

Mit Phosphortribromid haben wir aus Solanidin nur eine geringe Menge eines nicht einheitlichen, krystallisierten Umwandlungsproduktes erhalten.

Die Bestimmung von *C*-Methylgruppen im Solanidin wurde nach dem Verfahren B von R. Kuhn und F. l'Orsa¹⁵⁾ durch Hrn. Dr. H. Roth im Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung in Heidelberg durchgeführt¹⁶⁾. 0,3381 g im Vak. getr. Solanidin wurden mit 25 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) und 100 ccm 5-*n*. Chromsäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann auf 250 ccm verdünnt. Die Bestimmung der Essigsäure in 150 ccm ergab, daß, auf die gesamte Einwage umgerechnet, 19,38 ccm n_{10} -Essigsäure entstanden waren. Das entspricht 2.25 Mol. Essigsäure aus 1 Mol. Solanidin.

57. M. H. Palomaa und T. O. Herna: Studien über äther-artige Verbindungen, VIII. Mitteil.¹⁾: Hydrolyse der Alkyl-formyl-formale.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 28. Dezember 1932.)

Die Hydrolysen-Geschwindigkeit der Alkyl-acyl-formale, d. h. der Äther-ester des Methylenglykols, $R.O.CH_2.O.CO.R'$, ist in den Fällen, in welchen die Acylgruppe ein Acetyl²⁾, ³⁾, Propionyl²⁾ oder Alkoxy-acetyl⁴⁾ war, schon früher untersucht worden. Ein auffallender Befund dabei war, daß das Radikal R der Alkoxymethylgruppe die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse in hohem Maße beeinflusste, da das Methyl eine mehr als 3-mal geringere Geschwindigkeit bewirkt, als die übrigen primärgelassenen Alkyle. Dieselbe Ordnungsfolge ist bei der Hydrolyse der Dialkyl-formale $R.O.CH_2.O.R$ gefunden worden⁵⁾, doch war hier die Differenz, den zwei Alkylgruppen entsprechend, ca. 2-mal so hoch. Auf Grund verschiedener Befunde wurde geschlossen, daß die Alkyl-acyl-formale sowohl eine Ester-, als auch eine Acetal-Hydrolyse erleiden³⁾. Aus den Temperatur-Koeffizienten wurde dagegen der Schluß gezogen, daß die Hydrolyse dieser Verbindungen durchaus nicht eine Ester-Hydrolyse, sondern die Hydrolyse eines besonderen Typus ist⁴⁾. Wir haben nunmehr eine Lösung dieser Frage auf dem Wege angestrebt, daß die Ester-Hydrolyse durch Einführung der Formylgruppe $-CHO$, also $R' = H$, die Acetal-Hydrolyse dagegen durch Variieren des Radikals R gemäß der Folge $Cl.CH_2.CH_2- < CH_3- < C_nH_{2n+1}.CH_2- < (CH_3)_2CH-$ weitgehend verändert werden⁶⁾.

In nachstehender Zusammenstellung bedeuten k_{15} , k_{25} und k_{35} die auf 1-*n*. Salzsäure reduzierten Konstanten der Hydrolysen-Geschwindigkeit in

¹⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. **44**, 847 [1931].

¹⁶⁾ Für die Ausföhrung der Analyse sind wir Hrn. Dr. Roth zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ VII. Mitteil.: Palomaa u. Kantola, B. **65**, 1593 [1932].

²⁾ Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae A IV, Nr. 2 [1913]; vergl. auch V, Nr. 4 [1914], und X, Nr. 16 [1917].

³⁾ Skrabal u. Belavić, Ztschr. physikal. Chem. **103**, 451 [1923]; Skrabal, Brunner u. Airoldi, *ibid.* **111**, 109 [1924].

⁴⁾ Einar J. Salmi, Dissertat. (finnisch), Turku 1932.

⁵⁾ Skrabal u. Schiffrer, Ztschr. physikal. Chem. **99**, 312 [1921]; Skrabal u. Eger, *ibid.* **122**, 354 [1926].

