

Somit verläuft der Prozeß der Abspaltung der 16 H-Atome in 3 Stadien. Im Anfang und bei niedriger Temperatur werden nur die Hexamethylen-Radikale dehydrogenisiert, wobei Dibenzyl entsteht. Darauf folgt das Stadium der Brückenbildung bei etwas höherer Temperatur unter Austritt von 2 H-Atomen und Schließung eines neuen 6-gliedrigen Ringes (9.10-Dihydro-phenanthren), und endlich tritt im 3. Stadium die vollständige Dehydrogenisierung dieses neuen, eben entstandenen, intermediären 6-gliedrigen Ringes zu Phenanthren ein.

Die Tatsache, daß während der Reaktion, falls sie genügend rasch durchgeführt wird, eine Anhäufung von Dibenzyl stattfindet, beweist, daß die Dehydrogenisierung der Hexamethylen-Reste früher und bedeutend rascher als der darauffolgende Brückenschluß geschieht. Andernfalls würde die Ausscheidung des Dibenzyls nicht gelingen. Nach dem Brückenschluß tritt die Dehydrogenisierung des entstandenen Dihydro-phenanthrens unter Austritt von 2 H-Atomen ein. Die Ausscheidung des Dihydro-phenanthrens als Zwischenprodukt ist prinzipiell unmöglich: der neu entstandene 6-gliedrige Ring wird momentan weiter dehydrogenisiert, weshalb es auch unmöglich war, dieses Zwischenprodukt der Dehydrogenisation des Di-cyclohexyl-äthans zu isolieren.

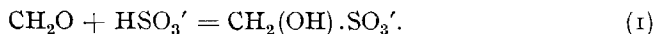
456. Carl Wagner: Über die Kinetik der Reaktion von Formaldehyd mit Bisulfit und Sulfit.

[Aus d. Physikal.-chem. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Jena.]

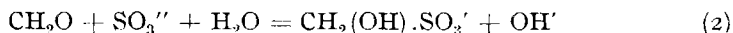
(Eingegangen am 10. Oktober 1929.)

Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Aldehyden und schwefeliger Säure bzw. deren Ionen unter Bildung von aldehyd-schwefeliger Säure bzw. deren Anion liegen bereits Beobachtungen von W. Kerp¹⁾ und von A. W. Stewart²⁾ vor. Diese sind zur Auswertung nicht sehr geeignet, da die Verhältnisse durch die gleichzeitig vorhandene Gegenreaktion ziemlich unübersichtlich sind. Vorversuche mit Formaldehyd ergaben, daß mehrere Teilreaktionen beteiligt sein müssen. Daher schien eine Neuuntersuchung wünschenswert, insbesondere im Hinblick auf die Feststellung instabiler Zwischenprodukte, wie der Hydrat-Form des Formaldehyds u. a. Diese Erwartung hat sich indes nicht bestätigt.

Bei der experimentellen Untersuchung wurde ausgegangen von einem Gemisch von Natriumbisulfit und Natriumsulfit mit überschüssigem Formaldehyd. Hier erfolgt bruttomäßig der Umsatz zunächst im Sinne der Gleichung:



Nach Verbrauch des Bisulfits folgt weiter bis zur Erreichung des Gleichgewichts der bruttomäßige Vorgang:



¹⁾ Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **21**, 180 [1904].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **87**, 185 [1905].

Im Übergangsbereich zwischen beiden Vorgängen erfolgt ein jäher Anstieg der Hydroxyl-Ionen-Konzentration, der durch Farbumschlag von Thymol-phthalein als Indicator von farblos nach blau ($p_H \approx 9.3-10.5$) unmittelbar sichtbar gemacht werden kann³⁾. Infolgedessen läßt sich die Zeit τ leicht bestimmen, innerhalb deren in einer gegebenen Ausgangsmischung ein bestimmter Umsatz stattgefunden hat, der gerade der anfangs vorhandenen Bisulfit-Menge entspricht. Die Mischung wurde in der Weise vorgenommen, daß die Lösungen von Natriumsulfit und -bisulfit⁴⁾ nebst der entsprechenden Menge Wasser in eine Pulverflasche gebracht wurden, während die Formaldehyd-Lösung⁵⁾ in ein Glasglöckchen pipettiert wurde, das in der Pulverflasche stand (mit einem Flüssigkeits-Tropfen an die Wand adhärirt). Nachdem die Lösungen in einem Thermostaten die gewünschte Temperatur von 20° angenommen hatten, wurde Indicator zugefügt und das Pulverglas kräftig durchgeschüttelt, so daß das Glasglöckchen mit der Formaldehyd-Lösung zerbrach und die Lösungen in kürzester Zeit gemischt wurden⁶⁾. Das Ergebnis der Versuche ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	Anfangs-Konzentration (Mol./Liter)			Reaktionszeit τ (Sekunden)		Geschwindigkeitskonstante k_1
	CH ₂ O a	HSO ₃ ' b	SO ₃ '' c	beobacht.	berechn.	
1	2	3	4	5	6	7
1	0.0458	0.0338	0.0101	87	90	2.89
2	0.0458	0.0338	0.0556	51	49	2.68
3	0.0687	0.0507	0.0065	82	75	2.57
4	0.0687	0.0507	0.0151	59; 61	60	2.80
5	0.0687	0.0507	0.0407	44; 43	43	2.75
6	0.0687	0.0507	0.0833	33; 32	32	2.77
7	0.0687	0.0507	0.1686	25; 25	23	2.58
8	0.0687	0.0507	0.3392	18	15	2.46
9	0.1374	0.1013	0.0302	28	30	3.00
10	0.1374	0.1013	0.1666	15	16	3.04
11	0.1078	0.0502	0.0150	21; 22; 23	23	2.88
12	0.1078	0.0502	0.0825	12; 12	13	3.04
13	0.1078	0.0502	0.1670	9; 9	10	3.02

