

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie  
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag  
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

## Konstitution und Reaktionsfähigkeit

V. Mitteilung:

### Die Nitrierung und Bromierung der Amino-anthra- chinone

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 9. November 1932)

Die eigenartigen Erscheinungen, die bei der Nitrierung der Amino-anthrachinone auftreten, gaben Anlaß zum eingehenden Studium dieser Reaktion. Das 1-Amino-anthrachinon gibt bei der Nitrierung in konz. Salpetersäure unter Zwischenbildung des Nitramins ein Nitro-1-amino-anthrachinon.<sup>1)</sup> Die Konstitution dieser Verbindung ist unbekannt. Das Urethan<sup>2)</sup> und die Methylverbindung<sup>3)</sup> geben ein Gemisch des 1-Amino-2-nitro-anthrachinons und des 1-Amino-4-nitro-anthrachinons. Die Acetylverbindungen schließlich geben in der Hauptsache das 1-Amino-4-nitro-anthrachinon.<sup>4)</sup>

Für die folgende Untersuchung, die Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit geben sollte, mußten gleichmäßige Versuchsbedingungen geschaffen werden, um vergleichbare Werte zu erhalten. Es wurde deshalb die Nitrierung in Monohydrat mittels Kaliumnitrat ausgeführt, und zwar für alle Amine mit 105% d. Th. Nitrat bei 5°. Auf diese Weise wurden nitriert: 1-Amino-anthrachinon, das Urethan und die Formaldehydverbindung

<sup>1)</sup> E. Terres, Monatsb. 41, 603 (1920).

<sup>2)</sup> D.R.P. 167410, Frdl. 8, 297.

<sup>3)</sup> D.R.P. 279866, Frdl. 12, 419.

<sup>4)</sup> E. Noeltling u. F. Wortmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 643 (1900); D.R.P. 125391, Frdl. 6, 297.



des 1-Amino-anthrachinons, das Acetyl-, Benzoyl- und Toluolsulf-amino-anthrachinon, sowie die Oxaminsäure. Bei den gewählten Arbeitsbedingungen entstehen keine Dinitroprodukte, dagegen in allen Fällen ein Gemisch der beiden Mononitro-1-amino-anthrachinone, das durch Schmelzpunktsanalyse in seiner Zusammensetzung bestimmt wurde.

Tab. 1 gibt die gefundenen Werte. Da ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Säuren und ihrer dirigierenden Wirkung als Substituenten in der Aminogruppe zu bestehen schien, wurde auch das Chloracetyl-amino-anthrachinon in den Kreis der Untersuchung einbezogen und tatsächlich diese Beobachtung bestätigt. Die erhaltenen Werte reihen sich den übrigen sinngemäß ein.

Es bestand noch die Möglichkeit sterischer Hinderung, die ortho-Substitution unmöglich machen konnte. Gegen diese Annahme spricht der Umstand, daß die Größe des Substituenten am Stickstoff nicht parallel mit der Direktionswirkung geht. Außerdem aber konnte dagegen auch ein direkter Beweis erbracht werden.

Die Nitrierung des 2-Amino-anthrachinons und seiner N-Substitutionsprodukte unter den gleichen Bedingungen führte zu den in Tab. 2 zusammengestellten Werten.<sup>1)</sup> Dasselbe Beobachtung wie in der  $\alpha$ -Reihe ist auch hier zu machen, daß bei N-substituierten Amino-anthrachinonen die Direktionswirkung mit dem sauren Charakter des Substituenten parallel geht, mit anderen Worten von seinem besonderen Charakter abhängig ist. In diesem Falle kann aber sterische Hinderung nicht auftreten, da sonst die umgekehrte Reihenfolge der Nitrierung zu erwarten wäre.

#### Die Bromierung der Amino-anthrachinone

Zur Überprüfung der bei der Nitrierung gemachten Beobachtungen wurde die Bromierung der beiden Monoamino-anthrachinone und ihrer N-Substitutionsprodukte studiert. Auch hier wurde unter den gleichen Bedingungen für alle Amine gearbeitet.

<sup>1)</sup> E. Scholl u. F. Eberle, Monatsch. 32, 1037 (1911); D.R.P. 290814, Frdl. 12, 418; D.R.P. 167410, Frdl. 8, 297; F. Ullmann u. Medenwald, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1798 (1913); Schaarschmidt, Ann. Chem. 407, 184 (1915).

Die Angaben der Literatur<sup>1)</sup> sind nicht vollständig zutreffend. In allen untersuchten Fällen wurden Gemische isomerer Monobromprodukte erhalten. Die Tab. 1 und 2 geben eine Zusammenstellung der gefundenen Mengenverhältnisse.

Auch bei der Bromierung zeigte sich die Erscheinung, daß die Direktionswirkung der Aminogruppe durch Substitution am Stickstoff verändert wird und daß die quantitative Wirkung parallel mit dem sauren Charakter des Substituenten geht.

Berechnet man aus den gefundenen Mengenverhältnissen die Aktivierungswärme bzw. die Differenz für die Aktivierungswärmen der isomeren Reaktionsprodukte, so erhält man die Werte der Tab. 3, in der in der letzten Spalte die Dissoziationskonstanten der N-Substituenten zum Vergleich mitgeteilt sind. Man sieht deutlich die Verschiebung der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stellungen mit dem Anwachsen der Dissoziationskonstanten. In einer folgenden, allgemeinen Abhandlung wird eine Erklärung für diese Erscheinung gegeben werden.

#### Versuchstell

**A. Nitrierung.** Die am Stickstoff substituierten Amine wurden nach den Angaben der Literatur bzw. nach bekannten Methoden hergestellt. Nitriert wurde mit 105% d. Th. Kaliumnitrat, das innerhalb 3 Stunden bei 5° zu den in 10 Teilen Monohydrat gelösten Aminen zugesetzt wurde. Nach 20stündigem Stehen wurde in Wasser gerührt und die Zusammensetzung der Gemische durch Schmelzpunktanalyse bestimmt. Zur Kontrolle wurden die Gemische mit Schwefelnatrium reduziert, die Amine gut gewaschen und durch Schmelzpunktanalyse und colorimetrischen Vergleich der alkoholischen Lösungen gegen Musterlösungen die Zusammensetzung bestimmt. Die in den Tabellen wiedergegebenen Werte sind Mittelwerte aus diesen drei verschiedenen Analysen, die jedoch nur dann verwertet wurden, wenn sie untereinander um nicht mehr als 2% verschieden waren.

<sup>1)</sup> D.R.P. 160 169, Frdl. 8, 279; D.R.P. 146 691, Frdl. 7, 170; D.R.P. 184 791, Frdl. 8, 280; D.R.P. 199 758, Frdl. 9, 706; D.R.P. 224 073, Frdl. 10, 580; D.R.P. 376 471, Frdl. 14, 848; A. Junghans, Ann. Chem. 390, 816 (1913).

B. Bromierung. Die Bromierung erfolgte in 10 Teilen Nitrobenzol durch Eintropfen von 105% d. Th. Brom innerhalb 8 Stunden und 20 stündiges Stehenlassen bei 80°. Die Analyse erfolgte durch Schmelzpunktbestimmung. Die colorimetrische Methode war hier nicht brauchbar. Die Zahlen der Tabellen sind Mittelwerte aus drei Versuchen.

Tabelle 1. 1-Aminoanthrachinon

Amin	% 1-Amino-		% 1-Amino-	
	2-nitro-	2-brom-	4-nitro-	4-brom-
	anthrachinon		anthrachinon	
frei . . . . .	64,2	62,5	85,8	87,5
Methylen . . . . .	52,4	—	47,6	—
Urethan . . . . .	26,8	28,6	71,2	71,4
Acetyl . . . . .	8,8	14,6	91,2	85,4
Benzoyl . . . . .	8,5	12,9	91,5	87,1
Chloracetyl . . . . .	6,9	8,6	93,1	91,4
Oxaminsäure . . . . .	3,6	4,3	96,4	95,7
Toluolsulfamid . . . . .	1,4	1,6	93,6	93,4

Tabelle 2. 2-Aminoanthrachinon

Amin	% 2-Amino-		% 2-Amino-	
	8-nitro-	8-brom-	1-nitro-	1-brom-
	anthrachinon		anthrachinon	
frei . . . . .	84,8	87,5	15,7	12,5
Methylen . . . . .	74,4	—	25,6	—
Urethan . . . . .	64,8	68,4	35,2	31,6
Acetyl . . . . .	10,2	16,6	89,8	88,4
Benzoyl . . . . .	8,8	15,8	91,2	84,2
Chloracetyl . . . . .	6,4	12,6	93,6	87,4
Oxaminsäure . . . . .	3,4	6,3	96,6	91,7
Toluolsulfosäure . . . . .	2,8	3,5	97,2	96,5

Tabelle 3

Amin	Differenz der Aktivierungswärmen				$k \cdot 10^4$ des N-Sub- stituenten
	$q_{1,3} - q_{1,4}$		$q_{2,3} - q_{2,4}$		
	Nitro	Brom	Nitro	Brom	
frei . . . . .	-380	-310	-980	-1180	—
Methylen . . . . .	-50	—	-590	—	—
Urethan . . . . .	610	660	-340	-470	klein
Acetyl . . . . .	1800	1070	1210	980	0,18
Benzoyl . . . . .	1820	1160	1900	1010	0,60
Chloracetyl . . . . .	1450	1480	1490	1170	15,50
Oxaminsäure . . . . .	1920	1840	1860	1450	380,00
Toluolsulfamid . . . . .	2860	2490	1970	2000	sehr groß



Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie  
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag  
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

## Konstitution und Reaktionsfähigkeit

### VI. Mitteilung:

#### Der Austausch der Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren gegen Chlor

Von Karl Lauer

(Eingegangen am 9. November 1932)

In der II. Mitteilung wurde der Austausch der ersten Sulfogruppe der Anthrachinon-disulfosäuren gegen Chlor beschrieben. Hierbei ergaben sich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die mit den Erfahrungen, die man in der Technik bei der Herstellung der Chloranthrachinone macht, nicht übereinzustimmen schienen.<sup>1)</sup> Die Umwandlung der 2,7-Anthrachinon-disulfosäure in das entsprechende Dichloranthrachinon gelingt leichter, als die des 2,6-Isomeren. Die reaktionskinetischen Daten ergaben jedoch wenigstens für die erste Sulfogruppe das umgekehrte Bild. Es schien daher nötig, auch die Abspaltung der zweiten Sulfogruppe reaktionskinetisch zu messen.

Zur Untersuchung gelangten alle sechs Anthrachinon-disulfosäuren. Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie beim Austausch der ersten Sulfogruppe. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tab. 1—18 wiedergegeben. Tab. 19 gibt eine Zusammenstellung. Ausgegangen wurde für die Messungen von den entsprechenden Chloranthrachinonsulfosäuren 1,5, 1,8, 1,6, 1,7, 2,6 und 2,7.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 135, 182 (1932).

Als Ergebnisse der Versuche wurde festgestellt, daß sich durch den Ersatz der ersten Sulfogruppe der Disulfosäuren durch Chlor, die Reaktionsgeschwindigkeit des Austausches der zweiten Sulfogruppe umkehrt. Während also der Austausch der ersten Sulfogruppe bei der 1,5-Säure rascher erfolgt als bei der 1,8-Säure, bei der 1,7-Säure rascher als bei der 1,6-Säure und bei der 2,6-Säure rascher als bei der 2,7-Säure, ist die Reihenfolge in der Austauschgeschwindigkeit der zweiten Sulfogruppe bei den Isomerenpaaren 1,8 und 1,5; 1,6 und 1,7 und schließlich 2,7 und 2,6.

Die Ursache dieser Umkehrung der Reaktionsgeschwindigkeiten ist in dem Austausch der positiven Sulfogruppe als dirigierende Gruppe gegen das negative Chlor zu suchen. Aus den Ergebnissen der Versuche ergibt sich auch ein Bild über die Wirkung eines Substituenten in dem ersten Benzolkern des Anthrachinons auf die einzelnen Stellungen des zweiten Kerns. Über die Einzelheiten dieser Verhältnisse wird eine folgende, zusammenfassende Veröffentlichung berichten.

Tabelle 1

1,5-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	$c$ (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0855	4,59
2	20	0,0811	4,62
3	30	0,0881	4,44
4	40	0,0842	4,32
5	60	0,0758	4,61

$$k_{94} = 4,5 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 2

1,5-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	$c$ (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0875	1,21
2	20	0,0784	1,08
3	30	0,0750	1,16
4	40	0,0669	1,00
5	60	0,0501	1,02

$$k_{104} = 1,1 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 3

1,5-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	$c$ (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0786	2,42
2	20	0,0592	2,62
3	30	0,0482	2,43
4	40	0,0358	2,56
5	60	0,0228	2,49

$$k_{114} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 4

1,8-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	$c$ (Mol/Liter)	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0854	1,58
2	20	0,0717	1,67
3	30	0,0634	1,51
4	40	0,0512	1,71
5	60	0,0354	1,73

$$k_{94} = 1,64 \cdot 10^{-3}$$

**Tabelle 5**  
1,8-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>3</sup>
0	—	0,1000	—
1	10	0,0874	3,94
2	20	0,0479	3,69
3	30	0,0306	3,94
4	40	0,0218	3,81
5	60	0,0113	3,68

$k_{104} = 3,8 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 6**  
1,8-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>3</sup>
0	—	0,1000	—
1	10	0,0889	9,02
2	20	0,0160	9,14
3	30	0,0061	9,33
4	40	0,0024	9,29

$k_{114} = 9,2 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 7**  
1,6-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>3</sup>
0	—	0,1000	—
1	20	0,0940	3,19
2	30	0,0914	3,08
3	40	0,0887	3,00
4	60	0,0884	3,01
5	90	0,0752	3,16

$k_{94} = 3,0 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 8**  
1,8-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>3</sup>
0	—	0,1000	—
1	20	0,0845	3,39
2	30	0,0782	3,21
3	40	0,0722	3,16
4	60	0,0610	3,25
5	90	0,0479	3,16

$k_{104} = 3,2 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 9**  
1,6-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>3</sup>
0	—	0,1000	—
1	20	0,0714	1,68
2	30	0,0584	1,79
3	40	0,0498	1,74
4	60	0,0335	1,82
5	90	0,0201	1,79

$k_{114} = 1,7 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 10**  
1,7-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>4</sup>
0	—	0,1000	—
1	30	0,0995	1,48
2	60	0,0992	1,41
3	120	0,0984	1,42
4	180	0,0976	1,44
5	240	0,0967	1,33

$k_{94} = 1,4 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 11**  
1,7-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>4</sup>
0	—	0,1000	—
1	20	0,0998	3,39
2	30	0,0988	4,06
3	40	0,0985	3,81
4	60	0,0977	3,98
5	90	0,0966	3,39

$k_{104} = 3,9 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 12**  
1,7-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c (Mol/Liter)	k · 10 <sup>4</sup>
0	—	0,1000	—
1	20	0,0989	9,30
2	30	0,0968	9,51
3	60	0,0946	9,31
4	120	0,0897	9,22
5	180	0,0846	9,23

$k_{114} = 9,3 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 13**  
2,6-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c(Mol/Liter)	k · 10 <sup>5</sup>
0	—	0,1000	—
1	120	0,0997	1,98
2	240	0,0995	2,05
3	300	0,0994	1,91
4	420	0,0992	1,86
5	600	0,0988	2,05

$$k_{94} = 1,97 \cdot 10^{-5}$$

**Tabelle 14**  
2,6-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c(Mol/Liter)	k · 10 <sup>5</sup>
0	—	0,1000	—
1	120	0,0998	5,92
2	240	0,0986	5,83
3	300	0,0982	5,81
4	420	0,0978	5,68
5	600	0,0968	5,96

$$k_{104} = 5,8 \cdot 10^{-5}$$

**Tabelle 15**  
2,6-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c(Mol/Liter)	k · 10 <sup>4</sup>
0	—	0,1000	—
1	120	0,0985	1,88
2	240	0,0967	1,42
3	300	0,0957	1,50
4	420	0,0948	1,41
5	600	0,0924	1,88

$$k_{114} = 1,4 \cdot 10^{-4}$$

**Tabelle 16**  
2,7-Chlorsulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c(Mol/Liter)	k · 10 <sup>5</sup>
0	—	0,1000	—
1	120	0,0992	6,46
2	240	0,0985	6,59
3	300	0,0981	6,44
4	420	0,0974	6,38
5	600	0,0962	6,48

$$k_{94} = 6,5 \cdot 10^{-5}$$

**Tabelle 17**  
2,7-Chlorsulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c(Mol/Liter)	k · 10 <sup>4</sup>
0	—	0,1000	—
1	120	0,0977	1,92
2	240	0,0958	1,79
3	300	0,0948	1,81
4	420	0,0923	1,89
5	600	0,0903	1,71

$$k_{104} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

**Tabelle 18**  
2,7-Chlorsulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c(Mol/Liter)	k · 10 <sup>4</sup>
0	—	0,1000	—
1	120	0,0950	4,16
2	240	0,0902	4,33
3	300	0,0881	4,22
4	420	0,0835	4,29
5	600	0,0784	4,05

$$k_{114} = 4,2 \cdot 10^{-4}$$

**Tabelle 19**  
Austausch der Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren  
gegen Chlor

Säure	k · 10 <sup>3</sup>			q = cal.		α · 10 <sup>-10</sup>	
	94°	104°	114°	94—104	104—114	94—104	104—114
1,5-	4,5	10,8	25,0	24850	26550	12,0	220,0
1,8-	16,4	38,0	92,0	28240	28060	9,8	410,0
1,6-	8,1	8,2	17,6	27100	22260	350,0	0,8
1,7-	0,14	0,89	0,98	28850	25050	88,0	1,1
2,6-	0,02	0,06	0,14	29860	25860	940,0	4,9
2,7-	0,07	0,18	0,42	28680	24860	680,0	2,1

Bezüglich Beschriftung und Berechnung vgl. II. Mitteilung [dies. Journ. [2] 185, 182 (1932)].

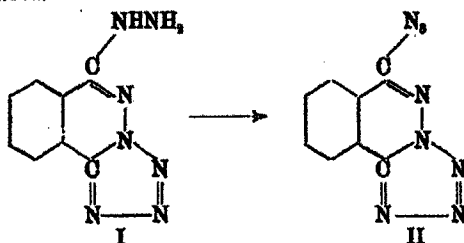
Mittteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

**Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin  
und Dichlor-2,3-chinoxalin mit Natriumazid**

Von R. Stollé und Fr. Hanusch

(Eingegangen am 9. November 1932)

Im Anschluß an die Arbeit von R. Stollé und H. Storch<sup>1)</sup> wurde zunächst festgestellt, daß auch bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das durch Umsetzung von Tetrazolo-1,2-chlor-4-phthalazindihydrid-1,2 mit Hydrazin erhaltene Tetrazolo-1,2-hydrazino-4-phthalazindihydrid-1,2 nicht das Bistetrazoloderivat, sondern Tetrazolo-azido-4-phthalazindihydrid-1,2 erhalten wird.



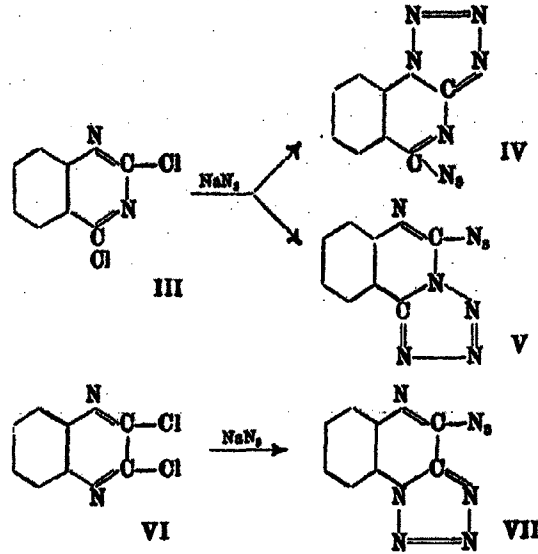
Die Ausdehnung der Untersuchungen auf Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-2,3-chinoxalin ergab dann, daß der Bildung von Bistetrazolverbindungen in Ringen offenbar Hemmungen entgegenstehen.<sup>2)</sup> Es gelang nämlich nicht, bei Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin oder Dichlor-2,3-chinoxalin mit Natriumazid die Bistetrazolverbindungen zu gewinnen, es entstanden nur die Tetrazolo-azidverbindungen (vgl. folgende Formel III—VII).

Die Feststellung, ob Dichlor-2,4-chinazolin in Tetrazolo-1,2-azido-4-chinazolindihydrid-1,2 oder in Tetrazolo-3,4-azido-2-chinazolindihydrid-3,4 übergeht, womit dann auch die Konsti-

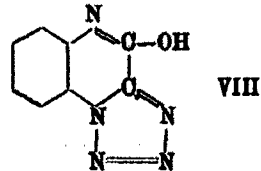
<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 135, 128 (1932).

<sup>2)</sup> Vgl. R. Stollé u. A. Netz, Ber. 55, 1297 (1922).

tution der aus der Tetrazoloazidoverbindung bei der Behandlung mit Natriumäthylat entstehenden Tetrazolo-oxyverbindung erwiesen wäre, soll versucht werden.

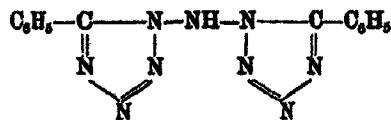


Der aus Tetrazolo-1,2-azido-8-chinoxalin-dihydrid-1,2 entstandenen Oxyverbindung kommt die Formel



zu.

Der Verlauf der Umsetzung von Dichlor-2,4-phthalazin mit Natriumazid ist von dem der Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid vollständig verschieden. Im letzteren Falle entsteht entweder Dibenzhydrazidazid oder [(Phenyl-1'-tetrazolyl)-amino-5]-1-phenyl-5-tetrazol.<sup>1)</sup>



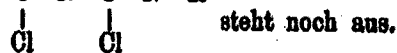
<sup>1)</sup> Ber. 55, 1297 (1922).

Die Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{---C=N---N=C---} \end{array}$  liegt hier in offener Kette, bei Dichlor-1,4-phthalazin als Ringglied vor.

Ein Unterschied tritt ebenso bei der Umsetzung der Atomgruppierung  $\begin{array}{c} \text{---N=C---C=N---} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$  in offener Kette und im Ring in die Erscheinung.

Oxanilidimidchlorid liefert Diphenyl-1,1'-bis-5,5'-tetrazol<sup>1)</sup>, während, wie erwähnt, Dichlor-2,8-chinoxalin nur die Tetrazoloxidoverbindung (VII) ergibt.

Der Vergleich der Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin (III) mit Natriumazid und von einem Dichlorid der Formel



#### Versuchsteil

##### Tetrazolo-1,2-hydrazino-4-phthalazindihydrid-1,2 (I)

Eine absolut alkoholische Lösung von 0,95 g (5 MM) Tetrazolo-1,2-chlor-4-phthalazindihydrid-1,2<sup>2)</sup> und 0,8 g (10 MM) wasserfreiem Hydrazin wurde im Bombenrohr 6 Stunden auf 180° erhitzt. Die beim Erkalten erhaltene Ausscheidung stellt, aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, Nadelchen vom Schmp. 287° dar. Ausbeute etwa 50%.

1,580 mg Subst.: 0,543 ccm N (21°, 766 mm).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{Cl}$  Ber. N 41,35 Gef. N 40,91

Die Hydrazinverbindung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Die Lösung in verdünnter Salzsäure liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, ein Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine Nadelchen, die bei 300° schmelzen.

##### Tetrazolo-1,2-azido-4-phthalazindihydrid-1,2 (II)

Die auf -10° gekühlte Lösung von 0,5 g (2 MM) Tetrazolo-1,2-hydrazino-4-phthalazin-dihydrid-1,2 in etwa 25 Prozent Salz-

<sup>1)</sup> Ber. 55, 1296 (1922). Wir haben zur Sicherstellung der Verbindung als Bistetrazoloabkömmling dieselbe mit Natriumäthylat gekocht und keine Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure feststellen können.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 135, 138 (1932).

säure wurde tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 0,15 g (2 MM) Natriumnitrit versetzt; die sich abscheidenden Nadelchen stimmten in Eigenschaften und Schmelzpunkt, auch dem einer Mischprobe, mit dem durch Umsetzung von Dichlor-2',3'-phthalazin-dihydrid-1,2 mit Natriumazid erhaltenen Produkt<sup>1)</sup> überein.

#### Tetrazolo-azido-chinazolindihydrid (IV oder V)

Eine Anschlammung von 32 g (500 MM) feingepulvertem Natriumazid in 800 ccm Aceton wurde mit 20 g (100 MM) Dichlor-2,4-chinazolin<sup>2)</sup> versetzt und einige Stunden, zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei etwa 50° verrührt. Das im Vakuum eingeeengte Filtrat schied beim Erkalten ein Krystallpulver ab, das, nochmals aus Aceton umkrystallisiert, bei 145° unter Verpuffung schmilzt.

1,185 mg Subst.: 0,559 ccm N (21°, 744 mm).

$C_6H_4N_6$  Ber. N 52,88 Gef. N 53,92

Nicht in Wasser und Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aceton löslich.

Spaltet, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung erwärmt, Stickstoffwasserstoffsäure unter Übergang in Tetrazolo-oxy-chinazolin ab.

#### Tetrazolo-oxy-chinazolindihydrid

Die alkoholische Lösung von 2,1 g (10 MM) Tetrazolo-azido-chinazolin wurde zu einer aus 2,3 g (10 MM) Natrium mit 100 ccm Äthylalkohol bereiteten Äthylatlösung getropft. Nach 5 stündigem Erwärmen am Rückflußkühler wurde der Alkohol abdestilliert. Die durch Ansäuern aus dem Rückstand in Freiheit gesetzte Stickstoffwasserstoffsäure wurde mit Wasserdampf übergetrieben und in vorgelegter n/10-NaOH aufgefangen. Die Rücktitration ergab die auf ein Molekül abgespaltener Stickstoffwasserstoffsäure berechnete Menge.

Das beim Ansäuern des Rückstandes ausgefallene Produkt stellte, aus Methanol umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei vorhergehendem Schrumpfen bei 243° unter Dunkel-färbung und Gasentwicklung schmilzt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [3] 185, 181 (1932).

<sup>2)</sup> Bogert u. Scatchard, Chem. Zentralbl. 1920 I, 838; vgl. dazu Ber. 33, 8559 (1905).



2,040 mg Subst.: 0,847 ccm N (26°, 759 mm).

$C_8H_6ON_2$  Ber. N 37,48 Gef. N 36,95

Nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer auch in der Hitze in Methanol und Äthylalkohol löslich. Löst sich schon in kohlensauren Alkalien. Auffallend ist die Tatsache, daß die Löslichkeit in alkoholischer Natronlauge geringer ist als in wäßriger.

#### Tetrazolo-1,2-azido-3-chinoxalin-dihydrid-1,2 (VII)

Eine Lösung von 20 g (100 MM) Dichlor-2,3-chinoxalin wurde mit 32 g (500 MM) Natriumazid in Alkohol bei Siedehitze mehrere Stunden verrührt. Die heiß filtrierte Lösung schied beim Erkalten Blättchen ab, die bei 265° unter vorhergehender Braunfärbung unter Schrumpfen schmelzen. Weitere Mengen wurden durch Einengen des Filtrats und Ausziehen des Salzrückstandes mit heißem Alkohol gewonnen.

1,480 mg Subst.: 0,670 ccm N (17°, 752 mm).

$C_8H_4N_6$  Ber. N 52,88 Gef. N 52,33

Nicht in Wasser und Äther, mäßig in heißem, schwer in kaltem Alkohol löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung wird Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten.

#### Tetrazolo-1,2-oxy-3-chinoxalin-dihydrid-1,2 (VIII)

wurde durch längeres Kochen von Tetrazolo-1,2-azido-3-chinoxalin-dihydrid-1,2 mit der berechneten Menge Natriumäthylat am Rückflußkühler gewonnen. Die abgespaltene Menge Stickstoffwasserstoffsäure entsprach der für 1 Mol. berechneten.

Der nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf und Verjagen der Stickstoffwasserstoffsäure nach Ansäuern unlöslich gebliebene Anteil stellte, aus Methanol umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei etwa 288° bei vorhergehender Braunfärbung unter Gasentwicklung schmilzt.

3,810 mg Subst.: 1,062 ccm N (21°, 746 mm).

$C_8H_6ON_2$  Ber. N 37,48 Gef. N 36,57

Nicht in Wasser und Äther, ziemlich schwer auch in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich; löst sich leicht in Soda.

## Anhang

Das im theoretischen Teil erwähnte Diphenyl-1,1'-bis-5,5'-tetrazol ist, wie durch Umsetzung von Oxanilidimidchlorid mit Natriumazid, auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxanilidimidhydrazid erhalten worden.



Die Lösung von 5 g Oxanilidimidchlorid<sup>1)</sup> in trockenem Petroläther wurde zu 4 g mit Petroläther versetztem, wasserfreiem Hydrazin bei Eiskühlung unter starkem Rühren getropft. Der gebildete Niederschlag wurde nach etwa 12 Stunden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 156° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,0744 g Subst.: 20,2 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6$  Ber. N 81,86 Gef. N 81,18

Nicht in Wasser, Äther und Petroläther, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, leicht in heißem Toluol, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren löslich.

Das Acetonkondensationsprodukt, aus Oxanilidimidhydrazid durch Erhitzen mit Aceton erhalten, fällt beim Erkalten in farblosen, feinen, auf dem Filter verfilzenden Nadelchen aus, die, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmp. 208° zeigen.

0,1078 g Subst.: 28,2 ccm N (15°, 744 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6$  Ber. N 24,14 Gef. N 24,58

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, leicht in Aceton löslich.

## Diphenyl-1,1'-bistetrazol-5,5'

Zu einer eisgekühlten Lösung von 1,8 g Oxanilidimidhydrazid in verdünnter Salzsäure wurde langsam eine kalte wäßrige Lösung von 2 g Natriumnitrit getropft. Der sich abscheidende voluminöse Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 212° dar, die in allen Eigenschaften mit dem durch Umsetzung von Oxanilidimidchlorid mit Natriumazid erhaltenen Produkt<sup>2)</sup> übereinstimmen.

<sup>1)</sup> Ber. 40, 2658 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. 55, 1296 (1922).

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Universität Freiburg i. Br.  
und Greifswald

## Anderungen des Molekülbaues bei chemischen Reaktionen

II. Mitteilung<sup>1)</sup>:

### Umlagerung der Butylbromide

Von Walter Hütkel und Paul Ackermann

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 5. Dezember 1932)

Die Isomerisation der Ester starker Mineralsäuren ist vor allem an den Estern der Alkohole vom Pinakolin- und Pinakontypus untersucht worden.<sup>2)</sup> Daß derartige Isomerisationen, die sich sowohl unter Erhaltung wie unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts vollziehen können, nicht auf diese Klasse von Verbindungen beschränkt sind, ergibt sich aus dem Verhalten auch anders gebauter Alkohole bei der Wasserabspaltung.<sup>3)</sup> Bei diesem als thermische Zersetzung von Estern aufzufassenden Vorgang werden öfters Veränderungen des Kohlenstoffgerüsts beobachtet, und es ist aus Gründen der Analogie mit den Estern der Pinakolinalkohole wahrscheinlich, daß die eintretende Umlagerung nicht zwangsläufig mit dem Abspaltungsvorgang verknüpft, sondern auf eine vorhergehende, unter Umgruppierung des Kohlenstoffgerüsts verlaufende Isomerisation des bei der Reaktion zunächst gebildeten Esters zurückzuführen ist; aus dem isomerisierten Ester verläuft dann die eigentliche Abspaltung der Säure ohne Umlagerung.

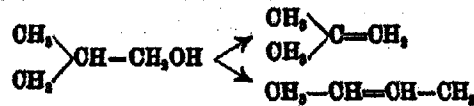
Da nun vor langer Zeit schon bei dem einfachsten zur Umlagerung befähigten Kohlenstoffgerüst von vier Kohlenstoff-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: Ann. Chem. 477, 99 (1930).

<sup>2)</sup> Meerwein, Ann. Chem. 435, 190 (1924) u. a.

<sup>3)</sup> Z. B. Ann. Chem. 477, 99 (1930).

atomen eine derartige Strukturänderung beobachtet worden ist, nämlich bei der Wasserabspaltung aus Isobutylalkohol mittels Zinkchlorid, die neben Isobutylene auch symmetrisches Dimethyläthylen liefert<sup>1)</sup>:



so lag es nahe, gerade diesen einfachsten Fall näher ins Auge zu fassen und Ester der Butylalkohole auf ihre Fähigkeit zur Isomerisation zu untersuchen. Als Beispiele wurden das Isobutylbromid,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$  und das sek. n-Butylbromid,  $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$ , gewählt.

Eine bei höherer Temperatur eintretende Isomerisation des Isobutylbromids, die sich ohne Änderung des Kohlenstoffgerüsts vollzieht und zum tert. Butylbromid,  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  führt, ist schon sehr lange bekannt<sup>2)</sup> und Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Durch die Arbeiten von Michael<sup>3)</sup>, deren Ergebnisse durch andere Forscher<sup>4)</sup> bestätigt werden konnten, ist erwiesen, daß es sich hierbei um eine wahre innermolekulare Umlagerung und nicht um das Endergebnis einer Reaktionsfolge von Abspaltung und Wiederanlagerung von Bromwasserstoff im Sinne der Gleichungen



handelt, wie man ursprünglich anzunehmen geneigt war. Dieser Beweis konnte durch die Beobachtung erbracht werden, daß der thermische Zerfall des Isobutylbromids in Isobutylene und Bromwasserstoff wesentlich langsamer vor sich geht als die Isomerisation. Der Frage, ob neben dem tertiären Butylbromid sich bei der Umlagerung des Isobutylbromids auch noch unter Änderung des Kohlenstoffgerüsts Bromide des n-Butans bilden, ist man experimentell bisher noch nicht nachgegangen. Eine Bildung irgendwie nennenswerter Mengen des

<sup>1)</sup> Nevole, Bull. [3] 24, 122 (1875); Le Bel u. Green, Bull. [2] 29, 806 (1876).

<sup>2)</sup> Eltekoff, Ber. 6, 1258 (1878).

<sup>3)</sup> Michael u. Leupold, Ann. Chem. 379, 268 (1910).

<sup>4)</sup> G. Dienger, Ztschr. physik. Chem. 186, 98 (1928).

primären 1-Brom-n-butans,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  erscheint sehr unwahrscheinlich, weil dessen Gegenwart wegen des viel höheren Siedepunktes (115°) neben dem Isobutylbromid (Siedepunkt 92°) im Laufe der zahlreichen Untersuchungen sicher aufgefallen wäre; dagegen ist die Bildung des sek. 2-Brom-n-butans, das praktisch den gleichen Siedepunkt besitzt wie das Isobutylbromid, auf Grund der bisherigen Arbeiten nicht auszuschließen, da in ihnen niemals danach gesucht wurde.

Vorbedingung für die Beantwortung der Frage, ob beim Erhitzen von Isobutylbromid und sek. 2-Brom-n-butan Umlagerungen unter Änderungen des Kohlenstoffgerüsts eintreten, ist die Kenntnis analytischer Methoden zum Nachweis dieser beiden Verbindungen nebeneinander. Über diese soll hier zunächst berichtet werden. Die Abtrennung des tertiären Butylbromids ist nach dem von Michael sowie Dienger benutzten Verfahren — gründliches Schütteln mit Wasser — leicht durchzuführen.

Wegen des praktisch gleichen Siedepunktes des Isobutylbromids und 2-Brom-n-butans, sowie der Unmöglichkeit, beide Bromide zum Krystallisieren, sei es bei  $-80^\circ$ , sei es bei  $-180^\circ$ , zu bringen, bleibt nur die Suche nach geeigneten chemischen Umsetzungen zwecks Charakterisierung der dabei entstehenden verschiedenen Verbindungen übrig. Als eine geeignete Reaktion kommt die Umesterung mit Silberacetat in Frage, die, falls kein Lösungsmittel angewendet wird, nach den bisherigen Beobachtungen zu Butylacetaten führt, die den Ausgangsbromiden in ihrer Struktur entsprechen. Neben der Umesterung läuft in beiden Fällen die Bildung von Butylenen einher, die mit und ohne Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel beobachtet wird.

Eine Verwertung der entstehenden Acetate zu analytischen Zwecken ist nicht möglich. Zwar läßt sich ein künstlich bereitetes Gemisch von Isobutylacetat und sek. n-Butylacetat durch Bestimmung des Ganges der Verseifungsgeschwindigkeitskonstante nach der von L. Smith<sup>1)</sup> angegebenen Methode analysieren, da sich infolge des erheblichen Unterschiedes der für die reinen Isomeren geltenden Konstanten schon ein Gehalt

<sup>1)</sup> Ztschr. physik. Chem. 95, 67 (1920).

von 5 % sek. Acetat deutlich bemerkbar macht. Jedoch ist das aus dem Isobutylbromid gebildete Acetat — im Gegensatz zu dem aus sek. 2-Brom-n-Butan zu erhaltenden — nicht frei von unumgesetzten Bromid zu bekommen, und so entfällt die Methode der kinetischen Analyse. Eine Verseifung der Acetate zu den Alkoholen und Ermittlung des Mengenverhältnisses der isomeren Alkohole durch Schmelzpunktsbestimmung ihrer Phenylurethane wäre ein recht umständliches Verfahren.

Es bleibt also noch die Untersuchung der bei der Reaktion entstehenden Butylene. Aus reinem Isobutylbromid und reinem 2-Brom-n-butan bilden sich verschiedene Kohlenwasserstoffe, und somit eröffnet sich hier tatsächlich ein Weg zur Erkennung der beiden Bromide nebeneinander. Diese Feststellung konnte aber erst gemacht werden, nachdem es gelungen war, ein für kleinere Mengen von Butylenen brauchbares analytisches Verfahren zu finden. Die in der Literatur zur Trennung und zum Nachweis der Butylene angegebenen Methoden — Absorption durch Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen<sup>1)</sup>, Herstellung und Fraktionieren der Dibromide<sup>2)</sup> sind für geringe Mengen gänzlich ungeeignet. In der Messung der Dampfdrucke zwar nicht der Butylene selbst, aber der aus ihnen durch Hydrieren zu erhaltenden Butane hat man jedoch ein Mittel in der Hand, um selbst bei kleinen Mengen annähernd quantitative Bestimmungen durchzuführen. Bei den Butylenen selbst hat die Messung der Dampfdrucke wenig Sinn, weil vier Isomere vorliegen können: Isobutylene, Sdp.  $-7^{\circ}$ , n-Buten-1, Sdp.  $-5^{\circ}$ , cis-n-Buten-2, Sdp.  $+8^{\circ}$ , trans-n-Buten-2, Sdp.  $+0,4^{\circ}$ . Durch Hydrieren verringert sich die Zahl der Isomeren auf zwei, deren Dampfdrucke sogar weiter auseinanderliegen als die der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Da bei einer katalytischen Hydrierung in der Kälte das Kohlenstoffgerüst nicht geändert wird, und es hier nur auf dessen Feststellung ankommt, sind nur folgende Versuche erforderlich: Die aus den reinen Bromiden erhaltenen Butane werden durch Dampfdruckmessungen verglichen; die Dampfdrucke sind erheblich verschieden [z. B. bei  $-14^{\circ}$  677 mm (aus Isobromid) und 440 mm

<sup>1)</sup> Z. B. Faworski, *Disc. Journ.* [2] 42, 152 (1890); Michael u. Brunel, *Journ. Amer. chem. Soc.* 41, 118 (1919).

