

starrte Äther-Rückstand aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Man erhält so sehr schöne, farblose Prismen vom Schmp. 149—150°.

0.6482 g Subst., zu 15 ccm in Alkohol gelöst ($l = r$): $\alpha_D^{25} = -7.8^\circ$; $[\alpha_D^{25}] = -180^\circ$.
 $C_{24}H_{28}N_2O_2$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.58, 7.56.

2. Hydrierung mit Natrium und Alkohol.

In eine siedende Lösung von 10 g Anabasin in 100 ccm absol. Alkohol wurden allmählich 16 g Natrium eingetragen. Nach Auflösung des Metalls wurden noch 100 ccm absol. Alkohol und weitere 8 g Natrium hinzugegeben, dann wurde mit 10-proz. Salzsäure kongosauer gemacht, der Alkohol im Vakuum verdampft, der Rückstand mit 33-proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche und festem Kali gut getrocknet, abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge (5 g) geht bei 113—114° (unter 5 mm) über; ein geringer Teil (1 g) siedet bei 114—120°.

Die Fraktion 113—114° (5 mm) erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse, die unscharf zwischen 30—55° schmilzt. Diese Fraktion wurde in 70 ccm absol. Alkohol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei ein farbloses Krystallpulver ausfiel (3.5 g), das abgesaugt, mit absol. Alkohol nachgewaschen und aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde. Das so gewonnene schneeweiße Chlorhydrat, das bei 300° noch nicht schmolz, erwies sich als mit dem auf katalytischem Wege erhaltenen identisch. Zur Identifizierung wurde daraus das Dinitrosoderivat (Schmp. 112—113°), sowie das Dibenzoylderivat (Schmp. 149—150°) dargestellt.

97. M. H. Palomaa und Vilho Aalto: Studien über äther-artige Verbindungen, IX. Mitteil.¹⁾: Hydrolysen-Geschwindigkeit einiger Äther- und Oxyäther-acetale.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finland).]
 (Eingegangen am 15. Februar 1933.)

Es wurde früher festgestellt, daß der Sauerstoff als Oxy-, Äther- und Oxo(= Carbonyl)-Sauerstoff in bestimmter Entfernung von der Ester-Funktion, nämlich in der β -Stellung, ein Geschwindigkeits-Minimum der sauren Hydrolyse bewirkt²⁾. So sind z. B. von den [Äther-alkohol]-estern $R.O.[CH_2]_n.O.CO.R'$ die β -Verbindungen $R.O.CH_2.CH_2.O.CO.R'$ und von den [Äther-säure]-estern $R.O.[CH_2]_n.CO.O.R'$ die β -Verbindungen $R.O.CH_2.CH_2.CO.O.R'$ durch ein solches Minimum charakterisiert. Man konnte folglich erwarten, daß der Sauerstoff auch die Hydrolyse der Acetale entsprechend herabsetzt, was bei den Formalen $CH_2(O.CH_2.CH_2.O.R)_2$ tatsächlich zutrifft³⁾. Vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Frage, in welchem Grade in den Acetalen $R.O.CH_2.CH(O.R')_2$, bei welchen der Sauerstoff somit auf der Seite der Aldehyd-Komponente liegt, eine Herabsetzung der Hydrolysen-Geschwindigkeit durch Sauerstoff stattfindet. Wir haben zu diesem Zwecke folgende Acetale synthetisiert und auf

¹⁾ VIII. Mitteil.: Palomaa u. Herna, B. 66, 305 [1933].

²⁾ Palomaa, Annal. Acad. Scient. Fennicae A IV, Nr. 2 [1913], und X, Nr. 16 [1917] (C. 1913, II 1936, 1918, I 1144).

³⁾ Salmi, Dissertat., Turku 1932, und Annal. Univ. Aboensis A III, Nr. 3 [1932].

ihre Hydrolysen-Geschwindigkeit in wäßriger, mit Salzsäure versetzter Lösung bei 25° und 35° geprüft: $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (I), $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (II), $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (III), $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (IV) und $CH_2(O \cdot C_2H_5)_2$ (V). Für die vergleichshalber mit aufgenommenen Formale $CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_2$ (VI) und $CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ (VII) wurden früher bestimmte Werte benutzt.

