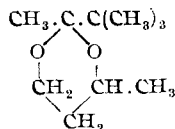


XIV) Butylen-1.3-ketal des Pinakolins,

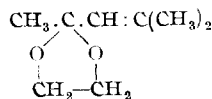


Sdp.₈ 57.0°. — d_4^{20} : 0.9082. — n_D^{20} : 1.42961, n_D^{20} : 1.43195, n_D^{20} : 1.43704. — $M_a = 48.93$ (ber. 49.26), $M_D = 49.16$ (49.47), $M_\beta = 49.67$ (49.98).

0.0903 g Sbst.: 0.2313 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.70, H 11.71. Gef. C 69.86, H 11.73.

XV) Äthylen-ketal des Mesityloxyds,

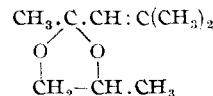


Sdp.₇₆₀ 155.0—156.0°. — d_4^{20} : 0.9471. — n_D^{20} : 1.43705, n_D^{20} : 1.43963, n_D^{20} : 1.44595. — $M_a = 39.31$ (ber. 39.56), $M_D = 39.52$ (39.76), $M_\beta = 40.01$ (40.24).

0.1925 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1705 g H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.55, H 9.93. Gef. C 67.44, H 9.91.

XVI) Propylen-1.2-ketal des Mesityloxyds,



Sdp.₉ 47.0—48.0°. — d_4^{20} : 0.9165. — n_D^{20} : 1.43047, n_D^{20} : 1.43302, n_D^{20} : 1.43930. — $M_a = 44.05$ (ber. 44.16), $M_D = 44.28$ (44.38), $M_\beta = 44.83$ (44.91).

0.1069 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.34. Gef. C 69.14, H 10.49.

Der Alfred Kordelinschen Stiftung sind wir für Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Hrn. Prof. Dr. M. H. Palomaa, dessen Entgegenkommen die Ausföhrung der Arbeit ermöglichte, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

105. Kurt Brass und Erich Clar: Über Perylen-trihalogenide. Schlußwort an A. Zinke und A. Pongratz.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutschen Techn. Hochschule Prag u. d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschin, Sudetenland.]
(Eingegangen am 22. Februar 1939.)

In einer weiteren Mitteilung nehmen A. Zinke und A. Pongratz¹⁾ nochmals Stellung zu unserer Arbeit über Trihalogenide des Perylens²⁾. Auf Grund von neuen Analysen glauben sie den Schluß ziehen zu können, daß unser Perylen-tribromid ein Perylen-tetrabromid, und unser Perylen-trijodid keine definierte Verbindung sei.

Obwohl für uns kein Anlaß besteht, unsere, auch von unbeteiligter, äußerst zuverlässiger Seite³⁾ nachgeprüften Analysen nochmals zu kontrollieren, wollen wir im folgenden doch zeigen, welche experimentellen Umstände Zinke und Pongratz ihren Ergebnissen und Schlüssen zugrunde legen.

¹⁾ B. 70, 214 [1937].

²⁾ K. Brass u. E. Clar, B. 65, 1660 [1932].

³⁾ Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

Wir haben nochmals die Einwirkung von Brom auf in Benzol gelöstes Perylen untersucht, und zwar unter möglichst milden Bedingungen, um ein etwa gebildetes Perylen-tetrabromid nicht zu zersetzen. Auch für peinlichsten Ausschluß von Feuchtigkeit jeder Herkunft wurde gesorgt und die Temperatur von 30° nicht überschritten. Es sollten also möglichst hohe Brom-Werte erwartet werden:

1 g reinstes Perylen (Schmp. 273°)⁴⁾ wurde in 150 ccm thiophenfreiem, trockenem Benzol warm gelöst und nach dem Abkühlen auf 20° mit 3 g Brom (3-facher Überschuß) in 10 ccm Benzol versetzt. Nach dem Absaugen und gründlichem Waschen mit Benzol wurde der krystalline Niederschlag bei höchstens 30° im Vak. im CO₂-Strom 3 Stdn. getrocknet. Die Substanz wurde unverzüglich analysiert und ihre Zusammensetzung später wiederum kontrolliert⁵⁾.

	Brass und Clar				Zinke und Pongratz						
Gesamt-Brom in %											
Ber. f. C ₂₀ H ₁₂ Br ₃	48.75	50.25	50.41*)	49.01*)	50.56	50.35	50.59	51.50	52.12	49.52	
Ber. f. C ₂₀ H ₁₂ Br ₄	55.91										
In Atomen Br der Verbindung C ₂₀ H ₁₂ Br ₃ ...		3.09	3.10	3.02	3.11	3.10	3.11	3.17	3.21	3.05	
An KJ u. Na ₂ S ₂ O ₃ abgegebenes Br in %											
Ber. f. 1 At. Br	16.25	17.82	18.49	16.63							
Verbleiben % Br											
Ber. f. 2 At. Br	32.50	32.43	31.92	32.38							

*) Analysen von Dr. Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

Ein Blick auf obige Tabelle genügt, um festzustellen, daß das primäre Einwirkungsprodukt von Brom auf in Benzol gelöstes Perylen kein normales Tetrabromid sein kann, sondern daß es ein anomales Tribromid ist. Die tiefe Farbe und das Verhalten dieses Stoffes werden damit erklärt, die andernfalls nicht zu verstehen wären.

