

auf (Impf-Schmelz-Verfahren¹²⁾) und kühlt ab. Zunächst erscheint sehr bald im „Impf-Schmelz“-Bezirk die 84^0 -Form des Traubensäure-esters, allmählich bricht danach aus deren Krystallisations-Front die *d*- oder *l*- 50^0 -Form hervor, dabei beobachtet man sehr schön den fließenden Übergang vom Traubensäure-ester 84^0 zum Antipoden-ester 50^0 . Die 48^0 -Antipoden-Formen treten unter diesen Bedingungen nicht auf.

4. Mesoweinsäure-dimethylester: Die Präparation der Mesoweinsäure wurde nach Chr. Winther¹³⁾ vorgenommen; es ist wichtig, den Niederschlag des mesoweinsauren Bleis sehr sorgfältig auszuwaschen. Der Ester wurde, wie die aktiven Formen, nach A. Skrabal und L. Hermann (l. c.) gewonnen; da zwar der Schmelzpunkt mit deren Angaben fast genau übereinstimmte, die Methoxylbestimmung aber trotz mehrmaligen Umkristallisierens aus Chlороform ein Defizit von etwa 2 % ergab, wurde das Produkt im Vakuum der Quecksilber-Pumpe destilliert (Sdp. etwa 140^0) und anschließend aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 111^0 .

Methoxyl-Bestimmung nach Pregl (ausgeführt von Hrn. Dr. Hennig).

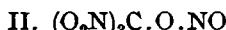
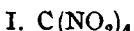
3.175 mg Sbst.: 8.336 mg AgJ. — OCH_3 ber. 34.8 %, gef. 34.7 %.

Die Mesoweinsäure-ester-Schmelze ist nicht sehr gut unterkühlbar; die Keime der einzigen, bisher aufgetretenen Form erscheinen sowohl an den Rändern, wie im Innern des Präparats: sie wächst in Gestalt von sehr feinfaserigen, bunten, ganzrandigen Sphäroliten mit ziemlich hoher Geschwindigkeit.

138. Arnold Weißberger und Rudolf Sängewald: Über die Konstitution des Tetranitro-methans (11. Mitteil. über Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. u. d. Physikal. Institut d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 18. März 1932.)

L. Schischkoff²⁾ formulierte die von ihm entdeckte Verbindung CN_4O_8 als Tetranitro-methan I. A. Hantzsch und A. Rinkenberger³⁾, die



fanden, daß sich aus Tetranitro-methan mit alkohol. Kali Nitroform-kalium bildet, nahmen die gleiche Konstitution an. Später wurden dagegen im Hinblick auf die genannte Umsetzung andere Formeln⁴⁾ mit einem Ringe bzw. der Nitrongruppe, und besonders II erörtert. So schloß E. Schmidt⁵⁾ auf Grund eingehender Studien über das Verhalten von Tetranitro-methan gegen Alkali und gegen Salzsäure zunächst, daß in ihm II im Gleichgewicht mit einem anderen, einen Dreiring enthaltenden Isomeren stehe, während er später⁶⁾ wieder I als mit den chemischen Ergebnissen vereinbar ausdrückt.

¹²⁾ C. Weygand, A. 472, 150 [1929].

¹³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 56, 507 [1906].

¹⁾ 10. Mitteil.: Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 97 [1931].

²⁾ A. 119, 247 [1861].

³⁾ B. 32, 628 [1899].

⁴⁾ vergl. R. Willstätter u. V. Hotzenroth, B. 87, 1775 [1904].

⁵⁾ B. 52, 400 [1919].

⁶⁾ E. Schmidt, A. Ascherl u. W. v. Knilling, B. 59, 1876 [1926], u. zw. 1880.

lich anerkannte. Diese Formel ist nach K. v. Auwers und L. Harres⁷⁾ auch vom spektrochemischen Standpunkte aus gerechtfertigt. Die röntgenographischen Befunde am Krystall sollen dagegen für das krystallisierte CN_4O_8 die Verschiedenheit eines Liganden am C-Atom von den drei übrigen, also etwa Formel II, bestätigen⁸⁾.

Gegen andere Formulierungen als I spricht vor allem die Angabe von I. W. Williams⁹⁾, daß Tetranitro-methan kein Dipolmoment hat; denn alle übrigen, in der Literatur erörterten Konstitutionen sind nicht zentrosymmetrisch und lassen deshalb das Auftreten eines Momentes erwarten. Dabei wird freilich vorausgesetzt, daß sich die Momente der verschiedenen Gruppen nicht gerade so kompensieren, daß das Gesamtmoment 0 resultiert. Für die erwähnten Ring- und Nitron-Formeln ist das ganz unwahrscheinlich, kann aber bei der Konstitution II zutreffen, wenn das Moment der NO_2 -Gruppe mit dem der $-\text{O}.\text{NO}$ -Gruppe innerhalb der Fehlergrenzen der Moment-Bestimmung für Tetranitro-methan identisch ist. Um das zu prüfen, und damit die Schlüsse aus dem dielektrischen Verhalten auf eine sichere Grundlage zu stellen, wurden die Dipolmomente von Nitro-methan, Amylnitrit und Tetranitro-methan gemessen.