Nachstehende Zusammenstellung gibt die auf 1-n. Salzsäure reduzierten Konstanten k der Hydrolysen-Geschwindigkeit wieder (Zeit-Einheit 1 Min.):

	k_{25}	k_{35}	$k_{35}:k_{25}$
I	0.0960	0.364	3.8
II 1.	0.0837	0.311	3.7
2.	0.0907	0.336	3.7
III	0.0927	0.335	3.6
IV	68.5	237.0	3.5
V 1.	0.01051	0.0405	3.9
2.	0.00985	0.0404	4.1 ³⁾
VI	0.000870	0.00335	3.9 ³⁾
VII	0.000874	0.00351	4.0 ³⁾

Für das Oxyäther-acetal II wurden zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Salzsäure-Konzentrationen ausgeführt und etwas abweichende k -Werte, aber der gleiche Temperatur-Koeffizient, gefunden.

Wie zu erwarten, wird beim Übergang $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (IV) \rightarrow $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (I–III) die Hydrolysen-Geschwindigkeit herabgesetzt, und zwar im Vergleich zum Übergang $CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ (V) \rightarrow $CH_2(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot R)_2$ (VI, VII) in viel höherem Grade. Diese Abnahme erinnert an die schroffen Übergänge $(CH_3)_2C(O \cdot C_2H_5)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (IV) \rightarrow $CH_2(O \cdot C_2H_5)_2$ (V)⁴⁾. Es ist bemerkenswert und steht mit den früheren Resultaten im Einklang, daß der Einfluß des Sauerstoffs in den höheren Positionen (vergl. II und III) ziemlich belanglos ist⁵⁾.

Die Geschwindigkeits-Konstanten der Acetal-Hydrolyse in obiger Zusammenstellung sind von sehr verschiedener Größenordnung. Sie verhalten sich, auf die ganzen Zehner-Potenzen abgerundet, wie 1 (VI, VII) : 10 (V) : 100 (I–III) : 10000 (IV). Der Temperatur-Koeffizient behält dessen ungeachtet einen für die Acetal-Hydrolyse charakteristischen Wert bei. Die beobachtete Abnahme mit zunehmender Reaktions-Geschwindigkeit stimmt nämlich mit den Erfahrungen bei anderen Reaktionen überein⁶⁾.

Der Einfluß der Alkyle und des Sauerstoffs auf die Hydrolyse der Acetale kann von der Seite der Alkohol- oder der Aldehyd-Komponente aus erfolgen. Im ersten Falle ergibt sich, vom Methylal, $CH_2(O \cdot CH_3)_2$, ausgehend, die Beeinflussungsfolge $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 - < CH_3 - < C_{11}H_{20+1} \cdot CH_2 - < (CH_3)_2CH - < (CH_3)_3C - (?)$ ⁷⁾, und im zweiten Falle die etwas abweichende Folge $CH_2 =$

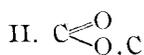
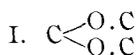
4) vergl. Skrabal u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. **99**, 290 [1921], **111**, 98 [1924], **130**, 29 [1927].

5) Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei erwähnt, daß der Einfluß des Sauerstoffs in der γ -Stellung sich demjenigen in der β -Stellung mehr oder weniger annähert.

6) vergl. z. B. Skrabal, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **125**, 278 [1916]; Dhar, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **128**, 221 [1923].

7) Das letzte Glied dürfte aus dem Grunde zugefügt werden können, weil nach Tronow u. Ladigina, B. **62**, 2844 [1929], die Äther mit einem tertiären Alkyl durch Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung rascher gespalten werden, als die mit einem sekundären oder primären Alkyl.

