

die ja in einem abgeschlossenen Gefäß vor sich geht, wird durch schwaches, vorsichtiges Erwärmen des Kolbens G und Abkühlen des jenseits der Filterplatte befindlichen Apparateils mittels fließenden, kalten Wassers erreicht. Die angewandte gesamte Substanzmenge wird durch Wägen der gefüllten und nach der Messung geöffneten und gereinigten Meßröhrchen leicht ermittelt. Die Radikal-Lösungen werden schließlich in allen Fällen auf Freiheit von Chlor-Ionen geprüft, um ein sicheres Kriterium für vollständige Umsetzung zu erhalten. In besonderen Versuchen wurde festgestellt, daß die so ermittelten Radikal-Gehalte mit den an direkt durch Auflösung der festen isolierten Verbindung ermittelten Werten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Der Vorteil dieser Methode liegt auf der Hand, da die größeren Einwaagen an Substanz und Lösungsmittel sowie das Arbeiten unter sicher völligem Ausschluß von Sauerstoff die Reindarstellung der empfindlichen Radikal-Lösungen gewährleisten.

Tafel. *N,N'*-Dibenzyl- γ,γ' -dipyridinium-monochlorid (IV)

% Gehalt	Mol.-Gew.	T	$\chi_{\text{Lösung}} \times 10^6$	$\chi_{\text{Sbst.}} \times 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \text{ gef.} \times 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \text{ ber.} \times 10^6$ aus dem Dichlorid	$\chi_p \times 10^6$	% Radikal	% Radikal im Mittel
1.9	373.5	293	-0.657	+0.052	+196	-225	+421	33	
1.9	373.5	293	-0.651	+0.082	+310	-225	+535	42	38 ± 6*
1.9	373.5	323	-0.648	+0.113	+425	-225	+650	56	
1.9	373.5	323	-0.646	+0.122	+457	-225	+682	58	57 ± 10
2.2	373.5	293	-0.650	+0.064	+242	-225	+467	37	
2.2	373.5	293	-0.649	+0.066	+247	-225	+472	37	37 ± 6
2.2	373.5	323	-0.631	+0.161	+604	-225	+829	71	
2.2	373.5	323	-0.640	+0.120	+451	-225	+676	58	64 ± 10
2.2	373.5	293	-0.656	+0.039	+146	-225	+371	29	
2.2	373.5	293	-0.658	+0.026	+99	-225	+324	26	28 ± 6
2.2	373.5	323	-0.644	+0.103	+385	-225	+610	52	
2.2	373.5	323	-0.651	+0.075	+280	-225	+505	43	48 ± 10

Methanol: χ gef. für 20° = -0.679×10^{-6} ; χ gef. für 50° = -0.682×10^{-6} ; Dichlorid: $\chi_{\text{mol}} \text{ gef.} = -245 \times 10^{-6}$; $\chi_{\text{mol}} \text{ ber.} = -256 \times 10^{-6}$.

*) Die Fehlergrenzen haben wir hier höher als in den anderen Arbeiten angegeben, da der im Vergleich zum Benzol niedrigere Siedepunkt des Methanols neue Unsicherheiten in das Endergebnis hereinbringt.

188. Fritz Kröhnke und Isolde Vogt*): Tieffarbige Oktacyano-molybdate mit organischem Kation**)

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G. Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 1. Juni 1953)

Den tieffarbigen Ferrocyaniden mit organischem Kation entsprechen bathochrome Oktacyano-molybdate, z. B. violette Isochinolinium- und blaue Chinolinium-Salze; sie geben ebenfalls Pseudomorphosen mit Schwermetallsalzen.

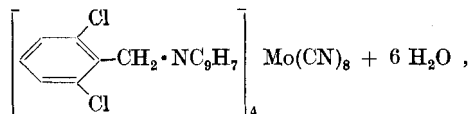
Aus den Untersuchungen an den „tieffarbigen Ferrocyaniden“⁽¹⁾ war zu schließen, daß komplexe Anionen, die hinreichend leicht oxydabel sind und dabei ihre Koordinationszahl beibehalten, bathochrome Cyclammonium-Salze

*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

**) Zugleich II. Mitteilung über „Bathochromie durch Salzbildung“; als I. Mitteilung zählt die Arbeit in Chem. Ber. 83, 35 [1950]. ¹⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 35 [1950].

geben sollten. Nun entspricht das Kalium-oktacyano-molybdat (IV), $K_4Mo^{IV}(CN)_8 + 2H_2O$, in Habitus und Eigenschaften bekanntlich weitgehend dem Kaliumferrocyanid, $K_4Fe^{II}(CN)_6 + 3H_2O$. In beiden Anionen ist das Zentralatom oxydabel und ändert beim Übergang in die höhere Wertigkeitsstufe seine Koordinationszahl nicht.