⁶⁾ Es war vorauszusehen, daß das β -Chloräthyl in der Kombination $Cl.CH_2.CH_2.O-$, in welcher es ein Reaktionsminimum der Reihe $Cl.[CH_2]_n.O-$ hervorruft, die Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu den Alkylen herabsetzen würde; vergl. Palomaa, Dissertat., Helsinki 1908, und Annal. Acad. Scient. Fennicae A IV, Nr. 2 [1913]; Karvonen, B. **42**, 687 [1909]; Conant u. Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 235 [1924] u. a. m. — Über den Einfluß des Isopropyls vergl. Skrabal u. Eger, l. c.

wäßriger Lösung bei 15⁰, 25⁰ und 35⁰ mit einer Minute als Zeiteinheit. Neben den Äther-estern R.O.CH₂.O.CHO umfaßt die Zusammenstellung eine Anzahl der Ester R.O.CHO und der Äther (Formale) R.O.CH₂.O.R als Vergleichs-Substanzen.

Typus	Ver- bindung	R	k ₁₅	k ₂₅	k ₃₅	k ₂₅ : k ₁₅	k ₃₅ : k ₂₅
R	I	CH ₃ -	0.183	0.551	1.71	3.0	3.1
	II	CH ₃ .CH ₂ -	0.461	1.48	4.79	3.2	3.2
Ö	III	CH ₃ . [CH ₂] ₂ -	0.457	1.48	4.89	3.2	3.3
	IV	CH ₃ . [CH ₂] ₃ -	0.476	1.52	4.59	3.2	3.0
CH ₂	V	(CH ₃) ₂ CH.CHO-	0.450	1.34	3.80	3.0	2.9
	VI	(CH ₃) ₂ CH-	1.94	6.77	18.8	3.5	2.8
CHO	VII	Cl.CH ₂ .CH ₂ -	0.0875	0.221	0.498	2.53	2.25
	VIII	CH ₃ -	0.0600	0.148	0.362	2.47	2.45 ⁴⁾
R	IX	CH ₃ .CH ₂ -	0.0833	0.195	0.434	2.34	2.23 ⁴⁾
	X	CH ₃ . [CH ₂] ₂ -	—	0.195	—	—	— ²⁾
Ö	XI	CH ₃ . [CH ₂] ₃ -	—	0.187	—	—	— ²⁾
	XII	(CH ₃) ₂ CH.CHO-	—	0.190	—	—	— ²⁾
CHO	XIII	(CH ₃) ₂ CH-	—	0.168	—	—	— ²⁾
	XIV	Cl.CH ₂ .CH ₂ -	0.0438	0.112	0.258	2.55	2.32
R	XV	CH ₃ .O. [CH ₂] ₂ -	—	0.121	—	—	— ²⁾
	XVI	CH ₂ -	—	0.00153	—	—	— ^{3) 5)}
R	XVII	CH ₃ .CH ₂ -	—	0.00985	0.0404	—	4.1 ⁴⁾
	XVII	CH ₃ .CH ₂ -	—	0.0130	—	—	— ⁵⁾
Ö	XVIII	CH ₃ . [CH ₂] ₂ -	—	0.0144	—	—	— ⁵⁾
	XIX	CH ₃ . [CH ₂] ₃ -	—	0.0143	—	—	— ⁵⁾
CH ₂	XX	(CH ₃) ₂ CH-	—	0.0723	—	—	— ⁵⁾
	XXI	CH ₃ .O. [CH ₂] ₂ -	—	0.000870	0.00335	—	3.9 ⁴⁾
R	XXII	C ₂ H ₅ .O. [CH ₂] ₂ -	—	0.000874	0.00351	—	4.0 ⁴⁾

