

(in 2-n. HCl) zeigen. O- und N-Methyl-Bestimmung waren vollkommen negativ.

4.449, 4.218, 4.049 mg Sbst. (bei 100° im Vak. getr.): 11.945, 11.360, 10.940 mg CO₂, 3.72, 3.52, 3.38 mg H₂O. — 3.970 mg Sbst.: 0.294 ccm N (22°, 713 mm). — 3.114 mg Sbst.: 0.214 ccm N (23°, 750 mm).

C ₂₂ H ₃₄ N ₂ O ₂ (358.41).	Ber. C 73.69,	H 9.56,	N 7.82.
C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₂ (344.39).	Ber. C 73.21,	H 9.37,	N 8.14.
	Gef. „ 73.25, 73.47, 73.71,	„ 9.36, 9.34, 9.34,	„ 8.04, 7.81.

Sulfat: Fällt in großen Nadeln aus, wenn man die mit Schwefelsäure gegen Kongo neutralisierte alkohol. Lösung der Base mit Äther versetzt. Beim Umlösen aus Äthylalkohol scheiden sich kleine Krystallwarzen ab. $[\alpha]_D = -78.3^\circ$ (in H₂O).

C ₂₁ H ₃₂ N ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ , C ₂ H ₅ .OH (488.3).			
Ber. C 56.53,	H 8.25,	N 5.73,	C ₂ H ₆ O 9.4.
Gef. „ 56.47, 56.49, „ 8.40, 8.34, „ 6.21, „ 8.7, 8.6.			

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (Schönberger), der Münchener-Universitäts-Gesellschaft sind wir für die Zuwendung von Mitteln ebenfalls zu Dank verpflichtet.

161. Ernst Weitz und Ulrich Heubaum: Über Schichtenbildung in den Systemen Alkalihydroxyd—Wasser—Ammoniak.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Halle u. Gießen.]

(Eingegangen am 19. April 1933.)

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen¹⁾ über die Löslichkeit von Ammonium- und von Alkali-Salzen in wäßrigem Ammoniak und im Rahmen einer Arbeit „Über die Erscheinungen begrenzter Mischbarkeit in ternären Systemen Salz—Wasser—Ammoniak“²⁾ haben wir uns auch kurz mit den Systemen Alkalihydroxyd—Wasser—Ammoniak befaßt³⁾.

Während verdünnte Alkalilauge noch reichlich Ammoniak löst, nimmt konz. Lauge bekanntlich nur noch wenig Ammoniak auf.

1- bzw. 1.5- bzw. 12-n. KOH wurde bei 18° mit NH₃ von 1 Atm. gesättigt; 100 ccm der entstandenen Lösungen enthielten 30 bzw. 25 bzw. 4 g NH₃.

Mischt man daher konz. wäßriges Ammoniak mit konz. Alkalilauge bei Zimmer-Temperatur, so entweicht ein heftiger Strom von Ammoniak. Noch augenfälliger ist die Erscheinung, wenn man das konz. Ammoniak auf festes Ätzalkali gießt (bequemste Darstellungsmethode von gasförmigem Ammoniak!); die lebhaft „aufsiedende“ Flüssigkeit kühlt sich

¹⁾ vergl. E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **31**, 546 [1925]; Ztschr. angew. Chem. **39**, 668 [1926]; H. Stamm, Über die Löslichkeit von Ammoniumsalzen und Alkalisalzen in wäßrigem Ammoniak, Dissertat., Halle 1926; E. Weitz u. H. Stamm, B. **61**, 1144 [1928].

²⁾ U. Heubaum, Dissertat., Halle 1929, u. zw. S. 19.

³⁾ Die Veröffentlichung dieses Teils wird vorweggenommen, da für die diesjährige Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Hr. E. Jänecke einen Vortrag „Über Entmischungen im System KOH—NH₃—H₂O . . .“ angekündigt hat; vergl. Ztschr. Elektrochem. **39**, 195 [1933].

dabei sogar unter Zimmer-Temperatur ab, trotz der großen Lösungswärme des Alkalis im Wasser⁴⁾.

In einer gemeinschaftlich mit H. Stamm durchgeführten Studie (l. c.) war festgestellt worden, daß die Löslichkeits-Beeinflussung von Alkali- (bzw. Ammonium-)Salzen und Ammoniak wechselseitig, und zwar gleichsinnig ist: d. h. diejenigen Salze, deren Wasser-Löslichkeit durch Ammoniak erhöht (bzw. erniedrigt) wird, erhöhen (bzw. erniedrigen) auch die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser. Im Falle der Löslichkeits-Erhöhung ist Komplexbildung mit im Spiel, bei der Löslichkeits-Erniedrigung handelt es sich um gegenseitige „Aussalzung“.

Wenn nun die Alkalihydroxyde die Löslichkeit des Ammoniaks erniedrigen, so war zu erwarten, daß umgekehrt Ammoniak auch die Löslichkeit der Alkalien herabsetzt; wegen der geringen Löslichkeit des Ammoniaks in konz. Lauge kann jedoch unter normalen Bedingungen dieser Effekt nicht groß sein. Anders müssen die Verhältnisse werden, wenn man durch Erhöhung des NH_3 -Druckes dessen Konzentration stark vergrößert.

Zur Untersuchung des Systems Alkalihydroxyd · Wasser – Ammoniak bei hohen NH_3 -Drucken wurde in einem einseitig zu einer Kugel aufgeblasenen Capillarrohr Ammoniak über konz. KOH- oder NaOH-Lösung bei etwa -50° kondensiert, das Röhrchen zugeschmolzen und dann auf Zimmer-Temperatur gebracht.

