

Pyridin. Die grüne methanol. HCl-haltige Lösung hat Banden bei 682, 649 (598).

$C_{23}H_{19}O_4Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 68.38, H 4.95, Cl 8.81.
Gef. (Präp. bei 100° im Vak. getr.) C 68.20, H 4.99, Cl 8.65.

Bis-[7-oxy-2-phenyl-benzopyran-(4)]-heptamethin-pyraninchlorid (XII): 1.8 g 7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid wurden in 5 ccm heißem Eisessig mit einer heißen Lösung von 748 mg Aldehyd XIII in 5 ccm Acetanhydrid versetzt. Grünes Reaktionsgemisch 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich ein Teil des Reaktionsproduktes in kupferglänzenden Blättchen abschied. Lösungsmittel im Vak. verdampft, Rückstand in Methanol aufgenommen und abermals verdampft. Aufnehmen in Methanol und Verdampfen mehrmals wiederholt, dann Rückstand heiß mit Methanol extrahiert. Das aus dem Methanolauszug ausgefallene Pyraninchlorid aus Methanol umkristallisiert. Feine, kupferglänzende, in der Durchsicht grüne Nadelchen (150 mg). In Pyridin violett, in Methanol grün und in konz. H_2SO_4 rotgelb löslich. Im sichtbaren Gebiet keine Absorptionsbanden.

$C_{37}H_{27}O_4Cl + 1.5H_2O$. Ber. C 74.29, H 5.06, Cl 5.93.
Gef. (Präp. bei 100° im Vak. getr.) C 74.14, H 5.25, Cl 5.43.

Nachweis α - oder γ -ständiger CH_3 -Gruppen in Benzopyryliumverbindungen mit *o*-Ameisensäureester.

Wenige Milligramm der zu untersuchenden Benzopyryliumverbindung wurden in etwa 0.5 ccm Pyridin gelöst und mit einigen Tropfen *o*-Ameisensäureester erwärmt. Positive Reaktion (Blaufärbung) gaben folgende Verbindungen:

7-Oxy-2,4-dimethyl-benzopyryliumchlorid,
7-Oxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid,
7-Oxy-5-methoxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid,
7-Oxy-5-methoxy-4,8-dimethyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid,
Anhydro-[6,7-dioxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyranol].

Die Reaktion blieb aus (keine Blaufärbung) bei folgenden Verbindungen:

7-Oxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid,
Anhydro-[7-oxy-2-(4'-methoxy-phenyl)-benzopyranol],
Anhydro-[5,7-dioxy-8-methyl-2-phenyl-benzopyranol],
7-Oxy-5-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid,
Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-8-methyl-2-phenyl-benzopyranol],
Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-6-methyl-2-phenyl-benzopyranol] (Dracorhodin),
Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-6,8-dimethyl-2-phenyl-benzopyranol],
7-Oxy-2,4-diphenyl-benzopyryliumchlorid,
7-Oxy-5-methoxy-8-methyl-2,4-diphenyl-benzopyryliumchlorid.

97. W. A. Roth: Notiz zur Bestimmung der Verbrennungswärme jodhaltiger Verbindungen.

[Aus d. Thermochem. Forschungsstelle, Medizin. Universitätsklinik Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 27. Juni 1944.)

Im zweiten Bericht der ständigen internationalen thermochemischen Kommission (1936) wurde die Befürchtung ausgesprochen, daß bei der Verbrennung von brom- und namentlich von jodhaltigen Verbindungen

nicht nur die freien Halogene, sondern auch deren Oxydationsprodukte auftreten. Seit der „klassischen“ Zeit der Thermochemie, wo namentlich Berthelot jodhaltige Verbindungen verbrannte, liegt erst aus den letzten Jahren eine einzige neue Arbeit vor¹⁾. Berthelot nahm an, daß sich alles Jod elementar abscheidet. Karlsson brachte, nachdem der Sauerstoff (mit wenig Joddampf) abgelassen war, 20 ccm einer konzentrierten KJ-Lösung in die Bombe und titrierte das darin gelöste Jod mit Thiosulfat: Er erhielt die theoretische Jodmenge. Um sicher zu gehen, daß sich kein Jodoxyd gebildet hatte, wurde das Jod ein anderes Mal in Äthanol gelöst und titriert, wobei sich wieder die theoretische Jodmenge ergab. Karlsson hält es also für höchst wahrscheinlich, daß bei den Verbrennungen (mit und ohne Zusatz von Paraffinöl) ausschließlich elementares Jod abgeschieden wird.

