

Darstellung der *N, N'*-Diphenyl-*p, p'*-diamino-arsenobenzol-*p'', p'''*-diarsinsäure (V).

In gleicher Weise läßt sich aus der Diarsinsäure (II) die Arseno-Verbindung gewinnen, nur läßt man hier 15—20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Hierbei entsteht weniger leicht Polyarsenid. Durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure läßt sich das anhaftende Wasser nicht vollständig entfernen. Das Trocknen bei höherer Temperatur erwies sich als nicht zweckmäßig wegen der teilweisen Anhydrierung der Säuregruppen. An der Luft ist die Säure stark hygroskopisch. Sie ist in Alkohol, Äther und Benzol unlöslich, auf Zusatz von Chloroform verschmiert sie. Sie löst sich jedoch leicht in Alkalien, Ammoniak und Soda-Lösung und fällt daraus mit Säure wieder in gelbroten Flocken aus. Das Polyarsenid entsteht durch Erwärmen des in unterphosphoriger Säure suspendierten Arsenokörpers.

4.105 mg Sbst.: 0.020 mg Asche; 5.81 mg CO₂, 1.33 mg H₂O. — 7.980 mg Sbst. (nach Wintersteiner): 8.48 ccm *n*₁₀₀-Thiosulfat.

C₂₄H₂₂O₆N₂As₄ (M.-G. 734.04). Ber. C 39.23, H 3.02, As 40.85.
Gef. „ 38.79, „ 3.64, „ 40.06.

Das Magnesiumsalz wurde gewonnen, indem die Säure in starkem Ammoniak gelöst und durch Zusatz übersättigter Chlorammonium-Lösung erst als Ammoniumsalz in Form eines gelben, amorphen Niederschlages gefällt wurde. Letzterer wurde durch Zentrifugieren gesammelt und zwecks weiterer Reinigung in Wasser gelöst; nach Zusatz von verd. Ammoniak, Chlorammonium und dem Dreifachen der berechneten Menge Magnesiumchlorid schied sich dann das Mg-Salz als amorpher, leuchtend gelber Niederschlag aus. Er ließ sich leicht zentrifugieren und durch Abgießen von der Mutterlauge trennen. Das Auswaschen geschah durch Suspendieren in absol. Alkohol und nachträgliches Zentrifugieren. Da das Salz nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure noch beträchtliche Mengen Wasser zurückhielt, wurde es für die Analyse im Wasserstoffstrom bei 150° getrocknet; es war hiernach außerordentlich hygroskopisch.

3.352 mg Sbst.: 4.50 mg CO₂, 0.70 mg H₂O. — 5.90 mg Sbst. (nach Wintersteiner): 6.01 ccm *n*₁₀₀-Thiosulfat. — 5.920 mg Sbst. (nach Kjeldahl-Pregl): 1.49 ccm *n*₁₀₀-HCl. — 4.094 mg Sbst.: 1.278 mg MgSO₄.

C₂₄H₁₈O₆N₂As₄Mg₂ (M.-G. 778.64). Ber. C 36.99, H 2.33, N 3.60, As 38.51, Mg 6.25.
Gef. „ 36.61, „ 2.34, „ 3.52, „ 38.15, „ 6.31.

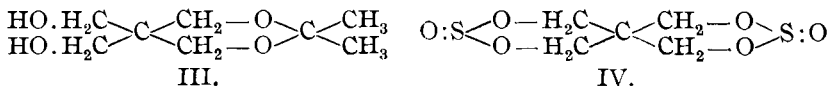
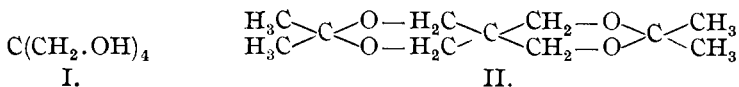
15. Ludwig Orthner: Über Aceton-Verbindungen des Pentaerythrits (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]
(Eingegangen am 6. Dezember 1927.)

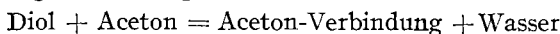
Es ist wichtig, durch die Untersuchungen von Derivaten des Pentaerythrits die Vorstellungen über die Baugesetze der Molekel C_α zu prüfen und zu erweitern. Daher wurde der Pentaerythrit (I) auf sein Verhalten gegenüber Aceton untersucht.

Bei der Behandlung mit wasser-freiem Aceton und wasser-freiem Kupfersulfat bildet sich leicht die Di-aceton-Verbindung (II), während der Umsatz mit wäßrigem Aceton in salzsaurer Lösung die Mono-aceton-Verbindung (III) entstehen läßt.

Weiterhin wurde bei der Bearbeitung der von Bougault¹⁾ angegebenen Umsatzreaktion mit S_2Cl_2 gefunden, daß das interessierende Produkt, ein Di-schwefligsäure-ester (IV), mit guter Ausbeute entsteht, wenn man Pentaerythrit mit Thionylchlorid umsetzt. Sicherlich war im Schwefelchlorür Bougaults Thionylchlorid enthalten, das dann für diese Reaktion verantwortlich zu machen ist.



Die röntgenographische Untersuchung der Verbindungen ist in Arbeit, Messungen über das Leitfähigkeitsvermögen der Borsäure-Komplexe, sowie die Untersuchung der Gleichgewichte:



werden ausgeführt. Folgerungen in theoretischer Hinsicht sollen erst in der ausführlichen Abhandlung diskutiert werden.