Beim Vergleich der k-Werte der Verbindungen II—V untereinander und ebenso derjenigen der Verbindungen IX—XII und XVII—XIX bemerkt man, daß die primärgebundenen Alkyle von Äthyl bis Butyl in ihrem Einfluß einander ziemlich gleichkommen. Je nach den Typen Äther, Ester und Äther-ester verhalten sich die diesbezüglichen Größen angenähert wie 1 : 10 : 100. Das Zusammenwirken der Äther- und Esterfunktion in Nahestellung hat Anlaß zu Reaktionsfähigkeit höherer Größenordnung gegeben. Die Beeinflussungsfolge Cl.CH₂.CH₂- < CH₃- < C_nH_{2n+1}.CH₂- < (CH₃)₂CH- bestätigt sich mit Ausnahme für die Ester, bei denen das Isopropyl die Hydrolysen-Geschwindigkeit deutlich herabsetzt (vergl. Verb. XIII mit IX—XII⁷⁾), wogegen es bei den Diäthern (Dialkyl-formalen) und den Äther-estern (Alkyl-formyl-formalen) die Geschwindigkeit rund 5-mal erhöht (vergl. Verb. XX mit XVII—XIX und VI mit II—V). Diese gegensätzliche Wirkung sekundärgebundener Alkyle dürfte ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal für die Ester- und Acetal-Hydrolyse sein; die Hydrolyse des Äther-esters Isopropyl-formyl-formal (VI) trägt demzufolge qualitativ und quantitativ das unverkennbare Gepräge der Acetal-Hydrolyse. Dieses Gepräge nimmt in der fraglichen Beeinflussungsfolge nach links ab. Das Ver-

⁷⁾ Bei den Acetaten ist die Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit durch das Isopropyl noch größer, wie aus den Konstanten k₂₅ = 0.00680 für das *n*-Propylacetat und k₂₅ = 0.00370 für das Isopropylacetat³⁾ hervorgeht; vergl. auch Skrabal u. Hugetz, Monatsh. Chem. 47, 17 [1926]; Olsson, Ztschr. physikal. Chem. 125, 243 [1927].

hältnis $k_{\text{Methyl}}:k_{\text{Äthyl}} \sim 2:5$ der Äther-ester liegt demjenigen der Ester $\sim 3:4$ weit näher, als dem der Diäther $\sim 1:8$, und das Methyl-formyl-formal (I) reagiert nur 3–4-mal rascher als die Alkyl-formiate VIII–XIII. Bei dem Endglied β -Chloräthyl-formyl-formal (VII) ist dieser Unterschied verschwunden, denn die Konstanten, z. B. $k_{15} = 0.0875$ (VII) und 0.0833 (IX), stehen im Verhältnis $\sim 1:1$, und die Temperatur-Koeffizienten 2.53 und 2.25 sind gleich denjenigen der Ester-Hydrolyse. Der durchschnittliche Koeffizient der Acetal-Hydrolyse ist 4.0 und der der Hydrolyse der übrigen Äther-ester 3.1, also ein Mittelwert zwischen denen der Ester- und der Acetal-Hydrolyse.

Der Übergang $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CHO}$ (II) \rightarrow $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CHO}$ (VII) ist von besonderem Interesse. Durch das Chlor in der β -Stellung, die dem Reaktionsminimum eigen ist (vergl. die Fußnote 6 und weiter die Verbindungen XIV, XV, XXI und XXII), wird der Einfluß des Äther-Sauerstoffs so weit herabgesetzt, daß reine Ester-Hydrolyse mit dem gewöhnlichen Temperatur-Koeffizienten resultiert. Der sonst sehr wirksame Sauerstoff ist in ein indifferentes Kettenglied, etwa gleichwertig einer Methylengruppe, verwandelt worden, und die ganze Gruppe $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$ übt annähernd den gleichen Effekt aus, wie die Äthylgruppe usw. (vergl. VII und IX–XII). Andererseits ist der zweite Grenzfall (VI) mit $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -keine reine Acetal-Hydrolyse, denn der durchschnittliche Temperatur-Koeffizient ist nicht 4.0, sondern 3.1. Die Ester- und Acetal-Hydrolyse sind in irgendeiner Weise gekuppelt, so daß eine zusammengesetzte, schnell verlaufende Reaktion mit mittlerem Temperatur-Koeffizienten entsteht, welche scheinbar durch die langsamere Acetal-Hydrolyse geregelt wird. Ein entsprechender Effekt beim Zusammenwirken zweier Estergruppen im Methylendiacetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist nicht zu bemerken, denn die Konstante $k_{25} = 0.00862^4)$ ist von gleicher Größenordnung wie diejenigen der Alkyl-acetate ($k_{25} = 0.00680$, 0.00658 usw.²⁾), und der Temperatur-Koeffizient $k_{35}:k_{25} = 2.56$ beweist überdies, daß eine reine Ester-Hydrolyse vorliegt.