<sup>2)</sup> Dillon, Young u. Lucas, *Journ. Amer. chem. Soc.* 52, 1958 (1930).

(aus sek. Bromid)). Dann wird aus den auf höhere Temperatur erhitzt gewesenen Bromiden auf die gleiche Weise Butan hergestellt und dessen Dampfdruck bestimmt. Das sek. 2-Brom-n-butan gibt vor und nach dem Erhitzen ein Butan von gleichem Dampfdruck; es hat sich also nicht umgelagert. Das Isobutylbromid liefert dagegen nach dem Erhitzen ein Butan von bedeutend niedrigerem Dampfdruck als vorher; hier ist also teilweise Umlagerung zum sek. 2-Brom-n-butan eingetreten. Diese läuft also neben der längst bekannten Isomerisation zum tert. Butylbromid einher. 1-Brom-n-butan ist nicht in nachweisbarer Menge entstanden, da in Übereinstimmung mit früheren Forschern ein höher als 92° siedendes Bromid nicht aufgefunden wurde. Die in den drei Versuchen<sup>1)</sup> gefundenen Dampfdrucke, sowie die Dampfdrucke der aus den nicht erhitzten Bromiden erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe gibt Fig. 1 wieder.

Die im Versuchsteil beschriebene Methode der Dampfdruckmessung, sowie die Prüfung der Dampfdruckbestimmung von Gemischen von Kohlenwasserstoffen auf ihre Brauchbarkeit als analytisches Verfahren wurde zunächst an Kohlenwasserstoffen der Butanreihe durchgeführt, die auf einfachere Weise, als oben beschrieben, dargestellt worden waren.

Die Butylene wurden durch katalytische Dehydratation von Isobutylalkohol und sek. n-Butylalkohol gewonnen, und durch fraktionierte Destillation wurde eine größere Menge gereinigt. Die Prüfung auf Einheitlichkeit wurde hier, wie auch sonst, so vorgenommen, daß die Substanzmenge, mit der die Dampfdruckmessungen durchgeführt worden waren, bis auf kleinen Rest verdampft und der Dampfdruck dieses Restes nochmals be-

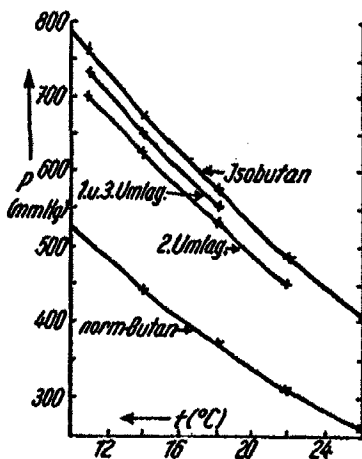


Fig. 1

<sup>1)</sup> Vgl. S. 29.

stimmt wurde („Verdampfungsprobe“). Wird dabei derselbe Wert wie vor dem Verdampfen der Hauptmenge gefunden, so ist aller Wahrscheinlichkeit nach<sup>1)</sup> die Substanz nahezu einheitlich. Nach diesem Kriterium ist das aus dem Isobutylalkohol erhaltene Isobutylen, wie es nach der Reinigung durch Fraktionieren zur Messung gelangte, als einheitlich anzusprechen. Der aus dem sek.-n-Butylalkohol erhaltene ungesättigte Kohlenwasserstoff war dagegen nicht einheitlich; nach der Bestimmung des Siedepunktes unter Atmosphärendruck besteht er hauptsächlich aus dem trans-Buten-2; daneben sind wenig cis-Buten-2 und als niedrig siedender Bestandteil zu etwa 10% n-Buten-1 vorhanden. Isobutylen ist in den niedrig siedenden Anteilen nicht zugegen, denn die Uneinheitlichkeit des Gases verschwindet beim Hydrieren; das dabei entstehende n-Butan hält die Verdampfungsprobe aus. Auch das Isobutan aus dem fraktionierten Isobutylen läßt bei der Verdampfungsprobe keine Uneinheitlichkeit erkennen.<sup>1)</sup>

Nach dem Ergebnis der Verdampfungsprobe wären also recht reine Gase zur Messung gelangt. Eine künstlich bereitete Mischung von Butan und Isobutan gibt eine zwischen den Dampfdruckkurven der Ausgangsmaterialien liegende Kurve, aus der sich innerhalb der Fehlergrenzen der Prozentgehalt an beiden Isomeren ermitteln läßt.

Interessant ist nun Vergleich des so erhaltenen Butans und Isobutans mit den bei der Umsetzung der Butylbromide gewonnenen Kohlenwasserstoffen.

Das 2-Brom-n-butan gibt mit Silberacetat in siedendem Eisessig ein nicht einheitliches Butylen, dessen Dampfdruckkurve niedriger liegt als die des aus sek.-n-Butylalkohol dargestellten Gemisches von n-Buten-2 und n-Buten-1; das Butylen enthält also mehr n-Buten-2 als jenes Gemisch. Bei der Hydrierung verschwindet der Unterschied.

Das Isobutylbromid gibt bei der gleichen Umsetzung ein Butylen, dessen Dampfdruckkurve niedriger liegt als die des reinen Isobutylens. Die katalytische Hydrierung führt, wenn sie langsam und unter Kühlung vorgenommen wird, zu

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Diskussion in der nachfolgenden Arbeit über Dampfdruckmessungen am Isobutan.



einem gesättigten, nach der Verdampfungsprobe einheitlichen Kohlenwasserstoff, dessen Dampfdruckkurve mit der des Isobutans aus Isobutylalkohol zusammenfällt. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, daß in dem Butylen das höher siedende n-Buten-2 als Verunreinigung den geringeren Dampfdruck bewirkt. Vielmehr werden möglicherweise Polymerisationsprodukte des Isobutylens, die im Rohgase enthalten sind, die Ursache sein; bei der Hydrierung in der Kälte werden sie vom Katalysator zurückgehalten.<sup>1)</sup>

Es sieht also aus, als ob die aus den Bromiden mit Silberacetat entstehenden Kohlenwasserstoffe einheitlich sind und in ihrem Kohlenstoffgerüst dem Ausgangsmaterial entsprechen. Doch kann hier, wenigstens was die Isoreihe betrifft, noch nicht das letzte Wort als gesprochen gelten.

Die Dampfdrucke von Butan<sup>2)</sup> und Isobutan<sup>3)</sup> haben nämlich schon früher Burrell und Robertson bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; sie haben ihre Kohlenwasserstoffe aus den Jodiden mit verkupfertem Zink dargestellt und durch Fraktionieren gereinigt. Die von ihnen für das n-Butan gefundene Kurve fällt fast genau mit der hier festgelegten zusammen; da mithin für nach drei verschiedenen Methoden hergestelltes n-Butan die gleichen Werte gefunden worden sind, kann an der Richtigkeit der Messungen kein Zweifel übrigbleiben. Beim Isobutan dagegen sind erhebliche Unterschiede vorhanden. Obwohl, wie in einer besonderen Arbeit: „Dampfdruckmessungen am Isobutan“ gezeigt werden wird, die Messungen der amerikanischen Forscher fehlerhaft sein müssen, werden doch auch neuerdings wieder für das nach ihrer Methode dargestellte Isobutan andere Werte gefunden als hier, und so muß die Frage nach der Dampfdruckkurve des reinen Isobutans nach offen bleiben. Die oben gemachten Feststellungen über die Umlagerung der Butylbromide sind aber davon unabhängig und werden dadurch also nicht berührt.

Die durchgeführten Umsetzungen werden durch folgende Formelbilder veranschaulicht:

<sup>1)</sup> Näheres siehe in der Inaug.-Diss. Ackermann, Greifswald 1931.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2192 (1915).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2484 (1915).



— Schmp. 65°, aus Petroläther Sdp. 75—95° — durch Verseifen mit 15 Prozent. Kalilauge regeneriert, als konstant siedendes Gemisch vom Sdp. 90,5° mit Wasser abdestilliert, mit Kaliumcarbonat, wasserfreiem Kupfersulfat und durch Kochen über Magnesiumspänen getrocknet und schließlich fraktioniert. Sdp. 106,6° bei 737 mm.

$$d_4^{19,8} = 0,8021; \quad n_{D_0}^{19,8} = 1,39681; \quad M_{H_0} = 22,20 \text{ (ber. 22,196).}^1$$

$$\text{Viscosität } \eta_{20,0} = 3,840; \quad \eta_{39,8} = 3,140; \quad \eta_{69,75} = 2,595$$

(bezogen auf Wasser der gleichen Temperaturen = 1).

Phenylurethan des Isobutylalkohols, Schmp. 86°, aus Petroläther Sdp. 60—70°.

$$4,096 \text{ mg Subst.: } 10,28 \text{ mg CO}_2, \quad 2,89 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$C_{11}H_{16}O_2N$	Ber. C 68,35	H 7,82
	Gef. „ 68,45	„ 7,89

Isobutylacetat, aus Isobutylalkohol und Äther mit reinem Acetylchlorid. Sdp.<sub>739</sub> 115—115,8°.

$$d_4^{25,5} = 0,8667; \quad n_{D_0}^{25,5} = 1,39848; \quad M_{H_0} = 81,64 \text{ (ber. 81,60).}$$

$$\eta_{20,0} = 0,683 \text{ (Wasser = 1).}$$

Sek. Butylalkohol<sup>2)</sup> wurde ebenso wie der Isobutylalkohol über den sauren Phthalsäureester, der erst aus Aceton, dann aus Petroläther vom Sdp. 60—70° umkrystallisiert wurde — Schmp. 59° —, gereinigt und auf dieselbe Weise wie der Isobutylalkohol getrocknet. Sdp. 98,5° bei 740 mm.

$$d_4^{25,4} = 0,8025; \quad n_{D_0}^{25,4} = 1,39587; \quad M_{H_0} = 22,18 \text{ (ber. 22,196).}^3$$

$$\eta_{20,0} = 3,586; \quad \eta_{39,8} = 2,644; \quad \eta_{69,75} = 2,094 \text{ (Wasser = 1).}$$

Phenylurethan des sek. Butylalkohols, Schmp. 64,5°, aus Benzin Sdp. 60—70°.

$$4,075 \text{ mg Subst.: } 10,20 \text{ mg CO}_2, \quad 2,81 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$C_{11}H_{16}O_2N$	Ber. C 68,35	H 7,82
	Gef. „ 68,27	„ 7,71

Das Eutektikum der Phenylurethane des Iso- und sek. Butylalkohols schmilzt bei 60° und einer Zusammensetzung von 25 Proz. Iso- und 75% sek. Urethan.

<sup>1)</sup> Vgl. Brunel, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 574 (1921).

<sup>2)</sup> Von der I.-G.-Farbenindustrie freundlicherweise überlassen.

<sup>3)</sup> Vgl. Brunel, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 574 (1921).

Sek. Butylacetat, aus sek. Butylalkohol und Acetylchlorid in ätherischer Lösung. Sdp.<sub>738</sub> 110,5–110,8°.

$$d_4^{25,8} = 0,86580; \quad n_{D_0}^{25,8} = 1,39708; \quad M_{H_0} = 81,58 \text{ (ber. 81,60).}$$

$$\eta_{20} = 0,355.$$

Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit.<sup>1)</sup> Isobutylacetat:

Bei 0,05° Präparat I 0,800 u. 0,782, Olsson<sup>1)</sup> fand bei 0,2° 0,838  
 „ II 0,780 u. 0,783  
 Bei 20,0° Präparat II 8,49 Olsson fand bei 20,0° 8,54

Sek. Butylacetat:

Bei 0,05° Präparat I (längere Zeit aufbewahrt) 0,328, Olsson fand  
 „ II frisch dargestellt 0,188 [bei 0,2° 0,208  
 Bei 20,0° Präparat I 0,830 u. 0,900, Olsson fand bei 20,0° 0,817  
 „ II 0,881 u. 0,878

Gang der Konstanten bei der Verseifung von Gemischen

90% Iso-, 10% sek. Acetat bei 0,05°:

Zeit (Min.) . . .	0	20	50	70	100	140	200	280	450
k . . .	—	(0,835)	0,720	0,735	0,698	0,669	0,644	0,611	0,578

95% Iso-, 5% sek. Acetat bei 0,05°:

Zeit (Min.) . . .	0	16	41	70	110	200	280	390
k . . .	—	(0,860)	0,764	0,780	0,687	0,680	0,640	0,620

Isobutyl- und sek. Butylbromid

Zu 1 Mol. des Alkohols werden 1,1–1,2 Mol. Phosphortribromid zutropfen gelassen. Im Alkohol befinden sich Tonscherben, an denen eine gleichmäßige Bromwasserstoffentwicklung eintritt; das Zutropfen wird so reguliert, daß sich die Temperatur auf 30–40° hält. (Fehlen die Tonscherben, so setzt die Reaktion erst nach Zugabe von etwa 0,5 Mol. Phosphortribromid plötzlich unter starker Wärmeentwicklung ein, und die Ausbeute an Butylbromid wird sehr schlecht.) In 3 bis 4 Stunden ist die Reaktion beendet. Das Rohbromid wird bei 100–130° abdestilliert, unter Wasser aufgefangen (um Mitreißen von Bromid durch Bromwasserstoff zu verhindern), mit Soda-lösung, Wasser und konz. Chlorcalciumlösung durchgeschüttelt

<sup>1)</sup> Die Messungen wurden in einem Ostwaldschen Thermostaten, dessen Temperatur bis auf 0,05° konstant gehalten werden konnte, genau den Angaben Olssons [Z. physik. Chem. 183, 289 (1928)] entsprechend ausgeführt.

und erst über Chlorcalcium, dann über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Ausbeuten 75—90%.

Siedepunkt des Isobutylbromids . . . 90,5—91° bei 766 mm,

„ „ sek. Butylbromids . . 90,8—90,5° „ 765 mm.

**Butylene.** Die Darstellung erfolgte nach der von Trautz und Winkler<sup>1)</sup> für die Darstellung von Propylen gegebenen Vorschrift in einer nur unwesentlich abgeänderten Apparatur. Das Butylen wurde durch einen Stickstoffstrom mitgeführt; eine auf 0° gekühlte Vorlage mit Kalilauge diente zur Absorption von Wasser und eventuell vorhandenem Aldehyd oder Alkohol; ein mit Chlorcalcium gefüllter Trockenturm diente zum Trocknen des Butylens, das in fast theoretischer Ausbeute bei -80° kondensiert wurde.

**Isobutylene aus Isobutylalkohol.** 1. Katalysator: Graphitiegelmasse, Temperatur 400°. Siedepunkt des Butylens -6,5 bis -6,0°. 2. Katalysator: Aluminiumhydroxyd C nach Willstätter<sup>2)</sup>, Temperatur 400°. Sdp. -7 bis -5° (etwa 90%); -5 bis -1° (etwa 10%). Durch Fraktionieren ist dieses wohl durch etwas n-Buten-2 verunreinigte Isobutylene jedoch leicht rein zu erhalten. Seine Dampfdruckkurve wurde aufgenommen; bei -6,8° betrug der Dampfdruck 760 mm.

**n-Buten-2 (hauptsächlich) aus sek. Butylalkohol.** 1. Katalysator: Graphitiegelmasse, Temperatur 400°. Von 80 g Butylen siedeten von -10 bis 0° 1 g, von +0,2 bis +0,7° 25 g, von +1 bis +3° 4 g. Es ist also fast ausschließlich das trans-n-Buten-2 (Sdp.<sub>760</sub> +0,4°<sup>3)</sup>) entstanden.

2. Katalysator: Aluminiumhydroxyd C, Temperatur 800°. Von dem entstandenen Butylen siedeten 10% von -7 bis -0,5°, 90% von -0,4 bis +1,5°. cis-n-Buten-2 (Sdp.<sub>760</sub> +3°) ist hier also so gut wie gar nicht vorhanden.

**Nitrosochlorid des Isobutylens, aus Isobutylene, Äthyl-nitrit und konz. HCl bei -80°. Weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 98° (aus Aceton).**

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 104, 49 (1928).

<sup>2)</sup> Ber. 56, 151 (1923).

<sup>3)</sup> Young, Dillon u. Lucas, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2528 (1929).

0,3980 g Subst. in 35,3886 g Benzol gaben eine Depression von 0,181°. Mol.-Gew. gef. 287, ber. 248 für ein dimolekulares Nitroschlorid.

Nitrolpiperidid aus Nitroschlorid mit Piperidin, Schmp. 137—138° (aus Petroläther Sdp. 75—90°).

3,962 mg Subst.: 0,28 mg CO<sub>2</sub>, 3,67 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 68,48	H 10,88
	Gef. „ 68,54	„ 10,86

Das Nitroschlorid des n-Butens-2 ist eine blaue Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Butane. Die Butane wurden durch Hydrieren der Butylene mit einem nach Zelinsky<sup>1)</sup> hergestellten Platinasbest als Katalysator gewonnen. Die Butylene wurden, mit einem Überschuß von Wasserstoff gemischt, durch das enge, mit dem Katalysator gefüllte Rohr geleitet. Der Verbrauch an Wasserstoff war gleich beim ersten Überleiten gleich dem Volumen des angewandten Butylens. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde noch durch eine alkalische Permanganatlösung gewaschen und dann kondensiert.

Dampfdruckmessungen. Für die Einstellung der verschiedenen Temperaturen, bei denen der Dampfdruck gemessen werden sollte, erschien, da es sich um Messungen unter 0° handelte, der von Zintl und Neumayr<sup>2)</sup> beschriebene Kryostat geeignet. Dieser wurde mit nur geringfügigen Abänderungen zusammengestellt. So wurde z. B. das als Thermoregulator dienende offene Stocksche Thermometer auf ein Stativ montiert und mit einer Millimeterskala versehen, so daß gleichzeitig unter Berücksichtigung des äußeren Atmosphärendruckes der Dampfdruck des Thermometerfüllgases abgelesen und hieraus die Temperatur nach den Stockschen Tabellen<sup>3)</sup> berechnet werden konnte. Als Füllgase wurden Ammoniak und Schwefeldioxyd benutzt, die Bomben entnommen und in der üblichen Weise gereinigt wurden; ebenso wurde die Füllung der Thermometer nach den Angaben von Stock<sup>3)</sup> vorgenommen.

<sup>1)</sup> Ber. 56, 1251 (1923).

<sup>2)</sup> Ber. 63, 284 (1930).

<sup>3)</sup> Ztschr. Elektrochem. 29, 354 (1923).

Da die in das Kältebad eintauchenden Teile der Thermometer nur wenig Platz beanspruchen, wurden Ammoniak- und Schwefeldioxydthermometer (= Thermoregulatoren) beide in die Apparatur eingebaut und elektrisch parallel geschaltet. So konnte bei einer Messungsserie jede Temperatur zwischen  $-75^{\circ}$  und  $-3^{\circ}$  rasch eingestellt werden. Als Badflüssigkeit diente Aceton, das mittels Stickstoff aus einer Bombe kräftig gerührt wurde. Zur Prüfung wurden die Thermometer mit einem geeichten Pentanthermometer verglichen; bei  $-85^{\circ}$  stimmten Ammoniak- und Schwefeldioxydthermometer mit den Stockschen Werten für die Dampfdrucke von  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$ , also auch untereinander überein.

Das eigentliche Meßgefäß besteht aus einem durch Normalschliff mit schlankem U-Rohr, dem Kondensationsgefäß ( $K$ ), verbundenen, auf ein Stativ mit Skala montierten, geschlossenen Manometer ( $M$ ). Letzteres hat vor einem offenen den Vorteil der Unabhängigkeit der Ablesungen vom äußeren Luftdruck und gestattet infolgedessen, die Dampfdrucke unmittelbar abzulesen. Die Füllung des Meßgefäßes wird folgendermaßen vorgenommen:  $K$  wird zunächst von  $M$  getrennt, evakuiert und in ein Kältebad von  $-80^{\circ}$  eingetaucht; dann wird der sorgfältig getrocknete Kohlenwasserstoff hineingeleitet

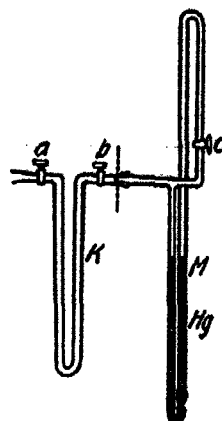


Fig. 2

und kondensiert. Nun wird  $K$  an der einen Seite mit  $M$ , an der anderen Seite an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen und in flüssige Luft eingetaucht. Darauf wird nach Öffnen der Hähne  $a$ ,  $b$  u.  $c$  evakuiert. Ist Hochvakuum erreicht, so werden die Hähne  $a$  und  $c$  geschlossen, und die flüssige Luft wird fortgenommen. Das ist notwendig, weil der rasch erstarrte Kohlenwasserstoff immer Gase einschließt, die beim Schmelzen entweichen. Die Hähne werden dann nochmals nach dem Eintauchen von  $K$  in flüssige Luft geöffnet, bis sich das Hochvakuum wieder eingestellt hat. Schließlich werden  $a$  und  $c$  wieder geschlossen, und die aus  $K$  und  $M$  bestehende Apparatur wird nach dem Herausheben von  $K$  aus der flüssigen Luft von der Pumpe

getrennt und am Kryostaten so angebracht, daß *K* ebenso tief wie die Thermometer in das Kältebad eintaucht. Bei der Ausführung der Messungen wird, mit tiefer Temperatur beginnend, zu höheren Temperaturen fortschreitend gemessen, da sich die Thermometer in dieser Richtung schneller einstellen als umgekehrt.

Von den zahlreichen Messungen sei hier nur ein Teil auszugsweise wiedergegeben.

Reine, gesättigte Kohlenwasserstoffe, durch Hydrieren der aus den Alkoholen hergestellten Butylene gewonnen:

Temp. (°C)	49,2	46,5	41,5	35,9	30,0	26,0	18,0	10,87	8	0,0
Isobutan . . .	188	154	200	—	280	339	406	578	{ 760	—
n-Butan I . .	78	91	120	164	198	218	261	371	—	780
„ II . .	—	—	—	162	187	218	260	370	—	{ 779
										{ 773*

Die mit einem Sternchen versehenen Werte sind die bei der „Verdampfungsprobe“ erhaltenen Dampfdrucke für den letzten, nach der Verdampfung der Hauptmenge verbleibenden Rest.

Der mit n-Butan I bezeichnete Kohlenwasserstoff war aus der niedrigst siedenden Fraktion des aus sek. Butylalkohol gewonnenen Butylengemisches durch Hydrieren erhalten worden, der mit n-Butan II bezeichnete aus der höchst siedenden. Die praktisch identischen Dampfdrucke zeigen, daß das Butylengemisch praktisch nur aus den Butylenen mit gerader Kette bestanden haben kann.

Es wurden auch Gemische von Isobutylen und n-Butenen hergestellt und deren Dampfdrucke, sowie die Dampfdrucke der Hydrierungsprodukte gemessen. Beimengungen von 10% machten sich, wie zu erwarten, sehr deutlich bemerkbar.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe, durch Hydrieren der durch Umsetzung der reinen Bromide mit Silberacetat in Eisessig (Mengenverhältnis 12:18:18 g) hergestellten Butylene gewonnen:

Temp. (°C)	18	14	10,87	8	8	0
Isobutan . . .	576 (+3)	677 (+4)	{ 765 (+5)	—	—	—
			{ 764* (+5)			
n-Butan . . .	—	440 (-1)	—	578 (+3)	696 (+5)	{ 762 (+3)
						{ 774* (-4)

Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Abweichungen von den für die reinen Kohlenwasserstoffe gefundenen Werten wieder.



Ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe, aus umgelagertem Isobutylbromid mit Silberacetat in Eisessig gewonnen:

Umlagerung I	80 g Bromid	6 Std.	235—240°	13 g	} gereinigtes <sup>1)</sup> umgelagertes Bromid	
" II	75 g	" 14 Std.	220—230°	12 g		
" III	65 g	" 15 Std.	230°	9,5 g		
Temp. (°C)	18	14	11	10,87	8	5
Butylen I	—	546(—26)	615(—30)	—	694(—30)	779(—35)
" II	442(—43)	581(—41)	600(—45)	—	674(—50)	755(—59)
" III	458(—27)	548(—29)	614(—31)	—	692(—32)	777(—37)
„Isobutan“ I	552(—21)	648(—25)	—	{731(—29) 715*(—44)	—	—
" II	580(—43)	631(—52)	—	{699(—61) 690*(—69)	—	—
" III	549(—24)	646(—27)	—	{727(—33) 719*(—40)	—	—

n-Butan aus „umgelagertem“ sek. Butylbromid (10 Stunden, 210°) durch Umsetzung mit Silberacetat in Eisessig (6:10:10) und Hydrieren des Butylengemisches<sup>2)</sup> gewonnen:

Temp. (°C) . . .	14	11	8	8	0
Versuch I . . . .	441(±0)	502	568(+1)	691(±0)	{779 779*
" II . . . .	438(—3)	502	567(±0)	690(—1)	—

Die kleinen Unterschiede gegenüber dem reinen n-Butan, die beim nicht erhitzt gewesenen Bromid in zwei Versuchen festgestellt worden waren, wurden nicht wiedergefunden; auch erwies sich diesmal das n-Butan durch die Verdampfungsprobe als rein. Das aus der Umsetzung mit Silberacetat stammende Butylacetat war halogenfrei; die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit wies einen geringen Gang mit der Zeit auf. Dies Acetat ist also nicht ganz so rein wie das durch Veresterung des sek. Butylalkohols mit Acetylchlorid gewonnene.

<sup>1)</sup> Einstündiges Schütteln mit Wasser, mehrmaliges Waschen mit Wasser, Trocknen und Destillation.

<sup>2)</sup> Das Butylengemisch hatte vor dem Hydrieren wesentlich kleinere Dampfdrucke als das aus sek. Butylalkohol mit Aluminiumhydroxyd gewonnene, z. B. bei —14° 407 gegenüber 444; es enthält also wesentlich weniger von dem leichter flüchtigen n-Buten-1.

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

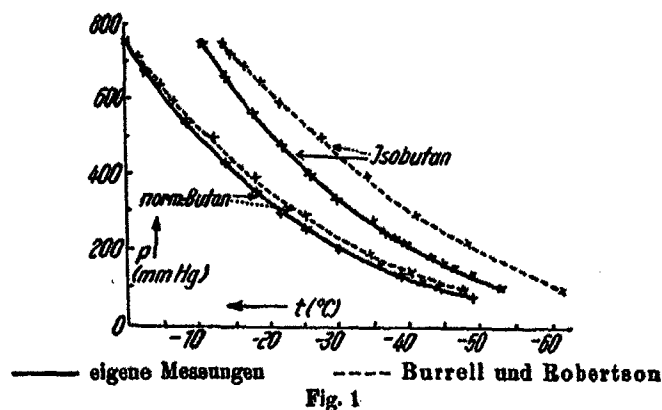
**Dampfdruckmessungen am Isobutan**

Von Walter Hückel und Walter Raßmann

Mit einer Figur

(Eingegangen am 5. Dezember 1932)

In der Arbeit über die Umlagerung der Butylbromide war von W. Hückel und P. Ackermann<sup>1)</sup> festgestellt worden, daß die für das auf zwei verschiedene Weisen dargestellte Isobutan bestimmten Dampfdrucke erheblich von den von Burrell und Robertson<sup>2)</sup> gefundenen abweichen, während die von den gleichen Forschern für n-Butan<sup>3)</sup> gefundenen sehr nahe mit den neuerdings gemessenen zusammenfallen (Fig. 1).



Der Grund hierfür könnte entweder darin liegen, daß bei Burrell und Robertson die Temperaturangaben für die Messungen am Isobutan nicht ganz richtig sind, während sie für das Butan stimmen, oder daß der Reinheitsgrad des von

<sup>1)</sup> Vgl. die vorhergehende Arbeit S. 21.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2484 (1915).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2192 (1915).

Ackermann einerseits und Burrell und Robertson andererseits verwendeten Isobutane ein verschiedener gewesen ist; schließlich könnten auch beide Ursachen zusammenwirken.

In der vorhergehenden Arbeit gründen sich die Temperaturangaben auf die Dampfdrucke von Ammoniak und Schwefeldioxyd, die mit der Temperaturskala durch die Präzisionsarbeiten von Stock<sup>1)</sup> verknüpft worden sind. Burrell und Robertson haben mit zwei Pentanthermometern gearbeitet, deren Eichung unter Verwendung verschiedener Fixpunkte (Schmelzpunkt des Chloroforms, Quecksilbers und Eises) vorgenommen wurde; für die Messungen am Butan und Isobutan wurden die gleichen, durch ihre Nummern 504 und 707 gekennzeichneten Thermometer verwendet. Es wäre nun merkwürdig, wenn sich in der zwischen beiden Meßreihen liegenden Zeit zwei verschiedene Thermometer in annähernd gleicher Weise verändert hätten. Allerdings geben die Autoren bei den Messungen am Isobutan nur das Mittel der Temperaturangaben beider Thermometer an.

Bei den Ackermanschen Messungen ist eine zeitliche Veränderung des Stockschen Thermometers völlig ausgeschlossen, denn es wurden nicht etwa erst alle Messungen am Isobutan und dann alle Messungen am Butan gemacht, sondern es wurden die Dampfdrucke der beiden Kohlenwasserstoffe abwechselnd gemessen und jedesmal unter sich gleiche Werte für die verschiedenen Isobutanproben, sowie unter sich gleiche Werte für die verschiedenen Butanproben gefunden.

Nun ist glücklicherweise ein Vergleich der von Burrell und Robertson bei den Dampfdruckmessungen am Isobutan benutzten Temperaturskala und der Stockschen Temperaturskala möglich, denn die amerikanischen Forscher haben unmittelbar nach den Dampfdrucken des Isobutans die des Ammoniaks und bald darauf die des Schwefeldioxyds unter Verwendung derselben Thermometer 504 und 707 bestimmt. Beim Ammoniak finden sie im Vergleich mit früheren Messungen von Brill<sup>2)</sup> mit steigender Temperatur zunehmende Abweichungen, die beim Siedepunkt des Ammoniaks unter 760 mm 1,6° erreichen. Sie finden für den Sdp. — 34,6°, während Brill — 33,0°

<sup>1)</sup> Stock u. Henning, Ztschr. Elektroch. 29, 357 (1923).

<sup>2)</sup> Ann. Phys. 21, 170 (1906).

gefunden hatte, und halten eine nicht ganz richtige Eichung der Brillschen Meßinstrumente für eine mögliche Ursache. Stellt man aber nun weiter die späteren Messungen von Stock und Henning daneben, so fallen diese im Temperaturgebiet von  $-33^{\circ}$  bis  $-40^{\circ}$  viel näher mit den Brillschen Daten als mit denen von Burrell und Robertson zusammen (während bei tieferen Temperaturen, die für den Vergleich mit Ackermann nicht in Frage kommen, Stock und Henning Werte finden, die etwas näher — die Differenzen zwischen Brill und Burrell u. Robertson sind hier nur noch klein — an den Zahlen der amerikanischen Forscher liegen). Auch die  $\text{SO}_2$ -Dampfdruckkurve Stocks unterscheidet sich in dem Sinne von der Burrells und Robertsons, daß die Temperaturen der letzteren durchweg zu niedrig erscheinen, wie folgende kleine Übersicht zeigt.

$\text{SO}_2$ -Dampfdruck	760	650	400	200	100
Temp. { B. u. R.	-11,0	-14,7	-24,8	-37,8	-48,8
{ Stock	-10,0	-18,4	-28,5	-36,5	-47,7
$\Delta$ . . . . .	-1,0	-1,8	-1,8	-1,8	-0,8

Legt man nun für die Dampfdruckkurve des Isobutans nicht die Angaben der Thermometer 504 und 707, sondern die aus den Dampfdrucken des  $\text{SO}_2$  nach Stock sich ergebenden Temperaturen zugrunde, so wird der Unterschied von der Ackermanschen Kurve zwar merklich kleiner, verschwindet aber nicht und ist auch nicht für alle Temperaturen derselbe.

Deshalb wurde Isobutan nach der von Burrell und Robertson angegebenen Methode aus Isobutyljodid mit verkupferten Zink<sup>1)</sup>, sowie außerdem noch aus Isobutyljodid mit Aluminiumamalgam dargestellt, und die Dampfdrucke der Rohgase wie verschiedener Fraktionen des Isobutans wurden nach der von Ackermann benutzten Methode gemessen. Die Stockschen Thermometer, ein geschlossenes wie ein offenes (Thermoregulator), wurden neu fertiggestellt. Eine Kontrolle des Thermoregulators wurde noch durch Bestimmung des Schmelzpunktes von besonders gereinigtem Quecksilber vorgenommen; der Schmelzpunkt wurde zu  $38,9^{\circ}$  gefunden, während der Standardwert  $38,89^{\circ}$  ist.

<sup>1)</sup> Gladstone u. Tribe, Ber. 17, Ref. 520 (1884).

Darstellung des Isobutans. Jod wurde in der berechneten Menge in Isobutylalkohol gelöst, die Lösung mit der für  $PJ_3$  berechneten Menge gelben Phosphors in kleinen Stücken versetzt und dann erwärmt, bis die braune Färbung fast ganz verschwunden war. Das durch mehrmalige Destillation gereinigte Isobutyljodid wurde mit verkupfertem Zink<sup>1)</sup> bzw. amalgamiertem Aluminium<sup>2)</sup> versetzt; durch einen Tropftrichter wurde von Zeit zu Zeit Isobutylalkohol zugegeben. Die Entwicklung des Isobutans ging bei Anwendung von Zink bei  $80^\circ$  vor sich; Aluminiumamalgam wirkte schon bei Zimmertemperatur als Reduktionsmittel. Das Isobutan wurde durch alkalische Permanganatlösung geleitet und in einem Gasometer aufgefangen.

## Meßergebnisse

## A. Isobutan, mit verkupfertem Zink dargestellt, nicht fraktioniert

Stocksches Thermometer		Temp. — °C	Dampfdruck	$\alpha^3)$
geschlossenes	offenes			
626	626	14,3	719	0,86
552	554	16,3	647	0,87
467	468	20,4	561	0,86
380	380	24,6	470	0,89
298	298	29,6	378	0,84
255	255	32,1	326	0,88
178	178	38,9	241	0,86
154	154	40,9	219	0,88
128	128	44,5	182	0,85
94	94	48,8	145	0,76
72	72	52,8	115	

0,86 ± 2,3 %

## B. Nach dem Abdestillieren der Hälfte des kondensierten Gases

759	759	10,09	325	0,87
702	702	11,75	772	0,88
684	688	14,0	710	0,88
578	578	16,0	655	0,89
526	524	18,0	606	0,85
482	482	19,75	562	0,82
488	482	22,0	511	0,86
395	395	23,8	473	0,81
358	351	25,9	429	

0,85 ± 3,5 %

(Mittelwert gebildet mit noch 9 weiteren, hier nicht wiedergegeb. Messungen)

<sup>1)</sup> Glastone u. Tribe, Ber. 17, Ref. 520 (1854).<sup>2)</sup> J. Wislicenus, Ann. Chem. 93, 115 (1888); dies. Journ. [2] 54, 52 (1896).<sup>3)</sup> Vgl. weiter unten S. 87.

## C. Isobutan, mit Aluminiumamalgam hergestellt, nicht fraktioniert

Stocksches Thermometer		Temp. - °C	Dampfdruck	$\alpha$
geschlossenes	offenes			
702	701	11,8	781,5	0,74
699	699	13,8	707	0,74
596	597	15,3	672	0,72
590	580	15,9	656,5	0,65
554	556	16,7	693	0,77
525	527	17,8	608	0,74
489	489	19,4	574,5	0,78
406	405	23,2	491	0,71
385	385	24,3	470,5	0,74
361	362	25,5	449	0,79
334	335	27,0	419,5	0,72
261	261	31,7	345	0,69
216	216	35,2	297	0,69
165	165	39,7	239,5	0,72
118	119	45,2	185	

0,78 ± 4,1 %

Isobutan, mit verkupferten Zink dargestellt. Bei  $-40^{\circ}$  unter vermindertem Druck destilliert. Die aus etwa der Hälfte des Gases bestehende Mittelfraktion durch nochmalige Destillation in zwei ungefähr gleiche Teile zerlegt.

## D. Abdestillierte Hälfte der Mittelfraktion

Stocksches Thermometer (offen)	Temp. - °C	Dampfdruck	$\alpha$
674,5	12,6	760	
296,5	29,4	331	0,88

## E. Zurückgebliebene Hälfte der Mittelfraktion

688	12,2	760	0,89
575,5	16,1	654	0,78
528	17,3	607,5	0,86
479	19,2	556,5	0,89
373	24,9	454,5	0,85
281,5	30,3	356	0,88
239,5	33,2	310	0,88
169,5	39,3	233,5	0,88
76	52,1	117,0	

0,85 ± 3,5 %

Vergleich der in den verschiedenen Meßreihen gefundenen Dampfdrucke  
(interpolierte Werte)

-°C	A	B	C	D	E	Acker- mann	Burrell u. Robertson
13	756	739	732	747	738	698	—
14	724	710	705		710	678	745
16	666	655	652		654	620	705
18	615	606	603		606	578	664
20	569	559	559		557	538	624
22	524	510	512		512	495	590
24	488	470	474		471	448	556
26	444	429	439		430	406	525
28	406	389	401		391	372	490
30	372	355	368	370	357	339	460
32	340	328	338		325	314	430
34	308	292	310		296	288	401
36	279	268	297		271	262	372
38	255	244	260		246	238	347
40	238	220	236		224	215	320

## Siedepunkte in -°C

Druck	E	Ackermann	Burrell u. Robertson	Burrell u. Robertson <sup>1)</sup>
300	38,8	33,2	41,6	40,7
400	27,5	26,7	34,1	32,8
500	22,7	21,4	27,5	26,2
600	18,3	16,8	21,5	20,2
700	14,4	13,0	15,2	13,9
760	12,2	10,9	13,4	12,4

Die Meßreihen B und E, welche die Dampfdrucke des Verdampfungsrückstandes vom Roh-Isobutan und der schwerer flüchtigen Hälfte einer durch Fraktionieren gereinigten Mittelfraktion wiedergeben, zeigen identische Werte, die den für ganz reines Isobutan geltenden sehr nahe kommen dürften. Da der Rückstand des Rohgases keinen niedrigeren Dampfdruck besitzt als die zweite Hälfte der Mittelfraktion, sind irgendwelche nennenswerten Mengen höher siedender Bestandteile, etwa n-Butan, als Verunreinigung des Isobutans nicht zugegen. Da aber das Rohgas selbst (A), sowie die leichter flüchtige Hälfte der Mittelfraktion (D) höhere Dampfdrucke zeigen, so ist anzunehmen, daß bei der Darstellung des Iso-

<sup>1)</sup> Umgerechnet auf Stocksche Skala (vgl. S. 82).

butans sicher geringe Mengen von Gasen entstanden sind, die niedriger sieden als Isobutan. Die Dampfdrucke des mit Aluminiumamalgam gewonnenen Roh-Isobutans (C) liegen den in den Reihen B und E gefundenen sehr nahe, aber die Kurven überschneiden sich: Bei höheren Temperaturen sind die Dampfdrucke von C etwas kleiner als die von B und E, bei tieferen Temperaturen etwas größer. Ganz auffallend ist die Veränderlichkeit der Differenz mit der Temperatur beim Vergleich aller anderen Meßreihen mit der von Burrell und Robertson, die stets größere Werte finden; während jedoch bei höheren Temperaturen die Unterschiede gering sind — der von diesen Forschern gefundene Siedepunkt des Isobutans<sup>1)</sup> unter 760 mm ist, wenn man ihre Temperaturen mit Hilfe der SO<sub>2</sub>-Dampfdrucke umrechnet, kaum verschieden von dem hier gefundenen —, so werden sie mit abnehmenden Temperaturen immer größer; eine Umrechnung der Temperaturen mit Hilfe der von Burrell und Robertson aufgenommenen SO<sub>2</sub>-Dampfdruckkurve ändert an dieser Tatsache nichts. Dagegen ist der Unterschied der von Ackermann gemessenen Werte gegenüber den Reihen A, B und E recht gleichmäßig, Ackermanns Werte liegen aber merklich tiefer.

