

wendungen begegnen; sobald aber der gelöste Stoff mit den Protonen, d. h. mit den Primärteilchen, welche eine krystalline Struktur haben, in Verbindung tritt, so muß die Diffusion aufhören. Hier kommt auch die Reaktion zwischen Primärteilchen und den Teilchen des gelösten Stoffes vor. Die Molekeln des festen Stoffes, welche sich auf der Oberfläche des Krystalles befinden, haben ungesättigte Bindungen mit der Richtung nach den äußeren. Diese Molekeln sind diejenigen, welche in beiderseitige Umsetzung mit dem gelösten Stoff eintreten. Die gebildeten neuen Stoffe, welche von keinen Kräften zurückgehalten werden, springen dann von der Oberfläche des festen Krystalles ab, die Oberfläche wird mithin freier, und dies führt dann dazu, daß eine neue Reihe von Molekeln reaktionsaktiv wird usw. Dies dürfte die wahrscheinlichste Erklärung für den Mechanismus dieser Reaktionen sein.

5. Anton Skrabal und Stephan Kalpasanoff: Über die Monoacetale des Pentaerythrits.

(Eingegangen am 17. November 1927.)

Während der Pentaerythrit bei seiner Acetalisierung auch mit einem großen Überschuß an Keton neben dem Diketal immer auch Monoketal liefert¹⁾, bildet er mit Aldehyden im wesentlichen nur Diacetale, selbst dann, wenn auf 1 Mol. Pentaerythrit bloß 2 Mol. Aldehyd genommen werden²⁾. Hierauf ist es wohl zurückzuführen, daß in der Literatur Monoacetale des Pentaerythrits noch nicht beschrieben sind.

Wir haben diese Lücke ausgefüllt und durch „hälftige Acetalisierung“³⁾ — auf 1 Mol. Pentaerythrit 1 Mol. Aldehyd — die Monacetale der einfachsten Aldehyde dargestellt. Zur Scheidung der Reaktionsprodukte haben wir von dem Umstand Gebrauch gemacht, daß die Diacetale schon in kaltem, die Monacetale erst in heißem Benzol löslich sind, während der Pentaerythrit auch in letzterem nicht wesentlich löslich ist.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das Dipropional des Pentaerythrits, das bisher nur als ölige Flüssigkeit bekannt war³⁾, in krystallinierter Form gewonnen. Als wir eine Probe des bei 251° siedenden Dipropionals in einem zugeschmolzenen Röhrchen an einem kalten Orte aufbewahrten, begann nach zwei Monaten die Krystallisation, worauf nach kurzer Zeit die ganze Probe erstarrte. Einmal im Besitze der bei 25° schmelzenden Krystalle war es ein leichtes, öliges Dipropional durch Impfen zum Krystallisieren zu bringen.

Wir stellen die Schmelzpunkte der Monacetale und Diacetale des Pentaerythrits tabellarisch zusammen:

Aldehyd (Keton)	H ₂ CO	CH ₃ .CHO	C ₂ H ₅ .CHO	(CH ₃) ₂ CH. CHO	(CH ₃) ₂ CO
Monacetal	60°	104°	70°	107°	135°
Diacetal	50°	45°	25°	95°	116°

¹⁾ J. Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 722 [1922].

²⁾ A. Skrabal und M. Zlatewa, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 305 [1926].

³⁾ Über die Theorie der letzteren und die theoretisch mögliche Ausbeute an Monacetal siehe A. Skrabal, Monatsh. Chem. **37**, 137 [1915].

Beschreibung der Versuche.

Monoformal, $\text{CH}_2(\text{O}.\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_2$: 25 g Pentaerythrit und 5.5 g käufl. Trioxymethylen wurden mit 1.5 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß am Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten mit Pottasche alkalisch gemacht, eingedampft, im Vakuum getrocknet, dann mit kaltem, der Rückstand mit heißem Benzol ausgezogen. Der letztere Auszug wurde im Vakuum über Paraffin verdunstet. Es hinterblieben feine, lange Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzol bei 60° schmolzen. Ausbeute an reinem Monoformal 2.8 g. Das Monoformal ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft sehr rasch.

Zur Mikro-analyse wurde der Körper im Vakuum 5 Stdn. bei 45° getrocknet.
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 48.61, H 8.16. Gef. C 48.53, H 8.12.

Monoacetal: $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{O}.\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_2$: 20 g fein gepulverter Pentaerythrit und 6.45 g Paraldehyd wurden mit 1.5 ccm konz. Salzsäure 4.5 Stdn. am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, das Produkt nach dem Neutralisieren mit Pottasche am Wasserbade eingedampft, gut pulverisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Rückstand wurde auf der Nutsche mit wenig kaltem Benzol, dann mit heißem Benzol übergossen. Nach dem Verdunsten des Benzols des letzteren Auszuges hinterblieben nadel-artige Krystalle, die nach wiederholtem Umlösen aus heißem Benzol bei 104° schmolzen. Da das Monoacetal in kaltem Benzol schwer löslich ist, ist seine Trennung von dem leicht löslichen Diacetal bequem durchzuführen und die Ausbeute an reinem Monoacetal eine relativ gute (4.4 g).

Zur Mikro-analyse wurde das Monoacetal bei 60° 2 Stdn. im Vakuum getrocknet.
 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 51.82, H 8.70. Gef. C 51.90, H 8.68.