Das so erhaltene System zeigt zwei flüssige Schichten, eine untere, hauptsächlich aus konz. Alkalilauge bestehende, und eine obere, die den größten Teil des Ammoniaks enthält.

Wird ein unter Anwendung von relativ viel NH_3 hergestelltes System, das bei Zimmer-Temperatur nur die beiden flüssigen Phasen zeigt, abgekühlt, so erscheint in der unteren Schicht ein fester Bodenkörper, offenbar ein Hydrat des KOH (Wasser, d. h. Eis würde ja auf der konz. Lauge schwimmen!); dessen Menge wird bei weiteren Abkühlen immer größer auf Kosten der unteren flüssigen Schicht, die schließlich ganz verschwindet. Läßt man die Temperatur wieder ansteigen, so wiederholen sich die Vorgänge in umgekehrter Reihenfolge.

Erwärmt man über Zimmer-Temperatur, so zehrt die untere Schicht allmählich die obere auf, d. h. das Ammoniak, das vorher wenigstens einen Teil des Wassers an sich gerissen hatte, wird immer mehr in den Gasraum gedrängt, bis endlich nur noch eine flüssige Phase da ist.

Die Löslichkeits-Beeinflussung von Alkalihydroxyd und Ammoniak ist also — genau wie bei den Alkali- und Ammonium-Salzen — tatsächlich wechselseitig, und zwar wird durch jeden der beiden Partner die Wasser-Löslichkeit des anderen Teils herabgesetzt.

Wie in der Arbeit „Über einbasische, mehrbasische und mehrfach-einbasische Säuren und ihre Unterscheidung“⁵⁾ gezeigt wurde, ist diese gegenseitige starke Löslichkeits-Erniedrigung im allgemeinen charakteristisch für die Salze der mehrbasischen Säuren, während bei den Salzen

⁴⁾ Die molekulare Lösungswärme des gasförmigen NH_3 (9.0 Kal., einschließlich 0.58 Kal. für den Arbeitswert von 1 Lit.-Atm. bei Zimmer-Temperatur) ist zwar kleiner als die des Alkalis (13.3 Kal. für KOH); 1 Mol. festes Alkali verdrängt jedoch in konz. Lösung mehr als $1\frac{1}{2}$ Mol. NH_3 ! ⁵⁾ E. Weitz u. H. Stamm, B. **61**, 1144 [1928].

einbasischer Säuren die Wasser-Löslichkeit durch NH_3 entweder erhöht oder nur schwach erniedrigt wird. Das Hydroxyl-Ion reiht sich also hier, seinem chemischen Verhalten nach, mit unter die zweiwertigen Anionen ein!

Damit steht im Einklang: 1) die Tatsache, daß das OH-Ion ebenso wie die Anionen der zweibasischen Säuren stark hydrophil ist, 2) die Erscheinung, daß die Alkalihydroxyde auf positiv geladene Kolloide auffallend stark flockend wirken, und 3) die relativ geringe Löslichkeit des Bariumhydroxyds, im Sinne der Regel⁶⁾, daß die Bariumsalze einbasischer Anionen im allgemeinen (in Wasser) leicht-, die der mehrbasischen hingegen schwer- oder unlöslich sind.

162. Rudolf Pummerer, Martin Dally und Siegmund Reissinger: Über die Kondensation von Chinon mit Kresolen und mit Veratrol.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Greifswald u. Erlangen.]
(Eingegangen am 11. April 1933.)

I. Chinon und Kresole (mit M. Dally).

Beim 2.5-Di-*p*-tolyl- und 2.5-Di-phenetyl-chinon¹⁾ wurden je eine gelbe und eine rote Form beobachtet, die sich beliebig ineinander überführen lassen. Der Wunsch, diese Erscheinungen auch an anderen Diaryl-chinonen näher studieren zu können, hat uns veranlaßt, weitere Kondensationsprodukte aus Chinon und Phenolen darzustellen. Wir haben aber leider keinen neuen Fall der oben genannten Art angetroffen. Mit Rücksicht auf den Aufbau von Diaryl-chinonen im Pflanzenreich, speziell in den Pilz-Farbstoffen — vergl. die Arbeiten von F. Kögl und Schülern — teilen wir aber doch unsere mit den Kresolen gewonnenen Ergebnisse mit. Da zahlreiche Phenole und auch Hydrochinon im Pflanzenreich nachgewiesen sind und die Kondensation von Chinon mit Phenolen manchmal schon mit verd. wäßriger Säure gelingt — vergl. Resorcin²⁾ und auch die Purpurogallin-Bildung³⁾ —, halten wir es für wahrscheinlich, daß unsere Reaktion auch im Pflanzenreich gelegentlich vor sich geht, womit andere Wege der Bildung für die Diaryl-chinone nicht ausgeschlossen sein sollen.

Die Reaktionsweise der Kresole gegenüber Chinon ist analog der des Phenols. Besonders leicht reagiert *o*-Kresol unter Bildung von 2.5-Di-*o*-kresyl-hydrochinon bzw. -chinon (I), welch letzteres mittels Eisenchlorids aus dem rohen Hydrochinon erhalten wurde. Hier wie bei den anderen Kresolen treten mit Aluminiumchlorid leicht unangenehme Schmierer auf, die die Aufarbeitung erschweren. Die Schwierigkeiten lassen sich vermindern

⁶⁾ E. Weitz u. H. Stamm, B. **61**, 1148 [1928].

¹⁾ R. Pummerer u. E. Prell, B. **55**, 3105 [1922].

²⁾ R. Pummerer u. H. Fiedler, B. **60**, 1439 [1927].

³⁾ R. Willstätter u. H. Heiss, A. **433**, 17 [1923].