

Ramsay und Rudorf rechneten in ihrem beachtenswerten Werk über die Edelgase¹⁶⁾ mit $Ar = 39.92$. Dagegen hat van Laar¹⁷⁾ den viel richtigeren Wert $Ar = 39.95$ vorgeschlagen.

Es wäre sehr wünschenswert, eine nochmalige Revision des Literaturgewichts vorzunehmen, damit auch die zweite Dezimalstelle des Atomgewichts vom Argon als sichergestellt gelten darf.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones físicas, Oktober 1926.

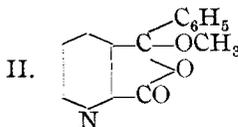
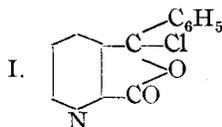
21. Alfred Kirpal und Hans Kunze: Über das Chlorid und die Ester der β -Benzoyl-picolinsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 30. November 1926.)

o-Aldehyd¹⁾ und -Ketonsäuren²⁾ sind befähigt, zwei Reihen isomerer Ester zu bilden. Die Pseudo-ester der Ketonsäuren entstehen allgemein aus den mit Thionylchlorid gewonnenen Säurechloriden und Alkohol, die normalen Ester nach den übrigen Esterifikations-Methoden. In zwei Fällen konnte das Entstehen isomerer Ketonsäure-ester bisher nicht nachgewiesen werden. Fluorenon-methylsäure-(1)³⁾ und β -Benzoyl-picolinsäure⁴⁾ gaben nach allen Arbeitsmethoden stets nur Normal-Ester. Das Fehlen isomerer Ester bei Fluorenon-methylsäure-(1) wird von Goldschmiedt auf dieselben Ursachen zurückgeführt, welche die Anhydrid-Bildung des Oxims und Hydrazons dieser Säure verhindern. Bei der β -Benzoyl-picolinsäure liegen keine Anhaltspunkte vor, welche das Fehlen isomerer Ester begründen würden, es sei denn die Zugehörigkeit der Verbindung zur Pyridin-Reihe die Ursache.

Jeiteles erhielt durch Einwirkung von Thionylchlorid auf β -Benzoyl-picolinsäure ein Öl, das nach tagelangem Stehen erstarrte; das rohe Chlorid gab auf Zusatz von Alkohol Normal-Ester. Um die Frage der Existenzfähigkeit von ψ -Eestern der *o*-Ketonsäuren der Pyridin-Reihe in diesem speziellen Falle zu entscheiden, schien es uns vor allem erforderlich, das Säurechlorid in reinem Zustande zu isolieren. Wir haben die Versuche von Jeiteles wiederholt, das (ψ -) Chlorid (I) dargestellt und daraus den gesuchten ψ -Ester (II) gewonnen.



¹⁶⁾ Ramsay und Rudorf, Die Edelgase (in Ostwald-Druckers Handb. d. physikal. Chem., S. 198).

¹⁷⁾ van Laar: L'Hydrogène et les Gaz nobles, S. 48 [1922], und Die Zustandsgleichung, S. 42 [1924].

¹⁾ Wegscheider, Monatsh. Chem. **13**, 252, 702 [1892], **14**, 311 [1893], **17**, 111 [1896], **23**, 369 [1902], **24**, 790 [1903].

²⁾ Goldschmiedt, B. **36**, 4034 [1903]; Mtshft. Chem. **25**, 1164 [1904], **28**, 411 [1907]; H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 787 [1901], **25**, 475, 1177 [1904], **28**, 1331 [1907], **34**, 69 [1913].

³⁾ Goldschmiedt, Monatsh. Chem. **25**, 1164 [1904].

⁴⁾ Jeiteles, Monatsh. Chem. **22**, 843 [1901].

Beschreibung der Versuche.

β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -chlorid-Chlorhydrat.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf β -Benzoyl-picolinsäure erhielten wir verschiedenartige Reaktionsprodukte, ähnlich wie dies nach den Untersuchungen von Späth und Spitzer⁶⁾ bei den einfachen Pyridin-carbonsäuren der Fall zu sein scheint. Zu einem einheitlichen Produkt gelangten wir erst durch Sättigung des Reaktions-Gemisches mit Salzsäure.

2 g β -Benzoyl-picolinsäure wurden in Thionylchlorid suspendiert und bei Zimmer-Temperatur gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis die Keton-säure in ihr Chlorhydrat übergegangen war; hierauf wurde bis zur Lösung erhitzt, ohne den Salzsäure-Strom zu unterbrechen. Nach dem Erkalten schied sich aus der klaren Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Tetrachlor-kohlenstoff ein völlig einheitliches, in zarten Nadelchen krystallisierendes Produkt aus. Mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und kurze Zeit über Kali getrocknet, schmolz die Verbindung unter stürmischer Salzsäure-Entwicklung bei 103°.

0.2505 g Subst.: 0.2434 g AgCl (Kalk-Methode).

$C_{13}H_9O_2NCl_2$. Ber. Cl 25.15. Gef. Cl 24.04.

Die Differenz des gefundenen und berechneten Cl-Wertes ist erklärlich durch die große Neigung des Chlorhydrates zur Dissoziation, bei längerem Stehen über Kali verliert es 1 Mol. Salzsäure und geht quantitativ in das Chlorid über.