Wir haben schon vor längerer Zeit versucht, unseren so charakteristischen, tieffarbigem Ferrocyaniden mit organischem, vor allem mit Cyclammonium-Kation, tieffarbige Oktacyano-molybdate an die Seite zu stellen, indessen zunächst ohne Erfolg: es entstanden meist braune, nicht kristallisierte Fällungen, die ziemlich veränderlich waren. Unsere Erklärung der Bathochromie solcher Salze durch Redoxmesomerie zwischen den Ionen hätte sich aber eine unbefriedigende Einschränkung ihres Geltungsbereiches gefallen lassen müssen, wenn die erwähnte Analogie hier versagt hätte. Es ergab sich als Ursache des anfänglichen Versagens die Schwierigkeit, das Kalium-oktacyano-molybdat alkalifrei zu erhalten. Nachdem das erkannt war, haben wir unser großes Material an Cyclammonium-Salzen noch einmal sorgfältig durchgeprüft und dabei gefunden, daß deren Oktacyano-molybdate in der Tat in den allerdings nicht besonders häufigen Fällen, in denen sie gut kristallisieren, den tieffarbigem Ferrocyaniden in Aussehen und Eigenschaften durchaus entsprechen. So bildet das [2.6-Dichlor-benzyl]-isochinolinium-oktacyano-molybdat violette, sechsheitige Tafeln, die dem analogen Ferrocyanid,

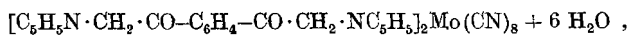


$\text{Am}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 9 \text{aq}^2$), blaßvioletten Blättchen, schon äußerlich sehr ähnlich sind; beide Salze werden beim Trocknen im Vakuum bei 60° grün. Das [3.4-Dichlor-benzyl]-chinolinium-oktacyano-molybdat ist blau wie das vergleichbare Ferrocyanid. Es fällt zunächst als violettes Harz, das aber nach Waschen mit Wasser und Verreiben mit Methanol in blaue Nadeln übergeht. Hier und an anderen Oktacyano-molybdaten zeigt sich also infolge des Übergangs in den kristallisierten Zustand der gleiche bathochrome Effekt, der auch an den tieffarbigem Ferrocyaniden aufgezeigt werden konnte. Er steht, wie noch gezeigt werden soll, in einem offenbar aufschlußreichen Gegensatz zu den Verhältnissen bei den tieffarbigem Jodiden und er ist dafür mitverantwortlich, daß die Auffindung der bathochromen Oktacyano-molybdate zunächst gewisse Schwierigkeiten bot: denn sie kristallisieren meistens nicht und die nicht kristallisierten Salze sind kaum bathochrom.

Fast schwarzblau ist das gut kristallisierende Phenacyl-chinolinium-oktacyano-molybdat ($\text{Am}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 + 3 \text{aq}$); das [2.6-Dichlor-benzyl]-pyridinium-oktacyano-molybdat (mit $10 \text{H}_2\text{O}$) ist bichromatfarben, getrocknet englischrot (wohl Tetrahydrat), während das zugehörige Ferro-

²⁾ „Am“ bedeutet hier und im folgenden das betr. Cyclammonium-Kation.

cyanid (mit 4 H₂O) in braunvioletten Tafeln herauskommt. Dagegen bildet das Bis-pyridinium-oktacyano-molybdat aus dem *p*-Diacetyl-benzol,



tiefbraune Blättchen von Bronzeglanz, ist also infolge der größeren Ladungsdichte des Kations bathochromer, wie es allgemein an solchen Bis-pyridinium-Salzen konstatiert worden ist. Gibt man aber das Bis-pyridiniumbromid, in wenig Wasser gelöst, zu einer nicht zu schwach konzentrierten Lösung von Kalium-oktacyano-molybdat, so fallen gelbrote, sechsseitige Tafeln, die sich als – hier zum ersten Male isoliertes – gemischtes Salz, mit organischen und anorganischen Kationen-Resten, erweisen; die Zusammensetzung ist $(\text{Am}^{\text{II}})_3\text{K}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 1749.6), wobei Am^{II} den zweiwertigen Bis-pyridinium-Rest bedeutet. Beim Umkristallisieren aus Wasser disproportioniert sich das Salz wieder.