Beschreibung der Versuche.

Mono-aceton-pentaerythrit (III).

Feinst gepulverter Pentaerythrit wird mit der 16-fachen Menge Aceton, das 25% Wasser und 1% Chlorwasserstoff enthält, geschüttelt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. tritt Lösung ein, und man läßt dann bei Raum-Temperatur 15 Stdn. stehen. Man schüttelt bis zur neutralen Reaktion mit Pottasche durch und verdampft die Lösung im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird zur Entfernung der Di-aceton-Verbindung 1 Stde. mit Petroläther extrahiert. Zur Trennung von Pentaerythrit und Mono-aceton-Verbindung wird die letztere mit Äther extrahiert. Man erhält so Krystalle vom Schmp. 128–129°. Die Verbindung ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser und besitzt einen bitter-süßen Geschmack. Aus der Mono-aceton-Verbindung entsteht beim Behandeln mit Aceton und wasser-freiem Kupfersulfat die Di-aceton-Verbindung.

3.987 mg Sbst.: 7.86 mg CO_2 , 3.25 mg H_2O .

$C_8H_{16}O_4$ (176.13). Ber. C 54.50, H 9.16. Gef. C 55.02, H 9.32.

Di-aceton-pentaerythrit (II).

Man schüttelt feinst pulverisierten Pentaerythrit (1 Tl.) mit wasser-freiem Aceton (10 Tle.) bei Gegenwart von wasser-freiem Kupfersulfat (0.5 Tle.) 12 Stdn. auf der Maschine. Die ganz schwach gefärbte Lösung wird filtriert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Die Di-aceton-Verbindung trennt man von dem unveränderten Pentaerythrit durch Extraktion mit Petroläther ab. Umkrystallisieren aus Petroläther liefert die Verbindung in schönen Tafeln vom Schmp. 117–117.5°. Die Verbindung ist mäßig löslich in Petroläther, leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 123, 187 [1896].

und besitzt einen bitteren Geschmack. Durch partielle Verseifung in saurem Medium erhält man die Mono-aceton-Verbindung.

4.493 mg Subst.: 10.01 mg CO₂, 3.65 mg H₂O.

C₁₁H₂₀O₄ (216.16). Ber. C 61.06, H 9.33. Gef. C 60.75, H 9.09.

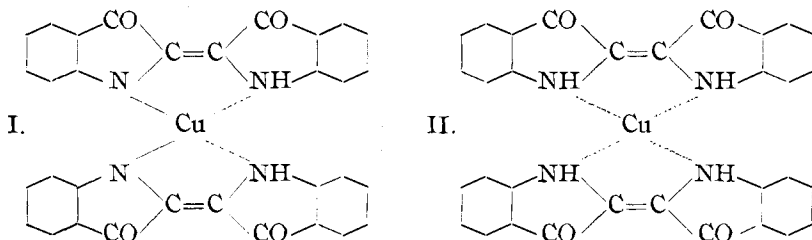
Di-schwefligsäure-ester des Pentaerythrits (IV.).

Man kocht feinst pulverisierten Pentaerythrit 2 Stdn. am Rückflußkühler mit Thionylchlorid. Es tritt allmähliche Lösung ein, und beim Abkühlen scheidet sich der Di-ester vom Schmp. 153–154⁰ in schönen Krystallen aus, deren Eigenschaften bereits in der Literatur beschrieben sind.

16. Richard Kuhn und Hans Machemer: Die Konstitution der Metallkomplexe des Indigos.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 3. Dezember 1927.)

In einer Reihe von Mitteilungen hat K. Kunz krystallisierende Metallverbindungen des Indigos beschrieben, die aus dem Farbstoff durch Einwirkung von Metallen, Metall-oxyden, -carbonaten und -acetaten in wasserfreien, hochsiedenden Lösungsmitteln entstehen. Seine ursprüngliche Annahme¹⁾, daß der Wasserstoff der Iminogruppen durch Metall ersetzt und ein Komplex nach (I) gebildet wird, hat K. Kunz²⁾ zugunsten der Formulierung (II) aufgegeben, in der das Metall ohne Ersatz von Wasserstoffatomen 2 Mol. Indigo addiert.



„Es wird angenommen, daß das Metall in einer bei organischen Verbindungen seither noch nicht nachgewiesenen Form, und zwar nur durch Restvalenzen, im Molekül gebunden ist“³⁾. Der Kupferverbindung analoge Komplexe sind von K. Kunz mit Zink, Nickel, Natrium und durch Anwendung von Eisen-pentacarbonyl auch mit Eisen erhalten worden. Formel (II) wird gestützt durch Darstellungsweise und Elementaranalyse der Metallverbindungen und durch die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von Indigo mit Zink-, Kupfer- und Natrium-Metall kein Wasserstoff entwickelt wird, wie es nach (I) der Fall sein sollte. Diese Tatsachen ließen sich ebensogut durch eine chinhydron-ähnliche Auffassung des Komplexes (III) erklären⁴⁾.

¹⁾ B. 55, 3688 [1922].

²⁾ K. Kunz und O. Günther, B. 56, 2027 [1923]; K. Kunz und W. Stühlinger, B. 58, 1860 [1925].

³⁾ K. Kunz und A. J. Kress, B. 60, 367 [1927].

⁴⁾ vergl. dazu A. Binz, Journ. prakt. Chem. [2] 63, 497 [1901].