Klar übersieht man die Bedeutung dieser Art von Differenzen zwischen den verschiedenen Meßreihen, wenn man die Beziehung zwischen den Variablen  $\log p$  und  $1/T$  graphisch darstellt. Diese Darstellung muß sehr angenähert eine Gerade geben, wie sich durch Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung unter der Annahme einer in erster Annäherung temperaturunabhängigen Verdampfungswärme ergibt. Die Neigung dieser Geraden ist durch die Größe der Verdampfungswärme bestimmt; sie wird aus den experimentell gefundenen Werten nach der Gleichung

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\log p_1 - \log p_2}$$

<sup>1)</sup> In mehreren Lehrbüchern findet sich noch immer der Siedepunkt  $-17^\circ$  für das Isobutan, der von Butlerow, Ann. Chem. 144, 13—14 (1867) stammt, angegeben, obwohl seit 1908 mehrere Neubestimmungen, deren Werte um  $-11^\circ$  liegen, vorgenommen worden sind.



berechnet. Die aus jeweils zwei benachbarten Messungen ermittelten Werte sind oben, mit  $10^3$  multipliziert, unter  $a$  als letzte Spalte in die Tabellen aufgenommen. Mit der Verdampfungswärme  $\lambda$  (in kcal.) ist  $a$  durch die Gleichung

$$a = \frac{2,303 \cdot R}{\lambda}$$

verknüpft.

Für die Reihen A, B, D und E stimmen die  $a$ -Werte  $= 0,85 \pm 3,5\%$  (daraus  $\lambda = 5,38$  kcal) vollkommen überein; dasselbe  $a(0,86 \pm 3,5\%)$  errechnet sich aus den Messungen Ackermanns.

Das mit Aluminiumamalgam hergestellte Roh-Isobutan (C) zeigt dagegen mit  $0,73 \pm 4,1\%$  einen außerhalb der Fehlergrenzen niedriger liegenden  $a$ -Wert. Völlig heraus fallen nun die aus den Messungen von Burrell und Robertson errechneten  $a$ -Werte. Hier ist  $a$  nicht innerhalb der Fehlergrenzen konstant, sondern nimmt stark mit abnehmender Temperatur ab; nur aus den Messungen innerhalb des Temperaturbereiches von  $-13$  bis  $-27^\circ$  ergibt sich für  $a$  ein konstanter Wert, der mit etwa 1,25 sehr viel höher liegt als bei allen anderen Reihen:

Temp. $-^\circ\text{C}$	Dampfdruck	$a$
13,4	760	1,26
14,9	730	1,29
16,5	700	1,24
19,1	650	1,29
22,0	600	1,17
27,7	500	1,14
34,1	400	1,01
41,1	300	0,87
61,4	100	

Daß hieran keine systematischen Fehler in der Temperaturmessung schuld sein können, lehrt der Vergleich mit der von Burrell und Robertson aufgenommenen Dampfdruckkurve von  $\text{SO}_2$ . Für diese ergibt sich im Mittel ein  $a = 0,74 \pm 5,4\%$ , das mit dem aus den Messungen von Stock und Henning errechneten genau übereinstimmt, wenn auch im einzelnen die Werte mehr streuen.

Unter Verwendung noch weiterer, in die vorstehende Übersicht nicht aufgenommener Messungen bei noch tieferen Tem-

peraturen benutzen Burrell und Robertson zur Berechnung der Verdampfungswärme einen „Mittelwert“ von  $\alpha = 0,947$  [das ist das Reziproke der von ihnen angegebenen Zahl 1056,25<sup>1)</sup> nach erfolgter Division durch 10<sup>6</sup>]. Der so für die Verdampfungswärme erhaltene Wert  $\lambda = 4,88$  kcal. kann aber unmöglich stimmen, wenn man ihn mit dem von den gleichen Forschern für das n-Butan gefundenen 5,80 kcal. vergleicht. Nach der Troutonschen Regel ist für die beiden Kohlenwasserstoffe, da ihre Siedepunkte um 12° auseinanderliegen, eine Differenz von 0,24 kcal. in den Verdampfungswärmen zu erwarten, und nicht von 0,77 kcal.<sup>2)</sup> Diese Differenz von 0,24 kcal. ist so klein, daß sie sich in den  $\alpha$ -Werten bei einer Meßgenauigkeit von 3,5% gerade außerhalb der Fehlergrenzen ausprägen kann.<sup>3)</sup> Tatsächlich errechnet sich aus der Dampfdruckkurve des n-Butans von Ackermann ( $\alpha$  im Mittel = 0,88) eine Verdampfungswärme von 5,50, die um 0,12 (statt 0,24) größer ist als die des Isobutans.

Auf Grund des einsinnigen Ganges der  $\alpha$ -Werte mit der Temperatur, der sich aus den Messungen Burrells und Robertsons im Gegensatz zu allen andern Meßreihen ergibt, sowie auf Grund der Tatsache, daß die  $\alpha$ -Werte, sowie die Dampfdrucke bei ihnen höher liegen als in allen übrigen Meßreihen, darf wohl geschlossen werden, daß Burrell und Robertson ihre Messungen an einem Isobutan vorgenommen haben, welches durch einen wesentlich leichter flüchtigen Stoff verunreinigt gewesen ist. Außerdem stimmen, wie schon auseinandergesetzt, ihre Temperaturangaben nicht ganz.

Es bleibt nun noch der Unterschied zwischen den Messungen Ackermanns und Raßmanns aufzuklären. Zunächst ist der Gedanke, daß das Stocksche Thermometer Ackermanns die

<sup>1)</sup> A. a. O., S. 2486.

<sup>2)</sup> Rechnet man mit einem „Mittelwert“ von  $\alpha$  aus den zwischen -18° und -61° gemachten Messungen, so ergibt sich eine noch größere Differenz.

<sup>3)</sup> Zu einer Ermittlung des Mengenverhältnisses Isobutan:Butan in einem Gemisch sind daher, solange die Meßgenauigkeit nicht erheblich vergrößert wird, die  $\alpha$ -Werte nicht brauchbar. Für das von Ackermann künstlich hergestellte Gemisch von 90% Isobutan und 10% Butan ergibt sich der gleiche Wert für  $\alpha$  wie beim reinen Butan.

Temperatur um einen konstanten Betrag nicht richtig angezeigt habe, nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, da leider seine Prüfung durch Bestimmung des Schmelzpunktes von reinem Quecksilber verabsäumt wurde. Aber eine gewisse Kontrolle ist doch möglich, denn der Dampfdruck des n-Butans bei  $0,0^\circ$  ist ohne Zuhilfenahme des Thermometers in schmelzendem Eis bestimmt worden, und der gefundene Wert paßt sehr gut zu den übrigen ( $a=0,79$  [statt  $0,88$  im Mittel] aus den bei  $0,0^\circ$  und  $-8,0^\circ$  gemessenen Dampfdrücken errechnet). Somit erscheint eine nennenswerte unrichtige Temperaturmessung so gut wie ausgeschlossen.

Weiterhin kann man nach wie vor Zweifel in die Reinheit der verwendeten Gase setzen. Es ist zweifellos, daß das mit verkupferten Zink hergestellte Roh-Isobutan den Dampfdruck erhöhende Verunreinigungen besitzt; auf Grund der Übereinstimmung der Meßreihen B und E könnte man annehmen, daß diese beim Absieden völlig herausgehen. Diese Annahme ist natürlich nur dann richtig, wenn sie mit dem Isobutan kein azeotropes Gemisch zu bilden vermögen. Diese Möglichkeit kann auf Grund der vorliegenden Arbeit nicht als ausgeschlossen gelten, und die durch die Meßreihen B und E gegebene Dampfdruckkurve, sowie der zu  $-12,2^\circ$  C gefundene Siedepunkt unter 760 mm könnte einem azeotropen Gemisch zukommen.

Andererseits ist nicht zu leugnen, daß die beiden von Ackermann gewählten Methoden zur Darstellung des Isobutans ebenfalls nicht die Gewinnung eines vollkommen reinen Isobutans verbürgen, sondern die Möglichkeit der Verunreinigung mit n-Butan zulassen. Bei der katalytischen Dehydratation des Isobutylalkohols tritt sehr wahrscheinlich zum Teil eine Isomerisierung ein, und es ist fraglich, ob bei den wiederholten Destillationen des Isobutylens n-Buten-1 und n-Buten-2, zumal das erstere, völlig entfernt wurden. Auch das aus reinem Isobutylbromid und Silberacetat gebildete Isobutylen könnte durch teilweise Umlagerung gebildete n-Butene enthalten. Nun wäre es allerdings ein sehr merkwürdiger Zufall, wenn beide Male der Gehalt an Kohlenwasserstoff mit normaler Kette gleich groß ausgefallen wäre; ferner wäre es unerklärlich, wenn ein nennenswerter Gehalt an n-Butan sich nicht bei der Ver-

dampfungsprobe bemerklich gemacht hätte. Denn wenn die Messungen von Raßmann für Isobutan und die von Ackermann für n-Butan richtig sind, so müßte das Ackermannsche Isobutan nicht weniger als 14% n-Butan enthalten haben!

Mit Sicherheit läßt sich also der Grund für die Unterschiede zwischen den Messungen Ackermanns und Raßmanns nicht angeben. Jedenfalls geht aus dem vorliegenden experimentellen Material hervor, wie schwierig es unter Umständen sein kann, absolut zuverlässige Werte für die Dampfdrucke eines Stoffes zu bekommen.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen Institut der Technischen  
Hochschule Athen

## Über Mercuribromjodide

Von A. Ch. Vournazos

(Eingegangen am 22. November 1939)

In einer früheren Arbeit über polymolekulare Bromverbindungen des Antimons<sup>1)</sup> habe ich schon darauf hingewiesen, daß Antimontribromid ein ganz besonderes Bestreben zur Bildung verschiedenartiger komplexer Verbindungen besitzt; so vermag es mit vielen unorganischen Salzen wichtige homogene und heterogene Systeme zu bilden, von denen ich in der zitierten Zeitschrift einige typische Beispiele ausführlich beschrieben habe. Bei dieser Gelegenheit habe ich noch die Meinung geäußert, daß wir vielleicht durch weitere Untersuchung des chemischen Verhaltens dieses Bromides zu analogen Metallverbindungen gelangen könnten, und daß es somit möglich wäre, die bereits gewonnenen Ergebnisse zu verallgemeinern.

Die inzwischen von mir ausgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß jene Ansicht zutreffend war. Ausgedehnte Experimente, die ich mit verschiedenen binären Metallverbindungen unternahm, überzeugten mich davon, daß in erster Linie die Bromide die Fähigkeit zur Bildung von sogenannten heteroplexen Verbindungen besitzen; die anderen Halogenide sind im allgemeinen viel weniger geeignet für solche Synthesen.

Unter bestimmten Versuchsbedingungen tritt die Bildung von Bromiden höherer Ordnung leicht ein; man erhält dann verschiedenartige polymolekulare Produkte, und zwar auch mit Salzen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind oder sonst als wenig geeignet für Anlagerungsreaktionen gelten.

<sup>1)</sup> A. C. Vournazos, Die polymolekularen Bromantimonverbindungen, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.* 192, 869 (1930).

Mit verschiedenen Bromidkomplexen des Antimons und Wismuts habe ich mich schon beschäftigt. In der vorliegenden Arbeit berichte ich über die Resultate von Untersuchungen, die ich mit Quecksilber als einem Metall der zweiten Gruppe erhalten habe; sein Bromid und auch sein Chlorid wurden eingehend untersucht und als sehr geneigt zur heteroplexen Vereinigung erkannt. Polymolekulare Verbindungen des Quecksilberbromids mit Jodiden sind bisher nicht bekannt; derartige Verbindungen, namentlich mit einem Molekülüberschuß von Quecksilbersalzen dürfte vom theoretischen Standpunkte aus als anormal anzusehen sein; jedoch findet sie regelmäßig statt und die dabei sich ergebenden Produkte sind unter gewöhnlichen Umständen durchaus beständig.

Im vorliegenden Falle löst das Quecksilberbromid mehrere der in Aceton unlöslichen Metalljodide, mit denen es also neue, in diesem Lösungsmittel leicht lösliche Verbindungen bildet; diese Eigenschaft des Quecksilberbromids kann daher auch zur Bestimmung der Jodidmoleküle dienen, die an einer heteroplexen Verbindung teilnehmen. Wie diese Produkte am meisten durch Wasser hydrolytisch gespaltet werden, so können sie nur mittels anderer Flüssigkeiten erhalten werden; ich habe am zweckmäßigsten wasserfreies, zuweilen auch wasserhaltiges Aceton und ferner reines Benzol angewandt. Quecksilberbromid löst sich im kalten Benzol nur spurenweise auf; aber in Gegenwart von bei 0° gesättigter wässriger Brom- oder Jodwasserstoffsäure gibt es klare Lösungen von komplexen Säuren.

Die praktische Ausführung gestaltet sich folgendermaßen: in einem Achatmörser wird eine kleine Menge trocknes Quecksilberbromid gegeben und sofort mit wasserfreiem Benzol eben überdeckt; die Mischung wird kräftig gerieben, während man aus einem Tropffläschchen konz. Jodwasserstoffsäure tropfenweise zufließen läßt. Die klare Flüssigkeit wird in einer Krystallisierschale abfiltriert und im Exsiccator bei 10 mm Druck über Schwefelsäure eingedunstet. Der weiße krystallinische Rückstand entspricht der Formel  $2\text{HgBr}_2 \cdot \text{HJ}$ , d. h. der Säure, von der alle die neuen Bromjodkomplexe des Quecksilbers abstammen.

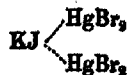
Alle diese Salze sind deutlich krystallisiert, sie sind löslich in reinem oder verdünntem Aceton sowie in siedendem

Benzol und sind besonders durch das komplexe Anion  $\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{J}$  gekennzeichnet; dieses wird bei der Elektrolyse z. B. einer verdünnten Lösung von Kaliummercuribromjodid abgeschieden, zerfällt aber sofort zu  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{J}$ .

Aus einer stärkeren Lösung (10%) desselben Kaliumkomplexes erhält man durch Zusatz von Salzsäure (s. G. 1,19) die freie komplexe Säure nach der Gleichung:



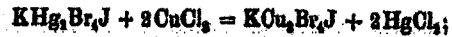
Die Säurelösung ist leicht von dem in Aceton unlöslichen Kaliumchlorid abzutrennen und gibt bei spontaner Verdampfung eine weiße, aus der freien Säure bestehende Krystallmasse, die sich in Aceton und Benzol löst, durch Wasser aber in die Komponenten zerfällt. Die meisten Salze dieser Säure sind jedoch gegen Wasser beständig und einige von ihnen werden aus ihren Acetonlösungen durch viel Wasser in Form von weißen mikrokristallinischen Niederschlägen gefällt. Was die molekulare Struktur dieser Verbindungen anlangt, so können wir annehmen, daß die Bindung zwischen einem oder mehreren Jodatomen und dem Quecksilberbromid durch Nebenvalenzen stattfindet; so kann man z. B. für das Kaliumkomplexsalz folgendes Schema annehmen:



Diese Formel erklärt auch die Art der bei einigen von diesen Komplexen bemerkten hydrolytischen Spaltung. In manchen Fällen wie bei dem des Kaliummercuribromjodids können die Quecksilberatome direkt durch andere Metallatome substituiert werden ohne die geringste Zersetzung des Komplexes. Wenn man in eine 4prozent. Acetonlösung jenen Salzes einen blanken Kupferstreifen einführt, so beginnt die Substitution sofort und nach Verlauf von 3—4 Stunden ist das Metallblech mit einem grüngelben Überzug bedeckt, unter dem sich eine schwarze Quecksilberschicht befindet.

Der gleiche Niederschlag von Kaliumcupribromjodid bildet sich durch Einwirkung von in Aceton gelöstem Cupribromid auf fein gepulvertes Kaliumjodid oder auch durch Einführen eines trocknen Pulvers von Cuprichlorid in eine äquimolekulare Acetonlösung des Kaliummercuribromjodids und Erhitzen

des Gemisches auf dem Wasserbade. Dabei wird ein dem auf dem Kupferstreifen abgeschiedenen ähnlicher Niederschlag gebildet:



dieses Kaliumcupribromojodid wird durch Wasser völlig zersetzt. Durch entsprechende Reaktionen kann in den Mercuribromjodiden das Quecksilber auch durch andere Schwermetalle substituiert werden.

Die quantitative Bestimmung von Brom und Jod bei diesen Komplexen geschieht immer nach vorhergehender Abscheidung der Schwermetalle mit Hilfe der indirekten Analyse; man bestimmt zunächst die Summe der zwei Halogene in Form ihrer Silbersalze und verwandelt dann das Bromsilber in Chlorsilber durch Erhitzen des Gemenges in einem trockenen Chlorstrom. Das Quecksilber wird in Form von Sulfid gefällt und von den anderen Schwermetallen nach den üblichen analytischen Methoden getrennt.

Das für die Versuche verwendete Quecksilberbromid muß vollkommen rein sein. Ich benutze ein durch Einwirkung von Brom auf unter Wasser befindliches chemisch reines Quecksilber und Aufkochen gebildetes Salz; dieses wird durch abermaliges Umkrystallisieren gereinigt und sorgfältig getrocknet.

### Versuchstell

#### Kaliummercuribromjodid, $\text{KHg}_2\text{Br}_2\text{J}$

Man übergießt 0,166 g feinst gepulvertes Kaliumjodid in einem kleinen Rundkolben mit 10 cm reinem Aceton. Kaliumjodid ist in Aceton so gut wie unlöslich; man fügt 0,7208 g Quecksilberbromid hinzu und schüttelt, bis unter vollständiger Auflösung des Jodids eine klare Flüssigkeit gebildet ist. Die Reaktion kann durch Erwärmen auf dem Dampfbad unter Rückfluß beschleunigt werden. Die klar filtrierte Flüssigkeit wird in einer Schale über Schwefelsäure langsam abdunsten gelassen. Es hinterbleibt ein gelblicher krystallinischer Rückstand, der sich unter dem Mikroskop als dichtes Bündel von prismatischen Nadeln erweist.

Die Acetonlösung dieses Salzes verändert sich durch kleinen Wasserzusatz nicht; mehr Wasser fällt aus dieser Lösung einen



schwach gelben krystallinischen Niederschlag des in Wasser unlöslichen Komplexes. Das von Wasser befreite Pulver löst sich in Aceton wieder leicht auf; durch Verdampfen dieser Lösung bekommt man wieder gelbliche prismatische Nadeln.

$\text{KHg}_2\text{Br}_4\text{J}$	Ber. K 4,40	Hg 45,28	Br 86,04	J 14,81
	Gef. „ 4,82	„ 44,92	„ 86,01	„ 13,87

#### Zinkmercuribromjodid, $\text{ZnHg}_2\text{Br}_4\text{J}_2$

Das zur Bereitung des Salzes dienende Zinkjodid wurde auf trockenem Wege hergestellt und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. 0,1596 g  $\text{ZnJ}_2$  wurden in 10 ccm wasserfreies Aceton eingetragen, worin es sich sogleich auflöst; zu der klaren Flüssigkeit setzt man sodann 0,7208 g Quecksilberbromid zu und kocht einige Minuten auf dem Wasserbad. Die farblose Lösung wird filtriert und im Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet; man erhält einen krystallinischen Rückstand, der bei 820facher Vergrößerung in der Gestalt von farblosen zusammengeflochtenen Krystallnadeln erscheint. Das Salz ist in der Luft sehr zerfließlich und wird von Feuchtigkeit völlig zersetzt.

Die Analyse des trocknen Präparates ergab folgende Resultate:

$\text{Zn}(\text{Hg}_2\text{Br}_4\text{J})_2$	Ber. Zn 8,71	Hg 45,56	Br 86,80	J 14,41
	Gef. „ 8,88	„ 45,04	„ 86,41	„ 14,12

#### Bleimercuribromjodid, $\text{PbHg}_2\text{Br}_4\text{J}_2$

Man löst 0,3604 g Quecksilberbromid in 10 ccm eines Gemisches von 75 Vol. Aceton und 25 Vol. Wasser und bringt 0,1152 g fein gepulvertes trocknes Bleijodid hinein. Der das Gemisch enthaltende Glaskolben wird verkorkt und heftig geschüttelt, dann auf dem Wasserbade unter Rückfluß so lange gekocht bis das gelbe Pulver vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit klar geworden ist; man läßt erkalten und verdampft nach Filtration über Schwefelsäure bei 18–20° C.

So erhält man hellgelbe glänzende monokline Prismen, die von kaltem Wasser nicht verändert wurden, beim Kochen aber sich langsam zu zersetzen beginnen.

In reinem Aceton ist dieses Salz sehr wenig löslich und fällt aus seinen aceton-wäßrigen Lösungen durch überschüssiges

wasserfreies Aceton in Form eines gelbweißen amorphen Pulvers. Analyse des kristallisierten Präparates:

Pb(Hg, Br, J)	Ber. Pb 10,89	Hg 42,17	Br 88,59	J 18,84
	Gef. " 10,82	" 42,07	" 88,20	" 18,90

Quecksilbermercuribromjodid,  $\text{HgHg}_2\text{Br}_2\text{J}_2$

0,2272 g völlig trocknes Quecksilberjodid werden mit 10 ccm reinem Aceton übergossen; in diese Mischung führt man 0,3604 g Quecksilberbromid ein und schüttelt das Ganze kräftig bis zur vollständigen Lösung des Jodides; nötigenfalls wird die Reaktion durch Erwärmen im Dampfbad unterstützt. Die Lösung wird filtriert, mit 2 ccm wasserfreiem Benzol versetzt und zur langsamen Verdampfung über Schwefelsäure gestellt.

Man erhält schöne hellgelbe Prismen des monoklinen Systems, die sich in Wasser leicht lösen unter völliger Zersetzung des Komplexes. Der von Oppenheim beschriebene Körper<sup>1)</sup>  $\text{HgJBr}$  scheint aus Mischkrystallen zu bestehen.

Hg(HgBr, J)	Ber. Hg 51,20	Br 27,19	J 21,60
	Gef. " 50,89	" 26,68	" 21,11

Arsenmercuribromjodid,  $\text{AsHg}_2\text{Br}_2\text{J}_2$

Das Arsenrijodid wurde nach dem Nicklèschen Verfahren<sup>2)</sup> aus Arsenpulver und in Schwefelkohlenstoff gelöstem Jod hergestellt.

Wenn man in eine Lösung von 0,152 g Arsenrijodid in 10 ccm Aceton eine Lösung von 0,721 g Quecksilberbromid in ebenfalls 10 ccm Aceton eingießt, so entfärbt sich die braune Jodidlösung sofort, und aus der farblosen Flüssigkeit fällt allmählich ein weißer schwerer Niederschlag des gebildeten Komplexes. Dasselbe Salz erhielt ich in grob krystallinischer Form folgenderweise: Die gleichen Gewichtsmengen der Komponenten werden mit 30 ccm reinem Benzol in einen Rundkolben gegeben und unter Rückfluß so lange gekocht, bis sich eine gänzlich klare Lösung gebildet hat; aus dieser scheiden sich nach dem Erkalten schöne blaßgelbe Prismen des in kaltem Benzol wenig löslichen Salzes aus, die sich in wäßrigem Aceton (mit 25 % Wasser) auflösen, durch mehr Wasser aber unter Bil-

<sup>1)</sup> Oppenheim, Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 571.

<sup>2)</sup> Nicklès, Compt. rend. 48, 387.

zung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  zersetzen. Analyse des aus Benzol umkrystallisierten Produktes:

$\text{As}(\text{Hg}_2\text{Br}_4\text{J})_2$	Ber. As 2,86	Hg 45,97	Br 86,62	J 14,54
	Gef. „ 2,82	„ 45,11	„ 86,60	„ 14,08

#### Antimonmercuribromjodid, $\text{SbHg}_6\text{Br}_{12}\text{J}_3$

entsteht, wenn man 0,1674 g auf nassem Wege gewonnenes Antimontrijodid mit 0,7208 g Quecksilberbromid und 20—30 ccm wasserfreiem Benzol unter Rückfluß kocht. Das rabinrote Antimonsalz verschwindet bei wiederholtem Umrühren des Gemisches langsam; es bilden sich so weiße Kryställchen des betreffenden Komplexes. Mit überschüssigem Benzol und längerem Sieden kann man eine klare Lösung des Produktes erhalten, aus der beim Erkalten glänzende prismatische Krystalle anschießen; man trennt sie von der Mutterlauge, wäscht 2—3mal mit warmem Benzol und dunstet im Exsiccator ein. Das trockne Präparat erscheint unter dem Mikroskop in Form von weißlichen schwach gelbstichigen monoklinen Prismen, die sich im wasserfreien Aceton leicht lösen.

$\text{Sb}(\text{Hg}_2\text{Br}_4\text{J})_2$	Ber. Sb 4,56	Hg 45,16	Br 85,98	J 14,29
	Gef. „ 4,04	„ 44,88	„ 85,20	„ 13,82

#### Wismutmercuribromjodid, $\text{BiHg}_6\text{Br}_{12}\text{J}_3$

ist eine der vorigen isomorphe Verbindung.

Das Wismuttrijodid darf keine Spur freies Jod enthalten und wird in Form eines feinen völlig trocknen Pulvers verwendet; man übergießt 0,196 g davon in einem Glaskolben mit 20 ccm reinem Benzol, schüttelt und setzt 0,7208 g Quecksilberbromid hinzu. Das Gemisch wird auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Wismutjodids gekocht; man läßt erkalten, dekantiert das Benzol, versetzt die zurückbleibende Krystallmasse mit 30 ccm reinem Benzol und kocht wieder, bis die Flüssigkeit ganz klar wird. Die warme farblose Lösung wird durch einen auf  $80^\circ$  erhitzten Trichter filtriert, das Filtrat in einem Rundkolben zur Lösung der entstandenen Trübung auf dem Wasserbad nochmals einige Minuten gekocht. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen, an der Innenfläche des Gefäßes haftenden Krystalle werden losgeschüttelt und in einer Schale über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Man

erhält so gelbe monokline Pyramiden, die bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

$\text{Bi}(\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{J})_2$	Ber. Bi 7,59	Hg 48,78	Br 84,84	J 18,89
	Gef. „ 6,87	„ 48,18	„ 84,22	„ 18,71

#### Stannomercuribromjodid, $\text{SnHg}_2\text{Br}_2\text{J}_2$

Zinndijodid wird frisch bereitet, fein pulverisiert und im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufbewahrt; 0,1864 g des Jodids und 0,7208 g Quecksilberbromid werden in einem Kolben mit 80 ccm reinem Benzol versetzt und auf dem Wasserbad bis zur klaren farblosen Lösung gekocht. Nach dem Erkalten gießt man das überstehende Benzol ab und krystallisiert das Präparat noch einmal aus Benzol um. So gewinnt man farblose stark lichtbrechende monokline Prismen, die sich mit Wasser und Alkohol sofort zersetzen.

$\text{Sn}(\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{J})_2$	Ber. Sn 6,54	Hg 44,28	Br 85,28	J 18,99
	Gef. „ 5,72	„ 44,02	„ 84,68	„ 18,08

#### Stannimercuribromjodid, $\text{SnHg}_2\text{Br}_{10}\text{J}_4$

Zinntetrajodid wurde nach Schneider<sup>1)</sup> durch allmähliches Zufügen von 4 Teilen Jod unter guter Abkühlung zu 1 Teil unter Schwefelkohlenstoff befindlicher Zinnfeile erhalten. 0,1568 g Jodid und 0,7208 g Quecksilberbromid werden in 20 ccm wasserfreies Aceton eingeführt; die anfangs braune Flüssigkeit entfärbt sich beim Umrühren sogleich und erscheint nach der vollständigen Auflösung der Komponenten ganz farblos. Die Acetonlösung des Zinnkomplexes ist aber wenig haltbar; sie bräunt sich im Tageslicht oder beim Konzentrieren durch freiwerdendes Jod.

Einwandfrei wird die Verbindung nur bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel erhalten, genau wie bei der Bereitung des Stannosalzes. Das krystallinische Präparat besteht aus einzeln oder paarweise geordneten farblosen monoklinen Prismen, die in Aceton und Amylalkohol löslich sind, sich aber durch Wasser langsam zersetzen unter Abscheidung von weißem Stannihydrat. Das aus Benzol zweimal umkrystallisierte Salz ergab folgende analytische Resultate:

$\text{Sn}(\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{J})_4$	Ber. Sn 8,38	Hg 45,72	Br 86,48	J 14,48
	Gef. „ 8,08	„ 45,12	„ 85,95	„ 13,87

<sup>1)</sup> Schneider, Pogg. Ann. 127, 624 (1866).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Phenoxy-, Phenthio- und Phenseleno-Gruppen als Auxochrome in Triphenylcarbeniumsalzen (Heteropolare, XIX)

Von W. Dilthey

(Experimentell bearbeitet von F. Harenberg)

(Eingegangen am 17. Dezember 1932)

Während der Einfluß von Methoxygruppen auf die Farbe und Salzbeständigkeit von Triphenylcarbeniumsalzen gut untersucht ist<sup>1)</sup> und vor einigen Jahren K. Brand<sup>2)</sup> auch Meththio-triteniumsalze dargestellt und beschrieben hat, fehlt es bisher noch ganz an vergleichenden Untersuchungen über die Wirkung von Phenoxy-, Phenthio- und Phenseleno-Gruppen. Die Untersuchung derartiger Salze verspricht insofern besonders interessante Resultate, als größere Unterschiede bezüglich der Verschiebung von Farbe und Salzbeständigkeit zu erwarten waren, als bisher beobachtet werden konnten.

Triphenylcarbeniumperchlorat bildet bekanntlich Krystalle von intensiv gelber Farbe. Nach K. A. Hofmann<sup>3)</sup> existiert eine wasserfreie und eine 1 Mol. Wasser enthaltende Form des Salzes, die sich in Farbe und Krystallform nur wenig oder gar nicht voneinander unterscheiden. Während es leicht gelang, in wasserfreien Medien das wasserfreie Salz zu erhalten (Schmp. 150°), gelang die Isolierung des Monohydrates nicht. Wohl aber konnte beobachtet werden, daß das wasserfreie

<sup>1)</sup> A. Baeyer u. W. Villiger, Ber. 35, 1189, 3020 (1902); Ber. 36, 2787 (1903); Bistrzycki u. Herbst, Ber. 35, 3137 (1902); Ber. 36, 2324 (1903); K. Ziegler u. E. Boys, Ann. Chem. 458, 229—248 (1927); W. Dilthey u. W. Alfuß, Ber. 69, 2078 (1929).

<sup>2)</sup> K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 1—40 (1925).

<sup>3)</sup> K. A. Hofmann, Ber. 42, 4856 (1909); K. A. Hofmann, H. Kunreuther u. A. Thal, Ber. 43, 185 (1910).

Salz äußerst hygroskopisch ist und selbst im  $\text{CaCl}_2$ -Exsiccator an Gewicht zunimmt, ohne daß nach Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ein Haltepunkt zu beobachten gewesen wäre. Hierbei tritt nach und nach hydrolytische Zersetzung ein. Das Perchlorat ist demnach zwar intensiv gelb, aber sehr unbeständig.

Der Eintritt von Methoxygruppen in dieses Perchlorat — behandelt seien nur die p-Stellungen — führt nun erstens eine gar nicht unerhebliche Farbvertiefung — zur Orientierung dient die Tab. I —, als auch gleichzeitig eine Verbesserung der Hydrolysenbeständigkeit herbei; diese — von verschiedenen Seiten gemessen — ergab zwar etwas voneinander abweichende Werte, war aber in bezug auf eine erhebliche Zunahme der Hydrolysenechtheit ganz eindeutig und führte beim 4,4',4''-Trianisyltriteniumperchlorat sogar zu einem recht beständigen Salz. Letzteres ist um ein vielfaches beständiger als das entsprechende 4,4'-Dimethoxy-analoge, in der Farbe aber gegenüber diesem nicht nur nicht weiter bathochrom, sondern sogar leicht hypsochrom beeinflusst.<sup>1)</sup>

Diesem Bilde entsprechen auch die 4-Meth-thio-triteniumsalze von K. Brand<sup>2)</sup>, bei denen durch den Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel ein außerordentlich starker bathochromer Effekt hervorgerufen, die Hydrolysenbeständigkeit aber sehr bedeutend herabgesetzt wird.

Ehe nun die Wirkung der erstmalig in den Triphenylmethankern eingeführten Gruppen beschrieben wird, sei vorwegbemerkt, daß es nicht in allen Fällen gelang, die Perchlorate zu isolieren. Auch die Reindarstellung der Carbinole war nicht leicht, sie geschah fast ausnahmslos nach der Grignardschen Methode. Da es aber einerseits recht schwierig war, die betreffenden Ketone quantitativ mit Phenylmagnesiumbromid umzusetzen, andererseits auch die 4-Brom-diphenyläther recht schwer mit Magnesium in Reaktion zu bringen waren, waren die erhaltenen Carbinole stets durch nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien mehr oder weniger derart verunreinigt, daß auf ihre und der Perchlorate Reindarstellung verzichtet werden mußte.

<sup>1)</sup> Die übliche, aber vielleicht nur scheinbar richtige Kennzeichnung der Wirkung des dritten Auxochroms als hypsochrom sei hier beibehalten.

<sup>2)</sup> A. a. O.

Tabelle I  
 Lösungsfarben der Tritenaminonen und Absorptionsmaxima der Perchlorate<sup>1)</sup>

Name (Mono-)	Lösung in		Maxi- mum m $\mu$	Name (Di-)	Lösung in		Maxi- mum m $\mu$	Name (Tri-)	Lösung in		Maxi- mum m $\mu$
	Eisessig HClO <sub>4</sub>	gelb H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.			Eisessig HClO <sub>4</sub>	orange H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.			Eisessig HClO <sub>4</sub>	orange H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.	
Triphenyl- carbenium-	gelb	gelb	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-Mono- methoxy ---	orange- gelb	orange- gelb	476	4,4'-Di- methoxy ---	orange (roter Abtlauf)	orange	500	4,4',4''-Tri- methoxy ---	orange	orange	482
4-Mono- phenoxy ---	gelb- orange	orange (rot- stichig)	477	4,4'-Di- phenoxy ---	orange- rot	orange (rot- stichig)	500	4,4',4''-Tri- phenoxy ---	rot- orange (intensiv)	orange (rot- stichig)	488
4-Mono- <sup>2)</sup> methio ---		rot- violett	546	4,4'-Di- <sup>2)</sup> methio ---		blau- stichig grün	600 und 470	4,4',4''-Tri- <sup>2)</sup> methio ---		blau- violett	577
4-Mono- phenanthio ---	violett	violett	542	4,4'-Di- phenanthio ---	blaugrün (verdünnt) violett- blau (konz.)	blaugrün und blau- violett	595 und 475	4,4',4''-Tri- phenanthio ---	blau (leicht- violett- stichig)	blau (leicht- violett- stichig)	576
4-Mono- phenarseno ---	violett- blau	violett- blau	571	4,4'-Di- phenarseno ---	blaugrün (verdünnt) blau (konz.)	blau (grün- stichig)	624 und 495	4,4',4''-Tri- phenarseno ---	blau	blau	607

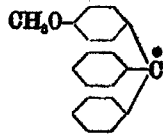
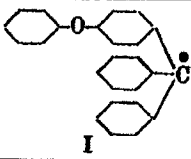
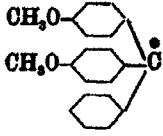
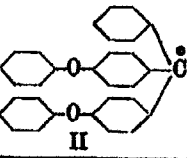
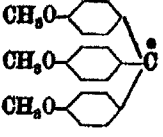
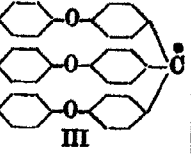
<sup>1)</sup> Es kamen 0,0001 molare Lösungen in Eisessig-Überchlorsäure zur Messung.

<sup>2)</sup> Diese Angaben wurden der Arbeit von K. Brand, dies. Journ. [3] 109, 1 (1928) entnommen.

In solchen Fällen wurden daher die Lösungsfarben der möglichst rein dargestellten Carbinole mit den in den Tabellen bezeichneten Säuren angegeben. Etwas leichter war es schon, einige Methane rein darzustellen, indem die Rohmasse des Carbinols mit Zink in Eisessiglösung reduziert wurde.

### Die Phenoxygruppe (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O-)

Was nun die Wirkung der von uns eingeführten Phenoxygruppe betrifft, so sei vorweggenommen, daß es nicht gelang, das Monophenoxy-triteniumperchlorat krystallin zu erhalten; wohl aber gelang es, die Di- und Tri-phenoxy-triteniumperchlorate in Substanz zu fassen. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, ist der Grundton der 3 Perchlorate orange bis orange-rot, ein Farbton, der sich von dem der Methoxyvertreter nur wenig unterscheidet. Auch die Lage der Absorptionsmaxima ist so ähnlich, daß sie sich fast decken. Ebenso wie bei den Methoxyvertretern ist auch hier ein hypsochromer Effekt des dritten Auxochroms festzustellen.

Formel <sup>1)</sup>	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
	orange-gelb	475	 I	gelb-orange	477
	orange (roter Ablauf)	500	 II	orange-rot	500
	gelb-orange	482	 III	rot-orange	488

<sup>1)</sup> In alle Tabellen ist jeweils die Formel des substituierten Triteniums-Ions eingesetzt worden.