Für die Alkyl-[alkoxy-acetyl]-formale, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{R}'$, sind im Mittel etwas höhere Temperatur-Koeffizienten, nämlich $k_{25}:k_{15} = 3.54$ und $k_{35}:k_{25} = 3.17$, gefunden worden⁴⁾. Es bleibt noch festzustellen, ob bei der Hydrolyse der Alkyl-acyl-formale, $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$, wenn der Einfluß der Ester-Funktion weitgehend zurückgedrängt wird, noch höhere Temperatur-Koeffizienten neben kleinen Geschwindigkeits-Konstanten und damit reine Acetal-Hydrolysen sich geltend machen werden.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-formyl-formal (Methylenglykol-methyläther-formiat, [Methoxy-methyl]-formiat), $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CHO}$.

Einige der untersuchten Alkyl-formyl-formale (Methyl-⁸⁾,⁹⁾, Äthyl-⁸⁾,¹⁰⁾, Isopropyl-¹⁰⁾ und β -Chloräthyl-¹⁰⁾) sind früher aus Chlor-methyl-alkyl-äthern

⁸⁾ Wedekind, B. **36**, 1385 [1903]. Die Methyl- und Äthylverbindung wurden als farblose, „etwas über 100°“ siedende Flüssigkeiten erhalten.

⁹⁾ Clark, Cox u. Mack, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 712 [1917], nach C. **1921**, I 9. Es wird angegeben: Sdp. 102–103°, $d^0 = 1.1030$, $d^{18} = 1.0866$, $d^{25} = 1.0777$.

¹⁰⁾ Farren, Fife, Clark u. Garland, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2422 [1925]. Die angegebenen Siedepunkte, Dichten und refraktometrischen Größen weichen erheblich von den unsrigen ab.

und Bleiformiat^{8), 9)} oder Natriumformiat¹⁰⁾ dargestellt worden. Wir haben das erstgenannte Salz benutzt. Aus 17 g Chlor-dimethyläther und 30 g Bleiformiat erhielten wir nach 2-maliger Destillation in einer Wasserstoff-Atmosphäre ca. 10 g (52 % d. Th.) Methyl-formyl-formal vom Sdp.₇₇₈ 103,9—104,1°.

$d_4^{10} = 1.0964$, $d_4^{20} = 1.0844$, $d_4^{30} = 1.0718$. — $n_D^{20} = 1.37919$, $n_D^{30} = 1.38101$, $n_D^{40} = 1.38560$, $n_D^{50} = 1.38905$. — $M_\alpha = 19.20$ (ber. 19.26), $M_D = 19.28$ (19.35), $M_\beta = 19.49$ (19.56), $M_\gamma = 19.64$ (19.72).

0.1390 g Subst. verbraucht. 15.59 ccm 0.1-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 15.44 ccm.

Die Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit geschah in früher angegebener Weise²⁾ unter Anwendung von Diäthylamin-Lösung als Titrerflüssigkeit¹¹⁾ und Azolithmin nach Foerster¹²⁾ als Indicator. Die Reaktionslösung bereiteten wir durch Zugabe von 0.5 ccm (bei *n*-Butyl-, Isobutyl- und β -Chloräthyl-formyl-formal und β -Chloräthyl-formiat 0.25 ccm) der Substanz in 40 ccm 0.05-n. oder 0.025-n. Salzsäure (die Änderung der Normalität wurde berücksichtigt). Die Analysenproben wurden mit Hilfe einer automatischen Hahnpipette in einen bereitgestellten, mit fein zerstoßenem Eis beschickten Kolben eingebracht. Es wurden in der Regel zwei Versuchsreihen ausgeführt¹³⁾.

$k_{15} = (0.183 + 0.182)/2 = 0.183$, $k_{25} = (0.553 + 0.548)/2 = 0.551$, $k_{35} = (1.706 + 1.722)/2 = 1.71$.

