

Jodidchlorids gewonnen worden ist, geben wir auch hier wiederum in Klammern zum Vergleich die von den beiden genannten Autoren gefundenen Konstanten mit an, aus denen, wie bei dem flüssigen Dibromid, wiederum die völlige Identität hervorgeht:

Schmp. $5-7^{\circ}$ ($2.5-3^{\circ}$), Sdp._{0.08} 72° (Sdp.₂₅₋₂₆ $127.5-128.5^{\circ}$, 243.4° Atm.-Druck unt. Zers.). $d_4^{20} = 2.9437$ ($d_{30}^{20} = 2.934$), Molgew. 348.77.

59.3 mg Sbst.: 128.32 mg AgCl + AgJ (nach Carius), nach dem Behandeln mit Chlor 97.39 mg AgCl.

$C_2Cl_2J_2$. Ber. Cl 20.33, J 72.79. Gef. Cl 20.36, J 72.48.

$n_D^{20} = 1.69717$, $n_D^{30} = 1.72798$.

$C_2Cl_2J_2$ |[—]. Ber. Molrefrakt. α 45.89, Molrefrakt. β 47.23.

Gef. „ 45.66, „ 47.19.

Autoxydation: Außer den in der ersten Mitteilung erwähnten gasförmigen Produkten Phosgen, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, konnte bei Versuchen in größerem Maßstabe als weiteres Produkt sehr vorsichtiger Autoxydation des mit Kohlendioxyd stark verdünnten Dichloracetyls ein gelbes Öl durch Überleiten der dicken Nebel, die sich beim Zusammentreffen mit der Luft bilden, über eine längere Schicht Glaswolle gewonnen werden. Dasselbe ging bei 18 mm Druck zwischen $110-170^{\circ}$ über, ohne einen Haltepunkt erkennen zu lassen. Es ist ein Gemisch, das Säurechlorid-Geruch besitzt und auch mit Anilin unter Bildung eines Anilids vom Schmp. 186° reagierte. Aus den Analysen-Zahlen des Autoxydationsproduktes läßt sich keine brauchbare Formel ableiten, die Übereinstimmung mit der Formel $[CO.Cl]_x$ des Oxalylchlorids läßt sich nicht zu einer Strukturformel verwerten, noch viel weniger ist mit den Analysen-Zahlen des Anilids anzufangen:

34.9 mg Öl: 78.6 mg AgCl (nach Carius).

$(COCl)_x$. Ber. Cl 55.87. Gef. Cl 55.71.

31.2 mg Anilid 44.65 mg AgCl (nach Carius). — 7.81 mg Sbst.: 0.45 ccm N (21° , 743 mm) (nach Dumas).

Gef. Cl 3.54, N 6.68.

208. Giovanni Devoto: Über die Struktur des Harnstoffs in wäßriger Lösung.

(Eingegangen am 23. März 1931.)

Gegen die von mir auf Grund dielektrischer Daten¹⁾ vorgeschlagene polare Formel des Harnstoffs in wäßriger Lösung hat kürzlich Ebert²⁾ verschiedene Einwände erhoben, auf die ich jetzt Punkt für Punkt eingehen möchte.

I. Zunächst zeigt Ebert, daß man sich bei wäßrigen Lösungen nicht auf die Theorie der Dipolmomente verlassen kann. Das ist eine Tatsache, an der niemand zweifelt: ein Beweis dafür ist, daß der einzige Hinweis, der sich in meiner Arbeit auf diese Frage findet, gerade besagt, daß die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften in polaren Lösungsmitteln nur empirischen Charakter habe. Die Frage ist ganz anderer, nämlich rein experimenteller Natur. Die experimentellen Tatsachen sind folgende:

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **60**, 520 [1930].

²⁾ B. **64**, 679 [1931].

a) Die untersuchten β -Amino-säuren, für die ohne weiteres eine polare Formel anerkannt wird, haben in wäßriger Lösung einen positiven Dielektrizitäts-Koeffizienten $d\epsilon/dc = a$.

b) Alle untersuchten α -Amino-säuren, für die ebenfalls ohne weiteres eine polare Formel anerkannt wird, haben einen Dielektrizitäts-Koeffizienten gleich $a-b$; die Verkürzung der Kette um eine CH_2 -Gruppe drückt sich also in dieser Veränderung aus.

c) Der Harnstoff und einige substituierte Harnstoffe haben einen Dielektrizitäts-Koeffizienten gleich $a-2b$; die Veränderung ist gleich der, die man beim Übergang von den β - zu den α -Amino-säuren beobachtet.

d) Es ist bis jetzt keine andere Substanz untersucht worden, die in wäßriger Lösung einen positiven Dielektrizitäts-Koeffizienten hätte (ausgenommen natürlich die kolloiden Lösungen). Unter den untersuchten Substanzen haben z. B. das Urethan, Acetamid, Benzamid, Amino-äthanol, Glycin-anhydrid, alle einen negativen³⁾ Dielektrizitäts-Koeffizienten. Für keine dieser Substanzen, die von mir untersucht worden sind, um die eventuelle Einwirkung der Aminogruppe festzustellen, kann man vorläufig vom chemischen Gesichtspunkt aus eine polare Formel⁴⁾ annehmen.