Die Intensitäten konnten an dem von uns benutzten Spektroskop nicht gemessen werden, scheinen aber von Monophenoxy- nach Triphenoxy-triteniumperchlorat erheblich zu zunehmen, wie schon aus der wesentlichen Zunahme der Breite der Absorptionsstreifen hervorgeht. Weniger ähnlich sind die Methoxy- und die Phenoxygruppen bzgl. ihrer Wirkung auf die Salzbeständigkeit der betreffenden Perchlorate. Es besteht zwar keinerlei Zweifel, daß die Salzbeständigkeit des 4,4'-Diphenoxy-triteniumperchlorats (4-Phenoxy-triteniumperchlorat wurde nicht gemessen) und auch natürlich die des 4,4',4''-Triphenoxy-triteniumperchlorats größer ist als die des unsubstituierten Triteniumperchlorats. Beide sind aber — wie Tabelle II zeigt — nicht allein erheblich unbeständiger als die entsprechenden gleichzahlig substituierten Methoxyvertreter, sondern es bleibt sogar 4,4',4''-Triphenoxy-triteniumperchlorat an Salzbeständigkeit hinter dem 4,4'-Dimethoxy-triteniumperchlorat zurück. Die Wirkung der Phenoxygruppe ist also in bezug auf die Farbe als entschieden bathochrom zu bezeichnen, und zwar der Größe nach etwa gleich der einer Methoxygruppe. Die Wirkung auf die Salzbeständigkeit ist gegenüber Triphenylcarbeniumperchlorat zwar positiv, bleibt aber hinter dem starken Einfluß der Methoxygruppe erheblich zurück. Der Ersatz des Methyls der Methoxygruppe durch Phenyl hat also auf die Farbe fast gar keinen Einfluß, setzt aber die Salzbeständigkeit erheblich herab (vgl. Tabelle II).

#### Die Phenthiogruppe ( $C_6H_5S-$ )<sup>1)</sup>

Noch deutlicher wird das Bild bei der Einführung des Phenthiorestes in das Triphenylcarbenium-ion, da ja Schwefel an Stelle von Sauerstoff fast immer einen erheblichen bathochromen Effekt zur Folge hat. Schwefelhaltige Gruppen wurden außer von K. Brand<sup>2)</sup> ( $CH_3S-$  und  $C_6H_5S-$ ) auch von H. S. Holt

<sup>1)</sup> Ber. 65, 15 (1932). Nach dem Bericht, der von der internationalen Union für Chemie eingesetzten Kommission für Reform der Nomenklatur der organischen Chemie würde, da der  $C_6H_5S-$ -Gruppe in den Triteniumsalzen keinerlei mercaptanähnliche, sondern ätherartige Funktion beizumessen ist, die  $C_6H_5S-$ -Gruppe als Phenylthio, abgekürzt Phenthio-rest zu bezeichnen sein.

<sup>2)</sup> A. a. O.

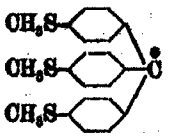
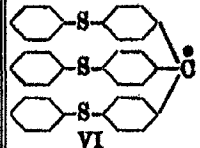
und E. Emmet Reid<sup>1)</sup> in den Triphenylcarbeniumrest eingeführt und hierbei die große bathochrome Wirkung des an Stelle von Sauerstoff getretenen Schwefels erhärtet. Nicht gelang es den beiden letztgenannten Forschern, Triphenylmethanfarbstoffe mit  $C_6H_5S-$ ,  $C_6H_5CH_2S-$  und  $CH_3SO_2-$ -Gruppen darzustellen, da die entsprechenden Bromderivate mit Magnesium nicht reagierten. Wir können bestätigen, daß p-Bromdiphenylsulfid mit Magnesium nur sehr schwer in Reaktion tritt, aber es gelingt die Reaktion schließlich doch. Ähnlich wie bei den Phenoxyvertretern gelang es uns leider nur, die Perchlorate des Di- und Tri-phenthio-triphenylcarbinols in Substanz zu fassen, während von den Mono-substituierten Vertreter nur das Methan in analysenreiner Form erhalten werden konnte. Daß die bathochrome Wirkung der Phenthiogruppe sehr groß ist, geht schon daraus hervor, daß schon 4-Phenthio-triteniumperchlorat violett gegenüber dem Gelb des auxochromfreien Salzes ist. Ein Vergleich der Absorption des 4-Phenthio-triteniumperchlorats, dessen Maximum bei  $\lambda 542 m\mu$  liegt, mit der des Mono-meth-thio-Vertreters ( $\lambda = 546 m\mu$ ) zeigt nur geringfügige Unterschiede, so daß ebenso wie bei Methoxy-Phenoxy auch hier die bathochrome Wirkung der Phenthiogruppe annähernd gleich der der Meth-thiogruppe gesetzt werden kann.

Formel <sup>2)</sup>	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
	rot-violett	546		violett etwas bläulicher als $KMnO_4$	542
	blau-stichig grün	600 und 470		in dünnen Schichten blaugrün in dicken Schichten violettblau	596 und 476

<sup>1)</sup> H. S. Holt u. E. Emmet Reid, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2890 (1924).

<sup>2)</sup> Nach K. Brandt, a. a. O.

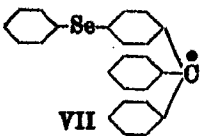
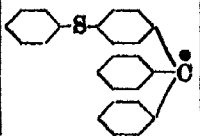
Fortsetzung

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
	blau-violett	577		blau etw. violettstichig	576

Dasselbe ist der Fall, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, mit den entsprechenden Di-phenthio- und Tri-phenthio-Vertretern. Die geringen Unterschiede gegenüber den Meththio-triteniumsalzen haben übrigens nicht quantitativ erfaßt werden können, da die letzteren von uns nicht dargestellt wurden. Es wurden dafür die entsprechenden von K. Brand und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> angegebenen Daten eingesetzt. War somit der Farbeffekt der Meththio- und der Phenthio-Gruppe einigermaßen gleich zu setzen, so hat andererseits die Einführung der Phenthio-Gruppe gegenüber der Meththio-Gruppe einen großen Rückgang der Salzbeständigkeit im Gefolge, denn 4,4'-Diphenthio-triteniumperchlorat ist seiner Salzbeständigkeit dem Triteniumperchlorat nur noch um ein Geringes überlegen, vgl. Tabelle II.

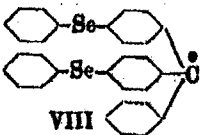
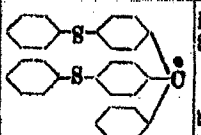
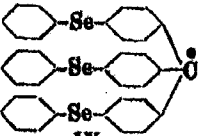
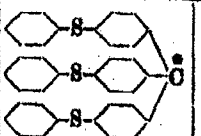
Die Phenselenogruppe (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Se-)

Auch Selen an Stelle von Sauerstoff in die von uns dargestellten Triphenylmethanfarbstoffe eingeführt, hat einen starken bathochromen Effekt zur Folge, der noch über den des Schwefels hinausgeht.

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
	violett-blau	571		violett etwas bläulich, als KMnO <sub>4</sub>	542

<sup>1)</sup> K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 1 (1925).

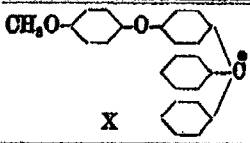
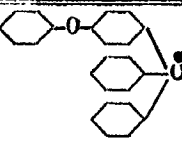
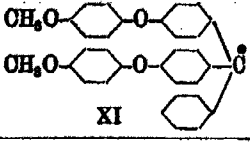
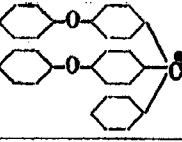
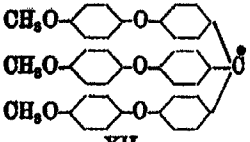
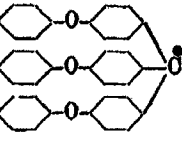
## Fortsetzung

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
 VIII	in dünn. Schicht blau-grün in dicken Schicht. blau	624 und 496		in dünnen Schichten blau-grün in dicken Schichten violett-blau	596 und 476
 IX	blau	607		blau etwas violettstichig	576

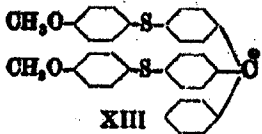
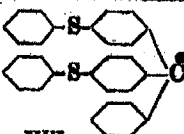
Die Farbe des 4-Phenseleno-tritenium-ions ist violett-blau, des 4,4'-Diphenseleno-tritenium-ions blau-grün und die des 4,4',4''-Triphenseleno-tritenium-ions tiefblau, so daß im Vergleich mit den entsprechenden Schwefelverbindungen kein allzu großer Unterschied besteht. Ganz der Regel entsprechend hat auch die dritte Phenselenogruppe im 4,4',4''-Triphenseleno-triteniumperchlorat einen hypsochromen Einfluß. Eine Messung der Salzbeständigkeit findet sich nicht in der Tab. II, obwohl uns die einzelnen Perchlorate in tiefblauen Krystallen in mit absolutem Äther versetzten Acetanhydrid-Überchlorsäure-Lösungen der Carbinole jedesmal ausfielen. Eine Messung der Hydrolysenbeständigkeit erwies sich bisher als ebensowenig möglich wie die Durchführung einer Analyse der außerordentlich empfindlichen und unbeständigen Perchlorate, deren tiefblaue Krystalle sofort an der Luft (auf dem Filter!) zu einem braunen Öl zerflossen und deren Acetanhydrid Lösungen selbst im verschlossenen Gefäß schon nach relativ kurzer Zeit völlig verblaßten, und zwar durch Hydrolyse, wie einwandfrei festgestellt wurde. Die Salze sind offensichtlich noch empfindlicher gegen Feuchtigkeit als Triteniumperchlorat selbst. Nur ganz vor Feuchtigkeitsaufnahme gesicherte Eisessiglösungen der Perchlorate waren einige Zeit haltbar, und zwar nahm die Haltbarkeit deutlich vom 4-Phenseleno- zum 4,4',4''-Triphenseleno-triteniumperchlorat zu.

## Methoxy-phenoxy-Gruppen

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, wurden auch Methoxy-phenoxy-triphenylcarbinole dargestellt und deren Perchloratlösungen vergleichend untersucht. Die Verbindungen dieser Reihe setzten bisher den Krystallisationsversuchen den größten Widerstand entgegen, und es konnte bisher nur das 4-(4-Methoxy-phenoxy)-triteniumperchlorat in Substanz gefaßt werden; im übrigen wurden zu den Vergleichsversuchen die möglichst gut gereinigten Carbinole verwandt.

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
$\text{CH}_3\text{O}$ -  X	orange	480		gelb-orange	477
$\text{CH}_3\text{O}$ -  XI	rot (orange-stichig)	506		orange-rot	500
$\text{CH}_3\text{O}$ -  XII	rot (orange-stichig)	515		rot-orange	488

Wie man sieht, ist der Einfluß eines zusätzlichen Methoxylys nur recht schwach bathochrom gegenüber dem methoxylfreien Phenoxy-Grundkörper. Dies entspricht übrigens allen Erfahrungen. Gruppen in größerer Entfernung vom Carbenium-C-Atom haben auf die Farbe nur geringen Einfluß. Auffallend ist, daß die Einführung des dritten Auxochroms in der Methoxy-phenoxy-Reihe einen deutlichen bathochromen Effekt auf die Hauptbande hat, dies ist nur insofern unsicher, als das Salz nicht isoliert wurde. Auch bei dem 4,4'-Di-(4-Methoxy-phenthio)-triteniumperchlorat ist noch ein schwacher bathochromer Einfluß der beiden Methoxygruppen gegenüber dem methoxylfreien 4,4'-Diphenthio-triteniumperchlorat zu verzeichnen.

Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$	Formel	Farbe	Absorpt. max. in $\lambda = m\mu$
 XIII	blau-grün	599 und 478	 XIV	in dünn. Schichten blau-grün in dicken Schichten violett-blau	595 und 475

### Hydrolysenbeständigkeit der Triaryloarbeniumsalze (Tabelle II)

Die Hydrolysentitration gibt bekanntlich ganz verschiedene absolute Werte, je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Unter ganz gleichen Bedingungen erhält man jedoch vergleichbare Werte, so daß ein richtiges Bild der relativen Salzbeständigkeit entsteht. Angewandt wurden jedesmal 10 ccm einer 0,001 molaren Eisessiglösung der reinen Perchlorate. Titriert wurde 1. mit absolutem, 2. mit 75 Prozent. Alkohol, 3. ebenso, jedoch war dem Eisessig vor der Lösung der Perchlorate etwas Überchlorsäure zugesetzt worden. Alle drei Titrationsen gaben relativ dasselbe Bild. Mitgeteilt seien nur die Werte nach 8 (Mittelwerte aus mehreren Messungen) [vgl. Tab. II].

Man erkennt, daß der Ersatz von  $\text{CH}_3$  in  $\text{OCH}_3$  und  $\text{SCH}_3$  durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  die Steigerung der Hydrolysenbeständigkeit ganz erheblich bremst.

Ein Überblick gestattet die Feststellung, daß die Basizität beim Ersatz von O durch S oder Se also mit zunehmendem positiven Charakter des Elements abnimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen: In p-Stellung der Phenylkerne von Triphenylcarbeniumionen eingeführte Phenoxyphenylthio- und Phenselenogruppen haben auf die Farbe eine bathochrome Wirkung, die vom O über S nach Se also mit zunehmendem positivem Charakter der Elemente steigt.

Die Wirkung dieser Gruppen aber auf die Salzbeständigkeit ist entgegengesetzt, sie ist relativ am größten, wenn auch absolut gering, bei der Phenoxygruppe und nimmt über S zum Se derartig ab, daß Phenselenotriteniumsalze an Beständigkeit noch hinter derjenigen des Triteniumperchlorats selbst zurückbleiben scheinen.

**Tabelle II**  
Beständigkeitsvergleich verschiedener Perchlorate

Perchlorate des	Lösung in Eisessig-HClO <sub>4</sub> + 75% Alkohol in ccm	Beständigkeits- faktor gegenüber Tritenium- perchlorat = 1
Triphenylcarbeniums . . .	0,8	—
4-Methoxy ---- . . . . .	2,8	4,7
4,4'-Dimethoxy ---- . . . . .	17,2	28,6
4,4',4''-Trimethoxy ---- . . . . .	bei 300 ccm noch recht gelb	> 500
4-Phenoxy <sup>1)</sup> ---- . . . . .	—	—
4,4'-Diphenoxy ---- . . . . .	4,2	7
4,4',4''-Triphenoxy ---- . . . . .	11,8	18,8
4-Methio <sup>2)</sup> ---- . . . . .	—	5
4,4'-Dimethio ---- . . . . .	—	9,6
4,4',4''-Trimethio ---- . . . . .	—	20,8
4-Phenthio <sup>1)</sup> ---- . . . . .	—	—
4,4'-Diphenthio ---- . . . . .	2,6	4,8
4,4',4''-Triphenthio ---- . . . . .	3,8	6,8

Phenselenotriteniumperchlorate waren so hydrolysenunecht, daß sie nicht isoliert und auch in Lösung nicht titriert werden konnten.

Auf Grund dieser Tatsachen kommt man also bezüglich der genannten Gruppen zu denselben Schlussfolgerungen, wie sie schon Brand für die CH<sub>3</sub>S-Gruppe gezogen hat: Es ist nicht angängig in diesen Phenoxy-, Phenthio- oder Phenselenosalzen den positiven Pol des Kations am O, S oder Se anzunehmen, da alsdann die Salzbeständigkeit in der Reihenfolge O < S < Se zunehmen müßte.

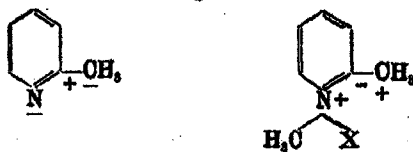
Müssen diese Elemente hier demnach als Träger der positiven Ladung ausscheiden, so geht jede Einheitlichkeit in der Formulierung verloren, wenn man bei OCH<sub>3</sub>- oder NR<sub>2</sub>-Gruppen dem O- oder N-Atom den Pol zuschreibt, oder wenn man O, S, NR als sechsringschließenden Gliedern in Kationen der gestiegenen Ionenbeständigkeit wegen mit dem + Zeichen versieht.

Auf einen weiteren wichtigen Grund gegen die Annahme positiver N, O, S-Atome in Sechsringen, der vielfach übersehen wird, sei bei dieser Gelegenheit hingewiesen.

<sup>1)</sup> Diese Perchlorate waren wegen Unbeständigkeit nicht isolierbar.

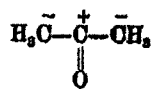
<sup>2)</sup> Die Werte wurden der Arbeit von K. Brand, dies. Journ. [2] 109, 1 (1925) entnommen.

Wenn angenommen werden darf, daß die bekannte Reaktionsfähigkeit der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -ständigen Methylgruppen z. B. im Picolin auf der induzierenden Wirkung des negativen N-Atoms beruht, wodurch das  $\alpha$ -C-Atom überschüssig positiv, das Methyl-C-Atom aber überschüssig negativ induziert wird, so müßten



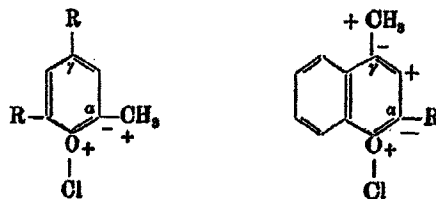
sich, wenn bei der Salzbildung das N-Atom eine positive Ladung erhält, die Verhältnisse umkehren, d. h. die Reaktionsfähigkeit der H-Atome müßte in den Salzen verschwinden, was aber nicht der Fall ist.

Ebensowenig ist dies der Fall bei den  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Methylpyreniumsalzen.<sup>1)</sup> Diese dürfen in bezug auf die Reaktionsfähigkeit der Methyl-H-Atome als echte Acetonderivate betrachtet werden. Wenn es nun richtig ist, daß die Reaktionsfähigkeit der H-Atome des Acetons auf der negativierenden Induktion des Sauerstoffs beruht, so muß die in den Pyrenium-



salzen ungeschwächt erhaltene Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen ebenfalls durch die negativierende Wirkung des O zustande kommen. In Oxoniumsalzen mit vierwertigem, positivem O-Atom müßte sich aber die ganze Induktion umkehren, wodurch die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppen verschwinden würde.

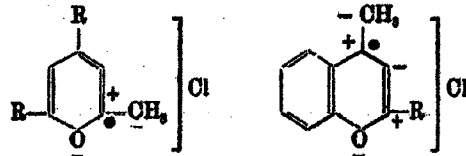
Folgende Formeln erläutern dies<sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Dilthey u. J. Fischer, Berl. Rev. 57, 1653 (1924), wo auch die übrige Literatur vermerkt ist.

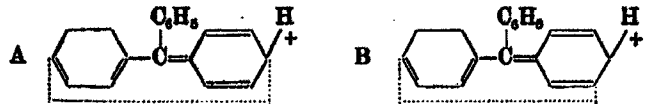
<sup>2)</sup> Die + und - Zeichen sollen nur auf einfache Weise die Elektronenverteilung kennzeichnen.





Da die Reaktionsfähigkeit der Methyle in solchen Salzen ungeschwächt erhalten ist, kann das O-Atom nicht positiv sein. Überschüssige positive Ladung muß sich vielmehr auf den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -C-Atomen befinden. Dem entsprechen jene Pyrenium-(Carbenium)formeln (vgl. oben).

Hiernach seien einige Zeilen gestattet als Erwiderung auf eine Polemik von A. Burawoy, die in diesem Journal vor kurzem zum Abdruck gekommen ist.<sup>1)</sup> Auf zehn Seiten versucht Burawoy wieder ohne jede experimentelle Begründung Einwände zu widerlegen, die gegen seine konjugierten Systeme erhoben werden mußten. Die ersten 3—4 Seiten dieser Abhandlung befassen sich mit der Widerlegung von Behauptungen, die mir unberechtigter Weise zugeschoben werden. Nicht das Hineinreichen konjugierter Systeme in Benzolkerne an sich, sondern die Kennzeichnung ihrer Enden dort hatte ich als mit der Thieleschen Lehre kaum vereinbar bezeichnet. Auf der fünften Seite wird dann diese meine Behauptung an mehreren Stellen unzweideutig als richtig bestätigt! Es handelt sich bei Burawoy nicht um Thielesche, sondern um neue Arten konjugierter Systeme. Während nun die Thielesche Lehre logisch aufgebaut ist, so daß man nach ihr konjugierte Systeme unschwer kennzeichnen kann, bietet die Burawoysche Auffassung eine solche Auswahl der verschiedensten Systeme, daß nur ein Glückszufall dazu verhelfen kann, hier die richtige Wahl zu treffen. Auch Burawoy selbst bedarf dieses Glückes, denn die unlängst durch optische Belege angeblich bewiesene Formel A für Triteniumsalze hat sich als mißglückt erwiesen, sie muß nun schon wieder abgeändert und nach B geschrieben werden!



Nun soll also das positiv geladene C-Atom zwar die Ausbildung eines konjugierten Systems hervorrufen, dem System selbst aber

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 185, 145 (1932).

nicht angehören. Müßten nicht daraufhin die ioniden Gruppen in den Farbstoffen auch aus der Konjugation verschwinden? Denn ein Farbstoff sollte doch zu seinem Chromogen in möglichst einfacher Beziehung stehen.

Auf einer ganzen Seite wird dann die Behauptung wiederholt, die verschiedene Funktion der drei Phenylkerne im Triphenylcarbeniumion sei bewiesen dadurch, daß das erste und zweite in p-Stellung eingeführte Auxochrom verschieden bathochrome, das dritte aber hypsochrome Wirkung habe. Diese Beweisführung geht von der unbewiesenen Voraussetzung aus, daß lediglich die Wirkung des neu eingeführten Auxochroms in der Absorption zum Ausdruck komme, während eine Wirkungsänderung schon vorhandener Auxochrome im Sinne eines Ausgleichs doch auch möglich ist. Eine sichere Entscheidung, ob z. B. im Krystallviolett alle substituierten Phenylkerne gleiche oder verschiedene Wirkung haben, ist ausgeschlossen. Dasselbe gilt für das unsubstituierte Triphenylcarbeniumion. Dementsprechend soll die von uns vertretene Carbeniumformel über die Wirkung der einzelnen Kerne keine Aussage machen. Dies um so weniger als z. B. noch durchaus nicht feststeht, ob die übliche Auffassung von der hypsochromen Wirkung des dritten Auxochroms zu Recht besteht. Man kann nach Brand<sup>1)</sup> auch die Auffassung vertreten, sie sei ganz normal bathochrom, indem man sie auf die Verschiebung der zweiten Bande des Malachitgrüns bezieht. Dies ist auch dann noch angängig, wenn, wie es der Fall ist, Krystallviolett im Ultrarot keine Bande aufweist, also kein Farbstoff zweiter Ordnung ist.

Wie schwierig es ist, die Wirkung eines Auxochroms zu erfassen, ergibt sich besonders, wenn man den Blick auf die ganze Wirkung richtet, von der die Rotverschiebung des Maximums der Absorption nur ein Teil ist. Zur Wirkung eines positivierenden Auxochroms gehört auch die Farbintensivierung. Jene kann auch dann noch als bathochrom bezeichnet werden, wenn bei Zunahme der Intensität der Schwerpunkt oder die Mitte der Absorption nach kürzeren Wellen geht.

Geflissentlich übersehen wird ferner, daß nicht zuletzt zur Wirkung eines positivierenden Auxochroms die Ionenstabil-

<sup>1)</sup> A. a. O.; vgl. auch Straub u. Zeime, Ber. 46, 2267 (1918).

sierung (Kationen) gehört, die bei drei Auxochromen nie fehlt. Mit einer an Gesetzmäßigkeit grenzenden Regelmäßigkeit wirkt — vergleichbare Stoffe vorausgesetzt — Ionenstabilisierung hypsochrom, Ionenlabilisierung bathochrom. Krystallviolett z. B. ist um ein vielfaches hydrolysenechter als Malachitgrün.

Die dann folgenden Bemerkungen (1 $\frac{1}{2}$  Seiten) über die von uns kürzlich beschriebenen Biphenylgrünfarbstoffe sind in besonderem Maße irreführend, indem sie den Anschein erwecken, eine in dieser Reihe konstatierte, aber nicht erklärte, Anomalie zu deuten, in Wirklichkeit jedoch lediglich Formeln bringen, die in Analogie mit den konjugierten Formeln für Malachitgrün das Auftreten zweier Banden und deren Verschiebung erklären sollen, Formeln, die von uns diskutiert und als unmöglich bezeichnet wurden. Denn, daß die der Regel entsprechende bathochrome Wirkung des neu eintretenden Phenylkerns sich besonders (nicht allein) auf die dem ersten Phenylkern zugeschriebene zweite Bande des Malachitgrüns auswirkt, ist wirklich ohne weiteres verständlich. Die von Burawoy angenommene Bindung der Phenylkerne an die ionoide Gruppe aber ist in keinem einzigen Falle wirklich nachgewiesen, ebensowenig wie es jemals gelungen ist, Anzeichen für die Existenz der nach Burawoy geforderten Isomeren (jeder Bande müßte ein Isomeres entsprechen, Malachitgrün in einer grünen und einer gelben Form existieren usw.) aufzufinden.

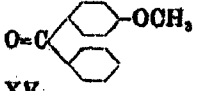
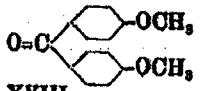
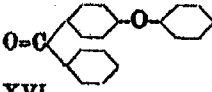
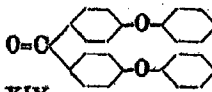
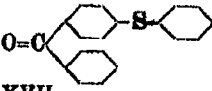
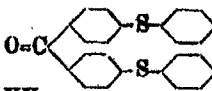
Der Schluß der Abhandlung Burawoys (2 Seiten) ist ausgefüllt mit Zitaten aus früheren Publikationen auf die nochmals einzugehen unnötig ist. Und was die Klage Burawoys betrifft, seine Beweise würden nicht genügend berücksichtigt, so kann sie ebensowenig jemanden täuschen, wie die Nachschrift, die er bezüglich unserer Arbeit<sup>1)</sup> bei der Korrektur seiner Abhandlung beizufügen für richtig hielt. Denn das Kernstück der Burawoyschen Beweisführung OR wirke stärker bathochrom als NR<sub>2</sub>, wurde mit allen Konsequenzen als falsch erwiesen.

#### Benzophenonderivate

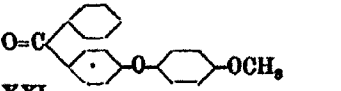
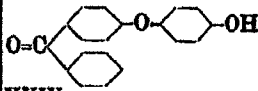
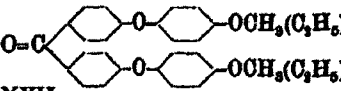
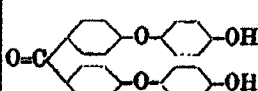
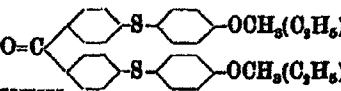
Die Einführung von Phenoxy- und Phenthiogruppen in das Benzophenon zeigt (vgl. folgende Tabelle), daß auch hier die Wirkung einer Phenoxygruppe auf die Farbe derjenigen

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. R. Wisinger, Ber. 65, 1829 (1932).

einer Methoxygruppe fast entspricht, während der Ersatz des ätherartig gebundenen Sauerstoffs durch Schwefel in den Phen-thio-benzophenonen einen lebhaft bathochromen Effekt ausübt.

Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.	Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.
 XV	bläß grün- stichig gelb	 XVIII	gelb (grün- stichig)
 XVI	desgl.	 XIX	gelb (schwach grünstich.)
 XVII	rotorange	 XX	rot (orange- stichig)

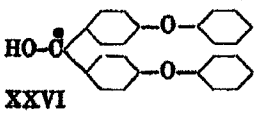
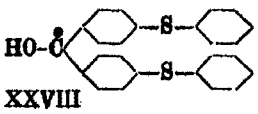
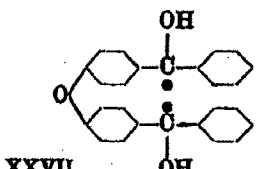
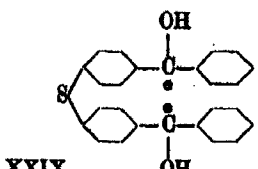
Die Wirkung der Methoxy-phenoxygruppen unterschied sich bei den Triteniumperchloraten in der Farbe nur wenig von derjenigen der Phenoxygruppen selbst, höchstens war eine Zunahme der Intensität festzustellen. In der Reihe der Benzophenone treffen wir auf dasselbe Bild, welches hier noch durch Äthoxyphenoxy-derivate vervollständigt wurde.

Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.	Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.
 XXI	gelb (grünst.)	 XXIV	bläß grün- stich. gelb
 XXII	gelb (grünst.) intensiver als XXI	 XXV	gelb (grün- stich.)
 XXIII	rot (schwach orangest.)		

Daß die Entalkylierung dieser Körper für die Halochromie fast nichts ausmacht, zeigen die Verbindungen XXIV u. XXV, deren Salzfarbe sich von derjenigen der Alkylvertreter prak-

tisch kaum unterscheidet. Wohl aber hat auch hier wieder der Ersatz des ätherartig gebundenen Sauerstoffs durch Schwefel einen bedeutenden bathochromen Effekt im Gefolge, denn XXII löst sich in konz.  $H_2SO_4$  nur grünlich-gelb, die geschwefelten Verbindungen XXIII jedoch rot.

Was die Frage nach der Zusammensetzung der die Farbe tragenden Salze der genannten Ketone anbelangt, so wurde die Annahme gemacht, daß sie normal ist, d. h. daß das Säure-H-Atom an den Sauerstoff der Carbonylgruppe tritt, wie im Benzophenon selbst, und nicht etwa an das Äther-O-Atom in den Diphenyloxyderivaten oder an das Äther-S-Atom in den isologen Schwefelderivaten; aus einem Halochromievergleich von sehr ähnlich zusammengesetzten Salzpaaren, in denen O- und CO-Gruppen so vertauscht sind, daß die einen Mono-, die anderen Di-Carbonylverbindungen sind, läßt sich zeigen, daß diese Salzzusammensetzung auch hier recht wahrscheinlich ist.

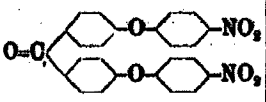
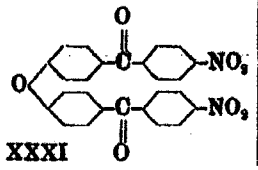
Formel	$H_2SO_4$ konz.	Formel	$H_2SO_4$ konz.
 XXVI	gelb (schwach grünst.)	 XXVIII	rot (orange- stichig)
 XXVII	bläßgelb (grünst.)	 XXIX	orange (gelbst.)

Die Salzfarben von XXVI und XXVIII stehen ganz im Einklang mit der Annahme, daß ihre Ionen die angegebenen Formeln haben. Es wirken dann die beiden Phenoxy- bzw. Phenthiogruppen beide auf das heteropolare, koordinativ ungesättigte zentrale C-Atom ein und vertiefen die Farbe gegenüber derjenigen des unsubstituierten Benzophenons. Wären die Äther-O-Atome an der Salzbildung beteiligt, so wäre kein nennenswerter optischer Effekt zu erwarten.

Das Diphenylätherderivat XXVII hingegen sowie das Schwefelisologe XXIX sind gegenüber XXVI und XXVIII deutlich hypsochrom beeinflusst, da ihre Farbionen wahrschein-

lich obigen Formeln entsprechen und somit, obschon 2 Chromophore aufweisend, doch relativ schwach salzfarbig sind, weil ja auf diese Benzophenonchromophore nur  $\frac{1}{2}$  O- oder  $\frac{1}{2}$  S-Auxochrom zur Wirkung käme. Auch für den Fall, daß die Salze einsäurig wären, würde die Halochromie nicht anders als gefunden, zu erwarten sein.

Diese Farbverhältnisse müssen sich bei den entsprechenden Nitroderivaten umkehren. Wie W. Dilthey und Mitarbeiter<sup>1)</sup> zeigten, hat eine Nitrogruppe, die sich in einem mit einer CO-Gruppe unmittelbar verbundenen Benzolkern befindet, auf die Salzfarbe einen erheblich bathochromen Einfluß, während sie in anderen Stellungen fast stets hypsochrom wirkt.

Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.	Formel	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.
 XXX	grün-gelb	 XXXI	rot-orange (bei Berühr. rot)

Hier zeigt sich also die Halochromie der Mono-CO-Verbindung als recht schwach, da die Nitrogruppen noch abschwächend wirken. Die Di-carbonylverbindung XXXI zeigt aber eine lebhaft bathochrom verschobene Halochromie, die rot-orangefarbig ist. Dies ist aber nur möglich, wenn die Salzbildung an den CO-Gruppen stattfindet und nicht an anderen Stellen der Molekel, da sonst ein hypsochromer Effekt der Nitrogruppe zu erwarten wäre.

Dem Assistenten Herrn Dr. W. Schommer danke ich sehr für die wertvolle Hilfe, die er bei Fertigstellung dieser Arbeit geleistet hat.

#### 4,4'-Di-(4-äthoxyphenoxy)-benzophenon (Formel XXII)

Als Ausgangsmaterial diente 4-Äthoxy-diphenyläther, der in guter Ausbeute nach der Methode von Ullmann und Spornagel<sup>2)</sup> erhalten wurde.

<sup>1)</sup> W. Dilthey, dies. Journ. [2] 123, 185 (1930); 129, 139 (1931).

<sup>2)</sup> Ber. 38, 2211 (1905).

In eine Lösung dieses Äthers in Schwefelkohlenstoff wurde bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Phosgen eingeleitet. Obwohl man die Mischung längere Zeit sich selbst überließ und schließlich auch mehrere Stunden erhitze, war die Ausbeute an reinem aus Ligroin mehrfach umgelöstem Keton gering. Das Keton ist schwach gelbstichig und schmilzt bei 167°. Konz. Schwefelsäure löst grünstichig gelb.

0,1014 g Subst.: 0,284 g CO<sub>2</sub>, 0,0588 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 76,6	H 5,8
	Gef. „ 76,4	„ 6,28

#### 4,4'-Di-(4-methoxyphenoxy)-benzophenon (Formel XXII)

Die Darstellung des 4-Methoxydiphenyläthers wurde nach Ullmann vorgenommen. Die Einwirkung von Phosgen auf diesen Äther (in Schwefelkohlenstoff) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid verlief mit relativ guter Ausbeute. Das aus Benzol umkrystallisierte Keton bildet fast farblose silberglänzende Blättchen vom Schmp. 198—199°, die sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe lösen.

0,1486, 0,1088 g Subst.: 0,4018, 0,2890 g CO<sub>2</sub>, 0,0693, 0,0504 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 76,1	H 5,2
	Gef. „ 76,3, 75,95	„ 5,4, 5,48

Denselben Körper erhält man auch durch Einwirkung von Hydrochinonmonomethyläther-natrium auf 4,4'-Dibrombenzophenon nach Ullmann.

#### 4-(4-Methoxyphenoxy)-benzophenon (Formel XV)

Zur Darstellung dieses Ketons läßt man Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in wenig Schwefelkohlenstoff auf 4-Methoxyphenyläther einwirken. Das zuerst aus Alkohol, dann wiederholt aus Ligroin umgelöste Produkt bildet farblose, silberglänzende Blättchen, die bei 104—105° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe lösen.

0,1880, 0,0874 g Subst.: 0,3861, 0,2527 g CO<sub>2</sub>, 0,0636, 0,0414 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 78,9	H 5,2
	Gef. „ 79,2, 78,8	„ 5,24, 5,3

## 4-(4-Oxyphenoxy)-benzophenon (Formel XXIV)

Die Entmethylierung des 4-(4-Methoxy)benzophenons geschah mit Aluminiumchlorid in Benzolaufschlämmung durch mehrstündiges Erhitzen. Das mit verdünnter Natronlauge abgetrennte Oxyketon wurde aus Alkohol und Benzin umgelist in farblosen, bei 109° schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure blaß grünstichig gelb lösen.

1,890 mg Subst.: 5,445 mg CO<sub>2</sub>, 0,850 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup>

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 78,8	H 4,8
	Gef. „ 78,8	„ 5,0

## 4,4'-Diphenoxybenzophenon (Formel XIX)

Durch zweistündiges Erhitzen von 4,4'-Dibrombenzophenon mit Phenolkalium bei Gegenwart von etwas Naturkupfer C auf 210° erhält man in einer Ausbeute von über 70% des angewandten Dibromids farblose, glänzende Nadeln (aus Ligroin), die bei 147° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure schwach grünstichig gelb lösen.

0,1241 g Subst.: 0,8780 g CO<sub>2</sub>, 0,0558 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 82,0	H 4,9
	Gef. „ 81,97	„ 5,0

Aus 4,4'-Dichlorbenzophenon kann man den Körper auf analoge Weise ebenfalls erhalten, doch ist die Ausbeute nicht so gut.

## 4,4'-Diphenthio-benzophenon (Formel XX)

2,4 g Natrium in 20 ccm Methanol, dazu 15 g Thiophenol, 17 g 4,4'-Dibrombenzophenon und 0,3 g Naturkupfer C. Langsam abdunsten und höher erhitzen. Bei etwa 185° trat sehr lebhaftere Reaktion ein, wobei die Temperatur auf etwa 250° stieg. Es wurde noch 6 Stunden bei 210° weiter erhitzt. Nach Aufarbeiten und Umlösen aus Eisessig wurden farblose, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 139° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure rot lösen. Ausbeute 16 g.

0,1423 g Subst.: 0,8929 g CO<sub>2</sub>, 0,0566 g H<sub>2</sub>O. — 0,2249 g Subst.: 0,2558 g BaSO<sub>4</sub> (Carius).

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> OS <sub>2</sub>	Ber. C 75,4	H 4,5	S 16,0
	Gef. „ 75,3	„ 4,45	„ 15,66

<sup>1)</sup> Analyse von Dr. Schöllner, Berlin.



## 4, 4'-Di-(4-oxy-phenoxy)-benzophenon (Formel XXV)

Die Entmethylierung des 4, 4'-Di-(4-methoxy-phenoxy)-benzophenons wurde in Benzolaufschlammung mit überschüssigem Aluminiumchlorid vorgenommen. Das nach Zersetzung mit Wasser und Salzsäure etwas violett gefärbte Produkt wurde in verdünnter Natronlauge aufgenommen und nach Wiederfällen aus Methanol und Xylol umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 214°. Ausbeute etwa 80%.

0,1203 g Subst.:	0,8311 g CO <sub>2</sub> ,	0,0527 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 75,85	H 4,55
	Gef. „ 75,08	„ 4,9

Die Entscheidung der Frage, ob vollständige Entmethylierung stattgefunden hatte, geschah durch Acetylierung. Man erhält ein Diacetylderivat, welches aus Eisessig in farblosem, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 177—178° auskrystallisiert. Sie lösen sich in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. mit gelber Farbe.