Äthyl-formyl-formal, CH₃.CH₂.O.CH₂.O.CHO.

Dieser Äther-ester wurde analog wie der vorige dargestellt.

Sdp.₇₆₉ 118.0—118.7°. — $d_4^{10} = 1.0347$, $d_4^{20} = 1.0238$, $d_4^{30} = 1.0127$. — $n_D^{20} = 1.38625$, $n_D^{30} = 1.38813$, $n_D^{40} = 1.39285$, $n_D^{50} = 1.39640$. — $M_\alpha = 23.89$ (ber. 23.86), $M_D = 23.99$ (23.97), $M_\beta = 24.25$ (24.23), $M_\gamma = 24.44$ (24.43).

0.1646 g Subst. verbraucht. 15.87 ccm 0.1-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 15.82 ccm.

$k_{15} = (0.465 + 0.456)/2 = 0.461$, $k_{25} = (1.47 + 1.48)/2 = 1.48$, $k_{35} = (4.77 + 4.81)/2 = 4.79$.

n-Propyl-formyl-formal, CH₃.[CH₂]₂.O.CH₂.O.CHO.

Dieser Äther-ester wurde aus dem Reaktionsgemisch direkt im Vakuum destilliert (Wasserstoff-Strom, der Kolben tief in das Wasserbad eingesenkt) und durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

¹¹⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß der Formaldehyd in entsprechender Verdünnung die Titration der Ameisensäure mit Diäthylamin nicht beeinflusst. Andere Verfahren: Skrabal u. Ringer, Monatsh. Chem. **42**, 13 [1921].

¹²⁾ Ztschr. analyt. Chem. **28**, 428 [1899].

¹³⁾ Als Beispiel sei die Bestimmung der Konstante k_{15} des Methyl-formyl-formals gemäß der Formel $k = [1/(t_2 - t_1)] \cdot \ln[(a - x_1)/(a - x_2)]$ wiedergegeben. Es bedeuten in der Tabelle: *t* die Zeit in Minuten, *a*—*x* die Menge des jedesmaligen Äther-esters in ccm von 0.02025-n. Diäthylamin-Lösung zur Zeit *t*, *t*₂—*t*₁ die Zeitdifferenzen 60.0—9.0, 68.8—24.0 usw., *k'* die Geschwindigkeits-Konstanten für 0.05205-n. Salzsäure und *k* die auf 1-n. Salzsäure reduzierten Konstanten.

<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>t</i>	<i>a</i> — <i>x</i>	<i>t</i> ₂ — <i>t</i> ₁	<i>k'</i>
9.0	13.28	60.0	8.16	51.0	0.00955
24.0	11.63	68.8	7.61	44.8	0.00947
32.3	10.66	78.8	6.86	46.5	0.00948
40.4	9.81	89.2	6.14	48.8	0.00960
50.5	8.96	100.0	5.56	49.5	0.00964

Im Mittel 0.00955

$k = 0.00955 : 0.05205 = 0.183$. Eine zweite Versuchsreihe ergab $k = 0.182$. Im Mittel $k = (0.183 + 0.182)/2 = 0.183$.

Sdp.₂₂ 47.8—48.1°. — $d_4^{10} = 0.9996$, $d_4^{20} = 0.9889$, $d_4^{30} = 0.9779$. — $n_D^{20} = 1.39456$, $n_D^{30} = 1.39646$, $n_D^{40} = 1.40126$, $n_D^{50} = 1.40511$. — $M_\alpha = 28.60$ (ber. 28.45), $M_D = 28.72$ (28.59), $M_\beta = 29.03$ (28.89), $M_\gamma = 29.27$ (29.14).

0.1652 g Sbst. verbraucht. 13.87 ccm 0.1-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 13.99 ccm.

$k_{15} = (0.457 + 0.457)/2 = 0.457$, $k_{25} = 1.48$, $k_{35} = (4.91 + 4.87)/2 = 4.89$.

Isopropyl-formyl-formal, (CH₃)₂CH.O.CH₂.O.CHO.

Nach der ersten Destillation im Vakuum (Ausbeute ca. 40% d. Th.) wurde der Äther-ester durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt.

