

74. F. Bergel: Einige Beobachtungen beim Trichinoyl.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1928.)

Im Zusammenhang mit der Chemie der Hochpolymeren wäre es interessant gewesen, auch ein polymeres Kohlenoxyd kennen zu lernen. Versuche zu seiner Darstellung sind bis jetzt mehr oder weniger als gescheitert anzusehen. Staudinger¹⁾ hatte Oxalylchlorid mit Zink umgesetzt, um zum Dimeren zu gelangen, erhielt jedoch nur Kohlenoxyd. Die der Chemie der Kohlensuboxyde zugezählten Arbeits-Ergebnisse von Brodie, Berthelot u. a.²⁾ enthalten auch Hinweise auf Kohlenoxyd-Polymerisationsprodukte, die sich aber genaueren Untersuchungen durch Disproportionierung entzogen. Nun kann man seit seiner näheren Erforschung durch Nietzki³⁾ im Trichinoyl ($C_6O_8, 8 H_2O$) ein 6-fach polymeres Kohlenoxyd als vorgebildet annehmen, nur daß die 8 Mol. Wasser die einfache Konstitution etwas verändern. Henle⁴⁾, der sich vor längerer Zeit ebenfalls damit beschäftigt hat, glaubt in den Lösungen des Trichinoyl-Oktahydrates in Äther (in Gegenwart von P_2O_5) und Methylalkohol (in Gegenwart von methylalkoholischer Salzsäure) es mit Lösungen des wasser-freien Grundkörpers C_6O_8 zu tun haben. Seit 1906 wurde die Angelegenheit nicht weiter verfolgt.

Es wurde nun anlässlich einer Darstellung von Trichinoyl die Beobachtung gemacht, daß schneeweißes Trichinoyl-Oktahydrat, im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet, nach und nach eine gelbe Färbung annimmt, die an der Luft wieder vergeht. Der Schmelzpunkt am Ende dieser Umwandlungen war wieder wie im Anfang $100-101^{\circ}$. Es lag nahe, diese Trocknung unter schärferen Bedingungen zu vollziehen, um vielleicht die gesamten 8 Mol. Wasser herauspalten zu können. Wenn eine abgewogene Menge $C_6O_8, 8 H_2O$ in einer Trockenpistole im Hochvakuum bei Alkohol-Siedehitze über Phosphorpentoxyd getrocknet wird, so verwandelt sich die weiße Substanz zuerst in eine gelbe (Wiegeverlust $1-2$ Mol. H_2O); an die Luft gebracht, verschwindet fast sofort wieder dieses Phänomen, und ursprüngliches Trichinoyl-Oktahydrat ist nachzuweisen. Geht man aber mit der Trocknung weiter, so daß der Wiegeverlust fast quantitativ dem Äquivalent von 8 Mol. H_2O entspricht, so besitzt die äußerlich in ihrer Krystallform unveränderte Substanz eine tiefe braungelbe Farbe. Zum Unterschied von Trichinoyl, das nur $1-2 H_2O$ verloren hat, verschmiert jetzt das Produkt, wenn man es an die Luft bringt, in kürzester Zeit hygroskopisch. Es ist spielend in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äther mit rötlicher Farbe löslich. Bei $136-137^{\circ}$ zeigt es einen Zersetzungspunkt. Die Verbrennung kann infolge der Veränderlichkeit an der Luft nur schwierig vorgenommen werden.

0.5743 g Sbst.: 0.2781 g. ber. 0.2650 g Verlust. — 0.7408 g Sbst.: 0.3564 g. ber. 0.3419 g Verlust. — 0.2674 g Sbst.: 0.1295 g, ber. 0.1234 g Verlust. — 0.2259 g Sbst.: 0.3194 g CO_2 , 0.0353 g H_2O .

Für $C_6O_8, 8 H_2O$ Ber. C 23.07, H 5.13.

Für C_6O_8 Ber. C 42.86, H —

Für $C_6O_8, 1 H_2O$ Ber. C 38.72, H 1.07.

Gef. C 38.57, H 1.75.

¹⁾ B. 41, 3558 [1908].