Wir fanden in Benzol für Nitro-methan¹⁰⁾ in Übereinstimmung mit K. Höjendahl¹¹⁾ (3.05×10^{-18} e. s. E.), ein Moment von 3.13×10^{-18} e. s. E. und für Amylnitrit¹²⁾ ein solches von 2.27×10^{-18} e. s. E.

Da nach zahlreichen Erfahrungen die Natur des aliphatischen Restes, an dem eine polare Gruppe sitzt, für das Moment der Verbindung von geringer Bedeutung ist¹³⁾, ergibt sich aus dem Moment des Amylnitrits das des Methylnitrits und ferner das einer Verbindung der Konstitution II. Es beträgt bei vektorieller Zusammensetzung von drei $-\text{NO}_2$ -Gruppen und einer $-\text{O}.\text{NO}$ -Gruppe (ohne Berücksichtigung einer Winkelung der letzteren) am regulär tetraedrischen aliphatischen C-Atom etwa 0.8×10^{-18} e. s. E..

Ein Moment von dieser Größe müßte bei der Untersuchung des dielektrischen Verhaltens verdünnter Lösungen festgestellt werden. Die Notiz von Williams kann aber nicht ganz befriedigen¹⁴⁾, da er nur angibt $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ habe keinen Dipol-Charakter, und eine Abschätzung der Genauigkeit dieser Angabe deshalb unmöglich ist. Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, daß seine Messung in Benzol ausgeführt wurde, mit dem Tetranitro-methan nach A. Werner¹⁵⁾ eine Molekülverbindung von intensiv gelber Farbe bildet. Das dielektrische Verhalten des Tetranitro-methans wurde deshalb vor allem in Tetrachlorkohlenstoff geprüft. In diesem löst sich die Verbindung farblos und erweist sich innerhalb der Fehlergrenze als frei von einem elektrischen Moment.

⁷⁾ B. 62, 2287 [1929].

⁸⁾ H. Mark u. W. Noethling, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 65, 435 [1927].

⁹⁾ Physikal. Ztschr. 29, 271 [1928].

¹⁰⁾ Dargestellt nach Gattermann-Wieland, 19. Aufl. [1925], S. 138.

¹¹⁾ Physikal. Ztschr. 80, 391 [1929].

¹²⁾ Dargestellt nach H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele, 3. u. 4. Aufl. [1920], S. 199, und im Vakuum destilliert.

¹³⁾ vergl. z. B. H. Sack „Dipolmoment und Molekularstruktur“ in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“, Bd. VIII (Springer, Berlin 1929), Tab. 7 u. 16.

¹⁴⁾ vergl. B. 62, 2287 [1929], u. zw. 2293.

¹⁵⁾ B. 42, 4324 [1909].

Dieser Befund wäre mit II nur unter der Annahme in Einklang zu bringen, daß sich die Momente der Nitro-Gruppen und der Nitrit-Gruppe gerade derart beeinflussen, daß das erwartete Moment von 0.8×10^{-18} e. s. E. unter 0.2×10^{-18} e. s. E. sinkt, d. h. verschwindet. Das ist aber so unwahrscheinlich, daß man sich für Tetranitro-methan in indifferenten Lösungsmitteln auf Grund seines dielektrischen Verhaltens zugunsten von I entscheiden muß.

Wir möchten I auch für den krystallisierten Zustand annehmen; denn sonst müßte beim Verdunsten des Solvens und Krystallisieren eine überaus unwahrscheinliche Isomerisierung erfolgen.

Dipolmessungen.

Auf Grund der sehr sorgfältigen Bestimmungen der DK des Benzols durch Hartshorn und Oliver¹⁸⁾ legen wir unseren Rechnungen jetzt als DK von Benzol bei 25° den Wert 2.272(4) (bisher 2.282) zugrunde, auf welchen auch die DK des Tetrachlorkohlenstoffs (Tab. III) bezogen ist. Für Dichte und Brechungsexponent des Benzols bei 25° rechnen wir jetzt mit den Werten 0.8735 bzw. 1.4981 (bisher 0.8731 bzw. 1.4977).

Meßtechnik, Berechnungsweise und Bedeutung der Symbole in den Tabellen sind dieselben wie in unseren früheren Arbeiten.

Tabelle I.
Nitro-methan in Benzol ($25.0 \pm 0.1^{\circ}$).

f_2 (Proz.)	d_4^{25}	ϵ	n^2	$P_{1.2}$	$P''_{1.2}$
0	0.8735	2.272	2.2443	26.610	26.194
0.4532	0.8738	2.346	2.2434	27.547	26.149
0.9205	0.8749	2.392	2.2422	28.248	26.094
1.1463	0.8753	2.435	2.2413	28.820	26.068

$$P_2 = 219 \\ dP_{1.2}/df_2 = 192 \quad dP''_{1.2}/df_2 = 10.9 \quad P''_2 = 15.3 \quad \mu = 3.13 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.} \\ (P''_2 \text{ ber.} = 12.438)$$

Tabelle II.