Monopropional, $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{O}.\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_2$: 20 g Pentaerythrit wurden mit 8.5 g Propionaldehyd und 1.5 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. (nicht länger!) am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt; das Produkt wurde mit Pottasche neutralisiert und am Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten hinterblieb eine dickflüssige Masse, die weiter im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Nach 3 Tagen war eine trockne Masse erzielt, die mit kaltem, hierauf mit heißem Benzol ausgezogen wurde. Nach Verdunsten des Benzols aus dem heißen Auszug hinterblieb eine krystallinische Masse von Monoacetal in dem öligen Diacetal. Die Krystalle wurden scharf abgesaugt, mit wenig kaltem Benzol gedeckt und mehrmals aus heißem Benzol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 2.9 g der kurzen Nadeln des Monoacetals erhalten, die bei 70° schmolzen.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 54.51, H 9.16. Gef. C 54.38, H 9.17.

Monoisobutyral, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{O}.\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_2$: 5 g Pentaerythrit und 2.6 g Isobutyraldehyd wurden in einem Kölbchen mit 1.5 ccm konz. Salzsäure übergossen. Die Acetalisierung trat sofort ein und wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen am Wasserbade unter Rückfluß beendet. Das Produkt wurde in eine kleine Schale gegossen, noch heiß mit Pottasche neutralisiert, am Wasserbade eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet. Die trockne Masse wurde auf der Nutsche zuerst mit wenig kaltem, dann mit heißem Benzol ausgezogen. Nach Verdunsten des Benzols aus dem heißen Auszug hinterblieben die kurzen Nadeln des Monoacetals, die nach 5-maligem

Umkristallisieren aus heißem Benzol bei 107° schmolzen. Die Ausbeute an reinem Produkt ist wegen des geringen Löslichkeits-Unterschiedes von Monacetal und Diacetal eine schlechte.

$C_9H_{18}O_4$. Ber. C 56.80, H 9.54. Gef. C 57.05, H 9.20.

Zwecks Darstellung der Diacetale sammelt man die Auszüge der kalten Extraktion, die Mutterlaugen der Monacetal-Bereitung, sowie den unveränderten Pentaerythrit und verarbeitet alles durch vollständige Acetalisierung zu den betreffenden Diacetalen.

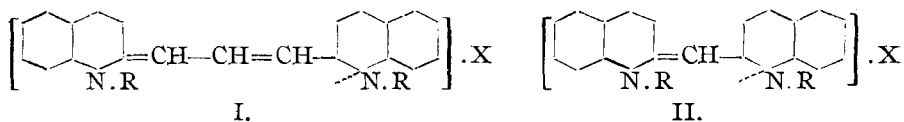
Graz, Chem. Institut d. Universität.

6. Karl Fuchs und Egon Grauaug: Über neue heterocyclische Farbstoffe.

[Aus d. I. Chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 5. November 1927.)

Einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der photographischen Sensibilisatoren brachten jene Farbstoffe, die im Gegensatz zu den früher bekannten Cyaninen und Isocyaninen unter Zusatz von Formaldehyd aus Gemischen von Chinolinium- und Chinaldiniumsalsen in alkalischer Lösung entstehen¹⁾. Die Konstitution dieser Farbstoffe war lange Zeit nicht aufgeklärt. Erst in den grundlegenden Arbeiten von W. König²⁾ und W. Mills³⁾ wurde nachgewiesen, daß sich in jenen Verbindungen die Gruppe $-C=C-C=$ zwischen zwei Chinolinkernen befindet. Der einfachste dieser Farbstoffe ist das Pinacyanol (Höchst), welchem Konstitution I zukommt. Die erwähnte Gruppe befindet sich beim Pinacyanol zwischen den Stellungen 2 und 2' der beiden Chinolinkerne, weshalb man es als erstes Vinylen-Homologes des Pseudocyanins (II)⁴⁾ auffassen kann. Aber auch die Farbstoffe, welche diese



Gruppe zwischen den Stellungen 2 und 4' oder 4 und 4' der Chinolinkerne tragen, zeichnen sich durch starkes Sensibilisierungsvermögen photographischer Silberhaloid-Emulsionen aus. Diese Eigenschaft bleibt selbst dann erhalten, wenn sich in diesen Verbindungen statt der Chinolinkerne andere, z. B. Benzthiazol⁵⁾ oder Dimethyl-indolenin⁶⁾, befinden.

Ersetzt man in solchen Polymethin-Farbstoffen eine Methingruppe $-CH=$ durch ein anderes Radikal, z. B. $-N=$, so zeigt sich, daß die Eigenschaft des Sensibilisierens nicht erhalten bleibt. So ist z. B. der Farb-

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 172 118.

²⁾ W. König, B. **55**, 3293 [1922]; Journ. prakt. Chem. **112**, 1 [1926].

³⁾ W. Mills und Hamer, Journ. chem. Soc. London **117**, 1550 [1920].

⁴⁾ O. Fischer und G. Scheibe, Journ. prakt. Chem. [2] **100**, 89 [1920].

⁵⁾ W. Mills, Journ. chem. Soc. London **121**, 462 [1922].

⁶⁾ W. König, B. **57**, 688 [1924].