur und unter deutlichem Wachstum der einen in die andere Form, wenn auch nur langsam, verlaufen müßten. Wir haben einzelne in flüssigen Wasserstoff eingetauchte Präparate während $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Std. dauernd unter dem Mikroskop betrachtet. Ist auch damit nicht ausgeschlossen, daß Umwandlungen noch erfolgen, so sind diese doch sehr unwahrscheinlich, wenn man beachtet, daß sie auch beim sehr langsamen Wiederanwärmen der Substanzen nicht sichtbar werden.

⁵⁾ Vorländer, B. 58, 1802 [1925].

⁶⁾ Gold, Eisen, Silber, Diamant, KCl, KBr, KJ, NaCl, NH_4Cl , TiCl, TiBr, CaF_2 , K_2PtCl_6 , As_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$, Eisen-ammonium-, Thallium- und Kali-alaun, Spinell, Korund, Rubin, Zinkblende, Analcim, Pyrop.

⁷⁾ Ann. d. Physik [4] 68, 264 [1922]; vergl. auch W. Eitel, Fortschr. d. Mineralogie 8, 34 [1923]. Die angebliche Verwandlung beim Chlorammonium „verteilt sich auf ein größeres Temperatur-Intervall und ist dilatometrisch nicht nachweisbar“.

⁸⁾ Unterkühlte pleochroitische, einachsige Schichten flüssiger Krystalle (Cyanbenzalamino-zimtsäure-akt.-amylester) verwandelten sich in ein feines Netzwerk gänzlich unregelmäßiger Umrisse und verloren dabei ihren Pleochroismus.

⁹⁾ Schwefel, Phosphor, Brom, Jod, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdJ_2 , SbJ_3 , TIJ, Hg_2Cl_2 , K_2PtCl_4 , AsBr_3 , H_3BO_3 , ZnO, Gips, Aragonit, Kalkspat, Bergkrystall, Beryll, Turmalin, Dichroit, JCN, $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CCl_4 , CHBr_3 , norm. Heneikosan, Hexadecylen, norm. Valeriansäure, Stearinsäure, Elaidinsäure, Tristearin, norm. Hexylalkohol, Cyclohexanon, Oxalsäure-methylester.

Darstellung von reinem Stickstoff.

Bei den folgenden Versuchen mit Stickstoff kam es darauf an, das Gas aus Ammoniumnitrit durch allmählichen Zusatz einer konz., wäßrigen, ausgekochten Lösung von Natriumnitrit (1 Gew.-Tl.) aus dem Tropftrichter zu einer im Wasserbad auf 80–95° erwärmten, wäßrigen, ausgekochten Lösung von Ammoniumsulfat (2.5 Gew.-Tle.) und gelbem Kaliumchromat¹⁰⁾ (1 Gew.-Tl.) rein darzustellen¹¹⁾. Um die Luft aus den Apparaten zu verdrängen, waren 2 Stickstoff-Entwickler dieser Art hintereinander geschaltet und nacheinander in Gang gesetzt nach der Spülung mit käuflichem Stickstoff und nach Evakuierung der ganzen, bis auf die Quecksilber-Verschlüsse an dem Verbrennungsrohre nur mittels Glasröhren zusammengesetzten Apparatur. Der Nitrit-Stickstoff ging von den beiden Entwicklern durch folgende Einzel-Apparate:

1. zwei in Eiswasser gekühlte Gefäße mit 5 Vol.-Tln. gesättigter Lösung von Kaliumbichromat und 1 Vol.-Tl. konz. Schwefelsäure, um Stickoxyde zu oxydieren;
2. zwei mit Natronkalk (oder Kalistückchen) gefüllte Gefäße;
3. zwei leere, von außen mit flüssiger Luft gekühlte Gefäße, um Wasserdampf, NO u. a. auszufrieren;
4. ein im Gasofen auf Dunkelrotglut erhitztes, zu $\frac{4}{5}$ der Länge mit Kupferdrahtnetz und zu $\frac{1}{5}$ mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr;
5. zwei leere, von außen mit flüssiger Luft gekühlte Gefäße (davon 1 Schlangrohr);
6. zwei leere, von außen mit im Vakuum siedender flüssiger Luft gekühlte Gefäße, von denen das eine als erster Verflüssiger für den Stickstoff, das andere als Vorlage und zweiter Verflüssiger für den aus dem ersten Verflüssiger (nach Abstellung von dessen äußerem Vakuum) abdestillierenden Stickstoff diente.