0,1249 g Subst.:	0,8925 g CO <sub>2</sub> ,	0,0523 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 72,2	H 4,6
	Gef. „ 72,6	„ 4,7

## 4, 4'-Di-(4-äthoxy-phenthio)-benzophenon (Formel XXIII)

Nach dem Verfahren von Ullmann wurden aus 17 g 4-Äthoxythiophenol, 17 g Dibrombenzophenon, 2,4 g Natrium und 0,8 g Naturkupfer C nach mehrstündigem Erhitzen auf 210° 12,5 g reines aus Eisessig umkrystallisiertes Produkt erhalten. Die fast farblosen Blättchen schmolzen bei 170—171° und lösten sich in konz. Schwefelsäure mit leicht orangestichig roter Farbe.

0,2498 g Subst.:	0,8495 g CO <sub>2</sub> ,	0,1158 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 71,55	H 5,39
	Gef. „ 71,07	„ 5,2

In ganz analoger Weise, aber mit geringerer Ausbeute wurde das 4, 4'-Di-(4-methoxy-phenthio)-benzophenon (XXIII) in fast farblosen, bei 121—122° schmelzenden Krystallen, gewonnen, deren Lösung in konz. Schwefelsäure leicht orangestichig rot ist.

0,1151 g Subst.:	0,2975 g CO <sub>2</sub> ,	0,0501 g H <sub>2</sub> O.
C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 70,7	H 4,8
	Gef. „ 70,5	„ 4,86

**4,4'-Di-(4-nitro-phenoxy)-benzophenon (Formel XXX)**

Zwecks Herstellung dieses Ketons nach Ullmann ließ man p-Bromnitrobenzol auf 4,4'-Dioxybenzophenon einwirken. In einer Ausbeute von etwa 13% des Dioxybenzophenons erhielt man aus Ligroin gelbe Nadeln vom Schmp. 150—151°, die in konz. Schwefelsäure grüngelb (nach einiger Zeit bräunlich) löslich sind.

0,1163 g Subst.: 0,2811 g CO<sub>2</sub>, 0,0884 g H<sub>2</sub>O. — 0,1022 g Subst.: 5,5 ccm N (25°, 759 mm).

C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 65,8	H 8,5	N 6,1
	Gef. „ 66,0	„ 8,7	„ 6,15

**4-Phenoxytriphenylcarbeniumperchlorat (Formel I)**

Dieses Salz konnte nach demselben Verfahren, wie es weiter unten zur Herstellung anderer Phenoxytriphenylcarbeniumsalze beschrieben wurde, nicht in festem Zustand erhalten werden, da es wahrscheinlich unbeständig ist. Es gelang auch nicht, das ihm zugehörige Carbinol in reinem Zustand aus dem öligen Rückstand der Grignard-Mischung herauszuholen. Für die Messung im Zeiss-Gitterspektroskop wurde die gelb-orange Lösung des Roh-carbinols in Eisessigüberchlorsäure verwandt. Ein aus den Mutterlaugen nach längerer Zeit auskristallisierendes Produkt erwies sich als das schon früher<sup>1)</sup> beschriebene bei 140° schmelzende 4-Phenoxytriphenylmethan.

**4,4'-Diphenoxy-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel II)**

4,6 g 4,4'-Diphenoxybenzophenon (1 Mol.) wurden langsam zu einer aus 10 g Brombenzol (5 Mol.) und 1,8 g Magnesium bereiteten Lösung in 30 ccm absolutem Äther gegeben. Die schwach rötlich gelbe Lösung wurde 12 Stunden gekocht und erst nach weiteren 24 Stunden aufgearbeitet. Eine Wasserdampfdestillation hinterließ das Rohcarbinol als Öl. Dieses wurde nach scharfem Trocknen in der Weise auf Perchlorat verarbeitet, daß seine Lösung in Acetanhydrid mit Überchlorsäure-Acetanhydridgemisch gemischt und dann mit absolutem Äther versetzt wurde. Die rote Lösung ließ zunächst ein Öl

<sup>1)</sup> W. Dillthey, dies. Journ. [2] 117, 857 (1927).

fallen, von dem abfiltriert wurde, dann fiel das Perchlorat in orange-roten Krystallen aus, deren Zersetzungspunkt<sup>1)</sup> bei 180 bis 182° liegt. Ausbeute 2,1 g.

0,1198 g Subst.: 0,3089 g CO<sub>2</sub>, 0,0484 g H<sub>2</sub>O. — 0,2449 g Subst.: 0,0645 g AgCl.

C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> Cl	Ber. C 70,6	H 4,4	Cl 6,7
	Gef. „ 70,2	„ 4,5	„ 6,5

#### 4,4',4''-Triphenoxytriphenylcarbeniumperchlorat (Formel III)

4-Bromdiphenyläther ist nur schwierig mit Magnesium in Reaktion zu bringen. Man muß schon die besonders sorgfältig vorbereitete Mischung mit einer in Reaktion befindlichen Grignard-Mischung aus Äthylbromid und Magnesium während des Kochens von Zeit zu Zeit versetzen, um schließlich den größeren Teil des Magnesiums in Lösung zu bringen. Zu der durch Glaswolle klar filtrierten Lösung wurde dann  $\frac{1}{6}$  der berechneten Menge 4,4'-Diphenoxybenzophenon gegeben und 10 Stunden gekocht. Erst nach 24 Stunden wurde aufgearbeitet und mit Wasserdampf gereinigt. Auch hier wurde darauf verzichtet, das Carbinol in Krystallen zu erhalten, sondern es wurde aus ihm in derselben Weise, wie oben beschrieben, das Perchlorat gewonnen. Dieses Perchlorat ließ sich aus Acetanhydrid-Äther umkrystallisieren und in roten Nadeln vom Schmp. 236—238° in einer Ausbeute von etwa 80% erhalten.

0,1445 g Subst.: 0,3815 g CO<sub>2</sub>, 0,0604 g H<sub>2</sub>O. — 0,2994 g Subst.: 0,0696 g AgCl.

C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> Cl	Ber. C 71,8	H 4,4	Cl 5,7
	Gef. „ 72,0	„ 4,7	„ 5,75

Die beschriebenen Perchlorate der Diphenoxy- und Triphenoxyreihe lassen sich auch durch Einwirkung von 4-Phenoxyphenylmagnesiumbromid auf Benzoesäureester bzw. Methylcarbonat erhalten.

#### 4-Phenthiotriphenylcarbeniumperchlorat (Formel IV)

Das diesem Salz entsprechende Carbinol wurde durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 4-Phenthiobenzo-

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte der Perchlorate sind wegen Zersetzung usw. unscharf und veränderlich.

phenon erhalten, welches seinerseits durch Benzoylierung von Diphenylsulfid bereitet wurde.<sup>1)</sup> Es gelang auch hier nicht das Carbinol in krystalline Form zu bringen. Das ölige Carbinol wurde in bekannter Weise in sein Perchlorat überzuführen gesucht. Dieses erscheint jedoch so unbeständig zu sein, daß eine Reinigung nicht gelang. Zur spektroskopischen Messung wurde daher die violette Lösung des Rohcarbinols verwandt. Aus den Mutterlaugen fiel auch hier das 4-Phenthiotriphenylmethan in geringer Menge aus, das aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 118—119° bildet.

0,1066 g Subst.: 0,3817 g CO<sub>2</sub>, 0,0588 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> S	Ber. C 85,17	H 6,8
	Gef. „ 84,9	„ 6,1

#### 4,4'-Di-phenthio-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel V)

In einer aus 12 g Brombenzol bereiteten Grignard-Lösung wurden 6,5 g trockenes 4,4'-Diphenthiobenzophenon gegeben. Nach Abklingen der Wärmetönung wurde 10 Stunden gekocht und nach weiteren 24 Stunden aufgearbeitet. Das ölige Carbinol wurde in Essigsäureanhydrid mit Überchlorsäure-Acetanhydrid versetzt und mit Äther gefällt. Die zunächst ausfallenden Schmierer wurden verworfen. Nach dem Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittel wurde das Perchlorat in feinen blauen Krystallen mit grünem Glanz erhalten, die gegen 190° unter Zersetzung schmelzen. Dasselbe Perchlorat wurde auch durch Einwirkung von 4-Phenthiophenylmagnesiumbromid auf Benzoesäureester erhalten.

0,1711 g Subst.: 0,4144 g CO<sub>2</sub>. — 0,3112 g Subst.: 0,0801 g AgCl.

C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cl	Ber. C 66,5	Cl 6,85
	Gef. „ 66,1	„ 6,46

#### 4,4',4''-Triphenthio-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel VI)

Die Bereitung des Grignard-Reagens aus 4-Bromdiphenylsulfid<sup>2)</sup> erfolgte genau so, wie beim 4-Bromdiphenyläther und ging etwas leichter als bei diesem. Wie üblich erfolgte auch

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 124, 118 (1930).

<sup>2)</sup> Bourgeois u. Abraham, Tr. ch. d. Pays-Bas 80, 419 (1911).

die Reaktion mit 4,4'-Diphenthio-benzophenon und die Darstellung des Perchlorats aus dem öligen Carbinol. Jenes bildet dunkelblaue, metallisch glänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 145° liegt, während schon von 140° ab langsame Zersetzung zu beobachten ist.

0,1944 g Subst.: 0,4727 g CO<sub>2</sub>, 0,075 g H<sub>2</sub>O. — 0,2177 g Subst.: 0,0497 g AgCl.

C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Cl	Ber. C 66,57	H 4,1	Cl 5,8
	Gef. „ 66,33	„ 4,8	„ 5,5

#### 4,4',4''-Triphenthio-triphenylmethan

Das Rohcarbinol wurde in Eisessig mit Zinkstaub reduziert bis mit Schwefelsäure keine Blaufärbung mehr auftrat. Das Methan wurde aus Alkohol in farblosen bei 105—106° schmelzenden Nadelchen erhalten, die in konz. Schwefelsäure erst nach längerer Zeit schwache Blaufärbung erkennen lassen, sich zunächst aber ganz farblos auflösen.

4,669 mg Subst.: 13,480 mg CO<sub>2</sub>, 2,100 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> S <sub>3</sub>	Ber. C 78,1	H 4,96
	Gef. „ 78,4	„ 5,0

#### 4-Phenseleno-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel VII)

Die Darstellung von 4-Phenseleno-phenylmagnesiumbromid gelang etwas leichter als die der entsprechenden Schwefelverbindung. Mit einem Überschuß dieses Grignard-Reagenses wurde Benzophenon behandelt, wobei es nicht gelang das Carbinol in krystallinischem Zustand zu erhalten. Seine violettblaue Eisessig-Perchlorsäurelösung, die man ganz besonders vor Feuchtigkeit schützen muß, da sie sehr wasserempfindlich ist, mußte direkt zur Messung der Absorption benutzt werden, da eine Abscheidung des Perchlorats mit Äther nicht gelang, weil sich die Lösungen mit der Zeit entfärbten.

#### 4,4'-Diphenseleno-triphenylcarbeniumperchlorat (Formel VIII)

Zur Darstellung des Carbinols kam 4-Phenselenophenylmagnesiumbromid im Überschuß auf Benzoesäureäthylester zur Einwirkung. Das ölige Carbinol wurde mit Acetanhydrid-

Überchlorsäure in der beschriebenen Weise in das Perchlorat verwandelt und dieses mit trockenem Äther in Form von prächtigen blauen Krystallen gefällt, die aber schon beim Filtrieren an der Luft zu einem braunen Öl zerflossen. Die das Perchlorat enthaltenden grünblauen Lösungen entfärbten sich auch in geschlossenem Gefäß nach kurzer Zeit vollständig und boten keine Möglichkeit mehr das blaue Salz zurückzuerhalten, wahrscheinlich, weil auch das Carbinol zersetzlich ist.

**4,4',4''-Triphen-seleno-triphenylcarbeniumperchlorat**  
(Formel IX)

Dieses Carbinol wurde durch Einwirkung von 4-Phen-selenophenylmagnesiumbromid auf Methylcarbonat erhalten, jedoch auch nur als Öl, das in der beschriebenen Weise auf Perchlorat verarbeitet wurde. Dieses wurde auch in schönen tiefblauen Krystallen erhalten, die jedoch schon auf dem Filter zu einem schmutzigen Öl zerflossen. Immerhin erwies sich das 4,4',4''-Triphen-selenosalz als etwas beständiger als das vorhin beschriebene Diphen-selenotriteniumperchlorat, denn seine mit absolutem Äther versetzte Acetanhydridlösung hielt sich in geschlossenem Gefäß einige Tage. Ein kleiner Tropfen Wasser genügt aber bereits um eine beträchtliche Menge tiefblauer Perchloratlösung sofort zu entfärben.

In die Tabellen aufgenommen wurden ferner die Farben der Ionen des 4-(4-Methoxy-phenoxy)-triteniums, des 4,4'-Di-(4-methoxyphenoxy)-triteniums, des 4,4',4''-Tri-(4-methoxyphenoxy)-triteniums, ferner des 4,4'-Di-(4-methoxy- bzw. äthoxyphenthio)-triteniums. Die Darstellung der Carbinole bzw. Perchlorate erfolgte mittels der entsprechenden Grignard-Verbindungen in bekannter Weise. Da es jedoch in keinem Fall gelang krystalline Produkte zu fassen, sei auf ausführliche Beschreibung verzichtet.

Bemerkt sei noch, daß in verschiedenen Fällen versucht wurde durch Ersatz von Magnesium durch Natrium<sup>1)</sup> zu besseren Ergebnissen zu kommen, jedoch ohne Erfolg.

<sup>1)</sup> Morton u. Stevens, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2246 (1931).

218-43

Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Institut der Deutschen  
Technischen Hochschule Prag (Vorstand: Prof. Dr. F. Wenzel)

## Isomererscheinungen in der $\beta$ -Reihe der Eläostearinsäure

Von Ernst Eigenberger

Mit 9 Figuren

(Eingegangen am 14. Dezember 1932)

Die trocknenden Öle verdanken ihre Bedeutung den Zustandsänderungen, die sie bei autoxydativer oder thermischer Umwandlung erleiden. Dem unmittelbaren technischen Interesse folgend, beschäftigte sich die Mehrzahl der Untersuchungen auf dem Gebiete der trocknenden Öle mit den Verfestigungserscheinungen, obwohl die aufbauenden chemischen Individuen der Ausgangssubstanzen nicht restlos definiert sind und eine Reaktionsaufklärung der Verfestigungsvorgänge nur im Zusammenhange mit der Kenntnis der Ausgangssubstanzen erreichbar ist. Das Studium der trocknenden Öle muß, wie auch A. Eibner hervorhebt, von Verbindungen ausgehen, die möglichst umfassend bekannt und charakterisierbar sind. Je weiter das chemische Verhalten und der Aufbau der Ausgangssubstanzen erforscht sind, um so größer sind die Aussichten für die Aufklärung komplizierter Reaktionen.

Die Isolierung der reinen, am chemischen Aufbau der trocknenden Öle wesentlich beteiligten Säuren bietet vielfach Schwierigkeiten, die bei den krystallisierten Eläostearinsäuren des Holzöles wegfallen. Untersuchungen über Eläostearinsäure von J. Böeseken und Mitarbeitern, A. Eibner und E. Rossmann, D. Holde und Mitarbeitern, Steger und van Loon haben die Zahl und Lage der Doppelbindungen in der

Kohlenstoffkette endgültig festgelegt<sup>1)</sup>, hiermit aber die Konstitutionsfrage noch nicht erschöpfend beantwortet, da die 8fach ungesättigte Eläostearinsäure theoretisch in acht möglichen isomeren Formen auftreten kann, Isomeriemöglichkeiten, die schon an anderer Stelle erörtert wurden.<sup>2)</sup>

Wie E. Rossmann betont, ist es fraglich, ob bei Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen tatsächlich alle möglichen Isomeren erhalten werden können, er meint vielmehr, daß bei konjugiert ungesättigten Verbindungen, ungeachtet der Zahl der Doppelbindungen, nur zwei stabile Isomere auftreten können.

Verfasser hatte sich vor längerer Zeit die Aufgabe gestellt, die Einheitlichkeit und Stabilität der  $\beta$ -Reihe der Eläostearinsäureverbindungen zu untersuchen und kam hierbei zu dem überraschenden Resultat, daß die  $\beta$ -Eläostearinsäure nicht wie bisher angenommen eine einheitlich definierte Verbindung ist, daß vielmehr 4 Typen von  $\beta$ -Formen zu unterscheiden sind, welche Umwandlungen ineinander zeigen. Es ist naheliegend diese Typen mit den theoretischen Isomerieforderungen der Eläostearinsäure in Beziehung zu bringen.

#### Bekannte Isomere der Eläostearinsäure

Die beiden von Maquenne als geometrisch isomere  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen bezeichneten Eläostearinsäuren<sup>3)</sup>, deren cis-trans-Isomerie von A. Eibner und E. Rossmann durch Ozonidsplaltung festgestellt wurde<sup>4)</sup>, können, wie letzterer erwähnt,

<sup>1)</sup> J. Böeseken u. Ravenswaay, Chem. Zentralbl. 1925, II, 106; J. Böeseken u. E. Th. Geiber, Chem. Zentralbl. 1927, I, 2454; J. Böeseken, Chem. Zentralbl. 1928, I, 181; J. Böeseken u. J. van Krimpen, Chem. Zentralbl. 1928, I, 2704; A. Steger u. J. van Loon, Chem. Zentralbl. 1929, I, 1068; D. Holde, W. Bleyberg u. M. Abdul Aziz, Chem. Zentralbl. 1929, I, 2085; J. Böeseken, J. van Krimpen u. P. L. Blanken, Chem. Zentralbl. 1930, I, 2282; A. Eibner u. E. Rossmann, Chem. Umschau 85, 197 (1929); J. Böeseken, Chem. Zentralbl. 1930, I, 2729; J. van Loon, Chem. Zentralbl. 1931, I, 1899.

<sup>2)</sup> A. Eibner, „Das Öltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen“, Berlin 1931; E. Eigenberger, Mitteilg. d. Hauptvereins deutscher Ing. tschechoslov. R. 1931, Heft 21/22, 571; A. Eibner u. V. Jung, Chem. Umschau 1931, 267; E. Rossmann, Chem. Umschau 1932, 220.

<sup>3)</sup> Maquenne, Compt. rend. 135, 696 (1902).

<sup>4)</sup> a. a. O.



als cis-cis-cis- bzw. trans-trans-trans-Formen aufgefaßt werden. Neben den Isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säuren schließt J. van Loon auf drei weitere geometrisch isomere Elläostearinsäuren. Auf die Existenz einer von ihm  $\gamma$ -Säure genannten, noch unbekanntes Säure im chinesischen Holzöl schließt van Loon aus der Rhodanjodzahl und berechnet aus der Jodzählerhöhung einen Gehalt der neuen Säure bis zu 16% des Öles. Als  $\delta$ -Säure bezeichnete van Loon in einer vorläufigen Mitteilung eine von ihm synthetisierte Säure. Bei Untersuchung des Clouffloröles isolierte van Loon die Couepinsäure, die er ihrer Konstitution zufolge als geometrisch isomere  $\epsilon$ -Elläostearinsäure bezeichnet; diese Auffassung wird aber von Rossmann, besonders mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften, nicht geteilt.<sup>1)</sup>

R. S. Morrell erwähnt in seinen älteren Arbeiten über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elläostearinsäure<sup>2)</sup>, daß sich bei einjähriger Belichtung von Holzöl in verschlossener Flasche 6% der  $\beta$ -Form abgeschieden hätten. Bekanntlich ist es leicht, durch Anreicherung z. B. mit Jod die Umlagerung innerhalb eines Tages auf mehr als 50%  $\beta$ -Elläostearin-Ausbeute zu steigern.<sup>3)</sup> Wie Verfasser feststellte, läßt sich dieser Effekt innerhalb weniger Stunden durch JCl erzielen, die Isomerisierung verläuft am besten in Eisessiglösung. Daß auch bei autoxydativer Alterung eine weitgehende Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form erfolgen kann, folgt z. B. daraus, daß Morrell nach einjähriger Einwirkung aus den Oxydationsprodukten von  $\alpha$ -elläostearinsäurem Öl  $\beta$ -Säure isolieren konnte. Durch Wasserstoffsperoxyd läßt sich, wie J. Marcusson fand, das Na-Salz der  $\alpha$ -Elläostearinsäure in das Salz der  $\beta$ -Säure überführen.<sup>4)</sup> Nach Untersuchungen von E. Rossmann verläuft die thermische Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Säure oberhalb 230° und tritt bei Temperaturen über 250° augenblicklich ein. E. Rossmann

<sup>1)</sup> J. van Loon, Chem. Zentralbl. 1931, I, 545; J. van Loon u. A. Steger, Chem. Zentralbl. 1931, I, 1194, II, 1844; E. Rossmann, a. a. O.

<sup>2)</sup> R. S. Morrell, Journ. Chem. Soc. 101, 2083 (1912); 113, 111 (1918).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Am. Paint and Varnish Man. Ass. (Scient. Sect.) Circ. 889.

<sup>4)</sup> J. Marcusson, Chem. Zentralbl. 1932, II, 1987.

untersuchte ferner den Einfluß des Lichtes auf die Isomerisation  $\alpha$ - nach  $\beta$ -Säure und schließt, daß auch während des normalen Holzöltrocknens teilweise Isomerisation stattfindet. Er erwähnt ferner den katalytischen Einfluß von Säuren und Sauerstoff, die aber nur bei niedrigen Konzentrationen optimale Wirkung ausüben, jedoch leicht Polymerisation bewirken. Bei allen Depolymerisationen ist nach Rossmann nur  $\beta$ -Eläostearinsäure erhältlich. Wie er feststellt, ist eine Rückisomerisierung in  $\alpha$ -Säure durch Belichtung nicht zu erreichen.

Aus den vorliegenden Beobachtungen folgt einerseits, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form außerordentlich von Begleitreaktionen und Begleitsubstanzen abhängt, andererseits, daß diese Umlagerung bei den Verfestigungsvorgängen und der Alterung des Holzöles eine wichtige Rolle spielen muß.

Die geometrische Isomerie ungesättigter Fettsäuren äußert sich vor allem darin, daß die cis-trans-Umlagerung schon durch spurenweise verlaufende Additionsreaktionen angeregt wird („Resonanzreaktion“).<sup>1)</sup> Es kann also allgemein durch eine Reaktion, die auf dem ungesättigten Charakter der Fettsäuren beruht, eine Isomerisation angeregt werden, so daß sich je nach dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten größere oder geringere Mengen der Isomerisationsprodukte mit an der Primärreaktion beteiligen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß das  $\beta$ -Isomere als irreversibel umgelagerte Form der Eläostearinsäure von besonderem Interesse ist.

#### Die Typen der $\beta$ -Eläostearinsäure

Für die Untersuchungen wurde vom  $\beta$ -Eläostearin, einem leicht rein zu erhaltenden, konstanten Produkt, ausgegangen. Der Gedanke liegt nahe, daß minder beständige, isomere Formen bei der bisherigen Erfassung der Eläostearinsäure eine Umlagerung erfahren können, weshalb für die Untersuchungen die kristallisierten Alkalisalze als relativ stabile Verbindungen gewählt wurden, die verhältnismäßig langsam aut-

<sup>1)</sup> Panchanan, Chem. Zentralbl. 1930, I, 2233, vgl. 1926, II, 1438.

oxydieren, wie schon R. S. Morrell feststellte.<sup>1)</sup> Das Studium der Alkalisalze ergab verschiedene Salz- und Säureformen; bei den Kalisalzen waren gesetzmäßige Übergänge und Umwandlungen der einzelnen Formen ineinander mikrokristallographisch zu verfolgen. Da die Übergänge der Formen geradezu kontinuierlich erscheinen, mußte eine Auswahl der wesentlichen, selbständigen Krystalotypen getroffen werden. Die Messungsergebnisse, die für die Diagnostik der Typen entscheidend sind, wurden bisher nicht zu einer kristallographischen Definition der Salztypen ausgebaut, da die Ausbildung der Krystalle nur immer in einer Ebene zu meßbaren Werten führte. Die mikrokristallographische Kenntnis der Formen bietet also allein keine ausreichende Basis für die Auswahl bestimmter Salztypen, und es wurden Löslichkeit und Leitfähigkeit zur Charakterisierung mit herangezogen, insbesondere um Anhaltspunkte für die Existenz fraglicher Typen aus einer kontinuierlich scheinenden Umwandlungsreihe zu gewinnen. Es ließen sich auf diese Weise drei kristallisierte K-Salztypen aus der Umwandlungsreihe durch maximale oder minimale Quantität der Eigenschaften festlegen. Für die so bestimmten kristallisierten Typen ergaben sich bei allen Messungen konstante Werte, aus denen die Existenz selbständiger chemischer Individuen in kristallisiertem Zustand und in verdünnter Lösung hervorgeht; das Auftreten der Salztypen beruht also nicht auf Polymorphie.

Die Salztypen sind bei doppelter Umsetzung auf dem Wege über andere Salze unverändert wieder zu erzielen, die Ursache für die Entstehung der verschiedenen Typen muß also im Verhalten der  $\beta$ -Elläostearinsäure selbst gesucht werden.

Die freie Säure erwies sich bei näherer Untersuchung als nur mangelhaft charakterisierbar. Abgesehen von ihrer Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, ist sie mikrokristallographischen Messungen nur mit großer Unsicherheit zugänglich. Die Lage der optischen Achsen in bezug auf Flächen konstanter Kantenwinkel zeigt große Abweichungen und deutet

<sup>1)</sup> Nach R. S. Morrell (a. a. O.) zeigt  $\beta$ -Elläostearin durch Autoxydation Gewichtszunahme bis zu 28%.  $\beta$ -Elläostearin ist niemals analysenrein, da ständig Autoxydation stattfindet. Beim neutralen K-Salz erfolgt dagegen nach 14 tägigem Stehen nur eine Gewichtszunahme um 5%.

somit auf stattfindende Veränderungen im Bau der Krystalle. Die Unsicherheit der Krystallerfassung der  $\beta$ -Eläostearinsäuren wird verursacht durch unklare Ausbildung der Krystalle, insbesondere durch das Auftreten pyramidenförmiger Formen, welche Ausmessungen fast unzugänglich sind. Es ist also möglich, daß auftretende Formen miteinander in enger krystallographischer Beziehung stehen und etwa nur als Ausbildungsformen besonderer Pyramidenflächen aufzufassen wären. Manche Formen können am besten aus Schmelzen gezüchtet werden, wobei auch Polymorphieerscheinungen auftreten. — Der Schmelzpunkt ist hier kein verlässliches Charakteristikum.<sup>1)</sup> Die auftretenden Isomorphieerscheinungen erschweren die Auswahl der charakteristischen Krystallformen.

Es gelang daher nicht, den einzelnen Salztypen klar definierte Säuren zuzuweisen, da eben eine Charakterisierung der  $\beta$ -Säuren, mangelnder Beständigkeit wegen, nicht möglich ist, und bei der Zerlegung der Salze durch Umlagerung meist offenkundige Gemische erhalten werden. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die resultierende Säureform war ein erkennbarer, insbesondere der Einfluß von Wasser, das auch eine Umlagerung der K-Salztypen bewirkt, wie weiter unten ausgeführt wird. Durch thermische Umlagerung der  $\beta$ -Eläostearinsäure ließ sich neben Veränderungen des Krystallbaues auch eine geringe Schmelzpunktverschiebung erzielen. Von den konstatabaren Säuretypen sind bestimmte zugehörige Salztypen abzuleiten, wohingegen, wie angeführt, aus den Salztypen keine klar definierbaren Säuren isolierbar sind. Es muß geschlossen werden, daß die Umwandlungen der Alkalisalze in bestimmte wohlcharakterisierbare Typen auf gleichlaufenden Veränderungen der freien Säuren beruhen, nur mit dem Unterschiede, daß die Alkalisalze die in freiem Zustande unbeständigen Säuretypen bedeutend stabilisieren.

Die Umlagerungen, die in der Reihe der  $\beta$ -Eläostearinsäure verlaufen, lassen sich in 2 Gruppen teilen: 1. Oxydative

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. A. Caspari, Journ. Chem. Soc. 1929, 2709; ferner J. Ch. Smith, Journ. Chem. Soc. 1931, 802 über die Ausbildung fester Lösungen zwischen Palmitin- und Stearinsäureäthylester, sowie zwischen Hexadecyl- und Octadecylalkohol. Bei letzteren Mischungen beträgt die maximale Schmelzpunktd Depression 0,7°.

oder thermische Alterung (beide Vorgänge erzielen gleiche Umlagerungseffekte, sind also energetisch von gleicher Wirkung). 2. Rückläufige Umlagerungen, die teils ohne, teils nur mit Wassereinfluß verlaufen. Bei der bestehenden Umwandlungsfähigkeit der Typen ineinander, kann die Ausbildung verschiedener Salztypen nur auf einer besonders labilen Isomerie beruhen, wenn von der Möglichkeit einer Polymerie abgesehen wird.<sup>1)</sup>

Der auffallende Einfluß des Wassers bei der Umlagerung der  $\beta$ -Elaöostearinsäureformen findet Analogien in der cis-trans-Umlagerung der Aconitsäure und Glutaconsäure, deren verwickelte Isomerieverhältnisse von R. Malachowski eingehend studiert wurden.<sup>2)</sup>

Malachowski widerlegte die Auffassungen von N. Bland und J. F. Thorpe<sup>3)</sup> durch die Feststellung, daß die gewöhnliche Glutaconsäure der trans-Form entspricht, während aus dem Anhydrid die unbeständige cis-Form erhalten werden kann. Letzere lagert sich äußerst leicht beim Schmelzen und in wäßriger Lösung in die stabile trans-Form um, die in wäßriger Lösung beständig ist und nicht im Gleichgewicht mit der cis-Form steht. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Aconitsäure, deren cis-Form gleichfalls in der Wärme oder bei Wassereinwirkung in die trans-Form umgelagert wird, doch stellt sich in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen ein. Die Tendenz zur Rückisomerisation ist an den Anhydriden der Aconitsäure deutlich erkennbar, da das trans-Anhydrid insbesondere durch  $\text{PCl}_5$  zur Umlagerung in cis-Anhydrid angeregt wird. Nach Malachowski besteht bei den Aconitsäuren auf dem Wege über die Anhydride ein geschlossener Umwandlungscirculus. Die offenbar als Gleichgewichts-isomerie aufzufassenden Isomerisationen der Aconitsäuren zeigen hiernach Ähnlichkeit mit den Umwandlungen der 4  $\beta$ -Elaöostearinsäurentypen, bei denen auf Gleichgewichts-

<sup>1)</sup> Zur Entscheidung der Frage sind weitere Arbeiten im Gange. Beispiel für Polymerie: CBr<sub>4</sub> [Mark, Ber. 57, 1820 (1924)].

<sup>2)</sup> R. Malachowski, Ber. 61, 2521, 2525 (1928); 62, 1828 (1929); Chem. Zentralbl. 1931, II, 3595.

<sup>3)</sup> N. Bland u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. 101, 856, 871, 1789 (1912).

einstellungen als Ursache der rückläufigen Umlagerung geschlossen werden muß. Da bei der  $\beta$ -Eläostearinsäure 4 Typen zueinander in Beziehung treten, deren Unterschiede in den Eigenschaften nur gering sind, für jeden der Umwandlungsvorgänge aber andere Katalysatoren wirksam zu sein scheinen, ist hier eine Verfolgung der Gleichgewichtsverhältnisse un-  
gemein erschwert. Am raschesten verläuft die Gleichgewichtseinstellung bei den freien  $\beta$ -Säuren, doch stört das große Autoxydationsvermögen, das Umlagerungen in ganz bestimmter Richtung bewirkt. Beim K-Salz ist die Reaktionsfähigkeit sowohl gegen Autoxydation wie gegen Umlagerung bedeutend vermindert, die Umwandlungsdauer erstreckt sich vielfach auf Wochen und ist von Temperatur, Helligkeit und Feuchtigkeit dermaßen abhängig, daß Alterungsumlagerungen während der trüben Jahreszeit oft gar nicht zum Abschluß gelangten.<sup>1)</sup>

In Analogie zur Isomerisation  $\alpha \rightarrow \beta$  sind die Umlagerungsgeschwindigkeiten innerhalb der  $\beta$ -Reihe außerordentlich wechselnde und werden vielfach durch unkontrollierbare Umstände beeinflusst.

Das Gebiet dieser eigenartigen Umlagerungen, die nach allem als Isomerieerscheinungen aufgefaßt werden können, erstreckt sich in das Grenzgebiet der thermischen und autoxydativen Verfestigungsvorgänge nicht nur des  $\beta$ -Eläostearins, sondern auch des Holzöles.

Der Verfasser hält es für richtig, die Bezeichnung  $\beta$ -Eläostearinsäure auf den nachstehend beschriebenen Säuretyp allein zu beschränken. Zur Vermeidung unnötiger Komplikationen sollen die übrigen Typen durch Indizes bezeichnet werden.

#### $\beta$ -Eläostearinsäure

Das neutrale Kaliumsalz eignet sich hier, wie bei den übrigen Typen am besten zur Charakterisierung. Bei der Verseifung von frischem  $\beta$ -Eläostearin und Abwesenheit störender Wassermengen wird in weitgehender Gleichartigkeit die  $\beta$ -Salzform erhalten. Aus nicht zu verdünnten Lösungen krystallisiert das  $\beta$ -K-Salz in Bündeln langer, flacher Spieße mit unklaren Endflächen (Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung im

<sup>1)</sup> Licht katalysiert die Umlagerungen in verschiedener Richtung.

Mittel 28°). Das Salz wird meist von verunreinigenden Krystallen geringerer Schiefe begleitet, die durch Umlagerung entstehen und insbesondere nach der oxydativen oder thermischen Alterung des Salzes oder der Ausgangssubstanzen auftreten. Unter allen 4 Typen zeigt das  $\beta$ -K-Salz die größte Leitfähigkeit, doch sind die Unterschiede besonders gegen Übergangsformen gering (vgl. Tab. I).

Aus dem Kaliumsalz läßt sich auf dem Wege über freie Säure nur dann unverändertes K-Salz wieder gewinnen, wenn störende Einflüsse wie Autoxydation oder Wassereinwirkung ferngehalten werden. Wird die Säure aus dem Salz isoliert, erhält man ein Säuregemisch rhombenförmig krystallisierter, dünner Blättchen (Schmp. 71—71,5°, Auslöschungsschiefe  $\pm\beta$  meist 25—30°, vgl. Fig. 3, daneben auch niedrigere Werte bis 0°). Wie aus allen Untersuchungen geschlossen werden muß, wird die Säureform bei bloßer Salzbildung nicht alteriert, dagegen treten meist Umlagerungen bei Freisetzen der Säure ein.

Die Änderungen des Krystallbaues, die bei Übergängen zwischen 2 Typen der  $\beta$ -Reihe auftreten, äußern sich am klarsten in scheinbaren Änderungen der optischen Symmetrie, oder was dasselbe ist, in Verschiebungen der Flächen bevorzugter Wachstumsrichtung in bezug auf die optische Symmetrie; Änderungen der Kantenwinkel müssen hierbei nicht auftreten. Aus der Existenz zahlreicher Übergangsformen ist innerhalb gewisser Bereiche auf kontinuierliche Übergänge im optischen Krystallbau, also auf Mischkrystallbildung und Isomorphie zu schließen. Über Lücken in der Mischungsreihe kann allerdings nichts ausgesagt werden, weil die Salztypen krystallographisch nicht vollständig bestimmt wurden.

Die krystalloptische Charakterisierung beweist nicht die Einheitlichkeit des  $\beta$ -K-Salzes, das etwa als isomorphe Mischung im Gleichgewicht befindlicher  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Formen aufgefaßt werden könnte. Gegen diese Auffassung des  $\beta$ -K-Salzes als Gleichgewichtsform spricht jedoch der konstatierte Maximalwert der Leitfähigkeit.

Das Kaliumsalz erfährt durch Wassereinwirkung eine langsame Umlagerung in den  $\beta_1$ -Typ, die sich mikrokrystallographisch verfolgen läßt und durch Anwachsen der Auslöschungsschiefen zur Längskante der flachen Krystallspieße

bis auf  $39^\circ$  äußert. Die Umlagerung ist in Alkohol reversibel, bei geringem Wassergehalt ist die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen  $\beta$ - und  $\beta_1$ -Salz erkennbar, das von der Wasserkonzentration abhängig ist. Eine durch Autoxydation oder erhöhte Temperatur angeregte „Alterung“ des Kaliumsalzes führt zur Umlagerung in  $\beta_2$ -Typ und äußert sich in Formen mit allmählich abnehmenden Kantenwinkeln und Auslöschungsschiefen. Es entstehen so, ihrem Krystallbilde nach, sehr unklare Übergangsmischungen, die meist in flachen, langgestreckten Spießen mit unklaren Endflächen kristallisieren. Für den Grad der Umlagerung ist die mittlere Auslöschungsschiefe zur Längskante bezeichnend, die bei vollendeter Umlagerung in das  $\beta_2$ -Salz  $0^\circ$  beträgt.

Die Einheitlichkeit des aus  $\beta$ -Eläostearin durch Verseifung erhältlichen  $\beta$ -K-Salzes wird durch Umlagerungsvorgänge beeinträchtigt. Diese beruhen einerseits auf dem zwischen  $\beta$ - und  $\beta_1$ -Salz bestehenden Gleichgewicht — andererseits auf den Alterungsumlagerungen der  $\beta_1$ - in die  $\beta_2$ -Form. Da das  $\beta_1$ -Salz besonders beim Erhitzen in alkoholischer Lösung zur Umlagerung in den  $\beta$ -Typ neigt, ist nicht zu entscheiden, ob frisch gebildetes  $\beta$ -Eläostearin tatsächlich dem  $\beta$ -Typ angehört, oder ob bei der Verseifung die Säure aus der  $\beta_1$ - in die  $\beta$ -Form umgelagert wurde. Es könnte demnach, ebenso wie das  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Eläostearin (vgl.  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Säure), auch ein  $\beta_1$ -Eläostearin bestehen, obwohl die durch Verseifung erzielte K-Salzbildung für den  $\beta$ -Typ als wesentlichsten Bestandteil des frischen  $\beta$ -Eläostearins spricht.

#### $\beta_1$ -Eläostearinsäure

Durch Einwirkung von Wasser auf alle monomolekularen <sup>1)</sup> K-Salze der  $\beta$ -Reihe wird die  $\beta_1$ -Form erhalten. Alle beobachteten dünnen Krystallblättchen dieses Salztyps ließen sich von einer aus wäßriger Lösung auftretenden Grundform (Fig. 1, *A* bzw. *B*) unter der Voraussetzung ableiten, daß die Entwicklung der Krystalle nur parallel zur bevorzugten Wachstumsebene, der Ebene der gemessenen Tafelflächen, stattfindet. Aus der

<sup>1)</sup> Näheres über „monomere“ und „polymere“ Formen bei der  $\beta_1$ -Eläostearinsäure.