In diesem Sinne ist das Verhalten der Amino-benzoesäuren typisch, für die Bjerrum⁵⁾ ein Gleichgewicht zwischen der Zwitterform und der normalen Form annimmt: der Dielektrizitäts-Koeffizient ist nach einigen Messungen⁶⁾ schwach negativ, nach meinen noch nicht veröffentlichten Messungen genau gleich Null.

e) Ein einfacher Analogie-Schluß, der in der Originalarbeit besser erläutert ist, führte mich also dazu, für den Harnstoff in wäßriger Lösung die polare Formel einer Imino-carbaminsäure, $\text{NH}_3^+ \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{O}^-$, vorzuschlagen.

Die Theorie der polaren Lösungsmittel ist noch nicht genügend ausgebaut; es wäre wünschenswert, daß diese Reihe experimenteller Tatsachen auch theoretisch erklärt würde.

Jetzt will ich noch auf einige Behauptungen Eberts eingehen: Zunächst berechnet er die Polarisierung P_0 , die sich nach der Theorie für ein Zwitter-Ion ergeben würde, und stellt fest, daß diese viel größer ist, als die experimentell gefundene. Aber die Berechnung ist nach derselben Theorie ausgeführt, bezüglich der wir uns einig sind, daß sie für polare Lösungsmittel nicht gültig ist.

Ferner sucht er den Messungen an den Amino-säuren ihren Wert zu nehmen auf Grund einer Hypothese von Thiel und Horn⁷⁾ über den verschleiernden Einfluß von aus der Hydrolyse von Zwitter-Ionen stammenden Ionen. Diese Theorie gründet sich auf unzureichende experimentelle Daten:

³⁾ Nach noch nicht veröffentlichten Messungen von Devoto.

⁴⁾ Ausgenommen vielleicht das Glycin-anhydrid, das durch eine polare Formel: $\text{NH}^+ \left\langle \begin{array}{c} \text{C}(\text{O}^-) - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}^-) \end{array} \right\rangle \text{NH}^+$ dargestellt werden könnte. Aber in diesem Fall hebt sich das Moment auf durch die vollständige Symmetrie des Moleküls. Über diese eventuelle polare Bindung $-\text{C}(\text{O}^-): \text{NH}^+$ habe ich eine Reihe von Messungen im Gang.

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 [1923].

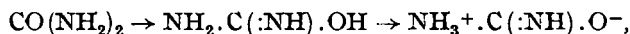
⁶⁾ Hedestrand, Ztschr. physikal. Chem. **185**, 36 [1928].

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **176**, 403 [1928].

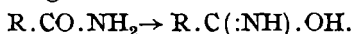
Thiel und Horn haben einen nicht kontinuierlichen Verlauf der Kurve der Dielektrizitäts-Konstante festgestellt und versuchen, dies mit der genannten Hypothese zu erklären. Ich wiederhole hier, daß ein solcher Verlauf der Kurve durch die Unzulänglichkeit der Meßmethode verursacht ist, eine Unzulänglichkeit, die zu zahlreichen Widersprüchen in der Bestimmung der Dielektrizitäts-Koeffizienten verdünnter Lösungen von Elektrolyten geführt hat⁸⁾. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, daß diese Koeffizienten nach übereinstimmenden neueren Untersuchungen⁹⁾ ganz klein sind. Wenn man bei den Kapazitäts- und Resonanz-Methoden die nötige Sorgfalt anwendet, so erhält man mit denen der ersten Methode von Drude übereinstimmende Werte¹⁰⁾.

II. Ebert bemerkt, daß „nach unseren Kenntnissen“ die Basen-Konstante der Iminosäure-Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{OH}$ sicher zu klein ist, um den Übergang in die Zwitter-Ionen-Formel nach der Theorie von Bjerrum anzunehmen. Diese Behauptung ist willkürlich: sie wird ohne weiteres als falsch erwiesen durch die Tatsache, daß, wenn man durch Substitution der Hydroxyl-Wasserstoffatome durch ein Methyl die saure Funktion blockiert, man den Methyl-isoharnstoff von Stieglitz¹¹⁾, eine stärkere Base als Ammoniak, erhält. Somit ist die saure Funktion des Hydroxyl-Wasserstoffs evident; Harnstoff ist neutral, während, wenn wir in einer Aminoverbindung ausschließlich alkohol. Hydroxyle haben, eine deutlich alkalische Reaktion zu beobachten ist. Es genügen die Beispiele des Äthanolamins und Glucosamins.

III. Die röntgenographischen Daten scheinen die Gleichwertigkeit der beiden Stickstoffatome des Harnstoffs in festem Zustande bewiesen zu haben, was offenbar zur Annahme der Amin-Formel geführt hat. Immerhin sind weitere Bestätigungen mit anderen Mitteln erwünscht; wir nehmen nur in Ermanglung einer anderen diese Formel an; es ist kein Grund vorhanden, daß in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitäts-Konstante sich nicht ein Gleichgewicht einstellt, das sich ganz oder fast ganz nach rechts verschieben könnte:



wie es Hantzsch¹²⁾ analog bei den Amidn findet:



Vorläufig besitzen wir bei den Amidn noch keinen chemischen Anhaltspunkt für die Annahme eines Überganges in polare Formen, wie bei der Imino-carbaminsäure.

