

Ein bemerkenswerter Umstand besteht weiter darin, daß bei den Übergängen $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (I—III) \rightarrow $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (V) \rightarrow $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (IV) die Reaktions-Geschwindigkeit stark erhöht (im Verhältnis ca. 1:2:10), bei den Übergängen $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (I—III) \rightarrow $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (VII) \rightarrow $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (VI A) dagegen noch stärker herabgesetzt (im Verhältnis ca. 1:0.3:0.0001) wird. Das Chlor und die Alkoxygruppe haben somit auf die Alkohololyse der Säurechloride eine schroff entgegengesetzte Wirkung in der Atomkette, wenn die Anzahl n der zwischenständigen Methylengruppen 0 und 1 ist. Auf Grund dieser Resultate ist die Unverseifbarkeit der Kohlensäure-ester in saurer Lösung¹²⁾ als ein analoger Grenzfall der Reihe der [Äther-säure]-ester $\text{R} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{R}'$ für $n = 0$ aufzufassen.

Der Austausch von Chlor gegen Brom (I, VIII) bedingt auch bei den Säurehalogeniden ein starkes Ansteigen der Reaktions-Geschwindigkeit (vergl. u. a. Bernoulli und Goar, l. c.).

Die Untersuchung wird von dem einen von uns (R. Leimu) fortgesetzt.

169. Josef Pirsch: Beziehungen zwischen Konstitution und Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung organischer Verbindungen (II. Mittel.).

[Aus d. Pharmazent.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 12. April 1933.)

Bicyclisch aufgebaute hydro-aromatische Verbindungen sind nach den bisher durchgeführten Untersuchungen¹⁾ fast ausnahmslos durch ungewöhnlich hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen ausgezeichnet. Die Molardepressionen dieser Verbindungen sind ungefähr 10-mal größer, als die molaren Gefrierpunkts-Erniedrigungen bei den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln im Durchschnitt betragen. Dabei konnte bei den Verbindungen vom Camphan-Typus die auffällige Tatsache festgestellt werden²⁾, daß die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung in der Regel mit großer Genauigkeit direkt proportional dem Molekulargewicht desselben Lösungsmittels ist.

Im folgenden sind nunmehr zwei weitere Lösungsmittel beschrieben, deren Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung mit auffallender Genauigkeit der vorhin erwähnten Regelmäßigkeit gehorchen, und von denen das eine Lösungsmittel — Campherchinon — für die Praxis der Mikro-Molekular-Gewichts-Bestimmungen eine gewisse Bedeutung erlangen dürfte.

Für das Campherchinon, das aus dem gewöhnlichen Isonitroso-campher leicht darzustellen ist³⁾, konnte die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung mit dem Mittelwert $E = 45.7$ gefunden werden, während der Wert der Molardepression sich nach der gesetzmäßigen Beziehung zwischen der Größe des Molekulargewichtes und der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung mit $E = 44.2$ errechnen läßt. Da dieses Lösungsmittel einen verhältnismäßig

¹²⁾ Skrabal, Sitz-Ber. Akad. Wiss. Wien **126**, 179 [1917].

¹⁾ Pirsch, B. **65**, 862, 1227, 1839 [1932], **66**, 349 [1933].

²⁾ Pirsch, B. **65**, 1839 [1932].

³⁾ Claisen, Manasse, A. **274**, 84.

hohen Schmelzpunkt von 198.7⁰ und ein überaus großes Lösungsvermögen zeigt, wird dasselbe für kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung mit Vorteil bei hochschmelzenden Stoffen Verwendung finden.

Im nachstehenden sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Campherchinon wiedergegeben, wie dieselben aus der Formel $E = M.L/S.^1/_{1000}$ zu errechnen sind:

	in mg Lösgsm.	Δ	E
0.685 mg Anthrachinon	8.943	16.6 ⁰	45.09
0.833 „ Santonin	12.400	12.5 ⁰	45.80
0.777 „ <i>p</i> -Nitro-benzylcyanid	10.286	21.5 ⁰	46.09
0.601 „ Triphenylcarbinol	8.139	13.4 ⁰	47.21
0.614 „ Anthracen	10.607	15.5 ⁰	47.68
0.894 „ Piperonal	11.745	22.8 ⁰	44.95
0.652 „ Phenyl-dimethyl-pyrazolon	10.133	15.5 ⁰	45.31
0.812 „ Azobenzol	11.550	18.1 ⁰	46.88
0.818 „ Trional	10.445	14.9 ⁰	46.10
0.620 „ Salicylsäure	9.540	19.9 ⁰	42.27
0.786 „ Phenazetin	10.373	19.0 ⁰	44.91
0.580 „ Methyl- β -naphthyl-äther	9.356	18.9 ⁰	45.64

Bei einem weiteren Lösungsmittel, dem „Pinen-dichlorid“, wurde die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung mit $E = 56.2$ ermittelt:

	in mg Lösgsm.	Δ	E
0.609 mg Naphthalin	10.293	25.9 ⁰	56.06
0.682 „ Methyl- β -naphthyl-äther	10.408	23.4 ⁰	56.45
0.867 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	13.007	21.5 ⁰	55.51
0.864 „ Azobenzol	11.762	22.9 ⁰	56.77
0.968 „ Trional	12.320	18.0 ⁰	55.49

ein Wert, der in Gegenüberstellung zum berechneten Werte $E = 55.1$ für die beobachtete Regelmäßigkeit eine gute Bestätigung darstellt.