Sdp.₇₆₇ 127.5—128.2°. — $d_4^{10} = 0.99235$, $d_4^{20} = 0.9818$, $d_4^{30} = 0.9705$. — $n_D^{20} = 1.39058$, $n_D^{30} = 1.39248$, $n_D^{40} = 1.39727$, $n_D^{50} = 1.40080$. — $M_\alpha = 28.58$ (ber. 28.45), $M_D = 28.63$ (28.59), $M_\beta = 29.01$ (28.89), $M_\gamma = 29.24$ (29.14).

0.1009 g Sbst. verbraucht. 8.54 ccm 0.1-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 8.55 ccm.

$k_{15} = (1.96 + 1.91)/2 = 1.94$, $k_{25} = (6.90 + 6.63)/2 = 6.77$, $k_{35} = (18.6 + 19.0)/2 = 18.8$.

n-Butyl-formyl-formal, CH₃. [CH₂]₃.O.CH₂.O.CHO.

Analog wie die entsprechende n-Propyl-Verbindung dargestellt.

Sdp.₁₆ 57.5°. — $d_4^{10} = 0.9782$, $d_4^{20} = 0.9680$, $d_4^{30} = 0.9579$. — $n_D^{20} = 1.40232$, $n_D^{30} = 1.40431$, $n_D^{40} = 1.40925$, $n_D^{50} = 1.41298$. — $M_\alpha = 33.25$ (ber. 33.05), $M_D = 33.40$ (33.20), $M_\beta = 33.75$ (33.53), $M_\gamma = 34.03$ (33.88).

0.1787 g Sbst. verbraucht. 13.57 ccm 0.1-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 13.53 ccm.

$k_{15} = (0.476 + 0.476)/2 = 0.476$, $k_{25} = (1.52 + 1.51)/2 = 1.52$, $k_{35} = (4.46 + 4.72)/2 = 4.59$.

Isobutyl-formyl-formal, (CH₃)₂CH.CH₂.O.CH₂.O.CHO.

Analog, wie die vorige Verbindung, dargestellt.

Sdp.₁₆ 53.5°. — $d_4^{10} = 0.9665$, $d_4^{20} = 0.9565$, $d_4^{30} = 0.9462$. — $n_D^{20} = 1.39822$, $n_D^{30} = 1.40020$, $n_D^{40} = 1.40515$, $n_D^{50} = 1.40881$. — $M_\alpha = 33.35$ (ber. 33.05), $M_D = 33.50$ (33.20), $M_\beta = 33.86$ (33.53), $M_\gamma = 34.13$ (33.88).

0.1746 g Sbst. verbraucht. 13.06 ccm 0.1-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 13.22 ccm.

$k_{15} = (0.437 + 0.463)/2 = 0.450$, $k_{25} = (1.31 + 1.36)/2 = 1.34$, $k_{35} = (3.70 + 3.89)/2 = 3.80$.

β-Chloräthyl-formyl-formal, Cl.CH₂.CH₂.O.CH₂.O.CHO.

Aus 52 g Chlormethyl-β-chloräthyl-äther und 60 g Bleiformiat erhielten wir, nachdem ein Destillationsversuch unter gewöhnlichem Druck von Zersetzung begleitet worden war, nach wiederholter Vakuum-Destillation im Wasserstoff-Strom 13 g (23% d. Th.) reine Substanz vom Sdp.₆ 65.5—66.0°.

$d_4^{10} = 1.2700$, $d_4^{20} = 1.2582$, $d_4^{30} = 1.2465$. — $n_D^{20} = 1.43413$, $n_D^{30} = 1.43632$, $n_D^{40} = 1.44193$, $n_D^{50} = 1.44610$. — $M_\alpha = 28.68$ (ber. 28.69), $M_D = 28.80$ (28.84), $M_\beta = 29.13$ (29.14), $M_\gamma = 29.36$ (29.38).

0.1006 g Sbst. verbraucht. nach der Hydrolyse mit einer bestimmten Menge Salzsäure 7.22 ccm 0.1-n. Ba(OH)₂-Lösg.; ber. 7.26 ccm.

0.2013 g Sbst.: 0.2089 g AgCl (nach Carius).