Ich erinnere schließlich noch an das Gleichgewicht eines Diamids: Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, kein Elektrolyt, reagiert mit Basen nach Traube und Reubke¹³⁾ nach der Iso-amid-Form. Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, auch von wäßrigen Lösungen dieser Substanz die dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen.

Ebert wünscht, daß diese Untersuchungen mit anderen Mitteln nachgeprüft werden. Niemand schließt sich mehr als ich diesem Wunsche an.

⁸⁾ s. z. B. eine lehrreiche Tabelle in Debye, Polare Molekeln, S. 142, 143.

⁹⁾ Drake, Pierce, Dow, Physical Rev. [2] **35**, 613 [1930]; Weber, Ztschr. Elektrochem. **37**, 230 [1931].

¹⁰⁾ Hedestrand, l. c.

¹¹⁾ B. **38**, 807 [1900].

¹²⁾ B. **64**, 661 [1931].

¹³⁾ B. **56**, 1656 [1923].

Aber diese Mittel müssen mit Vorsicht angewandt werden. Der typische Fall der bei der Untersuchung des Diamagnetismus erhaltenen Resultate beweist es. Der entscheidende Beweis wird der Vergleich des Harnstoffs mit den tetrasubstituierten Harnstoffen sein, welche letzteren ohne Zweifel die Amin-Formel zukommt. Bei der Untersuchung des Diamagnetismus dieser Substanzen hat Pascal¹⁴⁾ einen sehr bedeutenden Unterschied zwischen den Werten festgestellt, die der CO-Gruppe im Harnstoff und im Tetraäthyl-harnstoff zukommen. Danach könnte man annehmen, daß die Isoimid-Form für den Harnstoff gerechtfertigt wäre; es handelt sich aber nur um eine Exaltation, die durch die Substitution der Amin-Wasserstoffe bedingt ist. Hier versagt also unser entscheidender Versuch.

Zum Schluß kann ich wohl behaupten, daß, solange nicht fundamentale Gründe gegen die polare Formel des Harnstoffs in wäßriger Lösung vorhanden sind, doch genügend Gründe da sind, sie als die wahrscheinlichste anzunehmen.

Mailand, Institut für industr. Chemie d. Kgl. Universität, März 1931.

209. Günther Schiemann und Wilhelm Roselius: Über aromatische Fluorverbindungen, VII.: 4.4'-Difluor-2-nitro-diphenyl und einige Umsetzungen mit Fluorverbindungen des Diphenyls¹⁾.

(Eingegangen am 1. April 1931.)

Bei der Nitrierung von 4.4'-Difluor-diphenyl wird, wie G. Schiemann und E. Bolstad²⁾ zeigten, ein Mononitroprodukt vom Schmp. 94.6° erhalten, dem damals die Formel eines 4.4'-Difluor-3-nitro-diphenyls zuerteilt wurde. Es lieferte nämlich bei der Umsetzung mit methylalkoholischer Kalilauge ein Fluor-methoxy-diphenyl, und wir schlossen aus der sich hierin zeigenden Umsetzungsfähigkeit des einen Fluoratoms, daß die Nitrogruppe in Nachbarstellung zum Fluor stände. Wie dann weiter vorläufig mitgeteilt wurde³⁾, gibt die Difluor-nitro-Verbindung leicht einen Benzerythrenstoff mit zwei Methoxy- und zwei Nitrogruppen. Aber es gelang nicht, eine entsprechende Äthoxyverbindung in analoger Weise zu erhalten.

Von Versuchen zur Klärung der Orientierungs-Wirkungen im Diphenyl ausgehend, wiesen nun vor kurzer Zeit R. J. Wood Le Fèvre und E. E. Turner⁴⁾ darauf hin, daß unsere aus Difluor-diphenyl erhaltene Verbindung keine Umsetzung mit Piperidin zeige und daher, wie auch in Analogie zum Nitrierungsprodukt des 4.4'-Dichlor- und 4.4'-Dibrom-diphenyls, die Nachbarstellung der Nitrogruppe und des Fluors unwahrscheinlich sei. Sie stellten dann nach dem Borfluorid-Verfahren der 1. Mitteilung⁵⁾, das sie für diesen

¹⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 215 [1926].

¹⁾ VI. Mittel.: G. Schiemann, W. Gueffroy u. W. Winkel Müller, erscheint z. Zt. in Liebigs Annalen.

²⁾ G. Schiemann u. E. Boldstad, B. **61**, 1403 [1928].

³⁾ G. Schiemann, Vortrag Naturforscher-Tagung 1928 Hamburg, vergl. Chem.-Ztg. **52**, 754 [1928].

⁴⁾ R. J. Wood Le Fèvre u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1158/62; C. **1930**, II 729.

⁵⁾ I. Mittel.: B. **60**, 1186 [1927].