Nach den erwähnten Beispielen zu schließen, scheinen Pyridinium-oktacyano-molybdate ebensoviel oder mehr Kristallwasser zu enthalten als die Ferrocyanide, dagegen die Isochinolinium- und vor allem die Chinolinium-oktacyano-molybdate beträchtlich weniger. Es werden in dieser Arbeit nur einige bathochrome, gut kristallisierte Oktacyano-molybdate näher beschrieben, manche andere, die auch kristallisiert erhalten wurden, bieten darüber hinaus nichts Besonderes.

Die charakteristische Eigenschaft aller Salze, die infolge Redoxmesomerie ihrer Ionen bathochrom sind, sich in Mitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante farblos bzw. mit der Farbe der Ionen zu lösen, zeigen auch die tieffarbigen Oktacyano-molybdate: sie werden zu hellgelben bis hell teefarbenen Lösungen aufgenommen. Dabei erweist es sich, daß sie sich gut aus Wasser umkristallisieren und so analysenrein gewinnen lassen, was bei den Ferrocyaniden meist nicht gelungen war: ihre Oxydation zu den Salzen des Typus $\text{Am}_3\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8$ erfolgt eben doch merklich schwerer als der analoge Vorgang bei den Ferrocyaniden. Wie diese lösen sich unsere Oktacyano-molybdate nicht in Äthanol – wohl aber in Methanol, z. B. die blauen Chinolinium-Salze mit violetter Farbe.

Auch die sauren Salze der Formel $\text{Am}_2\text{H}_2\text{Mo}(\text{CN})_8$ kristallisieren zuweilen; sie scheinen tieffarbiger zu sein als die Dihydrogenferrocyanide, soweit man vergleichbare Hydrate betrachtet.

Es ist von Interesse, daß auch die Cycloammonium-oktacyano-molybdate, ebenso wie die tieffarbigen Ferrocyanide, sehr glatt Pseudomorphosen mit vielen Schwermetallsalzen geben³⁾. Am besten eignet sich hier das Cu^{II}-Ion, womit alle bathochromen Oktacyano-molybdate augenblicklich und streng pseudomorph infolge Bildung von Kupfer-oktacyano-molybdat tief violett werden. Das Cu-Ion läßt sich in bekannter Weise³⁾ durch Ag[⊕] unter Gelbfärbung pseudomorph verdrängen. Sehr exakt sind auch die gelben Pseudomorphate mit Zinksulfat-Lösung ausgebildet, während die apfelgrünen mit Nickelsulfat und erst recht die gelbbraunen mit Kobaltsulfat-Lösung nicht ganz

³⁾ F. Kröhnke, Angew. Chem. **62**, 222 [1950].

klar sind. Das oben erwähnte, gemischte Salz läßt ebenfalls glatt und schnell Pseudomorphosen zu.

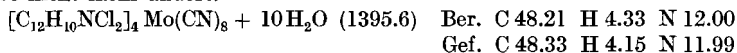
Der Versuchsteil bringt noch eine gegenüber der Vorschrift von Ruggli und Mitarbb.⁴⁾ vereinfachte Darstellung des ω,ω' -Dibrom-*p*-diacetyl-benzols. Das Bis-pyridinium-Salz daraus⁴⁾ läßt sich gut in Eisessig-Lösung erhalten, ein bisher für die Darstellung von Pyridinium-Salzen wohl noch nicht benutztes, aber sehr geeignetes Lösungsmittel. Das zugehörige Bis-pyridinium-ferrocyanid (mit 10 Moll. H_2O) bildet violettstichig-schwarzbraune Rhomboeder.

Für die Darstellung des Kalium-oktacyano-molybdats danken wir den Herren Prof. Dr. H. Reihlen† und H. Schloeder in Tübingen, sowie den Herren Dozent Dr. J. Wernet, W. Müller und A. Reidies in Freiburg/Br. herzlich.

