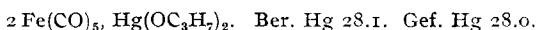


Lösung von *p*-Nitro-benzoylchlorid hinzugefügt. Nach 1-stdg. Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbade wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit Petroläther ausgezogen. Aus dem Petroläther gewann man durch Konzentration den *p*-Nitro-benzoesäure-äthylester, der an seiner Krystallform, seinem Schmelzpunkt (gef. 57°) und Misch-Schmelzpunkt erkannt wurde.

Eisenpentacarbonyl-Quecksilberpropylat.

Schließlich wurde noch die entsprechende Propylat-Verbindung auf analogem Wege (unter Zusatz von Natriumacetat) hergestellt.



Der Körper krystallisiert, ähnlich dem Methylat, wieder in Blättchen. Im übrigen entsprechen seine Eigenschaften denen der beiden obengenannten Körper. Außerdem wurde festgestellt, daß er unter geeigneten Bedingungen (in Alkohol) imstande ist, Anlagerungsverbindungen mit Quecksilberchlorid zu bilden, die äußerst gut krystallisieren.

Die Untersuchungs-Ergebnisse zeigen zusammengefaßt eine außerordentlich ausgeprägte Anlagerungs-Tendenz von Quecksilberalkoholaten an Eisenpentacarbonyl, die auch bei anderen Alkoholaten, wie Alkali-alkoholaten usw., wiederzufinden sein wird und hier, wie zu erhoffen ist, wohl eine Aufklärung der von Freundlich und Malchow⁶⁾ beobachteten Einwirkung von Natriumalkoholat usw. auf Eisenpentacarbonyl (Darstellung von Eisentetra-carbonyl) erbringen dürfte.

Wir danken der I.-G. Farbenindustrie für das uns zur Verfügung gestellte Eisencarbonyl.

427. Otto Behaghel und Martin Rollmann: Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäure- und Thio-glykolsäure-Abkömmlingen beim Ersatz des Sauerstoffs und Schwefels durch Selen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]
(Eingegangen am 28. August 1929.)

Ostwald hat bei seinen Untersuchungen „über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben“¹⁾ durch Leitfähigkeits-Messungen die auffallende Tatsache festgestellt, daß schwefel-haltige Säuren weniger stark sein können als gleichgebauete sauerstoff-haltige. Da man gerade das Gegenteil erwarten sollte, glaubte Ostwald, die Ursache für dieses überraschende Verhalten in besonderen räumlichen Verhältnissen der betreffenden Schwefelverbindungen suchen zu müssen.

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 317 [1924].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **3**, 176, 247, 369 [1889].

Durch Untersuchungen an sauerstoff-haltigen und mit diesen gleichartig gebauten Schwefelverbindungen hat vor einigen Jahren O. Behaghel²⁾ gezeigt, daß der von Ostwald beobachtete Einfluß des Schwefels keine Ausnahme darstellt, sondern einer bestimmten Gesetzmäßigkeit unterliegt. Es konnte festgestellt werden, daß der Schwefel die Acidität einer Säure keineswegs, wie man früher angenommen hatte, mehr erhöhen muß als der Sauerstoff, daß vielmehr die die Säure-Eigenschaften verstärkende Kraft des zweiwertigen Schwefels erheblich hinter der des Sauerstoffs zurückbleibt. Dabei wurde die Vermutung ausgesprochen, daß bei gleicher Atom-Oberfläche wohl die verschiedene Größe des Ionen-Radius der betreffenden Elemente eine maßgebende Rolle bei der Beeinflussung der Acidität spiele. Danach sollten selen-haltige Säuren weniger stark sein als gleichgebauten Verbindungen, bei denen an Stelle des Selens Sauerstoff oder Schwefel im Molekül vorhanden ist. Eine Prüfung solcher selen-haltigen Säuren mußte also dartun, ob diese Annahme berechtigt war oder nicht.