Er gelangte dann zum Gasometer oder direkt zu der mittels Glasschliff verbundenen und durch Glashahn verschließbaren 25–30-ccm-Pipette mit daran angeschmolzener, aus planparallelen Glasplatten von etwa 1 cm Durchmesser angefertigter Beobachtungskammer¹²⁾. Vor der endgültigen Füllung wurde die Pipette mit der Kammer 6-mal hoch evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Der im ersten Verflüssiger (Nr. 6) verdichtete Stickstoff war eine wasserklare, farblose Flüssigkeit, die keine Andeutung von Trübung und beim Abdestillieren keine Ausscheidung von Fremdstoffen aufwies.

Der nach der Spülung von dem ersten zum zweiten Verflüssiger (Nr. 6) fraktioniert destillierte Stickstoff diente zur Füllung der Pipette mit Beobachtungskammer unter etwa 40 cm Druck. Er enthielt weder Sauerstoff noch Stickoxyd (Prüfung mit alkalischer Pyrogallol-Lösung und bei Luftzutritt mit angesäuerter Jodkalium-Lösung). Durch Vorschaltung einer mit Stickstoff unter Überdruck (80 cm) gefüllten Glaskugel am Hahn der Pipette wurde unmöglich gemacht, daß Sauerstoff aus der Atmosphäre in die Pipette hineindiffundieren konnte. Die bei der Kühlung mit Wasserstoff in der Beobachtungskammer krystallisierende Stickstoff-Schicht hatte eine Dicke

¹⁰⁾ vergl. von Knorre, Chem. Ind. 25, 531 und 550 [1902].

¹¹⁾ vergl. Kamerlingh Onnes und A. Th. van Urk, Comm. Leiden Nr. 169d; van Urk, Dissertat., Leiden 1924, S. 21.

¹²⁾ Einfache Quecksilber-Manometer befanden sich a) zwischen den Entwicklern und Nr. 1; b) zwischen Nr. 5 und Nr. 6; c) zwischen dem ersten und zweiten Verflüssiger von Nr. 6; d) hinter Nr. 6; e) an der Pipette.

von etwa 0.2—0.3 mm. Weitere Einzelheiten der Apparatur sind in den Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut der Universität Leiden, Nr. 182c, beschrieben¹³⁾.

Beobachtung des kristallisierten Stickstoffs im Polarisationsmikroskop.

Beim Abkühlen des flüssigen Stickstoffs bis zum Krystallisieren erweisen sich bereits die ersten, noch in der Flüssigkeit beweglichen Teilchen festen Stickstoffs als doppelbrechend. Kurz nachdem die ganze Masse doppelbrechend erstarrt ist, erfolgt eine gewaltige Kontraktion auf schätzungsweise $\frac{4}{5}$ des ursprünglichen Volums der Flüssigkeit. Die feste, optisch anisotrope Masse wird stark deformiert durch schlauch- und wurmförmig gewundene Vakuolen, von deren Oberfläche oft zahllose sehr kleine, auch verästelte Spaltrisse und Vakuolen ausgehen, die zwischen gekreuzten Nikols schwarz erscheinen. Pleochroismus war an durchscheinenden Flächen bei Drehung des Polarisators unter Ausschaltung des anderen Nikols nicht festzustellen. Die scheinbar vorwiegend faserige, stellenweise auch tafelige Masse zeigt keinerlei erkennbare bestimmte Struktur, so daß Winkelbildung irgend welcher Art und Auslöschungs-Richtungen nicht zu ermitteln sind.

Bei weiterer Abkühlung ändert sich die Doppelbrechung: Bei Einschaltung von Gipsrot I. Ord. wandeln sich rote in gelbe, violette in blaue Polarisationsfarben. Diese Wandlung erfolgt allmählich, doch wurden wohl auch ziemlich rasch verlaufende Änderungen gesehen, wobei ein feiner Saum über die Masse hinzugehen schien (?). Eine deutliche Umwandlung von einer in eine andere optisch anisotrope Form war aber nicht erkennbar. Ausgeschlossen ist die Umwandlung einer isotropen in eine anisotrope Phase, vom Beginn des Krystallisierens bei -210° bis -253° . Die Doppelbrechung ist schwach; einige Teile der Krystallmasse hatten kaum erkennbare Polarisationsfärbungen.