Beschreibung der Versuche

Das verwendete Kalium-oktacyano-molybdat reagiert, soweit es aus dem Cadmium-Salz mit Alkalicarbonat erhalten worden ist, manchmal alkalisch. Seine wäbr. Lösung wird daher vor der Verwendung mit *n* HBr neutralisiert und dann mit Kristalltheorit filtriert. Die im folgenden beschriebenen Salze wurden durch einfaches Fällen der wäbr. Lösung ihrer Bromide mit etwa 10-proz., wäbr. Oktacyano-molybdat-Lösung erhalten; gelegentlich kristallisierten sie erst nach Verreiben mit Methanol. Die Mehrzahl anderer, konstitutionell ähnlicher Oktacyano-molybdate war nicht zur Kristallisation zu bringen.

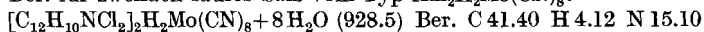
[2.6-Dichlor-benzyl]-pyridinium-oktacyano-molybdat: 3 g Bromid in 30 ccm Wasser werden mit 1.4 g Kalium-oktacyano-molybdat in 10 ccm Wasser versetzt. Aus der tiefgelben Lösung erscheinen bei 0° bichromatfarbene, große Blätter von rhombischem Umriß, die aus dem Dekahydrat bestehen; Schmp. 206–207° (Zers.). Verlust bei 20–60° i. Vak. über Diphosphorpentoxyd 8% entspr. 6 H_2O ; die Substanz ist dabei englischrot geworden. Die Wiederaufnahme an der Luft beträgt knapp 2%, wobei sich die Farbe nicht mehr ändert.



Die Pseudomorphose des Salzes mit Kupfersulfat-Lösung erfolgt sehr schnell und exakt unter Violettfärbung, ebenso die langsamere mit Zinksulfat. Eisen(III)-chlorid-Lösung ruft Zerstörung der Kristallform hervor.

Saures Salz: Beim Zusammengeben der Komponenten in *n* HCl fallen sogleich sattgelbe, rautenförmige Tafeln aus, die mit *n* HCl (nicht mit Wasser!) gedeckt und dann auf Ton getrocknet werden. Am Licht werden sie schmutzig grün, wohl unter teilweiser Verwitterung. Verlust bei 50–100° 15.5% (schwacher Geruch nach Blausäure!), entspr. 8 H_2O ; dabei wird die Substanz schwarzgrün und bleibt so auch nach Wiederaufnahme von 4% entspr. 2 H_2O .

Ber. für zweifach saures Salz vom Typ $Am_2H_2Mo(CN)_8$:



Gef. C 41.46 H 3.49 N 15.65 (lufttrocken)

Das Salz zeigt keine Pseudomorphose mit Kupfersulfat-Lösung; Einwirkung von Natriumhydrogen-carbonat-Lösung führt zum neutralen Salz, das aber so nicht rein zu gewinnen ist.

ω,ω' -Bis-pyridinium-oktacyano-molybdat aus dem *p*-Diacetyl-benzol: Das Salz fällt in rautenförmigen, bronzeglänzenden Blättchen von brauner Farbe, wenn man das zugehörige Bis-pyridiniumbromid⁵⁾ in wäbriger Lösung mit etwa der berechneten Menge Kalium-oktacyano-molybdat versetzt. Verlust bis 60° 9.8%, wobei die

⁴⁾ P. Ruggli u. E. Gassenmeier, Helv. chim. Acta 22, 503 [1939]; ders. mit W. Theilheimer, ebenda 24, 9 [1941].

⁵⁾ Siehe am Ende dieser Arbeit.

Substanz erdbraun wird; ber. für $6\text{H}_2\text{O}$ 10.3%, Wiederaufnahme etwa 8%. Das Salz zersetzt sich über 300° langsam, ohne zu schmelzen.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2]_2\text{Mo}(\text{CN})_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1048.8) Ber. C 54.96 H 4.61 N 16.02
Gef. C 55.03 H 4.50 N 15.90 (lufttrocken,
Mittel aus 2 Bestimmungen)

Das Salz zeigt normale, sehr exakte Pseudomorphosen mit Silbernitrat-, Zink- und Kupfersulfat-Lösungen.

Gibt man das Bis-bromid zu überschüssiger Kalium-oktacyano-molybdat-Lösung, so erhält man gelbrote, 6seitige Tafeln, die beim Trocknen bei 60° 4.8% verlieren und ebensoviel beim Liegen an der Luft wieder aufnehmen; ber. $6\text{H}_2\text{O} = 6.2\%$.