$< \text{R.O.CH}_2.\text{CH} = < \text{CH}_3.\text{CH} = < (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$. Die in der vorigen Mitteilung¹⁾ besprochenene Ausnahme-Stellung des Methyls gegenüber dem Äthyl usw. ist somit eine folgerichtige Erscheinung der fortschreitenden Alkylierung des Methyls bzw. Methylens. Quantitativ genommen, besteht jedoch zwischen den beiden Fällen große Verschiedenheit, denn der Einfluß auf der Aldehyd-Seite übertrifft denjenigen auf der Alkohol-Seite um mehrere Zehner-Potenzen. Ganz analog wird die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse der Ester vom Sauerstoff mehr herabgesetzt, wenn er als Substituent in der Säure-Komponente vorkommt²⁾. Diese Resultate sprechen dafür, daß sowohl in den Acetalen mit der Atomgruppierung I, als in den Estern mit der Atomgruppierung II, die Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen und dem gemeinsamen Kohlenstoffatom bei der sauren Hydrolyse in erster Linie angegriffen werden³⁾.



Beschreibung der Versuche.

[Äthoxy-acetaldehyd]-diäthylacetal, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Ein nach Späth⁹⁾ aus Brom-acetal und Natriumäthylat dargestelltes Präparat wurde durch mehrmalige Vakuum-Destillation über Natrium gereinigt.

Sdp.₇₆₁ 167.2°. — $d_4^{20} = 0.8964$. — $n_D^{20} = 1.39902$, $n_D^{30} = 1.40093$, $n_D^{25} = 1.40569$. $n_D^{20} = 1.40973$. — $M_\alpha = 43.76$ (ber. 43.88), $M_D = 43.94$ (44.07), $M_\beta = 44.40$ (44.52). $M_\gamma = 44.79$ (44.91). — Frühere Angaben: Sdp. 168° (Lieben), 164° (Pinner); $d^{21} = 0.8924$ (Lieben).

Die Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit geschah nach dem von Skrabal und Mitarbeitern¹⁰⁾ angewandten Natriumsulfit-Verfahren mit den Modifikationen nach Kolthoff¹¹⁾ und einigen anderen, kleinen Veränderungen. Die nach der Formel $k = (1/t) \ln(a/(a-x))$ berechneten Konstanten zeigten keinen Gang und selten Differenzen über 4% vom Mittelwert. Von den angeführten Bezeichnungen bedeuten: c_A = Molarität des Acetals, c_{HCl} = Normalität der Salzsäure, k_{25} und k_{35} die auf 1-n. Salzsäure reduzierten Konstanten der Hydrolysen-Geschwindigkeit bei $25.0 \pm 0.1^\circ$ bzw. $35.0 \pm 0.1^\circ$ mit der Minute als Zeiteinheit.

Für das Äthoxy-acetal ergaben die Versuche: $c_A = 0.0588$, $c_{\text{HCl}} = 0.00365$, $k_{25} = 0.0960$. — $c_A = 0.0575$, $c_{\text{HCl}} = 0.0132$, $k_{35} = 0.364$.

[(β -Oxy-äthoxy)-acetaldehyd]-diäthylacetal,
 $\text{HO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Zur Darstellung dieses Acetals haben wir das Verfahren von Höllo¹²⁾ etwas modifiziert: Äthylenglykol (100 g) wurde mit Natriummethylat

⁸⁾ Das hier berührte Problem des Reaktions-Chemismus der Ester-Hydrolyse ist bekanntlich vielfach diskutiert worden; es sei nur auf einige zusammenfassende Literatur-Stellen hingewiesen: Skrabal u. Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. **111**, 127 [1924]; Monatsh. Chem. **47**, 30 [1926]. — Tronow u. Ssibgatullin, B. **62**, 2850 [1929]. — Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie I, 288 [Leipzig 1931]. — Meer u. Polanyi, Ztschr. physikal. Chem. (B) **19**, 181 [1932].

⁹⁾ Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **123**, 1041 [1914]; vergl. Klüger, ibid. **114**, 453 [1905], sowie Eißler u. Pollak, ibid. **115**, 932 [1906].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. **122**, 350 [1926]; vergl. ibid. **111**, 99 [1924].

¹¹⁾ Die Maßanalyse I, 222 [Berlin 1927], und II, 422 [Berlin 1931].

¹²⁾ Dissertat., Turku 1926, und Annal. Univ. Fennicae Aboensis A II, Nr. 3 [1926].