Mit steigender Temperatur sieht man zuerst wieder die Änderungen der Polarisationsfarben im umgekehrten Sinne, dann erfolgt ziemlich kurz vor dem Schmelzen eine partielle Ausheilung der Vakuolen und schlauchartigen Gebilde, so daß eine klare, tafelige Krystallmasse entsteht, an der indessen ebensowenig wie bei sinkender Temperatur irgend eine bestimmte Wachstumsrichtung vorherrscht, da die Krystall-Teilchen anscheinend in allen möglichen Lagen sich befinden und miteinander verwachsen sind. Das Bild ist außerordentlich eigenartig, und wir erinnern uns nicht, ein ähnliches bei gewöhnlichen Krystallmassen anderer Stoffe gesehen zu haben. Nun beginnt sehr bald das Schmelzen, wobei die festen „Tafeln“ bis zum letzten, bereits im flüssigen Stickstoff schwimmenden Teilchen optisch anisotrop bleiben. Die Möglichkeit, daß die beobachtete Doppelbrechung nur erzwungen, etwa durch die Kontraktion einer isotropen Form vorgetäuscht sei, muß damit als widerlegt gelten.

Die konoskopische Untersuchung des kristallisierten Stickstoffs, bei welcher Hr. Dr. Terpstra so freundlich war mitzuarbeiten, gab keinerlei Achsenbilder, so daß auch auf diesem Wege das Krystallsystem nicht ermittelt werden konnte. Fest steht nur, daß der Stickstoff nicht regulär kristallisiert. Wahl hat vermutlich deshalb keine Doppelbrechung gefunden, weil er eine

¹³⁾ Hrn. cand. chem. W. Ploeg sagen wir freundlichen Dank für seine Hilfe bei der Bereitung des Stickstoffs.

nur sehr dünne Schicht anwendete und seine Beobachtungen zwischen gekreuzten Nikols ohne Gipsplättchen durchführte.

Der kristallisierte Stickstoff läßt sich mit dem dimorphen weißen Phosphor nicht vergleichen; seine anisotrope Struktur paßt aber zu den vielseitigen chemischen Äußerungen des Stickstoffs besser, als die bisher geltende reguläre Krystallgestalt.

Beobachtungen am kristallisierten Argon.

In Übereinstimmung mit den Angaben Wahls und mit den Röntgen-Analysen von F. Simon und Clara von Simson¹⁴⁾, sowie von De Smedt und Keesom¹⁵⁾ ist das Argon nach unseren Versuchen bis -253° regulär. Die Art des Krystallisierens von Argon ist sehr verschieden von der des Stickstoffs. Das Argon erstarrt zu einer einheitlichen, optisch isotropen Masse, die sich bei stärkerer Abkühlung im ganzen zusammenzieht und oft plötzlich von den Glaswänden der Beobachtungskammer abspringt, ohne doppelbrechend zu werden.

Beim langsamen Anwärmen beginnt das kristallisierte Argon stark zu sublimieren. Die über der Krystallmasse sichtbare Glaswand bedeckt sich mit kleinen isotropen Kryställchen, auch wohl mit Nadelchen, die senkrecht zueinander zusammengewachsen sind. Dann schmilzt das kristallisierte Argon.

Ergebnis:

Der kristallisierte Stickstoff ist nicht regulär und optisch isotrop, sondern doppelbrechend und optisch anisotrop von seinem Erstarrungspunkte bei -210° bis -253° , dem Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs bei gewöhnlichem Druck.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden im Naturkundig Laboratorium der Rijks-Universität zu Leiden ausgeführt. Dem dortigen Assistenten, Hrn. Dr. V. Esbach, sowie Hrn. cand. H. Vorländer aus Dresden sprechen wir für ihre Hilfe und Mitarbeit unseren allerbesten Dank aus.

330. A. Wanscheidt: Über gefärbte sekundäre Haloid-fluorene und die Synthese der α -Naphtho-Derivate des Bifluorenyls.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Medizin. Hochschule zu Leningrad.]

(Eingegangen am 7. Juni 1926.)

Während Di-biphenylen-äthan oder Bifluorenyl (I) schon längst bekannt und nach verschiedenen Methoden dargestellt worden ist¹⁾, waren seine Naphtho-Derivate, abgesehen vom Di-*i*-naphthofluorenyl²⁾, bis vor kurzem unbekannt; denn erst im vorigen Jahr berichtete Magidson³⁾ über Di-bi- α -naphthylen-äthan, welches er aus Di- α -naphthofluorenylbromid, sowie aus dessen magnesium-organischer Verbindung erhielt. Ich muß jedoch darauf hinweisen, daß letzterer Kohlenwasserstoff, sowie andere Naphtho-Derivate des Bifluorenyls, unter anderem auch die Mesohaloid-

¹⁴⁾ Ztschr. f. Physik **25**, 160 [1924]. ¹⁵⁾ a. a. O.

¹⁾ de la Harpe und van Dorp, B. **8**, 238 [1875]; Graebe, A. **290**, 238 und **291**, 1 [1896]; Staudinger, B. **39**, 3060 [1906].

²⁾ Thiele und Wanscheidt, A. **376**, 277 [1910]. ³⁾ B. **58**, 433 [1925].