Form  $B$  entwickeln sich die bei der Alterung auftretenden Zwischenformen, bis zur Form des  $\beta$ -Kaliumsalzes. Die Zwischenformen sind wegen der Erscheinung einer Verschiebung der optischen Symmetrieverhältnisse (Mischungsreihe) von Interesse. Bei den Umlagerungen der  $\beta$ - und  $\beta_1$ -Form ineinander treten Krystallentwicklungen auf, die sich an Hand eines Schemas, fußend auf einem umfangreichen Versuchsmaterial, ableiten lassen — wieder unter der Voraussetzung, daß sich die beobachteten Veränderungen tatsächlich an ein und derselben Krystallebene abspielen.

Neutrales K-Salz,  $\beta_1$ -Typ  
 Ausbildung der bevorzugten Wachstumsflächen

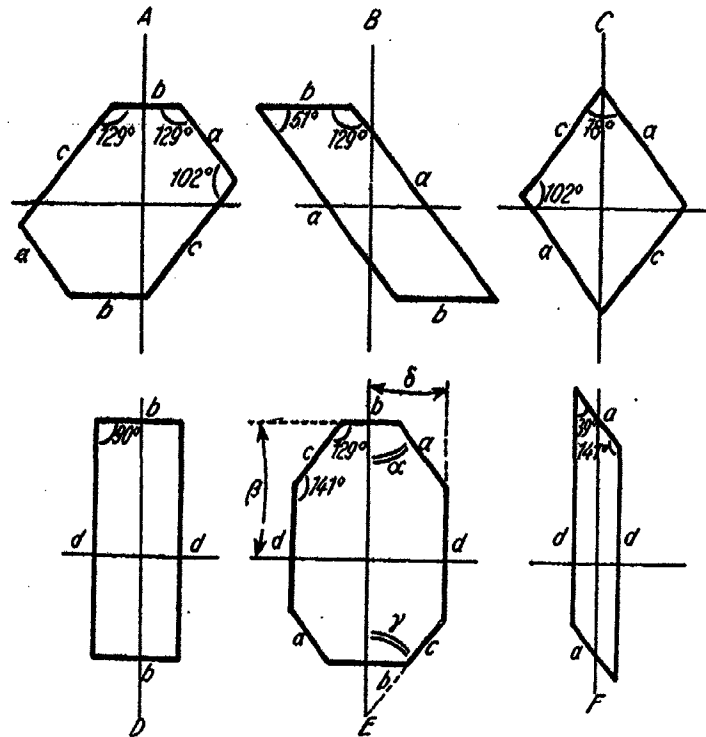


Fig. 1

Bei der reinen  $\beta_1$ -Form des neutralen K-Salzes liegt die optische Achse so, daß  $\angle \beta = 0^\circ$ . Dann ist auch (Fig. 1)

$\delta = 0$ ,  $\gamma = 89^\circ$ , Kante  $c$  und  $a$  sind somit in bezug auf die optische Symmetrie gleichwertig. Wird aber  $\beta = \delta > 0^\circ$ , so sind  $c$  und  $a$  nimmer gleichwertig, d. h. liegt eine Form mit schiefer Auslöschung ( $\neq \beta > 0^\circ$ ) vor, so leiten sich von dieser 2 Arten von Tafeln ab, wie aus Fig. 2 ersichtlich.<sup>1)</sup> Für den an Umwandlungskristallen aus wasserhaltiger Lösung mit den typischen Kantenwinkeln der  $\beta_1$ -K-Salzform gemessenen Maximalwert für  $\neq \beta = 11-12^\circ$ , ergibt sich  $\gamma = 27-28^\circ$ , also die Auslöschungsschiefe der  $\beta$ -Form in der Längsrichtung der Krystalle.

Tatsächlich läßt sich der Übergang der  $\beta$ -Form in die  $\beta_1$ -Form des K-Salzes in diesem Sinne eingehend verfolgen.

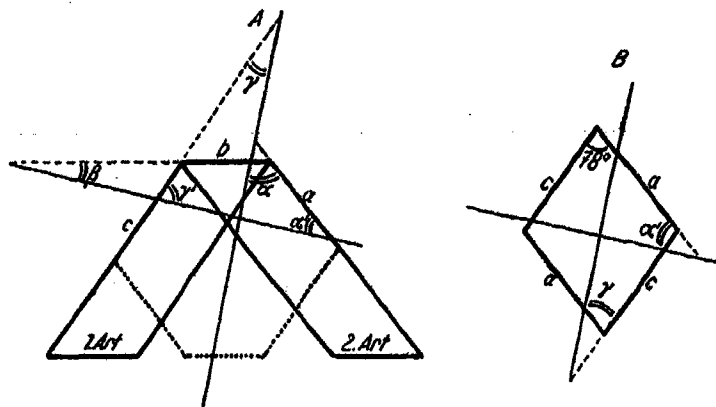


Fig. 2

Die ersten klar ausmeßbaren Formen zeigen das Verhalten der Formen erster Art (Fig. 2) ( $\gamma = 28^\circ$ ,  $\gamma' = 62^\circ$ ) und zweiter Art ( $\alpha = 51^\circ$ ,  $\alpha' = 39^\circ$ ). Die Formen treten häufig in Verbindung miteinander auf, so daß Krystallformen der Fig. 1, aber mit einer um  $11^\circ$  gedrehten Auslöschungsschiefe resultieren ( $\neq \gamma = 28^\circ$ ,  $\beta = 11^\circ$ ), z. B. Fig. 2, B). Im weiteren Verlauf der Umlagerung unter Wassereinwirkung ist eine kontinuierliche Abnahme des  $\neq \beta$  bis auf  $0^\circ$  anhand vieler Über-

<sup>1)</sup> Aus dem Umstand, daß die Kanten  $c$  und  $a$  nimmer symmetrisch in bezug auf die optischen Symmetrieebenen der Krystalle liegen, wäre zu schließen, daß der neuen Krystallausbildung eine andere, niedere Symmetrie sukummt.

gangsformen festzustellen. Alle oben abgeleiteten Krystallausbildungen wurden bei entsprechender Gelegenheit beobachtet.

Das neutrale K-Salz der  $\beta_1$ -Form zeigt die geringste Löslichkeit (vgl. Tab. II) in wasserfreier Lösung, insbesondere in der Wärme und bei Einwirkung von Autoxydation setzt leicht Umlagerung in die  $\beta$ -Form ein, die ihrerseits leicht weiter umgelagert wird. Die Leitfähigkeitsmessungen an  $\beta_1$ -eläostearinsurem Kalium ließen häufig eine Umwandlung des gelöststen K-Salzes in Richtung nach Formen höherer Leitfähigkeit ( $\beta$ -Form) erkennen.

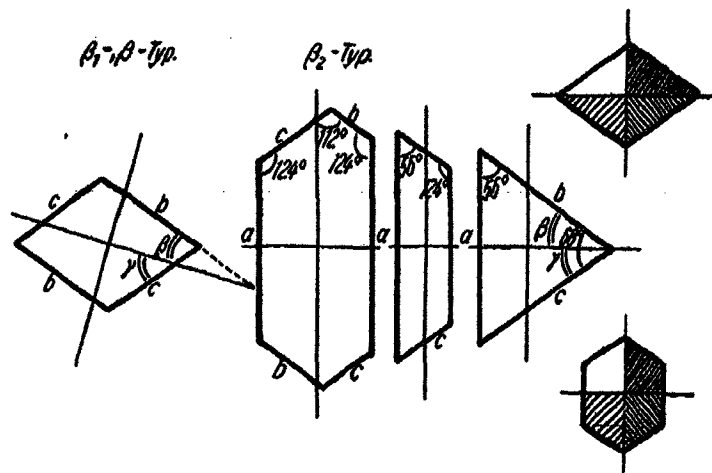


Fig. 8

Bei Zerlegung des Salzes mit wäßrigen Säuren wurden ähnliche Säurekrystalle wie aus  $\beta$ -Salzen gewonnen (Schiefe  $\neq \beta$  — häufig bei 0—10°, viele Formen mit  $\neq \beta$  zwischen 20 und 25°, Fig. 8), woraus geschlossen werden muß, daß bei der Isolierung der krystallisierten Säure Umwandlungen einsetzen. Aus dem Vergleich mit den übrigen Typen geht hervor, daß den  $\beta_1$ -Salzen eine Säure mit niedrigen Auslöschungsschiefen ( $\neq \beta$ ) entspricht, die aber selbst in wasserhaltigem Medium äußerst unbeständig ist und eine teilweise Umlagerung in  $\beta$ -Form unter Anwachsen der Auslöschungsschiefe erleidet. Aus  $\beta_1$ -K-Salz läßt sich über die freie Säure wieder das Ausgangssalz zurückgewinnen, wenn die Säure nicht aus der Lösung isoliert wird.

Neutrales K-Salz hydrolysiert in wäßriger Lösung sehr weitgehend unter Bildung eines wohldefinierten sauren Salzes.<sup>1)</sup> Durch Einwirkung von Kohlensäure wird dieses in freie Säure zerlegt, so daß es möglich ist, durch  $\text{CO}_2$  in wäßriger Lösung aus den Salzen  $\beta$ -Elaostearinsäure abzuscheiden. Entsprechend den bestehenden Typen der  $\beta$ -Reihe wurden auch beim sauren K-Salz verschiedene Typen mit isomorphen Übergangsformen festgestellt. Wie zu erwarten, äußert sich auch hier der Umwandlungseinfluß des Wassers auf die Salztypen. Die Endform der Einwirkung von Wasser auf alle sauren Salze sind flache Blättchen ohne Doppelbrechung, also senkrecht zur optischen Achse entwickelt, mit sechseckigem Umriß (Kantenwinkel: 142, 109, 109, 142, 109, 109°), oder rhombenförmige Tafeln (Kantenwinkel: 71, 109, 71, 109°). Bei Bildung durch Hydrolyse aus neutralem Salz lassen sich Übergänge der Kantenwinkel und Auslöschungsschiefen verfolgen.<sup>2)</sup>

Die Natriumsalze der  $\beta$ -Elaostearinsäuren sind weit schwerer löslich als die K-Salze und lassen sich aus K-Salz und leicht löslichen Na-Salzen durch doppelte Umsetzung erhalten. Sie bilden feine Nadelformen, die genauen Ausmessungen nicht zugänglich waren. Die Na-Salze entsprechen den gleichen Typen wie die K-Salze, wie sich durch Charakterisierung der beteiligten Säuren durch Rückwandlung in die K-Salze feststellen ließ. Zur Schonung der Säure war meist der Umweg über das Silbersalz nötig. Das  $\beta_1$ -Na-Salz vermag selbst in sehr geringen Mengen (schon unter 8,4%) K-Salz zu einer bestimmten Krystallausbildung (Fig. 1, D) anzuregen, welcher Effekt nach einiger Zeit wieder zurückgeht.

#### $\beta_2$ -Elaostearinsäure

Durch oxydative Alterung oder Erhitzen entsteht aus  $\beta$ ,  $\beta_1$  oder dazwischenliegenden Formen der  $\beta_2$ -Typ der Säure bzw. entsprechender Salze. Auffallend ist, daß durch die typischen Umlagerungskatalysatoren bei der Umlagerung des  $\alpha$ -Isomeren in die  $\beta$ -Form keine größeren Mengen des  $\beta_2$ -Typus unmittelbar gebildet werden. Der Übergang in den  $\beta_2$ -Typ erfolgt vielmehr erst durch thermische Umlagerung oder als

<sup>1)</sup> Vgl. Morrell, a. a. O.

<sup>2)</sup> Eine eingehende Mitteilung über Typen der sauren Salze folgt.

Begleiterscheinung stattfindender Autoxydation. Die  $\beta_2$ -Umlagerung bedarf also kräftiger Anreizmittel, die als Nebenreaktionen weitgehende chemische Veränderungen im Gefolge haben.<sup>1)</sup> Bei Autoxydationsvorgängen beteiligt sich an dem Sauerstofftransport eine größere Anzahl von Molekülen. Wie es scheint, bestehen labile peroxydartige Anlagerungsverbindungen, die leicht unter Sauerstoffabgabe die Ausgangssubstanz zurückbilden, welche letztere bei diesen Vorgängen eine Veränderung (Isomerisation) ihrer chemischen Struktur erleiden könnte. Auf diese Weise wäre erklärlich, daß durch Autoxydation und Erhitzen ein gleicher Umlagerungseffekt bewirkt werden kann.

Tabelle I  
Spezifische Leitfähigkeit der neutralen Kaliumsalze  
0,0500 g in 100 cem 94,8-gewichtaprozent. Alkohol, 25° C

Typ	Optische Kennzeichen (Auslöschungsschiefe)	$\kappa \cdot 10^5$	
$\beta$	28°	4,54	4,56
$\beta_1$	39	4,40	4,43
		4,44	4,41
$\beta_2$	0	4,16	4,17
		4,28 <sup>*)</sup>	4,18
Übergangsformen:			
$\beta \rightarrow \beta_2$	17°	4,51	—
	20—11	4,48	—
$\beta_2 \rightarrow \beta$	0—15	4,46	4,47
	0—10	4,35	—
$\beta_2 \rightarrow \beta_1$	amorph	4,05	—

<sup>\*)</sup> Anoxydiertes Salz.

Die Bildung von  $\beta_2$ -K-Salz erfolgt entweder durch Autoxydation kristallisierter K-Salze beliebiger Ausgangsformen, oder auf dem Wege über freie Säure durch Autoxydation oder thermische Umlagerung. Bei der Bildung aus  $\beta$ -K-Salz nimmt mit zunehmender Umlagerung („Alterung“) die Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung der Krystalle ab, bis sie nach Ausbildung feiner, langgestreckter flacher Nadeln 0° und somit die  $\beta_2$ -Form erreicht hat. Leitfähigkeit und Löslichkeit von

<sup>1)</sup> Bei Anwendung von Wijscher Jodlösung wurde eine außerordentliche Beschleunigung des Umwandlungsvorganges  $\alpha \rightarrow \beta$  beobachtet, wobei anscheinend auch größere Mengen  $\beta_1$ -Typ gebildet werden können.

Übergangsformen zeigen die für Mischungen der entsprechenden Typen passenden Werte, wie aus Tab. I ersichtlich ist. Bei den K-Salzen ergab sich, daß Licht und Anwesenheit größerer Mengen  $\beta_2$ -Form die Umlagerung beschleunigen.

Tabelle II

Löslichkeit der neutralen Kaliumsalze in 94,6-gewichtsprozent. Alkohol, 20° C

Typ	Optische Kennzeichen (Auslöschungsschiefe)	g in 100 g Lösung	
$\beta$	27°	0,402	0,404
$\beta_1$	39	0,309	0,304
$\beta_2$	0	0,542	0,549
$\beta_3$	amorph	Keine Löslichkeitsgrenze	
Übergangsformen:			
$\beta_1 \rightarrow \beta$	85°	0,350	—
$\beta \rightarrow \beta_2$	10—14	0,478	—

Wie sich zeigte, ist bei autoxydativer Alterung im Dunkeln aus dem acetonunlöslichen Gelanteil des gealterten  $\beta$ -Elaöstearins durch Verseifung  $\beta_2$ -K-Salz erhältlich.<sup>1)</sup> Die Beobachtungen sprechen dafür, daß die autoxydative Verfilmung von  $\beta$ -Elaöstearin zwangsweise über die  $\beta_2$ -Form verläuft. Bei längerem Erhitzen auf 100° erfolgt praktisch Umlagerung der Säureformen in den  $\beta_2$ -Typ. Dieser spielt demnach als Zwischenform eine Rolle bei der Hitzegerinnung nicht nur von  $\beta$ -, sondern auch von  $\alpha$ -Elaöstearin, da letzteres nach E. Rossmann oberhalb 230° in  $\beta$ -Formen umgelagert wird. Das Triglycerid vom  $\beta_2$ -Typ ist ebenso wie die Säure und die Salze kristallisiert, die der Hitzegerinnung vorangehende isotrope Verflüssigung muß daher über eine weiter veränderte Substanz verlaufen, wie bei der  $\beta_2$ -Säure erörtert werden soll.

Das  $\beta_2$ -elaöstearinsäure Kalium unterscheidet sich von den übrigen kristallisierten Salztypen durch maximale Löslichkeit und minimale Leitfähigkeit in Alkohol.

Wie bei den übrigen Formen gelingt es auch hier, auf dem Wege über Aluminium- oder Silbersalze durch doppelte

<sup>1)</sup> Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung.

Umsetzung zu dem Ausgangssalz zurückzugelangen, aber nur unter Wasserausschluß. Auf dem Wege über freie Säure ließ sich bei Wasserausschluß kein unverändertes  $\beta_2$ -K-Salz zurückgewinnen, die freie Säure wandelt sich leicht in Richtung nach  $\beta$ -Form um. Diese Rückwandlung ist auch die Ursache, weshalb sich bei Zerlegung von  $\beta_2$ -Salzen keine typische  $\beta_2$ -Säure erhalten läßt, welche vielmehr auf einem Umwege zugänglich ist und ihrer Zugehörigkeit nach durch Bildung von  $\beta_2$ -Salzen bestimmt wurde.

Bei der Rückwandlung der  $\beta_2$ -Säure bildet sich primär  $\beta_2$ -Typ, der hier leicht erfaßt werden kann. Die  $\beta_2$ -Säure, die sich aus der flüssigen  $\beta_2$ -Modifikation als erste krystalline Rückwandlungsform bildet, zeigt neben flachen rhombenförmigen, insbesondere pyramidenförmigen Krystallausbildungen (Fig. 8), bei denen sich nicht mit Sicherheit bestimmen läßt, wo der Übergang in Richtung nach  $\beta$ -Formen beginnt. Bei den auftretenden blättchenartigen Krystallausbildungen liegen die gleichen Kantenwinkel wie bei  $\beta$ - und  $\beta_1$ -Formen vor, die Verschiedenheit äußert sich hingegen in einer Differenz der Auslöschungsschiefen. Scheinbar treten als Zwischenformen verflachte Pyramiden auf, die den Übergang zu ausgesprochen blättchenartigen Krystallen bilden. Für die  $\beta_2$ -Säure ist  $\neq\beta = 84^\circ$  charakteristisch. Wird gewöhnliche  $\beta$ -Säure (aus  $\beta$ - oder  $\beta_1$ -Salzen) längere Zeit wenig über dem Schmelzpunkt erhitzt, tritt teilweise Umlagerung in Richtung nach  $\beta_2$ -Säure ein, es bilden sich beim langsamen Abkühlen der Schmelze größere Mengen von flachen Krystallen mit symmetrischer Lage des Auslöschungskreuzes, schließlich auch symmetrische sechseckige Platten (Fig. 8). In der Kälte erfolgt langsame Rückwandlung. Die beim Schmelzen stattfindende Umlagerung der Säure äußert sich auch in einer Veränderung einer ihrem Verhalten nach polymorphen Modifikation der Säure, die bei rascher Abkühlung der Schmelze entsteht.<sup>1)</sup> Die als  $\beta_2$ -Typ gekennzeichneten Säurekrystalle zeigen einen erniedrigten Schmelzpunkt (68,5°). Durch Wassereinwirkung läßt sich der Schmelzpunkt wieder erhöhen. Der für die  $\beta_2$ -Säure gefundene Schmelz-

<sup>1)</sup> Langgestreckte flache Prismen mit lebhaften Polarisationslinien. Die anfängliche Schiefe von  $27^\circ$  zur Längskante sinkt nach längerem Schmelzen auf  $20^\circ$ .

punkt steht im Einklange mit den Schmelzpunktsangaben über  $\beta$ -Eläostearinsäure in der Literatur, die zwischen 68 und 71 bis 72° abwechseln.

#### $\beta_2$ -Eläostearinsäure

Bei langdauerndem Erhitzen kristallisierter  $\beta$ -Salz- oder Säureformen bilden sich amorphe Stoffe, die in ihrem Verhalten in Lösung von dem der kristallisierten Typen abweichen und dadurch eine Veränderung ihres Aufbaues zu erkennen geben. Es entsteht die Frage, ob der amorphe Zustand dieser thermischen Umlagerungsprodukte nur auf Polymerisation beruht oder ob auch monomere Produkte entstehen, für die ein stabilisierter amorpher Zustand charakteristisch ist. Die Beantwortung ergibt sich aus der Tatsache, daß die amorphe Form durch Sublimation erhalten wurde und daß eine Rückwandlung amorpher Produkte in die bekannte kristalline  $\beta_2$ -Form bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Die so als monomer charakterisierte amorphe Säure bildet Salze gleichfalls amorpher Form und kann daher nicht als unterkühlte Schmelze der  $\beta_2$ -Säure aufgefaßt werden. Die Rückwandlung in den kristallisierten  $\beta_2$ -Typ ist also kein einfacher Kristallisationsvorgang. Mit der Entstehung monomerer amorpher Formen ändern sich die Löslichkeit und die Leitfähigkeit der resultierenden K-Salze in verdünnter Lösung, was für strukturelle Änderungen im Bau der Säure spricht. Die monomere amorphe Säure schließt sich hiernach als 4. Typ an die kristallisierten Typen an.

Der stabile Unterkühlungszustand amorpher Substanzen wird nach D. Vorländer durch niedere molekulare Ordnung, bzw. molekulare Dissymmetrie hervorgerufen.<sup>1)</sup> E. Rossmann beschäftigt sich in seiner mehrfach zitierten Arbeit über die Isomeren der Eläostearinsäuren mit der Erscheinung, daß das Triglycerid der kristallisierten  $\alpha$ -Eläostearinsäure nicht kristallisiert. E. Rossmann schließt hieraus, sowie aus der auffallend hohen Viskosität, auf eine stabile Unterkühlung des Holzöles bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Zustand soll durch räumliche Strukturanordnung des  $\alpha$ -Triglycerides bedingt

<sup>1)</sup> D. Vorländer, Ztschr. angew. Chem. 43, 18 (1930).



sein. Diese Betrachtungsweise geometrisch isomerer Formen ist auch für die  $\beta_2$ -Säure von Interesse, weil sie vom Gesichtspunkt einer geometrischen Isomerie aus, die Beständigkeit der amorphen  $\beta_2$ -Form im unterkühlten Zustand erklären könnte.

Mischungen zwischen  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Salzen fallen dadurch auf, daß zufolge Beeinträchtigung der Krystallisationsfähigkeit feinkörnige, auch gallertartige Abscheidungen entstehen können, die mehr oder weniger leicht, in warmer wäßriger Lösung sogar spontan zur Krystallisation angeregt werden. Solche Mischungen von krystallinen und amorphen Salzen zeigen geringe Löslichkeit in Alkohol (zum Unterschiede vom sehr leicht löslichen  $\beta_3$ -Kaliumsalz), die Leitfähigkeit in verdünnter Lösung bildet im Vergleich zu den reinen krystallisierten Salzen ein Minimum. Dieses Resultat verliert indessen an Wert, da der Dispersionsgrad der Lösung nicht bekannt ist. Da die Löslichkeitsverhältnisse des reinen  $\beta_3$ -K-Salzes keine Reinigung gestatten, ist eine Charakterisierung des reinen Typs nicht zu erzielen.

Die amorphen Formen werden bei thermischer Umwandlung von Säure, Salz oder Triglycerid erhalten, in letzterem Falle aus dem acetonunlöslichen Gelanteil des Koagulates. Nach autoxydativer Alterung von  $\beta$ -Elaostearin unter Ultraviolettbelichtung tritt gleichfalls  $\beta_3$ -Typ in Erscheinung.

$\beta_3$ -Typ läßt sich in größerer Reinheit durch thermische Umwandlung bei niedriger Temperatur, in Verdünnung, durch Sublimation aus thermisch umgelagerter Säure oder durch Ultraviolettbestrahlung in inerter Atmosphäre erhalten. Durch Sublimation ließ sich amorphe  $\beta_3$ -Säure vom Mol.-Gew. 280 aus Campher (durch Titration 295) von den beschriebenen Eigenschaften gewinnen.

Amorphe Salze lassen sich durch thermische Umwandlung aus krystallinen Typen erhalten, wobei Umwandlungspseudomorphosen an den Krystallen zu beobachten sind. An einzelnen Krystallen von  $\beta_1$ -Kaliumsalz ließ sich die thermische Umwandlung zunächst an einer schrittweisen Änderung der optischen Konstanten bis zur  $\beta$ -Form verfolgen, im weiteren Verlauf erschienen die Krystalle isotrop.

Die dauernde Verflüssigung der  $\beta$ -Elaostearinsäure nach längerem Erhitzen, wurde schon vor 60 Jahren von dem Ent-

decker der Holzölsäuren M. S. Cloëz beobachtet.<sup>1)</sup> Interessant ist, daß er die flüssige Säure als neue Form auffaßte und als Elläolinsäure bezeichnete.

Cloëz beobachtete die thermische Umwandlung schon bei 125°, eine vollständige Umsetzung erzielte er bei 170—180° in inerter Atmosphäre. Seine Angabe, daß beim Erhitzen keine thermische Zersetzung stattfindet, wurden von K. H. Bauer, bzw. seinen Mitarbeitern K. Herberts und F. Hugel<sup>2)</sup> auf Grund von Dauerversuchen bei 200° als unzutreffend erklärt. K. H. Bauer wählte die lange Versuchsdauer von 80 bzw. 96 Stunden und konstatierte eine starke Anhydridbildung. Aus dem Auftreten von Dämpfen wurde auf eine lebhaft thermische Zersetzung geschlossen, worüber die Menge der flüchtigen Produkte Aufschluß geben sollte, die in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbiert wurde. Hierbei wurde aber z. T. übersehen, daß  $\beta$ -Elläostearinsäure schon unter 200° im Gasstrom lebhaft absublimiert; die gewonnenen Absorptionssziffern sind also rein zufällige und können keinerlei Aufschluß darüber geben, ob und in welchem Ausmaße eine thermische Spaltung der Elläostearinsäuren stattfindet. Die Beobachtungen von Cloëz können also in gewissem Sinne als unwiderlegt gelten. Eine weitere wertvolle Angabe über die Isomerisation nach  $\beta_2$ -Typ geben A. Eibner und E. Rossmann<sup>3)</sup>, die bei mehr als 1 jähriger Belichtung aus  $\beta$ -Elläostearin in Chloroformlösung ein monomolekulares Öl erhielten, das sehr rasch trocknete (die Holzölerscheinung zeigte). Die Möglichkeit, daß diese Verflüssigung auf Rückisomerisation in die  $\alpha$ -Stufe beruhe, wurde von E. Rossmann durch 80 stündige Ultraviolettbelichtung an  $\beta$ -Elläostearinsäure widerlegt<sup>4)</sup>, wonach er neben unveränderter Säure ein Rohkristallisat Schmp. 67° und ein gelbes Öl, aber keine  $\alpha$ -Säure erhielt. Diese Erscheinungen, die bisher nicht gedeutet werden konnten, lassen sich dadurch erklären,

<sup>1)</sup> M. S. Cloëz, Compt. rend. 81, 649 (1875); 82, 501; 83, 948 (1876).

<sup>2)</sup> K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle“, Stuttgart 1928, S. 206 und 90. Das auf diese Weise erhaltene Polymerisat aus  $\beta$ -Säure zeigte ein Mol-Gew. 2286 (Campher).

<sup>3)</sup> A. Eibner, „Das Öltrocknen“, Berlin 1931, S. 162.

<sup>4)</sup> E. Rossmann, a. a. O.

daß bei Dauerbelichtung ebenso wie bei thermischer Umwandlung aus kristallisierten Formen  $\beta_1$ - und schließlich  $\beta_2$ -Typ gebildet werden; die zitierten Mitteilungen bestätigen also die Existenz einer amorphen, monomeren  $\beta_2$ -Säure. Ob bei Autoxydation von  $\beta$ -Eläostearin auch im Dunkeln  $\beta_2$ -Typ auftritt, ist fraglich und gegenwärtig experimentell nicht zu entscheiden, da eine scharfe Trennung der amorphen Reaktionsprodukte nicht gelingt.

Die thermische Bildung des  $\beta_2$ -Typus, die schon nach Erhitzen auf  $150^\circ$ , in größerem Maße aber erst bei Temperaturen über  $200^\circ$  eintritt, wird begleitet von Polymerisationsvorgängen.

Vielfach waren die Polymerisation der Eläostearinsäureglyceride und -Säuren Gegenstand von Untersuchungen, wobei die Abnahme des ungesättigten Charakters mit der Zunahme der Molekulargröße in unmittelbare Beziehung gebracht wurde. Es scheint, daß die großen Gegensätze, die in der Deutung der Polymerisationsvorgänge entstanden, z. T. in den angewandten Untersuchungsmethoden begründet sind.

Die Zahl der Lückenbindungen wurde aus der Jodzahl abgeleitet und eine restlose Addition vorausgesetzt. Wie aus den Untersuchungen von J. Böeseken und Gelber, D. Holde und Mitarbeitern, V. Kubelka und Mitarbeitern, J. van Loon, ferner E. R. Bolton hervorgeht<sup>1)</sup>, sind die Jodzahlen an Eläostearinsäure nicht ohne weiteres für die Beurteilung des Sättigungsgrades beweiskräftig, da die Resultate von den verschiedensten Umständen, insbesondere der Einwirkungsdauer, abhängig sind. Die Jodzahlen werden darum meist viel tiefer als die theoretischen Werte gefunden. Für die Jodzahlen an geometrischen Isomeren ist die Feststellung von der Steuer wichtig<sup>2)</sup>, daß die höher schmelzenden Isomeren langsamer

<sup>1)</sup> J. Böeseken u. Th. Gelber, Chem. Zentralbl. 1927, I, 2458; D. Holde, W. Bleyberg u. M. Abdul Azis, Chem. Zentralbl. 1928, II, 881, 2607; V. Kubelka, J. Wagner u. S. Zuravlev, Chem. Zentralbl. 1929, I, 1285; 1930, I, 808; J. van Loon, Chem. Zentralbl. 1930, I, 8502, II, 1461, 1628, 8874; 1931, I, 1881; F. E. Bolton, Chem. Zentralbl. 1930, II, 1982; vgl. auch A. Eibner, „Das Öltrocknen“, S. 76.

<sup>2)</sup> Van der Steuer (Téche Delft 1928, S. 24), Chem. Zentralbl. 1930, II, 1068.

als die niedrig schmelzenden mit Jod reagieren, was Verfasser bei Versuchen nach der Wijsschen Methode bestätigen konnte. Wird letztere auf  $\alpha$ -Elaöostearinsäure angewandt, erfolgt durch die hohe katalytische Wirksamkeit der Wijsschen Jodlösung teilweise eine, der JCl-Addition vorhergehende Umlagerung in die additionsträge  $\beta$ -Säure. Die Jodzahlen können also beispielsweise von der Isomerisation  $\alpha \rightarrow \beta$ -Säure abhängen, werden also in diesem Falle von der thermischen Vorbehandlung der Säure und von der Wirksamkeit der Jodlösung als Umlagerungskatalysator beeinflusst.

Die Beurteilung eines Polymerisationsvorganges erfolgte auf Grund von Jodzahlen und Molekulargewichtsbestimmungen, letztere können direkten Aufschluß über die stattgefundenen Veränderungen geben, hängen aber bei kryoskopischen Methoden von der Wahl des Lösungsmittels ab, was insbesondere beim Vergleich der Untersuchungsergebnisse von Normann und Seaton u. Sawyer auffällt.<sup>1)</sup> In Campher wurde das Molekulargewicht meist nur halb so hoch wie in stark assoziierenden Lösungsmitteln gefunden. Die Richtigkeit der niedrigen Molekulargewichte aus Campherlösung wurde vielfach angezweifelt, weil die scheinbaren Molekulargewichte aus stark assoziierenden Lösungsmitteln, mit den erhaltenen niedrigen Jodzahlen in Übereinstimmung standen.<sup>2)</sup> Die weiter oben belegte Abhängigkeit der Jodzahl zerstreut aber gegenwärtig diese Einwände.

Als Erklärungsmöglichkeit für die Entstehung der verschiedenen Typen der  $\beta$ -Reihe wurde die Frage einer labilen Polymerie bzw. hemikolloiden Polymerisation offen gelassen. Diese Möglichkeit ist streng zu unterscheiden von der Bildung stabil polymerer, eukolloider Produkte. Die stabil polymeren Formen unterscheiden sich von  $\beta_s$ -Formen durch mangelnde Rückwandlungsfähigkeit in krystalline Produkte und zeigen entsprechende Molekulargewichte in Campherlösung. In Fällen, da die Rückwandlung der amorphen in krystalline Formen praktisch nicht mehr erzielbar ist, sind Polymere in hoher Konzentration vorhanden, wie die Molekulargewichte in Campherlösung zeigen. In Übereinstimmung mit den Molekular-

<sup>1)</sup> Vgl. K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle“, S. 88 u. 86.

<sup>2)</sup> K. H. Bauer, S. 200.

gewichten läßt sich durch die verschiedene Löslichkeit in Petroläther eine Anreicherung der polymeren Säuren einerseits und der  $\beta_2$ -Säure andererseits erzielen, die Molekulargewichte der petrolätherlöslichen Anteile entsprechen dem etwa 1,2-fachen der monomeren Säure.

Bei längerem Erhitzen von Holzölfettsäuren oder Holzöl tritt eine Anhydrid- oder Lactonbildung ein, wie aus dem Anwachsen der Verseifungszahl und Absinken der Säurezahl u. a. von M. Kitt, K. H. Bauer und Herberts, K. H. Bauer und Hugel, Salvay, Marcusson geschlossen wurde.<sup>1)</sup> Verfasser beobachtete nach Erhitzen von  $\beta$ -Säure im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $250^\circ$  Verseifungszahlen und Säurezahlen, die einem Anhydridgehalt von 10,7 % bei einem Mol.-Gew. 618 und unverändertem Verhältnis der Carboxylgruppen zur Molekulargröße entsprachen.

Die Alkalisalze der polymeren und monomeren amorphen Säuren sind in Alkohol sehr leicht löslich; ohne daß Überschreitung einer Löslichkeitsgrenze bemerkbar würde, bilden sich bei hoher Konzentration viscose, augenscheinlich kolloide Lösungen.

Die Entstehung kristallisierter Formen aus  $\beta_3$ -Typ wird durch Wasser beschleunigt, durch verunreinigende Beimengungen hingegen stark gehemmt, insbesondere durch Polymerisations- bzw. Autoxydationsprodukte. Am auffallendsten ist die Beschleunigung bei der Umwandlung der freien  $\beta_3$ -Säure, die durch Wasserbehandlung zu rascher Krystallisation angeregt wird. Die Umlagerung des  $\beta_3$ -Typus in kristalline Formen wurde am Kalisalz, das weniger oxydabel ist als die freie Säure, der Ausbeute nach verfolgt. Aus einem Kalisalz mit einem aus dem Molekulargewicht berechneten Gehalt von etwa 50 % an Dimolekularen, ließen sich durch geeignete Arbeitsweise etwa 60 % der monomeren Säure in kristallisierte Formen rückumlagern.

Bei Rückwandlung der  $\beta_3$ -Säure bilden sich zunächst Krystalle der  $\beta_2$ -Säure, die sich leicht weiter umlagert. Wasser

<sup>1)</sup> M. Kitt, Chem. Rev. 12, 243 (1905); Chem. Zentralbl. 1905, II, 1469; K. H. Bauer u. Herberts, K. H. Bauer u. Hugel, a. a. O.; Salvay, Journ. Soc. Chem. Ind. 89, 324 (1921); Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 88, 148 (1925); Ubelohde u. v. Schapringer durch K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle“, S. 205.

verzögert nur anfangs die thermische Bildung amorpher Säure aus kristallisierten Säuren. Je weniger die  $\beta_2$ -Form mit polymeren Produkten vermischt ist und je mehr sie  $\beta_1$ -Typ enthält, um so rascher erfolgt die Rückwandlung, und zwar sind die Salze auch hier gegen Umwandlung beständiger als die freien Säuren.

Aus allen Untersuchungen ist zu schließen, daß die Polymerisation des  $\beta$ -Elaöstearins (und daher auch des gewöhnlichen Holzöles bei höheren Temperaturen) über den  $\beta_2$ -Typ verläuft, der somit eine wesentliche Zwischenstufe der thermischen Polymerisation der Elaöstearinsäuren vorstellt. Wie A. Eibner hervorhebt, werden die trocknenden Öle erst im Grenzgebiet der Polymerisation zu Dispersoiden. Der Übergang in den isokolloiden Zustand könnte sich einfach durch die Ausbildung polymerer Phase in kolloider Dispersion vollziehen. Beim  $\beta$ -Elaöstearin erfolgt vor der Polymerisation eine Umwandlung in die  $\beta_1$ -Form, die sich zu einem hohen Prozentsatz an dem kolloiden Aufbau des Geles beteiligt. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der Auffassung Eibners, daß das kristalline  $\beta$ -Elaöstearin vor der Verfilmung bzw. vor dem Gerinnen in der Hitze in einen amorphen bzw. isokolloiden Zustand übergeht. Daß für solche Umwandlungen keine weitgehende Polymerisation unter Bildung eukolloider Produkte erforderlich ist, geht insbesondere aus Untersuchungen von H. Wolff hervor<sup>1)</sup>, der konstatierte, daß sich aus geronnenem Holzöl 80% öligere Produkte extrahieren lassen. Aus dem Vergleich der Bromzahl- und Viscositätskurven bei thermischer Umwandlung des Holzöles schloß H. Wolff, daß dann die Kolloidreaktion verläuft, wenn die chemische Veränderung, auf welche die Bromzahl schließen läßt, schon erfolgt ist. Nach den oben gemachten Ausführungen über die Abhängigkeit der Jodzahlen von Isomerisation kann die Abnahme der Jodzahlen zum Teil auf Umlagerung der  $\alpha$ - in  $\beta$ -Form zurückgeführt werden.

Die Verdickung des Öles ist nach Wolff nicht die unmittelbare Folge eines chemischen Vorganges, der vielmehr

<sup>1)</sup> H. Wolff, *Farbenztg.* 18, 1171 (1918); *Ztschr. angew. Chem.* 37, 729 (1924); *Chem. Umschau* 33, 70 (1926); vgl. auch Marcussen, *Ztschr. angew. Chem.* 33, 281 (1920); K. H. Bauer, „Die trocknenden Öle“, S. 194—200.



nur die primäre Reaktion ist, die zur Bildung kolloider Produkte führt, welche erst den reinen Kolloidvorgang der Verdickung auslösen. Am auffallendsten sind die von Wolff beobachteten niedrigen Molekulargewichte der Säuren aus den unlöslichen Gelanteilen, die für eine Beteiligung überwiegend monomerer Produkte an den stattfindenden Kolloidreaktionen sprechen.