Amylnitrit in Benzol ($25.0 \pm 0.1^{\circ}$).

f_2 (Proz.)	d_4^{25}	ϵ	n^2	$P_{1.2}$	$P''_{1.2}$
0	0.8735	2.272	2.2443	26.610	26.194
0.7482	0.8730	2.324	2.2404	27.479	26.248
1.1253	0.8728	2.345	2.2383	27.843	26.269
1.2060	0.8728	2.352	2.2380	27.955	26.286

$$P_2 = 140 \\ dP_{1.2}/df_2 = 113 \quad dP''_{1.2}/df_2 = 6.94 \quad P''_2 = 33.1 \quad \mu = 2.27 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.} \\ (P''_2 \text{ ber.} = 31.63)$$

Tabelle III.

Tetranitro-methan in Tetrachlorkohlenstoff ($25.0 \pm 0.1^{\circ}$).

f_2 (Proz.)	d_4^{25}	ϵ	n^2	$P_{1.2}$	$P''_{1.2}$
0	1.5841	2.224	2.1238	28.137	26.465
0.6743	1.5817	2.222	2.1223	28.189	26.528
0.9179	1.5817	2.221	2.1223	28.207	26.539
1.0375	1.5816	2.223	2.1219	28.248	26.548

$$P_2 = 36.2 \\ dP_{1.2}/df_2 = 8.03 \quad dP''_{1.2}/df_2 = 8.86 \quad P''_2 = 35.3 \quad \mu = 0.19 \times 10^{-18} \text{ e. s. E.}$$

¹⁸⁾ Proc. Royal Soc. London (A) 128, 664 [1929].

Eine benzolische Lösung von Tetranitro-methan war gelb und lieferte bei einer Konzentration von $f_1 = 0.9422\%$ folgende Werte:

d_4^{25}	ϵ	n^2	$P_{1.2}$	$P''_{1.2}$	P_2	P''_2	μ
0.8821	2.272	2.2413	26.712	26.264	37.5	33.6	0.48×10^{-18} e. s. E.

139. Albert Wassermann: Übertragung von peroxydisch gebundenem Sauerstoff auf Schwefelwasserstoff durch Eisen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 18. März 1932.)

Es ist bekannt, daß Schwefelwasserstoff durch Hydroperoxyd dehydriert wird¹⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch in hohem Maße von der Anwesenheit von Katalysatoren abhängig. Während in gewöhnlichem destillierten Wasser in 15 Min. ein Umsatz von 70% erfolgt, sind in dieser Zeit nach sorgfältiger Reinigung (Ausfrieren) nur 12% des Hydroperoxyds dehydriert worden. Zugabe von Eisen in Form von Ferrichlorid bewirkt eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch Hämin ist wirksam.

Je 51 mg H_2S + 174 mg NaCl in 37 ccm Wasser wurden mit 400 ccm Luft bei 13° geschüttelt. (1) mit 1.7 mg Fe (Ferrichlorid), (2) mit 124 mg H_2O_2 , (3) mit 1.7 mg Fe + 124 mg H_2O_2 .

Zeit (Min.)	mg H_2S verbraucht		mg H_2O_2 verbraucht		mg S entstanden		mg H_2SO_4 entstanden		
	(1) ^{a)}	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
15	0.0	6.0	51	10	85	4	44	5	33

51 mg H_2S + 174 mg NaCl in 36 ccm H_2O wurden mit 400 ccm Luft bei 13° geschüttelt. (1) mit 1 mg Hämin, gelöst in 1 ccm $m/50$ -sek.-Phosphat, (2) mit 124 mg H_2O_2 + 1 ccm $m/50$ -sek.-Phosphat, (3) mit 124 mg H_2O_2 + 1 mg Hämin in 1 ccm $m/50$ -sek.-Phosphat^{b)}.

Zeit (Min.)	$ccm H_2S$ ^{c)} + $ccm O_2$ verbraucht (13° , 745 mm)		
	(1)	(2)	(3)
45	1.5	2.2	8

Ebenso wie Hämin ist auch das Enzym Peroxydase eine Eisen-Porphyrin-Verbindung^{d)}. Die H_2S -Hemmung der enzymatischen Wirksamkeit

¹⁾ A. Classen u. E. Bauer, B. 16, 1062 [1883]. Über die Oxydation organischer Sulphydrylverbindungen durch H_2O_2 vergl. A. Schöberl, Ztschr. physiol. Chem. 201, 167 [1931], Verhdl. medizin.-physikal. Ges. Würzburg 58, Heft 1, S. 57 [1931].

²⁾ vergl. H. A. Krebs, Biochem. Ztschr. 204, 340, 343 [1929].

³⁾ Die katalatische H_2O_2 -Zersetzung durch das Hämin braucht unter den Bedingungen der Versuche nicht berücksichtigt zu werden; vergl. R. Kuhn u. L. Brann, B. 59, 2370 [1926], L. Brann, Dissertat., München 1928.

⁴⁾ Der Partialdruck des H_2S entspricht einem Volumen von 26 ccm.

⁵⁾ R. Kuhn, D. B. Hand u. M. Florkin, Ztschr. physiol. Chem. 201, 255 (1931).