β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -chlorid (I) wird am zweckmäßigsten durch Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt; es wird so in seidenglänzenden Nadelchen erhalten. Schmp. 93°.

0.2236 g Subst.: 0.1332 g AgCl. — $C_{13}H_9O_2NCl$. Ber. Cl 14.44. Gef. Cl 14.40.

Tetrachlorkohlenstoff ist als Lösungsmittel für Säurechloride besonders geeignet, weil es als gesättigte Verbindung bei der Krystallisation an den festen Stoff nicht gebunden wird.

Wie schon eingangs erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von reinem Thionylchlorid auf β -Benzoyl-picolinsäure ein schwer zu trennendes Gemisch des Chlorids, Chlorhydrates und einer hochschmelzenden Verbindung, welche wir infolge der geringen Menge ihres Auftretens bisher nicht näher untersucht haben. Wir vermuteten in ihr eine Additions-Verbindung zweier Moleküle Säurechlorid nach Art der Zwischenprodukte, die bei der Benzoylierung in Pyridin-Lösung entstehen:



Angeregt durch die vorliegenden günstigen Resultate, haben wir die Einwirkung von salzsäure-haltigem Thionylchlorid auf verschiedene andere Carbonsäuren untersucht und dabei Beobachtungen gemacht, welche einen Zusammenhang der Wirkung dieses Reagenses mit der Strukturtheorie der Carbonsäuren von Hantzsch vermuten lassen. Die Anwesenheit von Salzsäure dürfte ferner bei der Darstellung von Chloriden der Amino-säuren mit Thionylchlorid eine große Rolle spielen. Alle diese Fragen beabsichtigen wir eingehend zu studieren.

⁶⁾ B. 59, 1477 [1926].

β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -methylester (II).

1 g β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -chlorid wurde in Methylalkohol bei Zimmer-Temperatur gelöst und nach kurzem Stehen die Lösung auf Eis gegossen. Der Ester scheidet sich sogleich in fester Form aus und wird bald krystallinisch. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser entstehen seidenglänzende, tafelförmige Prismen. Schmp. 89°.

0.1133 g Sbst.: 0.1129 g AgJ. — $C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. OCH_3 12.87. Gef. OCH_3 13.11.

Der normale Methylester der β -Benzoyl-picolinsäure schmilzt bei 91°, das Gemisch beider zeigt eine starke Depression. Zumeist haben die ψ -Ester einen höheren Schmelzpunkt als die normalen, doch sind auch einzelne Ausnahmen dieser Regel bekannt.

Die Verbindung zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der ψ -Ester. In konz. Schwefelsäure gibt sie momentan eine schwache Gelbfärbung, eine Farbreaktion, die auch der freien Säure zukommt, nicht aber dem normalen Ester. Wäßrige Salzsäure vermag den ψ -Ester zum Unterschied von seinem Isomeren schon bei Zimmer-Temperatur zu verseifen. Seine alkohol. Lösung ist gegen Alkali außerordentlich empfindlich; fast momentan erfolgt Umlagerung in den normalen Ester, eine Erscheinung, welche zuerst von Egerer und H. Meyer⁶⁾ unter der Einwirkung alkohol. Salzsäure auf den ψ -Ester der Benzoyl-benzoesäure beobachtet und erklärt wurde.

Unsere Verbindung ist gegenüber alkohol. Salzsäure weniger empfindlich, gegen die schwächsten Alkalien, bei Gegenwart von Alkohol, aber in so hohem Maße, daß man sich hüten muß, bei der Isolierung derselben die alkohol. Lösung mit Soda in Berührung zu bringen.

Zweifellos hat schon Jeteles (l. c.) das ψ -Chlorid der β -Benzoyl-picolinsäure in Händen gehabt, die Verbindung aber nicht richtig erkannt, weil er bei der Umsetzung mit Alkohol infolge von Umlagerung, die er nicht zu verhindern wußte, Normal-Ester erhielt.

22. Otto Diels und Willy Gädke: Über die Bildung von Chrysen bei der Dehydrierung des Cholesterins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Vor etwa 1¹/₂ Jahren¹⁾ haben wir mitgeteilt, daß sich Cholesterin durch Erhitzen mit Palladium-Kohle dehydrieren läßt, und daß es dabei gelingt, einen aromatischen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 250° und dem Molekulargewicht 220 zu fassen.

Bald danach haben die HHrn. H. Fischer und A. Treibs²⁾ über Resultate berichtet, die sie bei der Zersetzung des Cholesterins und eines von Mauthner und Suida³⁾ durch Destillation von Cholesterylchlorid gewonnenen Abbauproduktes am „Glühdraht“ — also bei hoher Temperatur — erhalten haben.

Unter den Zersetzungsprodukten des Cholesterins konnten sie in geringer Menge Styrol, in erheblichem Betrage Naphthalin identifizieren. Aus dem Mauthner-Suidaschen Zersetzungsprodukt des Cholesterylchlorids gelang es ihnen, außer wenig Naphthalin, äußerst geringe Mengen einer „in

⁶⁾ Monatsh. Chem. **34**, 69 [1913].

¹⁾ B. **58**, 1231 [1925]. ²⁾ A. **446**, 241 [1925]. ³⁾ Monatsh. Chem. **17**, 42 [1896].