Wir haben daher eine Reihe neuer Aryl-selen-glykolsäuren hergestellt und auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Dabei wurde gefunden, daß Selen zwar an sich eine Verstärkung der Acidität bei diesen Säuren hervorruft, daß es jedoch in seiner Wirkung hinter dem Sauerstoff und dem Schwefel zurücksteht (siehe die Tabellen). Aus dem Vergleich zwischen den Glykolsäure-, Thio-glykolsäure- und Selen-glykolsäure-Abkömmlingen geht nicht nur die Verminderung der sauren Eigenschaften hervor, sondern es zeigt sich auch, daß der Abfall von den sauerstoff- zu den schwefel-haltigen Säuren erheblich größer ist als der von den schwefel- zu den selen-haltigen.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Abkömmlinge der Selen-glykolsäure einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit unterliegen wie sie bereits bei den Derivaten der Thio-glykolsäure festgestellt werden konnte³⁾ (siehe Tabellen und Kurve); und man darf vermuten, daß auch die entsprechenden Tellurverbindungen sich der gefundenen Gesetzmäßigkeit einfügen werden. Untersuchungen hierüber sind bereits im Gange.

Tabelle I.

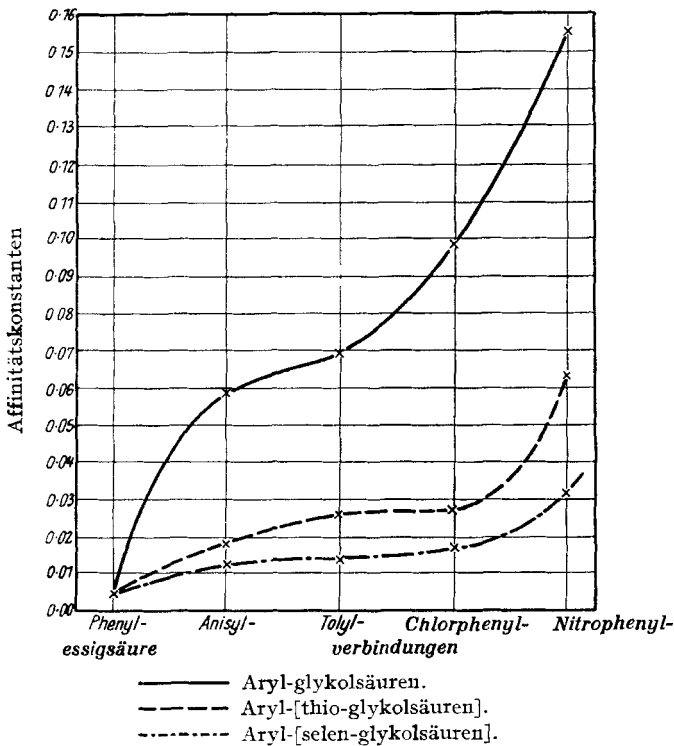
Aryl-	K	F
Essigsäure	0.0018	
[<i>o</i> -Methoxy-phenyl]-[selen-glykolsäure]	0.014	7.7
[<i>p</i> - " " " "	0.011	6.1
[<i>p</i> -Methyl-mercapto-phenyl]-[selen-glykolsäure]	0.012	6.6
[<i>o</i> -Methyl-phenyl]-[selen-glykolsäure]	0.015	8.2
<i>p</i> - " " " "	0.013	7.2
[<i>o</i> -Chlor- " " " "	0.023	12.7
[<i>p</i> - " " " "	0.013	7.2
[<i>o</i> -Nitro- " " " "	0.032	17.7
[<i>p</i> - " " " "	0.032	17.7

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 287 [1926].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 287 [1926].

Tabelle II.