C₄H₇O₃Cl. Ber. Cl 25.58. Gef. Cl 25.63.

$k_{15} = 0.0875$, $k_{25} = 0.221$, $k_{35} = 0.498$.

β-Chloräthyl-formiat, Cl.CH₂.CH₂.O.CHO.

Diesen Ester will v. Bichowsky¹⁴⁾ aus Äthylenglykol-diformiat durch Sättigung mit Chlorwasserstoff bei ca. 100° gewonnen haben. Die angege-

¹⁴⁾ C. 1925, I 896.

benen Konstanten: $\text{Sdp.}_{760} 94^0$ und $d^{16} = 1.17$ weichen jedoch stark von den von uns erhaltenen: $\text{Sdp.}_{768} 127-129^0$ und $d_4^{20} = 1.2214$ ab. Der von uns untersuchte Ester war aus Äthylenchlorhydrin und Ameisensäure unter Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat als wasser-entziehendes Mittel bereitet und, nach der titrimetrischen Analyse zu urteilen, genügend rein für die Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit.

0.1520 g Sbst. verbraucht. 13.89 ccm 0.1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung; ber. 14.01 ccm.

$k_{15} = 0.0438$, $k_{25} = 0.112$, $k_{35} = 0.258$.

58. Robert Schwarz und Hermann Giese: Über die Konstitution der Perchromate.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 10. Januar 1933.)

Vor einiger Zeit wiesen wir nach, daß die blaue Überchromsäure, der man die Formel HCrO_5 mit 7-wertigem Chrom zuerteilt hatte, nicht existiert, daß es sich vielmehr hierbei um ein Peroxyd CrO_5 mit 6-wertigem Chrom handelt¹⁾. Die blauen Perchromate, welche nach O. F. Wiede²⁾ aus ätherischer Chrompentoxyd-Lösung mit alkohol. Kalilauge und Hydroperoxyd oder nach E. H. Riesenfeld³⁾ aus Kaliumbichromat und Hydroperoxyd bei tiefer Temperatur entstehen, hatte nun Wiede als Salze eben jener vermeintlichen Säure aufgefaßt, indem er ihre summarische Formel MeH_2CrO_7 in $\text{MeCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ auflöste, in ihnen also krystallwasserstoffperoxyd-haltige Derivate der Überchromsäure HCrO_5 erblickte.

Eine erneute Untersuchung dieser Perchromate erschien uns geboten. Nachdem sich die Nicht-existenz der zugrunde liegenden Säure erwiesen hatte, hegten wir starke Zweifel nicht allein an der eben genannten Wiedeschen Formulierung, sondern auch an der von E. H. Riesenfeld vertretenen Auffassung, daß es sich bei den blauen Salzen um Derivate einer Säure H_3CrO_7 handle. In beiden Fällen müßte man, um zu glaubhaften Konstitutionsformeln zu kommen, siebenwertiges Chrom annehmen, und hiergegen bestehen aus schon früher angeführten Gründen schwere Bedenken.

Durch sorgfältige Analysen der wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit schwer in wirklich reiner Form darstellbaren Salze, und zwar des bisher nur bekannten Kalium- und Ammoniumsalses, überzeugten wir uns zunächst von der Richtigkeit der von den früheren Autoren gefundenen Summenformel. Sodann versuchten wir, eine Entscheidung darüber herbeizuführen, welche von den 3 möglichen Formeln, nämlich 1) KH_2CrO_7 , 2) $\text{KCrO}_5, \text{H}_2\text{O}_2$, 3) $\text{KCrO}_6, \text{H}_2\text{O}$ die richtige sei.

Ein Hydrat-Abbau bei 0^0 in einem Tensimeter, das gleichzeitige Messung des abgegebenen Wassers und Sauerstoffes gestattete, ergab, daß zwischen diesen beiden Zersetzungsprodukten kein stöchiometrischer Zusammenhang

¹⁾ R. Schwarz u. H. Giese, B. **65**, 871 [1932].

²⁾ O. F. Wiede, B. **31**, 516 [1898].

³⁾ E. H. Riesenfeld, Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg i. B. **17**, 32 [1905].