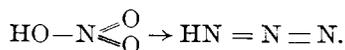


und Auswaschen mit verd. Salzsäure bis zum völligen Verschwinden des Zinks erhalten worden war, durch Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre hydriert, wobei die Aufnahme der nötigen 260 ccm H_2 eine Woche erforderte. Aus dem Reaktionsprodukt (1 g) konnten 0.15 g *trans*-Zimtsäure (15%), in reinem Zustand isoliert werden, der Rest bestand aus *allo*-Zimtsäure. Da der Gehalt an *trans*-Säure beim Palladium-Katalysator nach Paal und Hartmann nur 0.5% beträgt, so ist die Steigerung durch die Aktivitätsverminderung des Katalysators auch bei diesem Vergleich sehr augenfällig.

332. A. Hantzsch: Über die Konstitution des Stickstoffwasserstoffs und der Azide.

(Eingegangen am 29. August 1934.)

Die unter dem Titel „Stickstoffwasserstoff“ kürzlich erschienene Arbeit von Edward C. Franklin¹⁾ nötigt mich, darauf hinzuweisen, daß nach meiner vor einem Jahre publizierten Veröffentlichung²⁾ deren Resultate mit den Ansichten dieses Autors meist nicht vereinbar sind. Hiernach soll der von ihm als „Ammonolyse der Salpetersäure“ bezeichnete Vorgang folgendermaßen zu formulieren sein:



Ich habe aber in meiner oben zitierten Arbeit diese schon früher von verschiedenen Fachgenossen für unrichtig gehaltene Formel durch optische Analyse der Säure und ihrer Derivate im Ultraviolett als unrichtig erwiesen. Unhaltbar ist danach die Formulierung der Bildung von Kaliumazid aus Kaliumnitrat und Ammoniak nach der Gleichung: $KO \cdot NO_2 + 3KNH_2 = K \cdot N = N \equiv N + 3KOH + NH_3$. Unrichtig ist aber auch die Formel des Kaliumnitrats, da nach ihr das Alkalimetall nur an ein einziges Sauerstoffatom gebunden wäre, da in allen Alkalisalzen als echten Salzen die Alkalimetalle an alle Sauerstoffatome der Anionen gebunden sind, also der Salpeter der Komplexformel $[NO_3]K$ oder $\begin{bmatrix} O & O \\ N \\ O \end{bmatrix} K$ entspricht.

Hiernach sind dem Autor meine zahlreichen Arbeiten über echte Salze und Pseudosalze³⁾ anscheinend nicht bekannt. Danach ist also auch die von E. C. Franklin dem Kaliumazid erteilte Strukturformel $K \cdot N = N \equiv N$ nicht haltbar; ebenso ist die Formulierung mit einem asymmetrisch linear konfigurierten Anion $K[N = N \equiv N]$ mindestens viel unwahrscheinlicher

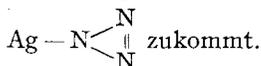
¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 568—571; C. **1934**, I 3575.

²⁾ B. **66**, 1349—1354 [1933].

³⁾ B. **52**, 1544—1572 [1919], **54**, 2573—2612 [1921], **59**, 793—814 [1926]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **160**, 5—26 [1927].

als die symmetrische Komplexformel $K \left[\begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} \right]$, wie ich auch bereits entwickelt habe⁴⁾.

Danach enthalten nur die Salze schwach positiver Metalle als esterähnlich konstituierte „Pseudosalze“ die Metalle an ein einziges Atom der Anionen gebunden, wonach also z. B. dem Silberazid die Strukturformel



333. Odo Wollenberg: Über ein neues Pyridin-Keten-Kondensationsprodukt.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 31. August 1934.)

Wie die Untersuchungen von H. Staudinger und seinen Mitarbeitern¹⁾ zeigen, besitzen die substituierten Ketene die Fähigkeit, mit tertiären Basen zu reagieren. Die Reaktion verläuft entweder in der Richtung, daß sich dabei Polymerisationsprodukte der entsprechenden Ketene bilden, oder es können sich zwei Mole eines Ketens mit einem Mol der tertiären Base zu einem Lacton vereinigen. Keten-Basen dieser Zusammensetzung werden z. B. von Diphenyl- und Dimethylketen geliefert.

Bei dem einfachen Keten liegen die Verhältnisse anders, insofern als hier die Bildung von Keten-Basen bisher nicht beobachtet wurde. H. Staudinger und H. W. Klever²⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung von Keten auf tertiäre Basen nur Polymerisation des Ketens erfolgt unter nebenhergehender Harzbildung. Als Polymerisationsprodukt konnten sie die schon von E. Wedekind³⁾ bei einer ähnlichen Reaktion erhaltene Dehydracetsäure nachweisen.

Als im Verfolg anders gearteter Untersuchungen sich die Behandlung von Pyridin mit Keten als notwendig erwies, konnten die Beobachtungen von Staudinger zunächst bestätigt werden. Das Pyridin färbte sich beim Einleiten von Keten bald rot, und nach dem unmittelbar darauffolgenden Eingießen in Wasser konnte neben einem roten Harz nur Dehydracetsäure nachgewiesen werden. Anders jedoch verlief die Reaktion, als die Keten-Lösung sich selbst überlassen wurde. Die Lösung erwärmte sich nach kurzer Zeit von selbst und geriet schließlich ins Sieden. Nach längerem Stehen hatte sich aus dem roten Harz, in dem ebenfalls Dehydracetsäure nachgewiesen werden konnte, eine gelbe, krystalline Substanz abgeschieden, die weder nach ihrem Aussehen, noch nach ihrem Schmelzpunkt mit Dehydracetsäure identisch war. Nach der Analyse hat dieses Produkt die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}O_3N$. Aus der Anwesenheit von Stickstoff geht hervor, daß bei der Kondensation das Pyridin in Reaktion getreten ist. Die Reaktionsgleichung lautet demnach: $C_5H_5N + 4 CH_2:CO \rightarrow C_{13}H_{11}O_3N + H_2O$. Es haben sich also mit einem Pyridin 4 Mole Keten unter Austritt von 1 Mol Wasser vereinigt.

⁴⁾ B. **66**, 1354 [1933].

¹⁾ H. Staudinger, Die Ketene [Stuttgart 1912].

²⁾ B. **41**, 598 [1908].

³⁾ A. **323**, 246 [1902].