Bei den analytischen Daten ist noch zu berücksichtigen, daß sie zum großen Teil von Präparaten erhalten wurden, deren Herstellungsart und Vorbereitung eher einen Mehrgehalt von Brom erwarten läßt. Die Neigung dazu ist auch bei den anomalen Halogeniden des Benzanthrone⁵⁾ festgestellt

⁴⁾ Das verwendete Perylen war aus techn. Perylen, das wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.-Höchst, verdanken, durch mehrmaliges Umkrystallisieren, Herstellung des Pikrats nach K. Brass u. E. Tengler (B. **64**, 1651 [1931]) des umkrystallisierten Kohlenwasserstoffes, Zerlegung des Pikrats und langsame Vakuum-Sublimation nach E. Hertel u. H. W. Bergk (Ztschr. physik. Chem. (Abt. B) **33**, 324 [1936]) des derart wieder gewonnenen Perylens bei einer Temperatur unterhalb 13° in einem Stickstoffstrom von weniger als 1 mm Quecksilberdruck, hergestellt worden. Dieses reinste Perylen ist nicht „fast farblos“ (siehe H. u. B.), sondern es ist goldgelb und schmilzt bei 273°.

⁵⁾ K. Brass u. E. Clar, B. **69**, 690 [1936]. Diese anomalen Halogenide sind nicht unpaarig, wie aus ihren diamagnetischen Verhalten hervorgeht. E. Müller u. Wiesemann, B. **69**, 2173 [1936]. Da sich aber eine bimolekulare Formulierung noch nicht angeben läßt, bezeichnen wir diese Verbindungen ihrem merkwürdigen Verhalten entsprechend mit „anomal“.

worden. Er erscheint in dem elementar abspaltbaren Anteil des Broms (Spalte 3).

Das Vorkommen von 3.9-Dibrom-perylen unter den Zersetzungsprodukten kann vielleicht als Beweis gegen das Vorliegen eines Perylendibromids gelten, jedoch nicht als Beweis gegen das Vorliegen eines Tribromids und für ein Tetrabromid.

Auffällig ist der Unterschied im zeitlichen Verlauf der Zersetzung zwischen unserer Verbindung und dem Produkt, das Zinke und Pongratz durch Einwirkung von Brom-Dampf auf Perylen erhielten. Während unser Produkt sich in einigen Tagen nicht merklich zersetzt⁶⁾, zerfällt das von Z. u. P. schon in Minuten. Daher dürfte es sich wohl um verschiedene Verbindungen handeln.

Wenn wir auch unsere Methode, die ein krystallisiertes Produkt liefert, dessen Schwerlöslichkeit eine weitere Einwirkung von Brom sofort weitgehend verhindert, als das Gegebene ansehen, so möchten wir doch der Vermutung Ausdruck geben, daß die Substanz von Z. u. P., zum Unterschied von unserer aus einer Additionsverbindung von Brom-perylen und Brom besteht⁷⁾. Die Einwirkung von Bromdampf ist eine ziemlich energische Bromierungsmethode, die auch technische Anwendung findet, z. B. bei der Bromierung des Pyranthrons, wobei, wie wir uns überzeugen konnten, auch tieffarbige Additionsverbindungen entstehen. Die dabei eintretende Auflockerung des Krystallgitters ist ja auch besonders geeignet, das Zurückhalten von überschüssigem Brom zu begünstigen.

Viel einfacher als beim Perylen-tribromid liegen die Verhältnisse beim Perylen-trijodid. Hier lassen sich alle drei Jod-Atome durch Titration genau feststellen. Wir haben uns der Mühe unterzogen, unsere frühere Arbeit nochmals zu wiederholen, mit dem Erfolg, daß die damaligen Ergebnisse voll und ganz bestätigt wurden.

Werden 0.5 g reines Perylen in 60 ccm reinem, thiophenfreiem Benzol warm gelöst und mit 0.76 g Jod (3 At.) versetzt, so krystallisiert beim Erkalten das Trijodid in schönen, braunen, seidigen Nadeln aus, während sich an der Gefäßwandung, wo kondensiertes Benzol zurückläuft, einige goldgelbe Plättchen von Perylen abscheiden. Nach Zugabe von insgesamt 1.1 g Jod war das nicht mehr der Fall. Zur Sicherheit wurden jedoch insgesamt 1.5 g Jod (6 At.) angewandt. Die Nadeln wurden mit Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach der mikroskopischen Prüfung auf Einheitlichkeit wurde die im Achatmörser feingepulverte Substanz⁸⁾ in Benzol- oder Nitrobenzol-Suspension nach Zugabe von einigen Tropfen Jodkalium-Lösung, etwas Wasser und Stärkekleister mit n_{10} -Natriumthiosulfat titriert. Die Titration war in wenigen Minuten beendet. Dann wurde noch 24 Stdn. im Dunkeln unter zeitweiligem Schütteln stehengelassen, wobei sich manchmal der Zusatz eines halben Tropfens Thiosulfatlösung als nötig erwies.