$[\text{K}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2)_2]_2(\text{Mo}(\text{CN})_8)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1749.6) Ber. C 52.17 H 3.80 N 17.61
Gef. C 52.25 H 4.11 N 17.12 (lufttrocken)

Bei Umkristallisieren aus Wasser erhält man wieder die bronze glänzenden Blättchen. In der Mutterlauge läßt sich das Kalium als Hexanitritkobaltiat und durch die Flammenfärbung (Kobaltglas) nachweisen. Die Pseudomorphosen mit Cu^{II} , Ag- oder Zn-Salz verlaufen normal.

Das [3.4-Dichlor-benzyl]-chinolinium-oktacyano-molybdat fällt als violette Harz, das zweimal mit Wasser ausgekocht und dann mit Methanol verrieben wird, wobei es in kleine, blaue Kristalle übergeht, die beim Trocknen ohne Farbänderung 1% verlieren und ebensoviel beim Liegen an der Luft wieder aufnehmen; Schmp. $161\text{--}163^\circ$.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}_2]_4\text{Mo}(\text{CN})_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1568.9) Ber. C 55.12 H 3.85 N 10.71
Gef. C 55.58 H 3.68 N 11.32 (lufttrocken)

Phenacyl-chinolinium-oktacyano-molybdat: 1 g Bromid in 50 ccm Wasser versetzt man bei 40° mit 0.5 g Kalium-oktacyano-molybdat in 10 ccm Wasser; die violette, harzige Fällung geht bald in tiefblaue, feine Nadeln über; Ausb. 0.9 g. Ihre hell teerfarbene Lösung in 100 Tln. heißem Wasser gibt 0.58 g tiefblaue, moosartig verwachsene, kleine Prismen, die mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol gedeckt werden, bis dieser farblos abläuft (56% d.Th.); Schmp. $165\text{--}166^\circ$. Das Salz ist nicht in Äthanol, wohl aber mit violett roter Farbe in kaltem Methanol löslich. Verlust bei 100° in 4 Stdn. — ohne markante Farbänderung — 3.7%, Wiederaufnahme an der Luft 3.7%; ber. für $3\text{H}_2\text{O}$: 3.9%.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ON}]_4\text{Mo}(\text{CN})_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1351.3) Ber. C 67.56 H 4.62 N 12.44
Gef. C 67.59 H 4.70 N 12.43 (lufttrocken)

Das Salz zeigt mit Kupfersulfat- und mit starker Silbernitrat-Lösung schnelle und exakte Pseudomorphosen, während etwa Kobaltsulfat-Lösung und $2n\text{HCl}$ nach anfänglich pseudomorphem Eindringen alsbald den Kristall zerstören.

[2.6-Dichlor-benzyl]-isochinolinium-oktacyano-molybdat: Man fällt die Lösung von 3 g Bromid in 80 ccm Wasser mit 1.2 g Kalium-oktacyano-molybdat in 20 ccm Wasser, wobei sogleich 3 g (93% d.Th.) an schönen, violetten, rhombischen Blättchen ausfallen, die aus 100 Tln. Wasser (hellgelbe Lösung!) umkristallisiert werden; Schmp. $212\text{--}214^\circ$. Verlust bei $20\text{--}60^\circ$ 8.1%, dabei tannengrüne Färbung, Wiederaufnahme 4%, dabei grauviolette Färbung.

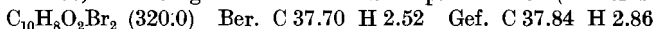
$[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NCl}_2]_4\text{Mo}(\text{CN})_8 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1568.9) Ber. C 55.12 H 3.85 N 10.71 O 6.12
Gef. C 54.94 H 3.90 N 10.37 O 6.60 (lufttrocken)

Mit Kupfersulfat-Lösung entstehen sogleich tiefviolette Pseudomorphate, in denen Ag^\oplus das $\text{Cu}^{\oplus\oplus}$ zu gelben Pseudomorphaten verdrängt. $\text{Zn}^{\oplus\oplus}$ (aus dem Sulfat) wandert nicht schnell, aber exakt ein.