(aus 23 g Natrium) zusammengebracht, das Produkt vom Methylalkohol befreit und der noch heiße (ca. 140°) Rückstand mit Brom-acetal (197 g) unter Turbinieren und Durchleiten von Wasserstoff reagieren lassen. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch Herausnahme kleiner Proben titrimetrisch verfolgt. Das gebildete Acetal wurde mit Äther ausgezogen und nach der Behandlung mit Kaliumcarbonat und Befreiung vom Äther durch Vakuum-Destillation gereinigt¹³).

Sdp.₇₇₁ 234°. — $d_4^{20} = 1.0060$. — $n_D^{20} = 1.42561$, $n_D^{20} = 1.42768$, $n_B^{20} = 1.43270$, $n_D^{20} = 1.43688$. — $M_\alpha = 45.32$ (ber. 45.40), $M_D = 45.52$ (45.60), $M_\beta = 45.98$ (46.05), $M_\gamma = 46.37$ (46.45).

0.3367 g Subst.: 0.6639 g CO₂, 0.3065 g H₂O.

C₈H₁₈O₄. Ber. C 53.90, H 10.19. Gef. C 53.78, H 10.19.

c_A = 0.0502, 0.0489 (0.1510), CHCl = 0.0120, 0.00542 (0.0102), k₂₅ = 0.0837, 0.0907 (0.0793). — c_A = 0.0504, 0.0535, CHCl = 0.0136, 0.00542, k₂₅ = 0.311, 0.336.

[(β-Methoxy-äthoxy)-acetaldehyd]-diäthylacetal,
CH₃.O.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH(O.C₂H₅)₂.

Die Natriumverbindung des β-Methoxy-äthans („Methyl-glykols“) wurde durch Einwirkung von Natrium (0.5 Grammatom) auf den Ätheralkohol (ca. 1 Mol.) bereitet und weiter entsprechend wie oben verfahren. Der zwischen 208--212° übergegangene Anteil (71 % d. Th.) wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt.

Sdp.₁₋₂ 70.0°. — $d_4^{20} = 0.9820$. — $n_D^{20} = 1.42507$, $n_D^{20} = 1.42720$, $n_B^{20} = 1.43227$, $n_D^{20} = 1.43608$. — $M_\alpha = 50.04$ (ber. 50.11), $M_D = 50.26$ (50.33), $M_\beta = 50.78$ (50.84), $M_\gamma = 51.17$ (51.28).

0.2119 g Subst.: 0.4344 g CO₂, 0.1981 g H₂O.

C₉H₂₀O₄. Ber. C 56.20, H 10.49. Gef. C 55.91, H 10.46.

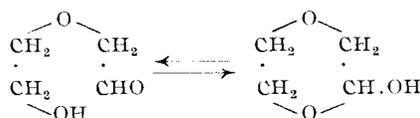
c_A = 0.0560, CHCl = 0.0104, k₂₅ = 0.0927. — c_A = 0.0560, 0.1080, CHCl = 0.0104, 0.0580, k₂₅ = 0.335, 0.342.

Acetaldehyd-diäthylacetal, CH₃.CH(O.C₂H₅)₂.

Das nach Adkins und Nissen¹⁴) dargestellte Präparat wurde durch Destillation über Natrium sorgfältig gereinigt (vergl. VII. Mitteil.), wobei 62 % d. Th. innerhalb 0.2° übergangen. Da die früher bestimmten physikalischen Größen ziemlich variierende Werte aufweisen, führen wir die von uns erhaltenen hier an.

Sdp.₇₆₁ 103.2°. — $d_4^{20} = 0.8265$. — $n_D^{20} = 1.37894$, $n_D^{20} = 1.38077$, $n_B^{20} = 1.38525$, $n_D^{20} = 1.38898$. — $M_\alpha = 33.02$ (ber. 33.04), $M_D = 33.16$ (33.19), $M_\beta = 33.51$ (33.54), $M_\gamma = 33.80$ (33.83).

¹³) Das Acetal haben wir in wäßriger Lösung hydrolysiert und aus dem Reaktionsgemisch eine Flüssigkeit erhalten, die nach den Analysen ein oxo-cyclo-desmotropes Gemisch war (vergl. auch HOLL, 1. c.):



¹⁴) Organic Syntheses III, 1 [New York 1923].