Nach den Untersuchungen von O. Aschan⁴⁾ ist Pinen-dichlorid seiner Konstitution nach 2.6-Dichlor-camphan, da dasselbe bei Behandeln mit Natrium-Metall in ätherischer Lösung in Tricyclen überzuführen ist. Räumlich gleichartig ist also Pinen-dichlorid mit der Verbindung Pinen-dibromid; für die zuletzt genannte Verbindung als 2.6-Dibrom-camphan haben bereits Semmler⁵⁾ sowie Godlewsky und Wagner⁶⁾ den Konstitutionsbeweis erbracht. Es war nunmehr naheliegend, festzustellen, ob bei den sterisch gleichartigen Verbindungen Pinen-dichlorid, Pinen-dibromid als Lösungsmittel-Gemische die gleichen Ergebnisse zu erhalten sind wie bei den vor kurzem⁷⁾ beschriebenen Lösungsmittelgemischen „Bornylchlorid-Bornylbromid“. Tatsächlich geben Pinen-dichlorid und Pinen-dibromid eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, wobei die von mir aufgefundene Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung⁷⁾ auch im vorliegenden Fall zu beobachten ist.

Zur Ermittlung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für die Lösungsmittel-Gemische „Pinen-dichlorid, Pinen-dibromid“ wurden auch in diesem Falle die bisher sehr gut bewährten Testsubstanzen: Naphthalin,

⁴⁾ O. Aschan, B. **61**, 38 [1928].

⁵⁾ Semmler, B. **33**, 3423 [1900].

⁶⁾ Godlewsky u. Wagner, Chem.-Ztg. **29**, 788 [1905]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **29**, 121, C. **1897**, I, 1055.

⁷⁾ Pirsch, B. **66**, 506 [1933].

Methyl- β -naphthyl-äther, Äthyl- β -naphthyl-äther und Azobenzol herangezogen. Ohne die einzelnen Bestimmungs-Daten wiederzugeben, seien nur die Mittelwerte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung „E“ angeführt:

Mol-Proz. Pinen-dichlorid	Mol-Proz. Pinen-dibromid	E gef.	E ber.
100.00	0.00	56.20	56.20
76.55	23.45	62.78	62.00
49.00	51.00	68.36	68.80
25.96	74.04	74.75	74.49
0.00	100.00	80.90	80.90

Bei Lösungsmitteln, die einen Schmelzpunkt über 150⁰ zeigen, ist es angezeigt, die Bestimmungen in einem kleiner dimensionierten Apparat durchzuführen; und zwar soll das Glasgefäß, das mit Glycerin gefüllt ist, 6½ cm Durchmesser und 8 cm Höhe haben. Im übrigen ist die Anordnung und Durchführung der Molekulargewichts-Bestimmungen dieselbe, wie sie von mir⁸⁾ bereits beschrieben wurde.

170. Christian Johannes Hansen: Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden auf Polythionate.

(Eingegangen am 3. Mai 1933.)

I. Die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden auf Polythionate (Tri-, Tetra- und Pentathionat) sind in verschiedener Hinsicht noch nicht einwandfrei geklärt. Im allgemeinen wird die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff meist formuliert wie folgt: 1) $S_3O_6'' + 3 H_2S = S_2O_3'' + 4 S + 3 H_2O$, 2) $S_4O_6'' + 3 H_2S = S_2O_3'' + 5 S + 3 H_2O$, 3) $S_5O_6'' + 3 H_2S = S_2O_3'' + 6 S + 3 H_2O$, während die Umsetzung mit Sulfiden durch folgende Gleichungen wiedergegeben wird: 4) $S_3O_6'' + S'' = 2 S_2O_3''$, 5) $S_4O_6'' + S'' = 2 S_2O_3'' + S$, 6) $S_5O_6'' + S'' = 2 S_2O_3'' + 2 S$. Nach einer Vermutung von Kurtenacker und Kaufmann¹⁾ soll dabei Schwefelwasserstoff auf Tri- und Tetrathionat zunächst einwirken nach den Gleichungen: 7) $S_3O_6'' + H_2S = 2 S_2O_3'' + 2 H'$, 8) $S_4O_6'' + H_2S = 2 S_2O_3'' + S + 2 H'$, wobei dann die Hälfte des gebildeten Thiosulfates nach der Gleichung: 9) $S_2O_3'' + 2 H' = SO_3H' + S + H'$, zerfällt und nach der Gleichung: 10) $SO_3H' + 2 H_2S + H' = 3 H_2O + 3 S$ mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefel weiter reagiert. Durch Summierung der Gleichungen 7) bzw. 8) mit 9) bzw. 10) entstehen dann die Gleichungen 1) und 2) und in analoger Weise die Gleichung 3).

Daß die Gleichungen 1) bis 3) die primären Vorgänge kaum darstellen dürften, zeigt schon die dazu erforderliche hohe Reaktionsordnung. Uns kommt es also darauf an, die erste Reaktionsstufe zu ermitteln. Die weiteren Umsetzungen sind demgegenüber von weniger großer Bedeutung, zumal die Summe der Vorgänge bereits durchaus bekannt geworden ist.

Alle diese Umsetzungen erfordern also je Mol. Polythionat 3 Mol. Schwefelwasserstoff. Wird weniger angewandt, bildet sich bei angesäuerten

⁸⁾ Pirsch, B. **65**, 862 [1932], **66**, 507 [1933].

¹⁾ Kurtenacker u. Kaufmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **148**, 256 [1925].