Di-bromierung des *p*-Diacetyl-benzols⁶⁾: Zu 44 g Brom in 100 ccm Eisessig gibt man die warme Lösung von 21.5 g *p*-Diacetyl-benzol in 100 ccm warmem Eisessig hinzu. Man erhitzt eine Probe der Mischung bis zum Eintritt der Reaktion (plötzliche Farbänderung!) und gibt sie dann ohne Umschütteln zur Hauptmenge, die darauf

⁶⁾ P. Ruggli und Mitarbb., Fußnote 4). — Für die Darstellung des *p*-Diacetyl-benzols sei Hrn. Dozent Dr. F. Bohlmann, Braunschweig, bestens gedankt.

hin ebenfalls reagiert⁷⁾. Nach 2stdg. Stehen haben sich 39.4 g (95% d.Th.) Kristalle von ω,ω' -Dibrom-*p*-diacetyl-benzol abgeschieden; aus der Mutterlauge erhält man durch Fällen mit viel Wasser noch etwas mehr. Aus Dioxan oder aus 7 Tln. Eisessig kristallisieren derbe, sechsseitige Prismen vom Schmp. 177–178° (vorher sinternd).

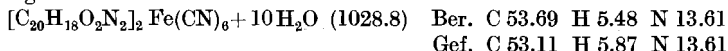


Bis-pyridiniumbromid aus ω,ω' -Dibrom-*p*-diacetyl-benzol: 6.4 g ω,ω' -Dibrom-Verbindung löst man bei etwa 100° in der Mischung von 10 ccm Pyridin + 10 ccm Eisessig und läßt dann langsam erkalten. Die Kristallisation wird durch 35 ccm Äther vervollständigt; am nächsten Tage werden 7.3 g (91% d.Th.) abfiltriert; weiteres Fällen der Mutterlauge mit mehr Äther ergibt noch etwas mehr. Aus 4 Tln. Wasser + 4 Tln. Alkohol (Tierkohle!) erscheinen schiefe Prismen vom Schmp. ab 275° (Zers.).



Die „Pikrylchlorid-Reaktion“ ist empfindlich violett, in konzentrierteren Lösungen rot. Mit Nitroprussidnatrium-Lösung tritt nach Zusatz von Natronlauge eine tiefrote, unbeständige Farbe auf. Das „Enolbetain“ ist orangerot. Das Bis-nitrat (schmale, schiefe Prismen), das Bis-fluoborat (Blättchen), das Bis-jodid (federförmig verwachsene, sattgelbe Blättchen) sind schwer löslich, noch schwerer das aus viel heißem Wasser in großen Blättchen kommende Bis-pikrat vom Schmp. 235–236° (Zers.).

Bis-pyridinium-ferrocyanid: Zu 1 g Bis-bromid in 15 ccm Wasser (Filterieren mit Tierkohle!) gibt man die Lösung von 1 g Kaliumferrocyanid in 10 ccm Wasser. Aus rotbrauner Lösung fallen bei 0° 0.8 g violettstichig schwarzbraune Rhomboeder, die beim Trocknen bei 60° 17.9% (10H₂O = 17.5%) verlieren und dann schwarzgrau erscheinen; beim Liegen an der Luft wird nur die etwa 3 Moll. Wasser entsprechende Menge wieder aufgenommen.



Die Pseudomorphosen mit Kobalt- und Kupfersulfat-Lösungen erfolgen schnell und sehr exakt, die mit Zinksulfat und mit Kobaltacetat langsamer.

189. Walter Hückel und Franz Josef Bollig: Notiz über α - und β -Indanol*)

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 3. Juni 1953)

Darstellungsweisen und Derivate des α - und β -Indanols werden beschrieben. Es werden die Umwandlungsbedingungen der beiden Modifikationen des α -Indanols ineinander festgelegt. Das saure Succinat des α -Indanols wird als zur Spaltung in optische Antipoden geeignet erkannt.

Die Frage, ob die beiden bekannten Modifikationen des α -Indanols vom Schmp. 40° und 55° im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen, oder ob die niedriger schmelzende Modifikation das racemische Gemisch, die höher schmelzende das Racemat darstellt, ist noch offen; ferner ist über die Bildungsbedingungen nichts Näheres bekannt. Im Zusammenhang mit diesem Problem wurden sowohl das α - wie das β -Indanol untersucht und durch Derivate charakterisiert, beim α -Indanol in der Absicht, zur Spaltung in optische Antipoden geeignete Derivate herzustellen.

⁷⁾ Vergl. zur Methodik: F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 931 [1936].

*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz anlässlich seines 70. Geburtstages gewidmet.