Zunächst folgt aus Versuch Nr. 1, 4 und 9, sowie Nr. 2, 6 und 10, daß die Reaktion bimolekular verläuft. In diesen Versuchen verhalten sich die Anfangs-Konzentrationen der sämtlichen Reaktions-Teilnehmer wie

³⁾ Über die besondere Eignung von Thymol-phthalein als Indicator für diese Reaktion vergl. K. Täufel und C. Wagner, Ztschr. analyt. Chem. **68**, 25 [1926].

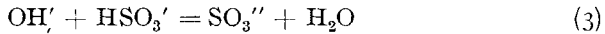
⁴⁾ Analysenreine Präparate. In den Lösungen war allerdings teilweise Oxydation eingetreten. Der Gehalt war vorher durch Analyse festgestellt. Ein Säure-Überschuß der Natriumbisulfit-Lösung wurde entsprechend in Rechnung gestellt.

⁵⁾ Dargestellt durch Einleiten von Paraformaldehyd-Dampf in Wasser nach Fr. Auerbach und H. Barschall, Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **22**, 584 [1905], **27**, 183 [1907].

⁶⁾ Zur Versuchs-Methodik vergl. E. Abel und A. Fürth, Ztschr. physikal. Chem. **107**, 313 [1923]; C. Wagner, Ztschr. physikal. Chem. **113**, 261 [1924].

1:1,5:3 und die erforderlichen Reaktionszeiten stehen gerade im umgekehrten Verhältnis (87:60:28 bzw. 51:32:15 = 1:2/3:1/3).

Es ist ferner ersichtlich, daß bei konstant gehaltener Formaldehyd- und Bisulfit-Konzentration (und infolgedessen auch gleichem Umsatz) die Reaktionszeit sehr wesentlich von der Sulfit-Konzentration abhängt (vgl. jeweils Versuch Nr. 1 und 2, 3 bis 8, 9 und 10, 11 bis 13). Die Reaktionszeit nimmt mit steigender Sulfit-Konzentration ab, d. h. die Geschwindigkeit nimmt zu. Hierdurch wird qualitativ die Notwendigkeit der Annahme einer Teilreaktion im Sinne von Gleichung (2) gezeigt⁷⁾, auf die bei Bisulfit-Überschuß unmittelbar die Reaktion:



folgt, was insgesamt den Vorgang (1) ergibt. Indessen ist die Geschwindigkeit keineswegs der Sulfit-Konzentration proportional; z. B. verhalten sich in den Versuchen 4 und 8 die Sulfit-Konzentrationen etwa wie 1:22, hingegen die (mittleren) Geschwindigkeiten (umgekehrt proportional den Reaktionszeiten) etwa wie 1:3.3. Hierdurch wird nahegelegt, daß außer (2) auch (1) als primäre Teilreaktion auftritt. Dann lautet das Zeitgesetz⁸⁾:

$$\frac{d[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{SO}_3']}{dt} = k_1 \cdot [\text{CH}_2\text{O}] \cdot [\text{HSO}_3'] + k_2 \cdot [\text{CH}_2\text{O}] \cdot [\text{SO}_3''] \tag{4}$$

Hierin bedeutet k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktion (1) zwischen Formaldehyd und Bisulfit, k_2 jene der Teilreaktion (2) zwischen Formaldehyd und Sulfit. Zu einer quantitativen Prüfung ist (4) zu integrieren. Die Anfangs-Konzentration an Formaldehyd sei mit a bezeichnet, diejenige an Bisulfit mit b , diejenige an Sulfit mit c , sowie die zur Zeit t entstandene Konzentration an $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{SO}_3'$ mit x . Dann läßt sich an Stelle von (4) schreiben⁹⁾:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a-x) \cdot (b-x) + k_2 \cdot (a-x) \cdot c \tag{5}$$