Die Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit dieses Acetals hat Skrabal mit Mitarbeitern (l. c.) ausgeführt. Es werden die Werte 0.029, 0.028, 0.020, 0.014, im Mittel 0.023, angegeben. Als Mittel aus drei Messungen ergab sich für 1-n. Salzsäure $k_{25} = 50$. Bei späteren Bestimmungen wurde der Wert 56 und unter Anwendung einer Essigsäure-Acetat-Lösung mit kleiner H^+ -Konzentration der Wert 80 erhalten. Als ungefähre Wert wird 60 angenommen¹⁵⁾. — Wir haben durch Einhalten gewisser Vorsichts-Maßregeln (Teilnahme von 3 Personen an den Messungen, sofortiges Nachspülen der Hahn-Pipette, Wirkungsdauer der Sulfit-Lösung 6 Min. usw.) Konstanten erzielt, die verhältnismäßig gut miteinander übereinstimmen, systematische Fehler aber enthalten können. Auszugsweise seien folgende Zahlen wiedergegeben:

t	x	a-x	k'_{25}	t	x	a-x	k'_{35}
0	—	14.80	—	0.0	—	14.60	—
5	4.85	9.95	0.0794	1.5	4.60	10.00	0.252
10	8.00	6.80	0.0778	3.5	8.50	6.10	0.249
15	10.05	4.75	0.0758	5.5	11.20	3.40	0.265
.....
30	13.35	1.45	0.0774	14.0	14.30	0.30	0.277
44	14.30	0.50	0.0770	18.0	14.50	0.10	0.277
∞	14.80	—	—	∞	14.60	—	—
			0.0774				0.268

$c_A = 0.0870$, $CHCl = 0.00113$, $k_{25} = 68.5$. — $c_A = 0.0840$, $CHCl = 0.00113$, $k_{35} = 237$. Die Übereinstimmung mit dem Skrabalschen Wert $k_{25} = 60$ ist als befriedigend anzusehen.

Das Diäthyl-formal (V) ist in bezug auf die Hydrolysen-Geschwindigkeit früher von Skrabal und Mitarbeitern bei 25° und von Salmi bei 25° und 35° untersucht worden (s. VIII. Mittel.). Unsere Versuche ergaben in guter Übereinstimmung mit den früheren Resultaten:

$c_A = 0.1770$, $CHCl = 0.4180$, $k_{25} = 0.01051$. — $c_A = 0.1870$, $CHCl = 0.4170$, $k_{35} = 0.0405$.

98. F. Rosenblatt und A. Schleede: Über die Isomerie der Dichloro-diammin-platine.

(Eingegangen am 14. Februar 1933.)

Die Komplexverbindungen des 2-wertigen Platins sind als das klassische Beispiel der planen (also nicht tetraedrischen) Lagerung von vier Liganden um ein Zentralatom bekannt. Begreiflicherwise erregte daher vor 7 Jahren der Versuch Reihlens¹⁾, auch diese Platinverbindungen als tetraedrisch zu erweisen, allgemeines Aufsehen, bis durch die Arbeiten von Grünberg²⁾ einerseits, Hantzsch und dem einen von uns³⁾ andererseits die Richtigkeit der alten Wernerschen Anschauungen nachgewiesen wurde. Werner hat bekanntlich die zahlreichen Isomeren vom Typus Pta_2X_2 , deren bekannteste

¹⁵⁾ Monatsh. Chem. **60**, 346, Fußn. 38 u. 348, Fußn. 40 [1932] werden Konstanten für Dialkyl-acetale und -butyrale mitgeteilt, die weit genauer ausgefallen sind.

¹⁾ H. Reihlen u. K. Th. Nestle, A. **447**, 211 [1926]; H. Reihlen, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **151**, 71 [1926].

²⁾ A. A. Grünberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **157**, 299 [1926], **164**, 207 [1927]; Helv. chim. Acta **14**, 455 [1931].

³⁾ A. Hantzsch, B. **59**, 2761 [1926]; A. Hantzsch u. F. Rosenblatt, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **187**, 241 [1930].