Aryl-	Ar.O.CH ₂ .COOH		Ar.S.CH ₂ .COOH		Ar.Se.CH ₂ .COOH	
	K	F	K	F	K	F
(Essigsäure: K = 0.0018)						
[o-Methoxy-phenyl]-	0.058	32.2	0.018	10.0	0.014	7.7
[p- " "]	—	—	0.017	9.4	0.011	6.1
[p-Methyl-mercapto-phenyl]-	—	—	0.017	9.4	0.012	6.6
[o-Methyl-phenyl]-	0.068	37.7	0.028	15.5	0.015	8.2
[p- " "]	0.070	38.8	0.024	13.3	0.013	7.2
[o-Chlor-phenyl]-	0.102	56.8	0.030	16.8	0.023	12.7
[p- " "]	0.096	53.3	0.024	13.3	0.013	7.2
[o-Nitro-phenyl]-	0.158	87.7	0.055	30.5	0.032	17.7
[p- " "]	0.153	85.0	0.071 ?	39.4 ?	0.032	17.7



Kurve zu Tabelle 2.

Die Leitfähigkeits-Messungen wurden je nach der Löslichkeit der Säuren in Wasser bei einer Verdünnung von 512, 1024 und 2048 und bei der Temperatur von 25° ausgeführt. Die Werte für das unendliche molekulare Leitvermögen wurden entsprechend den Angaben von Ostwald geschätzt.

Tabelle III.

Aryl-	Ar. O.CH ₂ . COOH	Ar. S. CH ₂ . COOH		Ar. Se. CH ₂ . COOH	
	K	K	f	K	f ₁
[Methoxy-phenyl]-	0.058	0.017	3.4	0.012	1.3
[Methyl-mercapto-phenyl]-	—	0.017	—	0.012	1.3
[Methyl-phenyl]-	0.069	0.026	2.6	0.014	1.8
[Chlor-phenyl]-	0.099	0.027	3.6	0.018	1.5
[Nitro-phenyl]-	0.155	0.063	2.4	0.032	1.9
		Dithio-diglykol- säure		Diseleno- diglykol- säure	
		0.065		0.057	
					1.1

Anmerkung zu Tabelle I, II, III:

K = Affinitätskonstante,

F = Faktor, der angibt, um wieviel die Essigsäure durch die verschiedenen Substituenten verstärkt worden ist,

f = Faktor, der angibt, um wieviel die Glykolsäure-Abkömmlinge saurer sind als die der Thio-glykolsäure,

f₁ = Faktor, der angibt, um wieviel die Thio-glykolsäure-Abkömmlinge saurer sind als die der Selen-glykolsäure.

428. Otto Behaghel und Martin Rollmann: Über die Spaltung der Selen-cyan-essigsäure.

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

(Eingegangen am 28. August 1929.)

Während die Rhodan-essigsäure durch Wasser-Aufnahme leicht in die Carbamin-thio-glykolsäure und in die Senfölessigsäure übergeht, gelang es G. H. Hofmann¹⁾ weder in neutraler, noch in saurer Lösung, die Selen-cyan-essigsäure in die entsprechenden Verbindungen überzuführen. Später hat Frerichs²⁾ ähnliche Spaltungsversuche mit Selen-cyan-acetyl-aryl-amiden ausgeführt. Dabei hat er unter dem Einfluß von konz. Salzsäure wie von Ammoniak Diselen-diglykolsäure-diaryldiamide erhalten. Er erklärt die Reaktion so, daß in saurer Lösung sich zunächst die Carbaminverbindungen bilden, aus denen unter Abspaltung von Cyansäure Selen-glykolsäure-Derivate entstehen. Daß er diese niemals isolieren konnte, rührt seiner Ansicht nach daher, daß sie durch den Luft-Sauerstoff sofort oxydiert werden und deshalb nur als Diselen-diglykolsäure-Abkömmlinge gefaßt werden konnten. Die Einwirkung von Ammoniak erfolge dagegen unter Abspaltung von Dicyan und führe so direkt zu den Diselen-diglykolsäure-Derivaten.

Nach dieser Auffassung sollte die saure Hydrolyse der Selen-cyan-essigsäure ohne weiteres Selen-glykolsäure liefern; unter diesem Gesichtspunkt haben wir Versuche über die Spaltung der Selen-cyan-essigsäure ausgeführt. Diese wurde bei verschiedenen Temperaturen mit Säuren ver-

¹⁾ A. 250, 294 [1888].

²⁾ Arch. Pharmaz. 241, 177 [1903].