Die Integration ist zwischen den Grenzen $t = 0$ und $t = \tau$ (sog. Reaktionszeit bis zum Farbumschlag), sowie $x=0$ und $x = b$ (Aufbrauch des Bisulfits) vorzunehmen. Ferner wird zur Abkürzung gesetzt: $k_2/k_1 = \alpha$. So ergibt sich:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a \cdot (b + \alpha c)} \cdot \ln \frac{(b + \alpha c) \cdot (a - b)}{a \cdot c \cdot \alpha} \tag{6}$$

⁷⁾ Teilreaktion (2) spielt in dem angenommenen Reaktions-Mechanismus insofern eine besonders wichtige Rolle, als mit (1) allein kein scharfer Farbumschlag des Indicators zu erwarten wäre, da dann die Reaktionsgeschwindigkeit gerade in diesem Gebiet immer langsamer würde. Wesentlich ist vielmehr, daß durch den Vorgang (2) auch nach Aufbrauch des Bisulfits die Gesamtreaktion genügend rasch weiter läuft. Daß auch in alkalischen Lösungen, z. B. bei analytischen Methoden, genügend rasche Einstellung des Gleichgewichts erfolgt, ist wesentlich durch die Teilreaktion (2) bedingt.

⁸⁾ Aus den Überlegungen von J. N. Brönsted, Ztschr. physikal. Chem. **102**, 169 [1922], folgt, daß die angenommenen Reaktionen gegen Änderungen der totalen Elektrolyt-Konzentration nur wenig empfindlich sind, was oben stillschweigend vorausgesetzt wird.

⁹⁾ Gültig bis zum Aufbrauch des Bisulfits ($x < b$), weil später auch SO_3'' verbraucht wird und ferner auf die Gegenreaktion Rücksicht zu nehmen ist.

Zur Prüfung wurde zunächst durch Einsetzen der Daten der Versuche Nr. 4 und 7 in (6) ein System von 2 Gleichungen mit den beiden Unbekannten k_1 und α aufgestellt und hieraus näherungsweise $\alpha \approx 0.05$ berechnet. Mit letzterem Wert wurden dann die k_1 nach (6) für alle Versuche berechnet und in der letzten Spalte von Tabelle 1 zusammengestellt. Die Konstanz bei Variation der einzelnen Konzentrationen ist befriedigend. Weiterhin wurde der Versuch gemacht, α und damit auch k_1 unter Berücksichtigung sämtlicher Versuche noch genauer zu berechnen¹⁰⁾. Hierbei ergab sich jedoch, daß der Wert $\alpha = 0.05$ den Beobachtungen hinlänglich entspricht und eine Abänderung kaum geboten erscheint, insbesondere solange man über die „Gewichte“ der einzelnen Messungen keine besonderen Annahmen macht.

Als Mittelwert für k_1 folgt aus Tabelle 1: $k_1 = 2.8$ (Liter/Mol.Sek.) und wegen $\alpha = k_2/k_1$ folgt weiter: $k_2 = 0.14$ (Liter/Mol.Sek.) für eine Temperatur von 20°. Mit Hilfe dieser Zahlen wurden die zu den einzelnen Versuchen gehörenden Reaktionszeiten τ rückwärts berechnet und in Tabelle 1, Spalte 6 eingetragen. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist befriedigend.

Es wurde ferner versucht, den Mechanismus der Teilreaktionen (1) und (2) noch im einzelnen zu klären, insbesondere ob hierbei die Hydrat-Form des Formaldehyds, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, als reaktions-vermittelnder Zwischenstoff auftritt. Es wurde daher die Reaktion in 20-proz. Methyl-, sowie Äthylalkohol untersucht, jedoch keine wesentliche Änderung der Geschwindigkeit im Vergleich zu rein wäßriger Lösung gefunden. Im Falle einer starken Beschleunigung durch Alkohol-Zusatz hätte gefolgert werden können, daß hier das Halbacetal $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{OC}_2\text{H}_5$ reaktions-vermittelnd wirkt, und weiterhin hätte ein Analogie-Schluß dasselbe für die Hydrat-Form in rein wäßriger Lösung nahegelegt. Durch den negativen Ausfall dieses Versuchs ist allerdings auch kein Beweis gegen letztere Annahme erbracht.