L. Schumann erhielt durch Erhitzen von 1:1 mit Naphthalin verdünntem Holzöl flüssige Umwandlungsprodukte, die nach Abdestillieren des Verdünnungsmittels gerannen.<sup>1)</sup> Dickflüssige, acetounlösliche primäre Polymerisationsprodukte mit stark erniedrigter Jodzahl wurden aus erhitztem Holzöl von R. S. Morrell erhalten.<sup>2)</sup>

Die kolloiden Verfestigungs- und Polymerisationsvorgänge sind deshalb nicht zu überblicken, weil die in der Literatur mitgeteilten Erfahrungen aus dem Grenzgebiet der kolloiden Erscheinungen an heterogen zusammengesetzten Produkten gesammelt wurden. Die Kenntnis des  $\beta_s$ -Typus der Eläostearinsäure erfüllt nunmehr die Forderung nach einer einheitlichen Ausgangssubstanz für die Erforschung der isokolloiden, thermischen Polymerisationsvorgänge beim Eläostearin. Auch in dieser Richtung sind weitere Untersuchungen im Gange.

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial dienten verschiedene Sorten frischer, dunkel und unter Luftausschluß aufbewahrter Hankow-Holzöle, Ernte 1930 und 1931, aus denen Eläostearin gewonnen wurde.

#### $\beta$ -Eläostearinsäure

Darstellung von  $\beta$ -Eläostearin. 100 ccm chinesisches Holzöl wurde mit  $\frac{1}{2}$  ccm einer mit Eisessig auf das Doppelte verdünnten Wijsschen Jodlösung in einem Kolben gemischt, die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt und der Kolben verschlossen dem Tageslicht ausgesetzt. Nach etwa 2 Stunden wurde der harte Kolbeninhalt mit dem halben Volumen Aceton gut verrührt, einige Zeit kalt gestellt, abfiltriert, mit kaltem

<sup>1)</sup> C. L. Schumann, Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 5 (1916).

<sup>2)</sup> R. S. Morrell, Journ. Soc. Chem. Ind. 34, 105 (1915).

Aceton weiß gewaschen und (zweckmäßig in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre) trocken gesaugt. Ausbeute 60%.

Die Darstellung kann auch nach längerer Vorbelichtung in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre und Vermischen mit einigen Kubikzentimetern einer verdünnten Jodlösung in Eisessig, oder durch Einrühren einer  $\beta$ -Elaostearinimpfprobe erfolgen. Wird S in  $\text{CS}_2$  gelöst zur Anreicherung verwendet, benötigt die Bildung des  $\beta$ -Triglycerides 1—2 Tage. Ohne Katalysator erfolgt die Krystallisation der  $\beta$ -Form in inerte Atmosphäre nur nach längerer Belichtung, bei Anreicherung mit einem Katalysator tritt die Umwandlung auch im Dunkeln ein. Die Reinigung des rohen  $\beta$ -Elaostearins erfolgt durch Umkrystallisation aus Aceton, wobei die z. B. von Marcusson beobachteten Autoxypolymerisationsprodukte abgetrennt werden.<sup>1)</sup>

Zur Gewinnung des neutralen K-Salzes wird das umkrystallisierte  $\beta$ -Elaostearin sofort mit alkoholischer KOH verseift. Von der Alkoholkonzentration der angewandten Lauge und der Reinheit des  $\beta$ -Elaostearins hängt es ab, welche Formen neben  $\beta$ -Salz erhalten werden. Wird wasserhaltige Lauge angewendet, entstehen Mischformen von  $\beta_1$ - und  $\beta$ -K-Salzen. Beispiele: Gereinigtes, frisches  $\beta$ -Elaostearin wurde mit alkoholischer Lauge von 88,4 Gew.-% Alkohol verseift; K-Salz, Auslöschungsschiefen zur Längskante etwa 25—39°. Bei Verseifung mit Lauge von 93 oder 94% Alkoholgehalt: Schiefen 24—28°. Rohes  $\beta$ -Elaostearin (nicht umkrystallisiert,  $\alpha$ -frei gewaschen) mit 95% alkoholischer Lauge verseift: Schiefen 10—28°.

Darstellung des  $\beta$ -K-Salzes. 10 g des acetonfeuchten Elaostearins werden mit 6 g KOH (in 3 ccm Wasser gelöst) und 400 ccm 95 gewichtsprozent. Alkohol am Rückfluß verseift und das gewaschene Krystallinat am besten in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre umkrystallisiert. Lange Krystallbündel, Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung bei flacher Krystallage 26—29°; Endflächen unklar. Autoxydation bei der Gewinnung verrät sich durch tiefere Auslöschungsschiefen des  $\beta$ -Salzes, aus dem Filtrat lassen sich dann häufig Nadelformen mit Schiefen nahe bei 0° isolieren. Durch Umkrystallisieren kann eine Anreicherung

<sup>1)</sup> J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 1922, 548.



des schwer löslichen  $\beta$ -Salzes im ersten Krystallinat erzielt werden, eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation ist nicht erreichbar (Mischungsrainen). Die K-Salze sind im Dunkeln über Schwefelsäure und Ätzkali haltbar, wenn die Luftreste im Vakuumexsiccator durch Wasserstoff ersetzt wurden.

5,967 mg Subst.: 1,619 mg  $K_2SO_4$ .

$C_{10}H_{10}O_2K$  (316,5) Ber. K 12,86 Gef. K 12,28.

Die aus dem Kaliumsalz unter schonenden Bedingungen isolierte Säure bildete wieder ein weitgehend unverändertes K-Salz. 0,3 g eines  $\beta$ -K-Salzes (Auslöschungsschiefe zur Längskante im Mittel  $27^\circ$ ) wurde in 60 ccm 95 prozent. Alkohol gelöst, in der Kälte nacheinander mit 10 ccm Benzol, 0,5 ccm 2 n-Salzsäure, 60 ccm Wasser versetzt und die abgetrennte mit Wasser gewaschene Benzolschicht mit alkoholischer KOH gegen Phenolphthalein eben alkalisiert. Das aus Alkohol umkrystallisierte K-Salz zeigte parallele Krystallbündel mit Auslöschungsschiefen  $25-28^\circ$ . —  $\beta$ -K-Salz in alkoholischer Lösung wurde mit tiefsiedendem Petroläther, einem Überschuß 2 n-Salzsäure und Wasser versetzt, worauf die Schichten getrennt wurden. Die bei langsamem Eindunsten der Ligroinlösung erhaltenen Säurekrystalle waren sehr unklar und wenig einheitlich.  $\angle\beta = 25-30^\circ$ , Kantenwinkel  $68-70^\circ$  ( $110-112^\circ$ ), außerdem einige flach pyramidenförmige Ausbildungen sowie Krystalle mit  $\angle\beta$  bei  $84^\circ$ , oder tiefer als  $25^\circ$ . Die abgeschiedenen Säurekrystalle wurden in alkoholischer Lösung mit n/1-alkoholischer KOH neutralisiert, das erhaltene, nicht völlig einheitliche Kalisalz zeigte vorwiegend die  $\beta$ -Salzform mit Schiefen  $25-27^\circ$ , augenscheinlich mit Alterungsformen (Umwandlung nach Richtung  $\beta_2$ ) vermischt. — 60 ccm einer kalten 95 prozent. alkoholischen Lösung von 0,3 g K-Salz (mittlere Schiefe  $26^\circ$ ) wurde mit 10 ccm Benzol versetzt und mit 0,5 ccm 2 n-Salzsäure und 60 ccm Wasser zerlegt. Aus der filtrierten mit 10 ccm Alkohol verdünnten Benzolschicht krystallisierte nach Zusatz von alkoholischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, unverändertes K-Salz.

Säurekrystalle, die auf dem Mikroheiztisch aus der Schmelze gezüchtet wurden, waren klarer entwickelt. Bei sehr langsamem Wachstum traten rhombenförmige Krystalle

mit grauem Polarisationsston auf, Kantenwinkel  $88^\circ$  ( $112^\circ$ ),  $\angle\beta$  meist  $25-30^\circ$ . Bei rascher Abkühlung der Schmelze entstand eine polymorphe Modifikation in strahlenförmig angeordneten Balken mit lebhaft grünen und roten Polarisationslösen, Schiefe zur Längsrichtung  $26-27^\circ$ . Nach längerem Schmelzen der  $\beta$ -Formen wird Umwandlung in Richtung nach  $\beta_2$  erkennbar (vgl.  $\beta_2$ -Säure). Durch Autoxydation erfährt die  $\beta$ -Säure außerordentlich rasche Umlagerung und liefert dann das  $\beta_2$ -Kaliumsalz.

Reines  $\beta$ -Eläostearin wurde 5 Tage offen an der Luft gealtert, nach Verseifung mit alkoholischer KOH krystallisierte ein K-Salz der Schiefe  $21-27^\circ$ . Wurde  $\beta$ -Eläostearin 12 Tage gealtert, war das Produkt stark anoxydiert und leicht klebrig. Nach Verseifung mit alkoholischer KOH krystallisierten aus der tiefbraunen Lösung Aggregate von Spießen mit Auslöschungsschiefen  $10-20^\circ$ . Aus dem Filtrat wurde eine zweite und dritte Krystallisation erzielt, in letzterer fanden sich bereits größere Mengen typischer Nadelformen vom  $\beta_2$ -Typ. (Längere Alterung vgl.  $\beta_2$ -Typ.)

In derselben Richtung erfolgen Umwandlungen bei der autoxydativen Alterung der Salze und zwar außerordentlich rasch beim Aluminiumsalz, langsam bei den Alkalisalzen. Durch eine Lösung von  $\beta$ -Kaliumsalz in 95 Prozent Alkohol wurde reine Luft geblasen, nach  $1\frac{1}{2}$  Tagen betrug die Auslöschungsschiefe der Krystalle  $7-19^\circ$ , nach Rekrystallisieren  $15-18^\circ$ .<sup>1)</sup> Die weitere Alterung durch Luftinblasen verlief besonders im Dunkeln sehr langsam.

#### $\beta_1$ -Eläostearinsäure

Charakteristisch für diesen Typ sind die in Fig. 1 schematisch dargestellten flachen Tafeln des neutralen Kaliumsalzes. Die Auslöschungsrichtungen zu den betreffenden Kanten sind:  $\angle\alpha = \angle\gamma = 39^\circ$ ,  $\angle\beta = \angle\delta = 0^\circ$ . Das neutrale K-Salz ist durch Umlagerung unter Wassereinfluss aus den übrigen Salzen zu erhalten, die zu diesem Zwecke aus etwa 50 Prozent Alkohol umkrystallisiert werden. Als Zwischen-

<sup>1)</sup> Die optische Einheitlichkeit der Krystallite hängt vom Verlauf der Krystallisation ab und wird bestimmt durch die verschiedene Löslichkeit der Formen und deren Mischbarkeit in festem Zustand.

formen treten um so besser ausgebildete Krystalle auf, je weiter die Umwandlung vorgeschritten ist. Die Umlagerung verläuft anfangs rasch, zur Beendigung ist längeres Erwärmen der wasserhaltigen Lösung nötig. Das Ende des Vorganges ist daran zu erkennen, daß nur mehr Krystalle mit Schiefen  $\star\alpha = 89^\circ$ ,  $\star\beta = 0^\circ$  auskrystallisieren.

Die Umwandlung von  $\beta$ -K-Salz nach  $\beta_1$ -Salz setzt nach geringem Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung ein, es entstehen spindelförmige oder schiffchenförmige Elemente nahezu senkrechter Auslöschung zur Längsachse, die häufig nach Zusammenlagern der Spitzen, oder nach Überkreuzung verwachsen und so die Ausbildung neuer Formen, insbesondere dreieckiger Tafeln (mit senkrechter Auslöschung zu einer Kante) vermitteln. Es wurden im Umwandlungsbereich spitzwinklige Rhombenformen mit Kantenwinkeln von  $80^\circ$  aufwärts und senkrechter Auslöschung zu einer Kante beobachtet, die zur Form *F*, Fig. 1, überleiten. Die klare Krystallausbildung ist nur dem orientierenden Wassereinfluß zuzuschreiben, nach Verdünnung mit Aceton oder Alkohol krystallisieren wirre Verwachsungen von Krystallplatten. Bei weiterer Wassereinwirkung treten in Erscheinung: rhombenförmige Krystalltafeln, Kantenwinkel  $51^\circ$  ( $129^\circ$ ), Fig. 2 *A* und *B* (1. und 2. Art),  $\star\alpha = 51^\circ$ ,  $\star\beta = 11-12^\circ$ , ferner die Formen des reinen  $\beta_1$ -K-Salzes (Fig. 1) und Übergangsformen mit Werten für  $\star\beta$  von  $12-0^\circ$ . Die weitere Umwandlung unter Abnahme der Auslöschungsschiefe  $\star\beta$  von  $12^\circ$  bis auf  $0^\circ$ , vollzieht sich bei äußerlich gleicher Krystallausbildung der  $\beta_1$ -Formen. Mischungsreihe, vgl. Allgemeiner Teil.)

Ein anderer Verlauf wurde bei der Umwandlung aus Mischungen  $\beta-\beta_2$ -K-Salz oder aus  $\beta_2$ -K-Salz beobachtet. Ein gealtertes  $\beta$ -K-Salz von mittlerer Auslöschungsschiefe  $20^\circ$  bildet beim Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol anfangs feine, später breite spindelförmige Krystalle (Kantenwinkel  $18-40^\circ$ ), senkrechte Auslöschung in Richtung der Längsachse. Bei weiterer Umwandlung entstehen an einem oder beiden Enden abgestumpfte Schiffchenformen senkrechter Auslöschung, die zur  $\beta_1$ -Form *E* (Fig. 1) überleiten, neben welcher dann die üblichen Entwicklungsformen des K-Salzes auftreten. Bei der durch Wassereinfluß bewirkten Umwandlung von  $\beta_2$ - nach  $\beta_1$ -Typ

ließ sich nicht die für die Umwandlung  $\beta \rightarrow \beta_1$  charakteristische Mischungsreihe mit den kontinuierlich abnehmenden Auslöschungsschiefen feststellen, es kann also angenommen werden, daß sich das  $\beta_1$ -K-Salz unter Wassereinfluß direkt in den  $\beta_1$ -Typ umwandeln kann, ohne daß die Umwandlung über den  $\beta$ -Typ verlaufen müßte. Die Beobachtungen sprechen dafür, daß zwischen allen drei kristallisierten Typen Mischungen und Gleichgewichtszustände bestehen.

4,209 mg K-Salz, 1,156 mg  $K_2SO_4$ .

$C_{18}H_{20}O_4K$  (316,5) Ber. K 12,36 Gef. K 12,33.

Auf dem Wege über die freie Säure ließ sich unverändertes K-Salz wieder gewinnen, wenn, wie unter  $\beta$ -Säure beschrieben, die freie Säure sogleich in benzolischer Lösung abgeschieden wurde. Durch Zerlegen des  $\beta_1$ -K-Salzes in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 2 n-Salzsäure, werden meist Säurekristalle mit Schiefen  $\neq \beta = 0-10^\circ$  erhalten, daneben entstehen viele Formen mit  $\neq \beta$  bis etwa  $25^\circ$ .<sup>1)</sup>

Die Ausbildungsform des  $\beta_1$ -K-Salzes hängt von den Kristallisationsbedingungen ab. Aus Wasser entstehen kurze flache Tafeln, aus wäßrig-alkoholischer Lösung kristallisiert meist die Form B, die aus 95 Prozent Alkohol in Form langgestreckter, schmaler Spieße wächst. In alkoholischer Lösung erfährt die  $\beta_1$ -Form eine Umwandlung in den  $\beta$ -Typ; die fortschreitende Umlagerung äußert sich in der Abnahme der Auslöschungsschiefe zur Längskante der schmalen Kristallspieße von  $39^\circ$  auf  $28^\circ$ . Diese Umlagerung setzt auch beim Kochen bzw. Umkristallisieren in  $H_2$ -Atmosphäre ein, ist also nicht nur Folge von Autoxydation, vielmehr Äußerung einer Gleichgewichtseinstellung.  $\beta_1$ -K-Salz wurde in  $H_2$ -Atmosphäre aus 95 Prozent Alkohol zweimal umkristallisiert, gewaschen und getrocknet, worauf an dem Kristallinat die Schiefen zur Längsrichtung bestimmt wurden: 39, 39, 38, 37, 35, 32, 30,  $28^\circ$ . Bei Luftzutritt sank die Schiefe nach einmaligem Umkristallisieren aus 95 Prozent Alkohol von  $39^\circ$  auf  $35^\circ$ , nach dreimaligem Umkristallisieren auf  $28-28^\circ$ , nach 4 tägiger

<sup>1)</sup> Auffallend ist eine anfängliche geringe Kristallisation mit spitzen Kantenwinkeln (von etwa  $45^\circ$  aufwärts), die durch Beimengung von saurem Salz verursacht sein kann.

Alterung hatte sich das K-Salz weitgehend in  $\beta_2$ -Typ umgelagert. Bei autoxydativer oder thermischer Alterung des trockenen K-Salzes verlaufen Änderungen im Krystallbau (Umwandlungspseudomorphosen), die zu einer Abnahme der Auslöschungsschiefe ( $\neq \alpha$ ) bis auf etwa  $28^\circ$  führen. Aus autoxydativ gealterten K-Salzen entstehen beim Umkrystallisieren dem  $\beta_2$ -Typ nahestehende Krystallisate. Oxydative Alterung in alkalischer, konzentriert wässriger Lösung äußert sich durch Auflösen der Krystalltafeln in langgestreckte, spitzwinklige Krystalle, aus denen sich bei neuerlichem Wasserzusatz  $\beta_1$ -Formen rückbilden. Die thermische Alterung wurde an einzelnen  $\beta_1$ -Krystallen auf dem Mikroheiztisch bei  $120^\circ$  verfolgt.

Heisdauer . . . . .		0	20'	90'	150'	210'
Schiefenänderung ( $\neq \alpha$ ) .	I	$39^\circ$	$36^\circ$	$30^\circ$	$27^\circ$	$25^\circ$
	II	$39^\circ$	—	—	$34^\circ$	$30^\circ$

Nach längerem Heizen verlieren die Krystalle die Doppelbrechung, bei höheren Temperaturen erfolgt Umwandlung in den  $\beta_2$ -Typ.

[Saures  $\beta_1$ -K-Salz (vgl. Allgem. Teil)]

8,928 mg Subst.: 0,528 mg  $K_2SO_4$ .

$(C_{18}H_{32}O_2K) \cdot (C_{18}H_{32}O_2)$  Ber. K 6,57 Gef. K 6,54

### $\beta_2$ -Eläostearinsäure

Das neutrale K-Salz krystallisiert in flachen feinen Nadeln, die oft haarförmig geschwungen und verdreht sind. Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung  $0^\circ$ , Endflächen undefinierbar, sehr spitze Kantenwinkel. Das K-Salz kann aus stark autoxydativ gealterten, krystallisierten Typen gewonnen werden.

10 g  $\beta$ -Eläostearin wurden in 1—2 mm hoher Schicht durch 14 Tage der Alterung im Dunkeln überlassen. Durch 4stündiges Extrahieren mit heißem Aceton wurde das Reaktionsprodukt in einen löslichen und einen unlöslichen Anteil getrennt. Der Gelanteil verseifte sich mit alkoholischer KOH unter lebhafter Sauerstoffentwicklung und Wärmebildung. Nach Beendigung der Verseifung (Kochen am Rückflußkühler) schied sich nach Einengen der tiefbraunen Lösung ein Krystallisat ab, das nach Umkrystallisieren aus 95 prozent. Alkohol als Filz feiner Nadeln mit senkrechter Auslöschung zur Längs-

richtung kristallisierte. Aus dem mit Aceton extrahierten Anteil ließen sich nach Verseifen 1,7 g Krystalle eines K-Salzes erhalten, deren Auslöschungsschiefe zur Längskante nach Umkristallisieren aus Alkohol 18—22° betrug.

10 g  $\beta$ -Elaöstearin wurden in dünner Schicht unter der Quecksilberdampf Lampe 7 Stunden bestrahlt. Nach 8 tägigem Stehen im diffusen Tageslicht wurde das Produkt wie oben aufgearbeitet. Aus dem acetonunlöslichen Gelanteil war nach Verseifung nur eine geringe amorphe Abscheidung von K-Salz zu erzielen. Der Acetonextrakt lieferte 0,75 g  $\beta_2$ -Salz.

5 g  $\beta$ -Elaöstearin, mit 4% Hydrochinon als Antioxydans in 20 ccm Benzol gelöst, wurde in einem mit Watte verspundeten Kölbchen belichtet und das Benzol von Zeit zu Zeit ergänzt. Nach 2 Monaten hatte das Produkt weder Löslichkeit noch Kristallisationsvermögen verloren. Mit alkoholischer Kalilauge wurde ein nicht völlig einheitliches  $\beta_2$ -K-Salz gewonnen.

Die autoxydativ angeregte Umwandlung aus  $\beta_1$ - oder  $\beta$ -K-Salzen braucht je nach den Bedingungen einige Tage bis mehrere Monate. Aus gealtertem  $\beta$ -Elaöstearin gewonnenes K-Salz stand einen Monat im luftgefüllten Exsiccator und lieferte nach Umkristallisieren aus Alkohol ein einheitliches  $\beta_2$ -Salz. Das Auftreten eines feinen haarförmigen Nadelfilzes allein ist nicht charakteristisch für eine vollständige Umwandlung in den  $\beta_2$ -Typ, da K-Salze höherer Auslöschungsschiefe durch Anwesenheit größerer Mengen von  $\beta_2$ -Form häufig zur Ausbildung ähnlicher Nadeln angeregt werden, die sich aber durch die Lage des Auslöschungskreuzes unterscheiden.

4,788 mg Subst.: 1,293 mg  $K_2SO_4$ .

$C_{18}H_{33}O_2K$  (318,5) Ber. K 12,36 Gef. K 12,26

Die  $\beta_2$ -Säurekrystalle sind nach Fig. 3 gekennzeichnet durch  $\angle\beta = \angle\gamma = 34^\circ$ .  $\beta_2$ -K-Salz wurde in 95 Prozent Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure zerlegt. Aus dem Filtrat bilden sich am Objektträger Säurekrystalle mit symmetrischer und solche mit unsymmetrischer Auslöschung ( $\angle\beta = 34-50^\circ$ ). Wurde aus der erwähnten alkoholischen Säurelösung rasch das K-Salz gewonnen, so entstanden Umwandlungsformen  $\beta-\beta_2$ . In der angesäuerten alkoholischen Lösung erfährt also die  $\beta_2$ -Säure teilweise Umlagerung.

Bei autoxydativer Alterung auskristallisierter  $\beta$ -Säuren bilden sich neben Autoxypolymerisaten typische dreieckige  $\beta_2$ -Säurekrystalle. Nach 10 stündiger Alterung an der Luft lieferten Säuren (aus  $\beta_1$ -K-Salz) mit alkoholischer KOH ein nach mehrmaligem Umkrystallisieren reines  $\beta_2$ -K-Salz. Wurde hingegen die gealterte Säure durch Umkrystallisieren aus Petroläther (Siedepunkt bis  $40^\circ$ ) gereinigt, wobei ein reichlicher Rückstand unlöslich blieb, lieferte sie, aus Alkohol oder Benzol rasch unter dem Deckgläschen umkrystallisiert, rhombenförmige Krystalle der Schiefe  $\angle\beta = 0^\circ$  bis etwa  $25^\circ$ . Aus der alkoholischen Lösung der gereinigten Säure wurde eine Mischung von  $\beta_1$ - und  $\beta$ -K-Salz erhalten (Schiefen  $26$ — $32^\circ$ ), dagegen war kein  $\beta_2$ -K-Salz aufzufinden. Bei der autoxydativen Alterung beteiligt sich also der  $\beta_1$ -Säuretyp an der Autoxydationsreaktion und findet sich im unlöslichen Gelanteil.

Durch thermische Umlagerung aus  $\beta$ -Säuregemischen entsteht  $\beta_2$ -Säure. Nach etwa 2 stündigem Schmelzen bei  $75$  bis  $78^\circ$  traten schon  $\beta_2$ -Krystalle auf. Die bei frischer Säure aus  $\beta_1$ -Salz in langen Strahlen krystallisierte, polymorphe Modifikation änderte die Schiefe von  $27$  auf  $20^\circ$ , die Krystallstäbchen wurden hierbei kürzer. Nach Stehen über Nacht war bei neuerlichem Schmelzen eine Rückwandlung festzustellen, die  $\beta_2$ -Formen bildeten sich aber nach längerem Erhitzen wieder. Aus den zahlreichen Variationen der Schiefen ( $\angle\beta$ ) bei gleichem äußeren Krystallbau, ist auf feste Mischungsreihen der  $\beta$ -Säuren zu schließen. Die Umwandlung von  $\beta$ -Säuregemischen in  $\beta_2$ -Säure erfolgt rasch bei höheren Temperaturen. Nach 3 stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  oder 5 Minuten auf  $250^\circ$  wird die Hauptmenge der Säure umgelagert. Die vakuumtrockene Säure aus  $\beta_1$ -K-Salz <sup>1)</sup> (Schmp.  $71,0^\circ$ ) wurde mit  $\text{CO}_2$  eingeschmolzen auf  $100^\circ$  geheizt. Nach 1 Stunde: Schmp.  $70,0^\circ$ ; die Probe zeigte sich wenig verändert. Nach 8 Stunden: Schmp.  $69,5^\circ$ ; die Probe zeigte beim Umkrystallisieren meist sechseckige Tafeln mit symmetrischer Lage des Auslöschungskreuzes, neben wenig unveränderten Säureformen, und lieferte ein nicht völlig einheitliches  $\beta_2$ -K-Salz. Die gleiche Ausgangssäure vom Schmelzpunkt  $71^\circ$  wurde 5 Minuten mit  $\text{CO}_2$  eingeschmolzen auf  $250^\circ$

<sup>1)</sup> Die Säure lieferte eine K-Salzmischung  $\beta_1$ - $\beta$ .

geheizt und lieferte ein einheitliches  $\beta_2$ -K-Salz. Über  $150^\circ$  ist die Säure im  $\text{CO}_2$ -Strom merklich flüchtig, bei höheren Temperaturen enthält das Destillat mit zunehmender Erhitzungsdauer wachsende Mengen der öligen  $\beta_2$ -Säure. Bei der Rückwandlung aus  $\beta_2$ -Säure bilden sich flache Pyramiden oder Pyramidenstumpfe und flache langgestreckte, oder dreieckige Tafeln.

$\beta$ -Eläostearinsäuregemisch wurde im  $\text{CO}_2$ -Strom auf  $240^\circ$  erhitzt. Die hierbei absublimirenden Eläostearinsäuredämpfe wurden in mit Watte beschiokten Vorlagen kondensiert und die Säure aus den Vorlagen mit Petroläther extrahiert. Nach 1 Stunde wurde ein festes Sublimat vom Schmp.  $62^\circ$  erhalten (mit Petroläther gewaschen: Schmp.  $69^\circ$ ). Nach Abdampfen der Ligroinlösung resultierte ein dünnes Öl, das rasch zu krystallisieren begann und zu einer von wenig Öl durchsetzten Krystallmasse erstarrte; nach mehrstündigem Stehen im Licht war die Substanz nahezu restlos krystallisiert.<sup>1)</sup> Nach insgesamt 2stündigem Heizen sublimierte während  $1\frac{1}{2}$  Stunden ein Öl über, das sofort zu krystallisieren begann. Nach Zusatz von Petroläther (Siedepunkt bis  $40^\circ$ ) und Abkühlen wurde von der abgeschiedenen  $\beta_2$ -Säure abfiltriert, während die leicht lösliche  $\beta_2$ -Säure nach Abdampfen im  $\text{CO}_2$ -Strom als klares dünnes Öl resultierte, das bald wieder  $\beta_2$ -Krystalle abschied. Die auf diese Weise aus der öligen Säure durch Rückwandlung gebildeten Krystallisate zeigten nach Waschen mit Petroläther Schmelzpunkte  $68,5$ ,  $68,8$  und  $68,5^\circ$ . Aus Benzol rasch umkrystallisiert, mit Ligroin reichlich gewaschen, Schmp.  $68,5^\circ$ . Die Krystallisate lieferten aus 95 prozent. alkoholischer Lösung nadelförmiges  $\beta_2$ -K-Salz, Schiefen bei  $0^\circ$ . Standen die Säurekrystallisate einige Zeit in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, waren sowohl an den Formen der Säurekrystalle, als auch am zugehörigen K-Salz Umlagerungen in Richtung nach  $\beta$ -Typ erkennbar. Die reine Säure vom Schmp.  $68,5^\circ$  liefert nach Umkrystallisieren aus wäbrigem Alkohol den Schmp.  $70,5^\circ$ .

Die Rückwandlung des K-Salzes durch Wassereinfluß in Richtung nach  $\beta_1$  wird durch Anwesenheit von Autoxydationsprodukten verzögert. Bei Wassereinwirkung bilden sich

<sup>1)</sup> Umwandlungen  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ -Typ, vgl.  $\beta_2$ -Säure.



flache, spindelförmige Krystalle aus, die sich in  $\beta_1$ -Salz umlagern (vgl.  $\beta_1$ -Typ).

#### Na-Salze

Aus verdünnten alkoholischen oder wäßrigen Lösungen der K-Salze lassen sich durch Fällung mit NaOH oder NaCl die den K-Salztypen entsprechenden Na-Salze gewinnen.

Krystallisationsbeeinflussung von K-Salzen durch NaCl: 0,9 g  $\beta_1$ -K-Salz wurde in 15 ccm 95 Prozent. Alkohol gelöst mit 0,5 ccm wäßriger, 1,28 Prozent. NaCl-Lösung versetzt (3,4% des K-Gehaltes). Bei der Krystallisation entstand ein Filz feiner nadelförmiger  $\beta_1$ -Krystalle, senkrechter Auslöschung zur Längsrichtung. Nach Wasserzugabe wuchsen die Krystalle in die Breite, es entstanden langgestreckte prismatische Tafeln Fig. 1, D, später auch die übrigen  $\beta_1$ -K-Salzformen. Durch Anregung mit Spuren NaCl lassen sich auch in wäßriger Lösung des  $\beta_1$ -K-Salzes vorübergehend feine Nadelformen erzielen, die sehr rasch in die Breite wachsen und die oben erwähnten Formen bilden. In diesen Fällen treten auch noch andere rechteckige Ausbildungsflächen auf, die durch eine um 40° gedrehte Lage der Auslöschungsrichtung auffallen. Es ergibt sich hier eine Analogie mit dem  $\beta_1$ -Na-Salz, dessen Nadeln Krystalllagen von 0° und etwa 45° zeigen. — 2 g  $\beta_1$ -K-Salz wurde in alkoholischer Lösung mit 0,8 ccm 1,28 Prozent. NaCl-Lösung versetzt (2,6% des K-Gehaltes) und nach Einengen der Lösung im Vakuum die sich jeweils abscheidenden ersten Krystallisate abfiltriert. Nach 5 maliger fraktionierter Trennung wurde aus der Mutterlauge nur wieder ein stark Na-haltiger Salzrest gewonnen. Eine Trennung des viel schwerer löslichen Na-Salzes vom K-Salz gelingt also nicht, woraus auf Mischungsreihen zwischen K- und Na-Salz geschlossen werden kann.

#### Die Konstanz der Säuretypen in verschiedenen Salzen

Aus krystallisierten Alkalisalztypen wurden Aluminium- und Silbersalze hergestellt, aus denen sich wieder die Ausgangstypen als K-Salze gewinnen ließen. Die uneinheitlich zusammengesetzten Al-Salze sind gegen Autoxydation und Erhitzen äußerst empfindlich. Die Al- und Ag-Salze des  $\beta_2$ -Typus unterscheiden sich von denen des  $\beta$ - und  $\beta_1$ -Typus; das  $\beta_2$ -Al-Salz zeigt große Neigung zur Bildung unlöslicher (poly-

merer) Formen, das Ag-Salz bildet eine schleimige Fällung, die erst bei Umwandlung in Richtung  $\beta$ ,  $\beta_1$  anisotrop wird.<sup>1)</sup>

**Al-Salze.** 0,8 g  $\beta_1$ -K-Salz wurde in 50 ccm 96 prozent. Alkohol mit 0,8 ccm n/1 alkoholischer KOH und mit 2,0 ccm einer n/1 (mit alkoholischer KOH abgestumpften) alkoholischen Lösung von kristallisiertem  $\text{AlCl}_3$  versetzt, filtriert, gewaschen und kurz im Vakuumexsiccator getrocknet. Die erhaltene rohe Al-Salzfällung wurde mit 5 ccm Benzol kalt digeriert, filtriert und die Lösung mit alkoholischer KOH alkalisiert. Nach Umkrystallisieren des K-Salzes aus 96 prozent. Alkohol wurde ein nahezu reines  $\beta_1$ -K-Salz erhalten. Wird das Al-Salz nicht in der Kälte, sondern durch Auskochen gelöst, resultiert  $\beta_2$ -K-Salz. In ähnlicher Weise ließ sich aus  $\beta_2$ -K- oder Na-Salzen auf dem Wege über Al-Salze wieder das  $\beta_2$ -K-Salz gewinnen.

**Ag-Salze.**  $\beta_1$ -K-Salz wurde in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat gefällt, filtriert, gewaschen, im Vakuum getrocknet.

8,459 mg Subst.: 0,973 mg Ag.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ag}$  (385,2) Ber. Ag 26,00 Gef. Ag 26,10

Das Ag-Salz wurde in alkoholischer Suspension mit alkoholischer KOH in der Wärme zerlegt. Aus dem Filtrat kristallisierte reines  $\beta_1$ -K-Salz. In analoger Weise wurden ausgehend von  $\beta$ - und  $\beta_2$ -K-Salzen über die Ag-Salze die K-Salztypen zurückgehalten, ebenso aus  $\beta$ - und  $\beta_1$ -Na-Salzen.

Für die Leitfähigkeits- und Löslichkeitsbestimmungen wurden alle angewandten Kaliumsalze weitgehend gereinigt. Die wiederholte Umkrystallisation, Filtration und Trocknung wurde in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde stets der gleiche 94,6 Gewichtsprozent. Alkohol verwendet. Die Leitfähigkeit wurde für jeden Typ an mehreren Präparaten bestimmt, die völlig unabhängig voneinander dargestellt worden waren. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten im Wasserstoffstrom, da sonst erfahrungsgemäß schwere Abweichungen zufolge Umlagerung (Alterung) auftraten. Die Ergebnisse sind in den Tab. I und II zusammengefaßt.

Die Entstehung von Autoxydationsprodukten erhöht die Löslichkeit der Salztypen. Nach der Löslichkeitszunahme zu

<sup>1)</sup> Schleimige Fällungen z. B. aus Ag-Salz wurden durch wiederholtes Zentrifugieren aus alkoholischer Suspension gereinigt.

schließen, ist die Autoxydationsgeschwindigkeit beim  $\beta_2$ -K-Salz am größten. Von  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -K-Salzen wurde parallel, unter gleichartigem Röhren, zunächst im Wasserstoffstrom die Löslichkeit bestimmt. Hierauf wurde der Wasserstoff durch reine Luft verdrängt und weiter geführt.

Löslichkeit (g in 100 g Lösung) nach erfolgter Alterung, bei 20° C:		0 Std.	1/2 Std.	4 Stdn.
$\beta_1$ -K-Salz (zugehörige Aus- lösungsschiefe)	}	0,88 g (85°)	0,86 g (etwa 85°)	0,45 g (etwa 27°)
		$\beta_2$ -K-Salz (zugehörige Schiefe)	0,54 g (0°)	0,57 g (0°)

### $\beta_2$ -Elaöstearinsäure

Die freie Säure, Salze und das Triglycerid sind durch mangelndes Krystallisationsvermögen gekennzeichnete, amorphe Substanzen, die einerseits zu Polymerisationsreaktionen, andererseits zu Umlagerungen in krystallisierte Typen neigen. Die  $\beta_2$ -Säure ist in der Kälte mischbar mit tiefsiedendem Petroläther (Unterschied von den wenig löslichen, krystallisierten  $\beta$ -Säuren), das  $\beta_2$ -K-Salz ist zerfließlich in Wasser und äußerst leicht löslich in warmem absolutem Alkohol. Mit Aceton läßt sich das Na-Salz aus alkoholischer Lösung weitgehend als Gallerte ausfällen.

1. Bildung durch thermische Umlagerung. 7,2 g Säure aus  $\beta_1$ -K-Salz wurden in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre  $4\frac{3}{4}$  Stunden auf 250° erhitzt. Das Produkt blieb beim Abkühlen dauernd zähflüssig. Hierauf wurde im lebhaften  $\text{CO}_2$ -Strom während  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei 250° sublimiert und die Säurenebel durch Watte in der Vorlage zurückgehalten. Der Petrolätherextrakt des Sublimats schied nach Abdampfen im  $\text{CO}_2$ -Strom Säurekrystalle aus, die abgetrennt wurden. Aus dem über Nacht unter  $\text{CO}_2$  gestandenen Filtrat krystallisierte beim Abkühlen der Petrolätherlösung neuerlich etwas Säure, die ein K-Salz, Schiefe 0—5° bildete. Aus dem Filtrat wurde  $\beta_2$ -Säure als ein gelbliches Öl erhalten, das sich weder beim Abkühlen allein, noch in Ligroinlösung trübte oder Krystalle abschied.

4,166 mg Subst. in 66,128 mg Campher;  $\Delta = 9,0^\circ$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (278)                      Gef. 280

0,8700 g Subst.: 29,8 ccm n/10-KOH.                      Gef. 297.

Das im Vakuum durch Abdampfen der Lösung erhaltene K-Salz der  $\beta_2$ -Säure war ein amorpher, glasiger Rückstand. Die alkoholische K-Salzlösung wird am Objektträger vom Rande des Deckgläschens aus zufolge Umlagerung anisotrop (vgl. Fig. 9). Die freie  $\beta_2$ -Säure mit etwas Wasser unter dem Deckgläschen verrieben, zeigt nach einiger Zeit die stattfindende Umlagerung durch Ausbildung einer Menge pyramidenförmiger Kryställchen von  $\beta_2$ -Säure.

Die Umlagerung bei 150°. In einer Anzahl Proberöhrchen wurden je 1,0 g  $\beta$ -Säure (aus  $\beta$ -K-Salz) auf 150° im  $\text{CO}_2$ -Strom erhitzt, und die fortschreitende Umwandlung in  $\beta_2$ -Säure, an Hand der schwer löslichen krystallisierten Na-Salze verfolgt, die unter konstanten Bedingungen aus alkoholischer Lösung erhalten wurden. Die auftretenden  $\beta_2$ - $\beta_1$ -Salzmischungen beeinflussen die Resultate.

Erhitzungsdauer . . . . .	0	30'	90'	330'	495'
% Ausbeute an schwerlöslichem Na-Salz . . . . .	99	99	92	74,1	50,9

Es folgt, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Menge der gebildeten  $\beta_2$ -Säure wächst. Nach 8 $\frac{1}{4}$  stündigem Erhitzen waren mit Aceton aus dem eingeeengten Filtrat 40% ( $\beta_2$ -)Na-Salz in Form einer leicht in absolutem Alkohol löslichen Gallerte auszufällen. — Aus den alkoholischen Filtraten der schwer löslichen, größtenteils anisotropen Na-Salz-Abscheidungen schied sich beim offenen Stehen fein krystallisiertes Na-Salz ab.