²⁾ vergl. Die Kohlensuboxyde von Donath und Burian, Stuttgart bei Enke.

³⁾ B. 18, 504 [1885].

⁴⁾ A. 350, 335 [1906].

Da nun die Verbrennung noch eine gewisse Menge Wasser ergab und eine Rückverwandlung in das Oktahydrat durch Wasser, sowie durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur alkoholischen resp. acetonischen Lösung nicht erreichbar war, mußte mit einer wenigstens teilweisen Zersetzung zu Rhodizonsäure ($C_6O_4(OH)_2$) oder Krokonsäure ($C_5O_3(OH)_2$) gerechnet werden. Nun lieferte Henle (a. a. O.) in seiner Methode mit Bariumchlorid einen scharfen Nachweis für Trichinoyl. Wiederholungsversuche mit C_6O_6 , 8 H_2O ergaben zwar den für seine Formulierung: $7 C_6O_6 + 6 H_2O \rightarrow 6 C_6O_6H_2 + 6 CO_2$ geforderten Kohlensäure-Wert, die Ausbeute aber an Bariumrhodizonat-Chlorbarium ($C_6O_6Ba, BaCl_2, 4 H_2O$) blieb weit hinter der zu erwartenden zurück. (Wahrscheinlich verursacht durch teilweise $BaCl_2$ -Abspaltung aus dem Komplexsalz.) Henle selbst führt diesbezüglich keine zahlenmäßigen Mengen an.

0.1856 g Trichinoyl-Hydrat: 0.029 g CO_2 , 0.12 g rotes Ba-Salz; ber. 0.023 g CO_2 , 0.3 g rotes Ba-Salz.

0.3457 g Trichinoyl-Hydrat: 0.048 g CO_2 , 0.343 g rotes Ba-Salz; ber. 0.042 g CO_2 , 0.56 g rotes Ba-Salz.

Unterwarf man das getrocknete, braungelbe Produkt dieser Umsetzung, so bildeten sich Kohlensäure und rotes Ba-Salz in ähnlicher Weise.

0.206 g getrocknetes Trichinoyl: 0.044 g CO_2 , 0.31 g rotes Ba-Salz; ber. 0.046 g CO_2 , 0.61 g rotes Ba-Salz.

Das Gerüst des Trichinoyls muß daher noch vorliegen. Daß es nicht gelingt, wieder Wasser an das C_6O_6 anzulagern, muß damit zusammenhängen, daß die Zersetzung in Lösung in anderer Richtung (Rhodizonsäure, Krokonsäure), wie ja aus der Literatur des Trichinoyl-Oktahydrates bekannt, rascher verläuft als die Wiederwässerung. Höhere Polymerisationsprodukte haben sich nicht gebildet, da ein Dialysierversuch keinen Rückschluß darauf zuließ. Der Versuch einer Zersetzung durch Hitze bei 135° zeigte etwa das Bild einer Disproportionierung. Es entstehen Kohlensäure, Kohle und eine kleine Menge einer in Wasser und Alkohol löslichen Substanz.

Abschließend kann man sagen, daß es durch intensives Trocknen gelingt, dem Trichinoyl die 8 Mol. Wasser bis auf einen kleinen Rest zu entziehen. Die Konstitution des gelbbraunen Produktes als ein polymeres Kohlenoxyd scheint durch die nachherige Umsetzung mit Bariumchlorid gesichert. In das Oktahydrat ist diese beachtenswerte Verbindung jedoch nicht mehr direkt zurückzuverwandeln.

75. R. O. Herzog und B. Lange: Zur Charakterisierung kolloider Lösungen durch den Polarisationszustand des Tyndall-Lichtes.

(Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Es stehen wenige bequem zu handhabende Methoden zur Verfügung, um den Dispersitätsgrad kolloider Lösungen quantitativ zu charakterisieren. Im Nachstehenden wird gezeigt, daß die Beobachtung des Polarisationszustandes des Tyndall-Lichtes zu diesem Zweck recht geeignet ist. Die Untersuchung bezieht sich in erster Linie auf die kolloiden Lösungen der organischen hochmolekularen Verbindungen, und zwar in nicht-wäßrigen Lösungen.