Die vorstehend untersuchte Reaktion eignet sich auch gut als Demonstrations-Versuch für die Grundtatsachen der chemischen Kinetik. Vor der sonst häufig benutzten Landolt-Reaktion hat sie den Vorzug größerer Einfachheit der Teilreaktionen. Man kann etwa von den Konzentrations-Verhältnissen des Versuches Nr. 12 ausgehen ($[\text{CH}_2\text{O}] = 0.1$; $[\text{NaHSO}_3] = 0.05$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.08$) und an den entsprechend verdünnteren Lösungen den Einfluß der Konzentration, sowie der Temperatur zeigen. Bei konstantem Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen Reaktions-Teilnehmer zueinander, also bei gleichem prozentualen Umsatz, ist die Reaktionszeit bei bimolekularen Reaktionen umgekehrt proportional der Konzentration bzw. proportional der Verdünnung. Der Einfluß von Änderungen der Konzentrationen einzelner Reaktions-Teilnehmer läßt sich allerdings hieran nicht ohne weiteres zeigen. Als Indicator nehme man etwa 1 ccm 0.04-proz. alkohol. Thymol-phthalein-Lösung für je 100 ccm Reaktionsflüssigkeit. Die

¹⁰⁾ Methode der kleinsten Quadrate mit Einführung von Näherungswerten der Unbekannten bei nicht-linearen Beziehungen zwischen Unbekannten und beobachteten Größen. Vergl. z. B. Fr. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 15. Aufl., S. 10 (Leipzig und Berlin, 1927).

der Landolt-Reaktion analoge äußere Erscheinung des Farbumschlages eines Indicators beim Aufbrauchen des einen Stoffes ist auch durch eine gewisse innere Verwandtschaft beider Reaktionen bedingt, worauf hier nur kurz hingewiesen sei.

457. O. Kruber: Über das 4-Methyl-indol im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1929.)

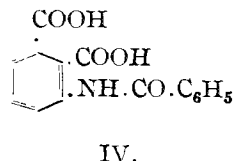
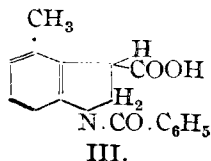
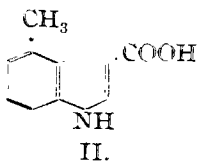
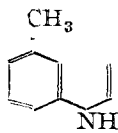
Die aus dem Gemisch von Methyl-indolen bestehenden Nachläufe des nach dem Verfahren des Dtsch. Reichs-Pat. 223 304 gewonnenen Roh-indols stellen ein leicht bewegliches Öl von großer Kälte-Beständigkeit dar. Trotzdem besitzen aber alle bisher¹⁾ daraus isolierten Einzelverbindungen einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt. Der Aggregat-Zustand des Indol-Nachlaufes ist auch nicht allein die Folge der gegenseitigen Schmelzpunkts-Erniedrigung der festen Monomethyl-indole. Er wird vor allem bedingt durch das Auftreten eines bei Zimmer-Temperatur flüssigen Körpers, des bisher noch unbekanntenen 4-Methyl-indols.

Dieses Indol-Homologe läßt sich, zusammen mit dem Skatol, in der von 265—269° siedenden Indol-Nachlauffraktion anreichern, nachdem dieser in der früher beschriebenen Weise (l. c.) die Hauptmengen des 7- und des 5-Methyl-indols, welche beide den gleichen Siedepunkt aufweisen, entzogen worden sind.

Bei der bei 190° ausgeführten Natrium-Schmelze entstehen in der Hauptsache β -Natriumverbindungen des Indols und seiner Homologen. Da das Skatol zur Bildung einer solchen nicht befähigt ist, reichert es sich in der so vorbehandelten Indol-Nachlauffraktion an, so daß es sich schließlich in Substanz ausscheidet. Es konnte durch Auskühlen und darauffolgendes Absaugen und Umkrystallisieren in größerer Menge rein gewonnen werden²⁾.

Das 4-Methyl-indol wird nach Zatti und Ferratini¹⁾ über die Natriumverbindung in eine schön krystallisierende Carbonsäure umgewandelt und durch Zerlegung derselben rein erhalten. Der Art ihrer Entstehung nach ist diese Carbonsäure, analog den früher in gleicher Weise erhaltenen β -Carbonsäuren des 7- und des 5-Methyl-indols als β -Carbonsäure des 4-Methyl-indols zu bezeichnen. Der Beweis für die Konstitution des neuen Indols wurde auf dem für das 7-Methyl-indol ausgearbeiteten Wege erbracht: Reduktion der β -Carbonsäure nach Ladenburg, Benzoylierung der hydrierten Säure und Abbau derselben zu der entsprechenden Benzoyl-amino-phthalsäure.

Beschreibung der Versuche.



¹⁾ O. Kruber, Über homologe Indole im Steinkohlenteer, B. 59, 2752 [1926].

²⁾ vergl. Patent-Anmeldg. G. 74.787 d. Gesellsch. für Teerverwert. m. b. H.

³⁾ B. 23, 2296 [1890]