0.2100, 0.2104, 0.2106, 0.2117 g Sbst.: 9.90, 10.00, 9.93, 10.00 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃.
Ber. J 60.16%. Gef. Br 59.83, 60.32, 59.84, 59.95%.
Entspr. 2.984, 3.008, 2.984, 2.989 Atome J.

⁶⁾ Eine dünnwandige Ampulle mit Perylentribromid explodierte erst nach 5 Jahren durch den Bromwasserstoffdruck. Die tiefe Farbe war aber noch immer erhalten.

⁷⁾ Die Entstehung einer tieffarbigen Verbindung aus Dibrom-perylen und Brom ist von Zinke und Pongratz (l. c.) festgestellt worden.

⁸⁾ In dieser Form verliert sie in dünner Schicht je nach der Zimmertemperatur in einigen oder mehreren Stunden Jod und wird hellgelb.

Diese Werte (im Mittel 2.991 At. J) stimmen noch besser auf ein Perylen-trijodid, als die früher mitgeteilten, und das einwandfreie Ergebnis läßt auch einen Rückschluß zu auf die Zusammensetzung des Perylen-tribromids.

Zinke und Pongratz lassen 14--15 Atome Jod (!) auf Perylen einwirken und nehmen das Ergebnis dieser Arbeitsweise zum Anlaß, unser Produkt, das in der Konstanz der Zusammensetzung und in seinen sonstigen Eigenschaften einem durchschnittlichen Pikrat ähnelt, als undefinierte Verbindung (Mischkrystalle) zu bezeichnen. Daher haben wir nicht die Absicht auf diesem Gebiete nochmals das Wort zu ergreifen. Die Versuchsbedingungen des Kritikers dürfen nicht so gewählt werden, daß ein anderes Ergebnis erzielt werden muß.

106. Richard Siegfried Hilpert und Joachim Pfützenreuter: Die Einwirkung von Äthylendiaminkupferoxyd-Lösung auf Holz und Stroh.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 22. Februar 1939.)

Man nimmt heute noch allgemein an, daß die Hölzer aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin bestehen. Ein sehr triftiger Grund, der gegen das Vorhandensein freier Cellulose im Holz spricht, ist sein Verhalten gegen Schweizers Reagens, in welchem die Cellulose erst löslich wird, wenn das Holz aufgeschlossen, d. h. weitgehend verändert ist. Man hat sich, um die Theorie zu retten, mit der Erklärung geholfen, daß die Cellulose im Holz mit den kolloidalen Inkrusten so verwachsen sei, daß ihre Eigenschaften völlig verändert werden. Schweizers Reagens hat den Nachteil, daß es besonders in die gelösten Anteile Stickstoff einführt, der nicht zu entfernen ist. Daher ist es unmöglich, aus den Reaktionsprodukten Schlüsse auf die Zusammensetzung der Hölzer zu ziehen. Als sehr viel besseres Lösungsmittel hat sich nun Äthylendiaminkupferoxyd-Lösung erwiesen, deren Eigenschaften von W. Traube¹⁾ genau untersucht worden sind. Mit ihrer Hilfe gelang es, in einem Ansatz die Laubhölzer bis auf die Hälfte und Stroh bis auf 14% in Lösung zu bringen. Äthylendiaminkupfer hat den Vorteil, daß die von ihm gelösten Substanzen weit weniger Stickstoff aufnehmen als in Schweizers Reagens.

Wir berichten hier über Versuche, welche mit Hölzern von Weiß- und Rotbuche, Fichte und Kiefer und mit Roggenstroh ausgeführt worden sind. Die Ergebnisse zeigen die Tafeln 1 und 2.

Vom Holz der Weißbuche gingen etwa 60% in Lösung, ohne daß sich im Rückstand die Elementarzusammensetzung wesentlich von der des Holzes entfernte. Nur die Methoxylzahl stieg von 6 auf 8%, woraus man entnehmen muß, daß das Holz aus verschiedenen methylierten Anteilen besteht, deren Löslichkeit in Äthylendiaminkupfer mit steigender Methoxylzahl abnimmt. Das steht durchaus im Einklang mit unseren früheren Beobachtungen, wonach durch Behandlung mit kalter konz. Salzsäure bis über die Hälfte des Holzes in Lösung gebracht werden konnte, ohne daß sich die Elementarzusammen-

¹⁾ B. 44, 3322 [1911]; 54, 3220 [1921].