Da ich gebeten worden war, kostbare Jodverbindungen zu verbrennen, machte ich Vorversuche mit β -Jod-propionsäure (Merck). Titration mit Lauge ergab in zwei Versuchen 100.12% der Theorie; Titration des in der Bombe abgeschiedenen und mit dem Sauerstoff entwichenen Jods ergab 99.76% und 99.25% der theoretischen Jodmenge; beim Abblasen können kleine Verluste eingetreten sein, die Säure konnte als rein angesehen werden. Sie wurde in Pastillenform in einer dreiteiligen, mit Platin ausgekleideten Bombe ohne Zusatz verbrannt. Vor der Verbrennung wurde die Luft bei zwei Versuchen durch 2-maliges Ausspülen verdrängt, um die Korrektur für Salpetersäurebildung klein zu halten; bei zwei anderen Versuchen wurde das Ausspülen unterlassen, um Gelegenheit zu etwaiger Bildung von Jodsäure zu geben. Der regelmäßige Gang der Nachperiode begann 11 Min. nach der Zündung, während die Hauptperiode bei halogenfreien Stoffen durchschnittlich 8—9 Min. dauerte. Beim Ablassen des Sauerstoffs wurde verd. KJ-Lösung in einem Liebig'schen Dreikugelrohr vorgelegt. Alsdann wurde die Bombe mit etwas Wasser ausgespült, um etwa gebildete Säure zu lösen. Das Waschwasser wurde filtriert, das auf dem Filter und in der Bombe zurückgebliebene Jod wurde in einer abgemessenen, überschüss. Menge Thiosulfatlösung gelöst, zu 250 ccm aufgefüllt und je 50 ccm mit Jodlösung zurücktitriert. 100 ccm Waschwasser enthielten im Mittel 0.0284 g Jod in Übereinstimmung mit den besten Literaturwerten für die Löslichkeit des Jods bei etwa 19°. Zweimal 50 ccm des Waschwassers wurden mit Thiosulfat auf Farblosigkeit titriert, zu dem einen Anteil wurde etwas KJ + Salzsäure gegeben, um auf HJO_3 zu prüfen ($HJO_3 + 5 HJ = 3 H_2O + 6 J$!), und abermals mit Thiosulfat titriert; die andere Hälfte wurde mit Lauge auf Gesamtsäure geprüft. Nur in einem Versuch wurde eine Spur HJO_3 gefunden: 0.10 ccm einer 0.0646 äquiv.-n. Thiosulfatlösung wurden für 50 ccm verbraucht, insgesamt 0.00215 Millimolen HJO_3 entsprechend. Da die Bildungswärme von HJO_3, aq aus $[J], (O_2)$ und Wasser 20.8 kcal beträgt, ist die Korrektur für HJO_3 -Bildung 0.04 cal, also in die Versuchsfehler fallend. Wird die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung unterbunden, so scheidet sich also alles Jod in elementarer Form ab und kann als festes Jod in Rechnung gesetzt werden; denn der Dampfdruck des Jods ist bei etwa 20° nur 0.23 mm, bei einem Vol. der Bombe von 320 ccm und

¹⁾ K. J. Karlsson, Dissertat. Lund 1941.

einer molaren Sublimationswärme von 15 kcal wird die Korrektur nur 0.03 cal. Pipettiert man 1 ccm Wasser in die Bombe, so lösen sich knapp 0.3 mg Jod, was einer Lösungswärme von 0.01 cal entspricht. Beide Korrekturen sind also zu vernachlässigen. Der Angriff von Platin und Goldlot ist geringer als beim Verbrennen von chlor- und bromhaltigen Verbindungen; sein thermischer Effekt fällt ebenfalls in die Versuchsfehler.

Beschreibung der Versuche.

| g Jod-propionsäure | Wasserwert | korr. Temp.-Erhöhung | Σ cal | cal Korrektur f. Faden, Zündung, Säurebildung | cal pro g Jod-propionsäure | Bemerkungen |
|--------------------|------------|----------------------|--------------|---|----------------------------|------------------------------------|
| 2.5094 | 2548.1 | 1.6490° | 4316.5 | 20.8 | 1711.8 | cal f. HNO ₃ , aq |
| 1.8799 | 2548.1 | 1.2760° | 3251.4 | 19.4 | 1719.2 | 0.2 |
| 1.33845 | 2528.7 | 0.9185° | 2322.6 | 19.3 | 1720.9 | 0.1 |
| 1.14675 | 2528.7 | 0.7830° | 1980.0 | 21.1 | 1708.2 | 2.4 |
| | | | | Mittel: | 1715.0 | 2.36 |
| | | | | | +3.0 | +0.04 cal f. HJO ₃ , aq |

Molare Verbrennungswärmen bei konstantem Druck und 19° 343.1 ± 0.6 kcal; Bildungswärme aus Graphit, Wasserstoff, Sauerstoff und Jod + 109.8 kcal. Die Bildungswärme von flüssiger Propionsäure ist +121.2 kcal, also ist die Wärmetönung der Reaktion Propionsäure + 2 [J] = [β -Jodpropionsäure] + (HJ) - 18.0 kcal. Für die Reaktion Propionsäure + (Cl₂) = β -Chlor-propionsäure + (HCl) ergeben sich hingegen + 32.1 kcal²⁾.

Zusammenfassung: Bei der Verbrennung jodhaltiger Verbindungen in der calorimetrischen Bombe entstehen nur dann Spuren von Jodsäure, wenn gleichzeitig Salpetersäure gebildet wird. Jede Korrektur erübrigt sich. Die bisher nicht häufig ausgeführte Verbrennung von jodhaltigen Verbindungen in einer mit Platin ausgekleideten Bombe bietet keinerlei Schwierigkeiten. Die Verbrennungs- und Bildungswärme von fester β -Jod-propionsäure wird bestimmt, die Daten werden mit denen für β -Chlor-propionsäure verglichen.

98. W. A. Roth und Klaus Isecke: Die Verbrennungs- und Bildungswärme des Tetranitromethans.

[Aus. d. Thermochem. Forschungsstelle, Medizin. Universitätsklinik Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 30. Juni 1944.)

Über die Thermochemie des Tetranitromethans liegt nur eine lakonische Notiz vor¹⁾, daß die reine Substanz unverbrennlich sei und die molare Zersetzungswärme in CO₂, N₂ und O₂ in amyalkoholischer Lösung + 89.6 kcal betrage. Da die Konzentration der Lösung nicht angegeben

²⁾ Nach E. Schjånberg, Dissertat. Lund 1943.

¹⁾ E. Berger, Compt. rend. Akad. Sciences 151, 813 [1910].