Umlagerung von K-Salz.  $\beta_1$ -Salz wurde im Vakuum eingeschmolzen 3 Stunden auf 210° erhitzt. Die Krystalle hatten zum größten Teile die Doppelbrechung verloren und die Eigenschaften des  $\beta_2$ -K-Salzes angenommen.

2. Isotrope Mischungen von  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Alkalisalzen. Die nach mehrstündigem Stehen der  $\beta_2$ -Säure unter  $\text{CO}_2$  einsetzende Umlagerung in  $\beta_2$ -Typ, äußert sich sowohl durch Krystallbildung in der Säure, als auch durch Auftreten alkoholschwerlöslicher, anfangs isotroper Gallerten des K-Salzes (Mischungen von  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Salz), die sich an der feuchten Luft rapid in das anisotrope K-Salz verwandeln.

1 g krystallisierte  $\beta$ -Eläostearinsäure wurde mit 3 ccm Benzol in einem mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Bombenrohr 7 $\frac{1}{2}$  Stunden



Fig. 4.  $\beta_1$ -K-Salz aus Wasser, 400  $\times$

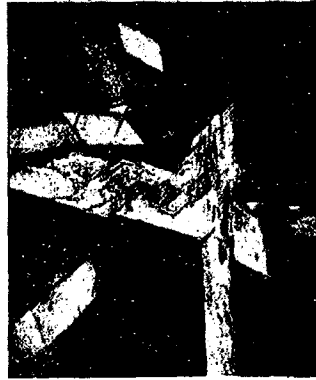


Fig. 5. Aus Alkohol, 200  $\times$



Fig. 6.  $\beta$ -K-Salz, 200  $\times$



Fig. 7. Zwischenform  $\beta$ - $\beta_1$ -K-Salz, 200  $\times$



Fig. 8.  $\beta_1$ -K-Salz, 200  $\times$



Fig. 9. Rückwandlung  $\beta$   $\rightarrow$   $\beta_1$ -K-Salz,  
Polarisiertes Licht 200  $\times$

auf 225° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde mit Petroläther versetzt, gekühlt und von der geringen Menge abgeschiedenen Öles getrennt. Der Petrolätherauszug schied beim Abkühlen nichts weiter ab und lieferte ölige  $\beta_2$ -Säure, die nach mehrstündigem Stehen zu einer salbenartigen Krystallmasse erstarrte ( $\beta_2$ -Säurekrystalle, Schmp. 69°). Die Masse wurde mit n/1-alkoholischer NaOH in der Wärme neutralisiert und erstarrte beim Abkühlen zu einer teils isotropen, teils anisotropen Abscheidung. Das unter Wasserausschluß filtrierte Na-Salz war in Alkohol sehr schwer löslich, nach Eindampfen gelatinierte die Lösung wieder. Im eingeeengten Filtrat der ersten Abscheidung befand sich neben äußerst leicht löslichem  $\beta_3$ -Na-Salz ein Rest  $\beta_2$ -Salz, das sich als gallertige Fällung abschied. Diese isotropen Salzgemische lösen sich in heißem Wasser klar, die Lösungen trüben sich aber sofort und scheiden schließlich feine Krystallflocken aus.

3. Begleitreaktionen der thermischen Umlagerung.  $\beta$ -Eläostearin wurde durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen unter  $\text{CO}_2$  auf 270° zum Gerinnen gebracht. Die harte Gallerte wurde auf kleine Stückchen zerrieben und mit heißem Aceton extrahiert. Aus dem Rückstand war nach Verseifung kein alkoholschwerlösliches K-Salz erhältlich. Ein Teil der freigesetzten Säuren wurde in petrolätherlösliche und unlösliche Anteile zerlegt. Die verdünnten Petrolätherlösungen wurden zur Abscheidung unlöslicher Anteile gekühlt und das ausgeschiedene Öl mit Petroläther gewaschen, wodurch eine Trennung in 1,50 g unlösliche und 2,65 g lösliche Säureanteile bewirkt wurde.

Molekulargewichte: a) der löslichen, b) der unlöslichen Säuren:

3,580 mg Subst.: a) in 27,905 mg Campher,  $\Delta = 13,5^\circ$ . — 2,712 mg Subst.: b) in 30,767 mg Campher,  $\Delta = 7,5^\circ$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (278) Gef. a) 375 b) 470.

Bei Aufbewahrung der Säuren a) bilden sich zunehmende Mengen petrolätherunlösliche Anteile.

10 g  $\beta$ -Säure wurden  $6\frac{1}{3}$  Stunden in  $\text{CO}_2$  auf 250° erhitzt und hierbei während etwa 4 Stunden im wechselnd starken  $\text{CO}_2$ -Strom Säure absublimiert. Der Rückstand betrug 76,5% und bildete ein bei gewöhnlicher Temperatur steifes, fadenziehendes Öl.

2,679 mg Subst. in 25,870 mg Campher,  $d = 6,7^\circ$ . — 4,0585 g Subst. neutralisiert: 12,70 ccm, verseift: 14,30 ccm n/1-KOH.

Mol.-Gew. 618 (= 2,22 Mol.  $C_{18}H_{30}O_2$ )

Anhydridgehalt 10,7% ( $C_{18}H_{30}O_2$ )<sup>1)</sup>

Das aus der Verseifungszahl unter Voraussetzung einer einbasischen Säure errechnete Mol.-Gew. 283,5 zeigt, daß das Verhältnis der COOH-Gruppen zur Molekulargröße unverändert geblieben ist.

Durch 2 stündiges Erhitzen auf  $230^\circ$  umgelagerte  $\beta$ -Säure wurde mit Petroläther von kristallisierten und höher molekularen Säuren wiederholt getrennt.

2,368 mg Subst. in 25,151 mg Campher,  $d = 11,2^\circ$ .

Gef. 835,6 1,2 Mol.  $C_{18}H_{30}O_2$

Die ölige Säure scheidet in Berührung mit Wasser, besonders rasch nach Kochen oder kurzem Ultraviolett-Bestrahlen,  $\beta_2$ -Säure ab.

4. Rückläufige Umlagerung in kristallisierte Formen. 7 g  $\beta$ -Säure (aus  $\beta$ -K-Salz) wurde in Verdünnung mit der doppelten Menge Paraffin in  $CO_2$   $1\frac{1}{4}$  Stunden auf  $230^\circ$  erhitzt. Nach Auflösen in Äther und Neutralisieren wurde mit Wasser ausgeschüttelt, der Salzauszug vom Paraffin durch Waschen befreit und mit Säure zerlegt. Die aus Petrolätherlösung gereinigte, typische  $\beta_2$ -Säure wurde in alkoholischer Lösung mit KOH neutralisiert und zur Beschleunigung der Rückwandlung im offenen Becherglas unter  $CO_2$ -Aufleiten von oben mit der Quarzlampe bestrahlt. Bei Einhaltung einer optimalen Belichtungszeit von nur wenigen Minuten, ließ sich aus frisch alkalisierten Lösungen neben  $K_2CO_3$  ein geringer Anteil als anisotropes, saures K-Salz abscheiden, das abfiltriert wurde. Es erwies sich als zweckmäßig, die Säure nach jedem Versuch neu abzuscheiden und aus Petroläther zu reinigen, wodurch eine Anreicherung umlagerungshemmender Autoxy-polymerisationsprodukte vermieden wurde. Das nach öfterer Wiederholung des Vorganges gewonnene, rohe saure K-Salz lieferte ein reines  $\beta_2$ -K-Salz bzw. kristallisierte  $\beta$ -Säuren.

Durch thermische Umlagerung bei  $270^\circ$  gewonnene  $\beta_3$ -Säure, die von polymeren Produkten aus Petrolätherlösung soweit als

<sup>1)</sup> Unter der Voraussetzung, daß die Differenz zwischen Säurezahl und Verseifungszahl nur auf die Anhydridbildung zurückzuführen wäre.

möglich befreit war, zeigte ein Mol.-Gew. 375 (also dem Gewicht nach etwa zur Hälfte Monomere und Dimere). 0,329 g der Säure wurden in alkoholischer Lösung alkalisiert und durch 20 malige Wiederholung des oben beschriebenen Rückwandlungs- und Reinigungsvorganges ein rohes, saures K-Salz gewonnen, das nach Zerlegen 0,100 g Säure lieferte. Rückwandlungsausbeute 30 % der Ausgangssubstanz oder ungefähr 60 % der vorhandenen monomeren Säure.

Die Umwandlung krystallisierter Säure in  $\beta_3$ -Typ wird durch Wasser-Anwesenheit bei kurzem Erhitzen stark gehemmt, bei langem Erhitzen erfolgt Umlagerung und Polymerisation. 4 g  $\beta$ -Säure wurden, mit 1 ccm Wasser unter  $\text{CO}_2$  in einer Glasbombe eingeschmolzen 1  $\frac{1}{2}$  Stunden auf 220° erhitzt. Die Säure erwies sich als sehr wenig verändert (Schmp. 70°)<sup>1)</sup>, 0,5 g Säure wurde unter den gleichen Bedingungen mit 1 ccm Wasser 11 Stunden erhitzt. Aus dem öligen Reaktionsprodukt wurde nach Abtrennung der petrolätherunlöslichen Anteile dünnflüssige  $\beta_3$ -Säure gewonnen.

Jodzahlen der isomeren Elläostearinsäuren. Die Elläostearinsäuren liefern nur dann vergleichbare Jodzahlen, wenn völlig gleichartige Bedingungen bestehen. Um einen Vergleich der Reaktionsfähigkeit von isomeren Elläostearinsäuren zu ermöglichen, wurde von deren reinen K-Salzen ausgegangen, da die freien Säuren ihrer außerordentlichen Autoxydierbarkeit wegen, keine reproduzierbaren Jodzahlen nach Wijs gaben. Wie zu erwarten, waren zwischen den krystallisierten  $\beta$ -Typen keine Unterschiede im Additionsvermögen festzustellen. Einwaagen von 0,200 g wurden in 10 ccm Eisessig gelöst mit 25 ccm Wijs'scher Jodlösung 1  $\frac{1}{2}$  Stunden der Reaktion überlassen.

$\beta_1$ -K-Salz: 126,5, 125,5;  $\beta_2$ -K-Salz: 124,5, 125,5;  $\alpha$ -K-Salz: 134,5, 133,5

<sup>1)</sup> Durch Wasser bewirkte Umlagerung:





29 B. - 28

Mitteilung aus den Chemischen Laboratorien der Panjab-Universität  
in Lahore (Indien)

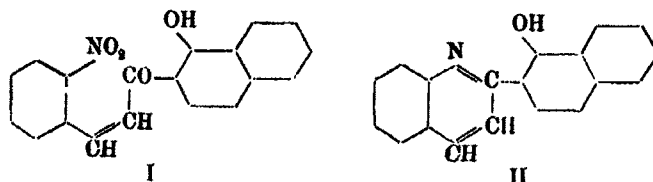
## Versuche zur Darstellung von Mitteln gegen Malaria

Von Jnanendra Nath Ráy, Gureharan Singh Ahluwalia  
und Basheshar Das Kochhar

(Eingegangen am 24. Oktober 1932)

Die Tatsache, daß neuerdings von einem einfachen Naphthalinderivat festgestellt wurde, daß es die Eigenschaft eines Malariamittels besitzt, veranlaßte uns eine Reihe von leicht zugänglichen 2-Naphthyl-chinolinen herzustellen.

o-Nitrobenzaldehyd und andere aromatische Aldehyde, die eine Nitrogruppe in ortho-Stellung besitzen, lassen sich leicht mit 2-Acetonaphthol-1 in Gegenwart einer Spur Natriumhydroxyd zu Nitrochalkonen von der Formel I kondensieren.



Die Verbindung I und die analogen Substanzen gehen nach erfolgter Reduktion durch Ringschluß in Chinoline vom Typus II über. Die Verbindungen sind schwach basisch und liefern schwerlösliche Chlorhydrate.

### Versuchsteil

#### 8-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthol-1

3,7 g Aceto-2-naphthol-1 und 3 g o-Nitrobenzaldehyd werden mit 10 ccm Äthanol übergossen und unter Zusatz von 2 Tropfen einer 40 prozent. Natronlauge im Dampfbade behutsam erwärmt. Nach einigem Röhren scheidet sich eine krystallinische

Substanz aus; sie wurde filtriert, mit Alkohol und dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Aus heißem Eisessig umkrystallisiert, bildet sie tief scharlachrote Nadeln vom Schmelzpunkt 218°.

0,1858 g Subst.: 5,4 ccm N (28,5°, 741,4 mm).

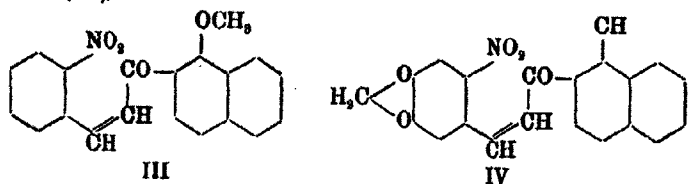
$C_{19}H_{13}O_4N$  Ber. N 4,88 Gef. N 4,80

2 g Aceto-2-naphthylmethyläther-1 und 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd in 5 ccm Äthanol lieferten in analoger Weise mit einem Tropfen Lauge den o-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther-1 (III); er zeigte nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 127°.

0,1857 g Subst.: 5,5 ccm N (32°, 748,2 mm).

$C_{20}H_{13}O_4N$  Ber. N 4,2 Gef. N 4,85

In gleicher Weise entstand aus 3,9 g 3,4-Methylenedioxy-6-nitrobenzaldehyd und 3,7 g Acetonaphthol-1 mit einer Spur Alkali: 6-Nitro-3,4-methylenedioxybenzylidenaceto-2-naphthol-1 (IV),



das nach Umkrystallisation aus heißer Essigsäure bei 205° schmolz.

0,1397 g Subst.: 5,5 ccm N (38,5°, 737,8 mm).

$C_{20}H_{15}O_6N$  Ber. N 3,86 Gef. N 4,11

6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthol-1, aus Nitroveratrumaldehyd und Acetonaphthol, schmolz, aus heißer Essigsäure umkrystallisiert, bei 245°.

0,1168 g Subst.: 4,25 ccm N (40°, 734,8 mm).

$C_{21}H_{15}O_6N$  Ber. N 3,86 Gef. N 3,73

Aceto-2-naphthylmethyläther-1 und Nitroveratrumaldehyd lieferten unter gleichen Bedingungen den 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther, Schmelzpunkt 202°.

0,1467 g Subst.: 5,4 ccm N (42°, 737,2 mm).

$C_{22}H_{17}O_6N$  Ber. N 3,56 Gef. N 3,74

Reduktion des o-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthols-1  
Bildung des Chinolinderivates II

8 g Nitroverbindung wurden in ein Gemisch von 15 ccm Äthylacetat und 100 ccm Alkohol eingetragen und mit 5 g Stannochlorid (gelöst in 7 ccm Salzsäure  $D = 1,16$ ) behandelt. Die Mischung wurde unter Zugabe von Zinnfolie 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, dann filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge lackmusneutral gemacht. Der entstandene Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit Alkohol extrahiert. Die Lösung enthielt das Chinolinderivat, das nach Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei  $150^{\circ}$  schmolz.

0,0946 g Subst.: 4,65 ccm N ( $35^{\circ}$ , 787,8 mm).

$C_{19}H_{16}ON$  Ber. N 5,16 Gef. N 5,18

Die Substanz ist in verdünnter Salzsäure wenig löslich, sie liefert ein Pikrat.

Das Nitroprodukt III bildet nach analoger Reduktion das entsprechende 2- $\alpha$ -Methoxynaphthylchinolin, das der stark alkalisch gemachten Lösung durch Chloroform entzogen wurde. Es schmolz nach Krystallisation aus absolutem Alkohol bei  $105^{\circ}$ .

0,1880 g Subst.: 5,9 ccm N ( $27,5^{\circ}$ , 741,2 mm).

$C_{20}H_{16}ON$  Ber. N 4,91 Gef. N 4,81

Produkt IV lieferte, ebenso behandelt, das 6,7-Methylen-dioxy-2- $\alpha$ -Hydroxynaphthylchinolin, Schmp.  $235^{\circ}$ .

0,1859 g Subst.: 5,8 ccm N ( $38,5^{\circ}$ , 738,6 mm).

$C_{21}H_{16}O_2N$  Ber. N 4,44 Gef. N 4,44

6,7-Dimethoxy-2- $\alpha$ -methoxynaphthylchinolin, aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten, hatte den Schmp.  $170^{\circ}$ .

0,1114 g Subst.: 4,4 ccm N ( $35^{\circ}$ , 736,7 mm).

$C_{21}H_{16}O_3N$  Ber. N 4,06 Gef. N 4,18

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg  
**Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolinn  
 mit Natriumazid**

Von R. Stollé und Fr. Hanusch

(Eingegangen am 7. Dezember 1932)

In der Mitteilung „Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-1,3-chinoxalin mit Natriumazid“<sup>1)</sup> blieb die Frage offen, ob aus dem Dichlor-2,4-chinazolin Tetrazolo-1,2-azido-4-chinazolindihydrid-1,2 (IV) oder Tetrazolo-3,4-azido-2-chinazolindihydrid-3,4 (V) entstanden sei. Wir haben nun festgestellt, daß sich aus Chlor-2-äthoxy-4-chinazolin<sup>2)</sup> bei längerem Verrühren mit Natriumazid in siedendem Alkohol beim Einengen Krystalle vom Schmp. 165° abscheiden, die bei höherem Erhitzen Gasentwicklung zeigen und Tetrazolo-1,2-äthoxy-4-chinazolindihydrid-1,2 darstellen.

4,060 mg Subst.: 8,330 mg CO<sub>2</sub>, 1,550 mg H<sub>2</sub>O. — 3,784 mg Subst.:  
 1,078 ccm N (23°, 757 mm).

C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>6</sub>	Ber. C 55,81	H 4,28	N 32,56
	Gef. „ 55,95	„ 4,27	„ 32,73

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich.

Durch Verseifung mit 2 n-Natronlauge tritt Ersatz der Äthoxylgruppe durch Hydroxyl ein. Das durch Ausfällen mit Salzsäure erhaltene Produkt stimmt in Schmelzpunkt und Eigenschaften, auch dem Schmelzpunkt einer Mischprobe, mit dem aus Tetrazolo-azido-chinazolindihydrid durch Behandeln mit Natriumäthylat erhaltenen Tetrazolo-oxy-chinazolindihydrid<sup>1)</sup> überein. Da nun die Konstitution des Chlor-2-äthoxy-4-chinazolins festliegt<sup>2)</sup>, ist damit in dem Körper Schmp. 145° die Stellung der Azidogruppe in 4, also die Formel (IV) sichergestellt.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 136, 9 (1933).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3967; Chem. Zentralbl. 1931, II, 3104. Das von N. A. Lange u. F. E. Sheibley als goldgelbe Nadeln beschriebene Produkt wurde von uns nach Behandlung mit Tierkohle in farblosen Nadeln erhalten.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3696; Chem. Zentralbl. 1930, II, 3412.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

## Chinolinderivate, XLI

### Derivate der 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure

Von Hanns John und Georg Behmel

(Eingegangen am 9. Dezember 1932)

Die Darstellung der in der Überschrift genannten Säure und einiger ihrer Ester wurde in der Abhandlung „Chinolinderivate, XL“<sup>1)</sup> mitgeteilt. Das Ergebnis der pharmakologischen Untersuchung dieser Verbindungen führte zur Gewinnung weiterer Derivate der in Frage stehenden Säure, von denen hier zunächst die Bereitung des als Ausgangsmaterial erforderlichen Chlorides, des zum gleichen Zwecke notwendigen  $\beta$ -Chloräthylesters, des Diäthylamids und des Äthanolamids beschrieben sei.

Betreffs Darstellung des Säurechlorides durch Behandlung der Säure mit Thionylchlorid nach H. Meyer<sup>2)</sup> sei bemerkt: Vorversuche zeigten, daß ein Verdünnungsmittel angewandt werden muß und daß bei Benutzung von Benzol und  $1\frac{1}{3}$  Teilen Thionylchlorid längeres als 4stündiges Erhitzen nicht zu dem angestrebten Produkt führt.

### Beschreibung der Versuche

#### 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-chlorid, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$

5 g nach H. John und G. Behmel<sup>3)</sup> bereitete, sorgfältig getrocknete und fein gepulverte Säure (Schmp. 256–261°), suspendiert in 50 ccm wasser- und thiophenfreiem Benzol, und

<sup>1)</sup> H. John u. G. Behmel, dies. Journ. [2] 135, 215 (1932)

<sup>2)</sup> Monatsh. 22, 109, 415, 777 (1901).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. [2] 135, 218 (1932).

7,5 g Thionylchlorid (Merck puriss.) werden 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Flüssigkeit im Vakuum entfernt, hierauf so lange evakuiert, bis der Geruch des Thionylchlorides verschwunden ist, der hellbraune Rückstand mit 100 ccm Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 5 g. Schmp. 272°.

Bestimmungen des Chlorgehaltes<sup>1)</sup>, die mit Proben von mehreren, unter den oben angegebenen Bedingungen angestellten Versuchen durchgeführt wurden, ergaben im Mittel 17,2% Cl.

$C_{11}H_{13}ON_2Cl$  Ber. Cl 11,8  $C_{17}H_{13}ON_2Cl.HCl$  Ber. Cl 21,0

Die Substanz löst sich zu einem geringen Teil in Äther und Benzol mit gelber Farbe. — Kochen mit absol. Alkohol liefert in quantitativer Ausbeute und bereits sehr rein den schon beschriebenen Äthylester.<sup>2)</sup>

### 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure- $\beta$ -chloräthylester,



1 g möglichst frisch bereitetes Säurechlorid, aufgeschlämmt in 5 ccm Benzol, wird mit 4 g  $\beta$ -Chloräthylalkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf das Benzol abdestilliert, der dickflüssige Rückstand im Kolben in etwa 100 ccm Wasser gegossen, dieses mit n/1-Soda alkaliert und 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dann wird der hellgraue Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 0,9 g. Die Substanz sintert bei 90° und schmilzt bei 95°. Umlösen aus 80 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 98°. Umkrystallisation aus 15 ccm 80prozent. Alkohol ergibt derbe, prismatische Nadeln, nachfolgende Umkrystallisation aus 100 ccm Benzin sehr dünne Nadeln vom Schmp. 104°. Nochmalige Umkrystallisation aus 20 ccm 80prozent. Methylalkohol ändert nicht den Schmelzpunkt.

0,0735 g Subst.: 5,4 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_2Cl$  Ber. N 8,23 Gef. N 8,14

<sup>1)</sup> H. Meyer, Monatsch. 22, 109, 415 (1901).

<sup>2)</sup> H. John u. G. Behmel, a. a. O.

Der Ester löst sich in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Benzol, schwerer in heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-diäthylamid,  
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$

Zu 1 g Säurechlorid wird eine Lösung von 0,4 g wasserfreiem Diäthylamin in 2 ccm trockenem Benzol unter Kühlung zugefügt, diese Mischung verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 20 ccm n/1-Soda verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und erst im Vakuum, später bei 100° getrocknet. Menge: 0,6 g. Schmp. 145°. — Aus dem Filtrat und dem Waschwasser werden durch Ansäuern mit Essigsäure 0,4 g bei 256—261° schmelzende Säure erhalten. — Umlösen der 0,6 g aus 50 ccm heißem Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 148°. Umkrystallisation der so erhaltenen 0,5 g aus 80 ccm Benzin liefert farblose, lange, prismatische Nadeln, die bei 149° schmelzen.

0,0781 g Subst.: 8,8 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$  Ber. N 12,61 Gef. N 12,58

Das Diäthylamid löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, heißem Benzol und Chlorbenzol, schwerer in heißem Benzin, fast nicht in Äther und Wasser.

Die Verbindung löst sich leicht bei Zimmertemperatur in 2 n-Salzsäure und Schwefelsäure. — Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung Büschel farbloser, haarförmiger Nadeln, die sich in der Hitze leicht lösen, Kaliumchromat erzeugt einen undeutlich krystallisierten, in der Hitze leicht löslichen, gelben Niederschlag, Kaliumferrocyanid bewirkt Ausscheidung von in der Hitze löslichen Drusen, die aus kleinen Krystallen bestehen. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung einen dunkelgefärbten Niederschlag. — Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu der farblosen Lösung des Diäthylamids in konz. Schwefelsäure verändert nicht deren Aussehen, Natriumnitritlösung erzeugt eine dunkelgelbe Färbung.

2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-äthanolamid,  
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$

1,5 g Säurechlorid werden in 10 ccm trockenem Benzol suspendiert, 1,5 g  $\beta$ -Aminoäthylalkohol zugesetzt, die Flüssig-

keit nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der so erlangte hellbraune Rückstand mit 10 ccm n/1-Soda verrieben, chlorfrei und neutral gewaschen und bei 100° getrocknet. Menge: 1,2 g. Schmp. 208°. Umkrystallisation aus 600 ccm Xylol erhöht den Schmelzpunkt auf 210°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 350 ccm Chlorbenzol liefert farblose, kleine prismatische Plättchen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,0974 g Subst.: 11,8 ccm N (24°, 759 mm).

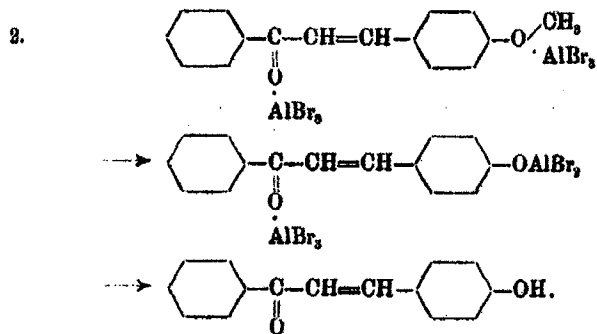
$C_{10}H_{10}O_2N_2$  Ber. N 18,08 Gef. N 12,93

Dieses Amid löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol, schwerer in heißem Xylol und Chlorbenzol, fast nicht in Äther, Chloroform, Benzol, Benzin und Wasser.

Die Verbindung löst sich bei Zimmertemperatur leicht in 2n-Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Aus der salzsauren Lösung kommen nach einigem Stehen kugelige Drusen kurzer, prismatischer Nadeln, aus der salpetersauren lange dünne Nadeln. Quecksilberchlorid, Kaliumchromat und Kaliumferrocyanid bewirken in der salzsauren Lösung keinen Niederschlag. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung dunkelgefärbte, kleine Krystalle. — Die farblose Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure zeigt eine schwach blaviolette Fluorescenz.

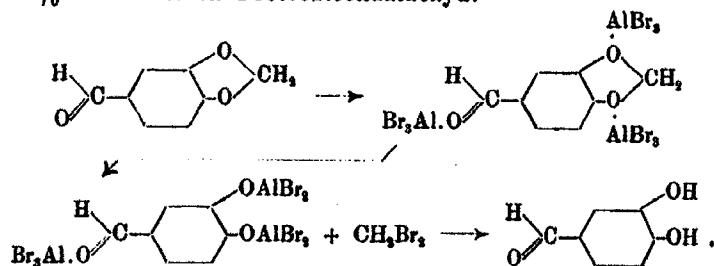






Mosettig und Burger<sup>1)</sup> haben dann später mitgeteilt, daß sich auch aromatische Methylenäther mit Aluminiumbromid glatt in freie Brenzkatechine überführen lassen, wobei für den Methylenätherrest  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$  stets 2 Mol.  $\text{AlBr}_3$  erforderlich sind. Diese Entmethylenierung verläuft nach ihnen besonders gut in Nitrobenzollösung.

Wir haben den Versuch von M. u. B. der Entmethylenierung des Piperonals wiederholt, aber als Lösungsmittel statt Nitrobenzol Benzol gewählt. Wir nahmen auf 1 Mol. Piperonal 3 Mol.  $\text{AlBr}_3$  (vgl. auch M. u. B.), erwärmten die Benzollösung auf dem Wasserbad und erhielten so in einer Ausbeute von 49% d. Th. reinen Protocatechualdehyd:



Aus Aceton und dann aus Äther umkrystallisiert schmolz der Protocatechualdehyd bei 151–152° (Literaturangabe 153–154°).

Die Reaktionsmasse war nun so aufgearbeitet worden, daß nach Zusatz von Wasser stark alkalisch gemacht worden war, dann die Benzolschicht abgehoben und aus der alkalischen Schicht der Protocatechualdehyd mit Salzsäure in Freiheit ge-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2988 (1930).

setzt und in Äther gelöst worden war. Aus der Benzolschicht schieden sich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Verdunsten farblose Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther und nachträglicher Sublimation bei  $216^{\circ}$  schmolzen. Die Ausbeute betrug  $8,5\%$ .

Nach der Analyse der aus Äther umkrystallisierten Substanz vom Schmp.  $216^{\circ}$  lag nichts anderes als Anthracen vor, welches in reinem Zustand bei  $216,5^{\circ}$  schmilzt.

4,452, 4,659 mg Subst.: 15,400, 16,015 mg  $\text{CO}_2$ , 2,240, 2,350 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 0,229, 0,320 mg Subst. in 4,12, 4,59 mg Campher:  $\Delta t = 12,8^{\circ}$ ,  $16,1^{\circ}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	Ber. C 94,38	H 5,66	Mol.-Gew. 178
	Gef. „ 94,34, 93,75	„ 5,63, 5,64	„ 180, 173.

Die Entstehung des Anthracens als Nebenprodukt ist leicht verständlich; bei der Entmethylenierung des Piperonals bildet sich ja Methylenbromid, welches sich unter dem Einfluß des Aluminiumbromids mit Benzol zum Dihydroanthracen kondensiert, das seinerseits durch den Luftsauerstoff zum Anthracen oxydiert wird.

Im Gegensatz nun zu den Methoxy- und Methylendioxygruppen werden die Methylaminogruppen unter den von uns stets gewählten Bedingungen — Erhitzen in Benzollösung — von Aluminiumbromid nicht angegriffen. Dieser Unterschied war zu erwarten. Die Voraussetzung der Löslösung des Methyls vom Stickstoff wäre ja die primäre Anlagerung von  $\text{AlBr}_3$  an den stickstoffhaltigen Rest. Eine derartige Addition ist aber bei der geringen Affinität des Aluminiumbromids zu den Aminen außerordentlich unwahrscheinlich.

Mit Hilfe von Aluminiumbromid lassen sich also  $\text{CH}_3\text{-O-}$  und  $\text{CH}_3\text{-N-}$ Gruppen leicht voneinander unterscheiden.

Versuch 1. Eine Lösung von 2 g Dimethylanilin in Benzol wurde nach Zusatz von 9 g  $\text{AlBr}_3$  5 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugegeben, die benzolische Schicht abgehoben, die wäßrige Schicht stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Benzolschicht gab beim Verdunsten fast keinen Rückstand; die Ätherschicht hinterließ eine braunefarbte ölige Flüssigkeit (Ausbeute 1,8 g), die sich als unverändertes, etwas verfärbtes Dimethylanilin

erwies. Die Prüfung auf primäres Amin (Diazotieren, Kupplern mit  $\beta$ -Naphthol) verlief negativ; auch ließ sich kein Acetyl-derivat darstellen. Mit Äthyljodid in Benzollösung entstand glatt das farblose Jodid  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{J}$  vom Schmelzpunkt  $185^\circ$  (Literaturangabe  $195^\circ$ ).

Versuch 2. Eine benzolische Lösung von 2,6 g p-Dimethylaminobenzaldehyd wurde mit 5,4 g  $\text{AlBr}_3$  versetzt und dann 6 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugegeben, die Benzolschicht abgehoben, die wäßrige Schicht mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beide Lösungen (die benzolische und die ätherische) gaben beim Verdunsten ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp.  $185^\circ$ , das sich nach Analyse und Eigenschaften als p-Dimethylaminotriphenylmethan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , erwies, dessen Schmelzpunkt in der Literatur zu  $138^\circ$  angegeben ist.

5,008, 4,920 mg Subst.: 16,05, 15,81 mg  $\text{CO}_2$ , 3,300, 3,240 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 — 2,782 mg Subst.: 0,118 ccm N ( $32^\circ$ , 765 mm). — 0,239, 0,272 mg Subst.  
 in 2,750, 2,670 mg Campher:  $\Delta t = 12,2^\circ$ ,  $18,7^\circ$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$	Ber. C 87,80	H 7,87	N 4,88	M 287
	Gef. „ 87,49, 87,64	„ 7,88, 7,87	„ 4,94	„ 285, 277.

Aluminiumbromid hat also auch in diesem Fall nicht entmethylierend gewirkt; der Dimethylaminobenzaldehyd hat sich aber in ganz normaler Weise mit dem Lösungsmittel Benzol unter dem Einfluß von  $\text{AlBr}_3$  zum p-Dimethylaminotriphenylmethan kondensiert.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Molekülverbindung aus Pyramidon und Diallylbarbitursäure

25/10-133

Von P. Pfeiffer und E. Oehla

Mit einer Figur

(Eingegangen am 16. Dezember 1932)

Im Bonner chemischen Institut<sup>1)</sup> ist vor kurzem eine größere Zahl von Arzneimittelkombinationen daraufhin untersucht worden, ob sie zu den chemischen Verbindungen, insbesondere zu den Molekülverbindungen gehören, oder nichts anderes als bloße physikalische Mischungen bzw. feste Lösungen sind.

Es kamen die folgenden 6 Kombinationen, zu denen bekannte Heilmittel gehören, zur näheren Untersuchung:

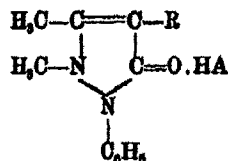
- |                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 1. Pyramidon + Veronal  | 4. Pyramidon + Butylchloralhydrat |
| 2. Pyramidon + Luminal  | 5. Antipyrin + Chloralhydrat      |
| 3. Pyramidon + Voluntal | 6. Antipyrin + Orthoform neu      |

In all diesen Fällen stellte es sich heraus, daß die genannten Komponenten Molekülverbindungen im Molekularverhältnis 1:1 miteinander geben. Von diesen ist die Verbindung Pyramidon + Voluntal als Compral, die Verbindung Pyramidon + Butylchloralhydrat als Trigemin, die Verbindung Antipyrin + Chloralhydrat als Hypnal bekannt. Im Gemisch mit Pyramidon bildet die Molekülverbindung Pyramidon + Veronal einen wesentlichen Bestandteil des Veramons.

Indem wir die Komponenten der Arzneimittelkombinationen gesetzmäßig variierten, versuchten wir näheren Einblick

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer, Ztschr. physiol. Chem. 146, 98 (1925); P. Pfeiffer u. O. Angern, Ztschr. physiol. Chem. 154, 276 (1926); Pharm. Ztg 1926, Nr. 19; P. Pfeiffer u. R. Seydel, Ztschr. physiol. Chem. 176, 1 (1928); 178, 81, 97 (1928). Vgl. auch H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, Arch. d. Pharm. 1925, Heft 7, 1; E. Hertel, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband 1931, 267.

in die Konstitution dieser Verbindungen zu gewinnen und kamen zu der Auffassung, daß bei der gegenseitigen Bindung der Komponenten Restaffinitätsabsättigung zwischen dem Carbonylsauerstoff der Pyrazolonkomponente und einem oder mehreren additionsfähigen Wasserstoffatomen der zweiten Komponente (OH- oder NH<sub>2</sub>-Wasserstoff) stattfindet, gemäß dem Schema:



Die Nebenvalenzbindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ist bei allen bisher untersuchten Systemen dieser Art eine recht lockere, auch wird sie ganz wesentlich von den Substituenten der beiden Komponenten beeinflusst.

Im Einverständnis mit der Firma Hoffmann, La Roche & Co. haben wir neuerdings eine von ihr dargestellte Kombination von Pyramidon und Diallylbarbitursäure (Dial) näher untersucht, die von ihr als Molekülverbindung 1:1 betrachtet wird.

Ihre Darstellung gelang leicht aus den Komponenten in Aceton. Sie bildet schwach gelbstichige, dickprismatische Kristalle, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen; sie beginnen bei 92,5° aufzutauen, sind aber erst bei 131° völlig durchgeschmolzen.

Die Analysenzahlen stimmen gut auf die Formel:



3,880 mg Subst.: 8,98 mg CO<sub>2</sub>, 2,35 mg H<sub>2</sub>O. — 0,1226 g Subst.: 17,2 ccm N (20°, 755 mm).

Ber. C	62,84	H	6,65	N	15,94
Gef. „	62,77	„	6,49	„	15,24

Der Vergleich unserer Verbindung mit einem uns von Hoffmann, La Roche & Co. überlassenen Präparat, das wir aus Aceton umkrystallisierten, ergab nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt volle Identität beider Produkte.

Um nun ganz sicher zu sein, daß in der Vereinigung von Pyramidon und Dial eine echte chemische Verbindung und



Aus diesem Kurvenbild<sup>1)</sup> geht deutlich hervor, daß, ganz in Übereinstimmung mit dem präparativen Befund, zwischen Pyramidon und Dial eine Molekülverbindung 1:1 existiert, die inhomogen schmilzt, also beim Schmelzen unter Abscheidung einer der beiden Komponenten partiell in ihre Bestandteile zerfällt. Die Molekülverbindung Pyramidon + Dial stellt sich so ganz der Verbindung Pyramidon + Veronal an die Seite, bei der wir ebenfalls keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern eine ausgesprochene Schmelzlinie haben. In beiden Fällen befindet sich der für das inhomogene Schmelzen verantwortliche Knick der Kurve auf demjenigen Kurvenast, der von reiner Dialkylbarbitursäure ausgeht.

---

<sup>1)</sup> Daß die Auftaupunkte keine glatte Kurve geben, liegt an der Schwierigkeit ihrer genauen Festlegung.



5/11-87  
Mittellung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Akademie Abo

## Die Löslichkeit der Palmitinsäure, Laurinsäure und ihrer Natriumsalze in Äthylalkohol

Von Per Ekwall und Wilhelm Mylius

Mit 8 Figuren

(Eingegangen am 18. Dezember 1932)

In der Literatur gibt es sehr wenige Angaben über die Löslichkeit der hochmolekularen Fettsäuren und ihrer Alkalisalze in Äthylalkohol. Bei einer Untersuchung über die sauren Natriumsalze der Palmitin- und Laurinsäure mußten wir aber die Löslichkeit dieser Säuren und ihrer neutralen Natriumsalze in Äthylalkohol von verschiedenem Wassergehalt kennen. Wir haben deshalb vor einigen Jahren eine Reihe Löslichkeitsbestimmungen dieser Substanzen in Alkohol innerhalb des uns interessierenden Temperaturgebietes von 0—20° C ausgeführt. Da unsere Resultate eine Lücke auf diesem Gebiete auszufüllen scheinen, teilen wir sie hier mit, obwohl die Bestimmungen nur den Grad von Genauigkeit beanspruchen, der für unsere Zwecke notwendig war.

Folgende Angaben über die Löslichkeit der betreffenden Substanzen haben wir in der Literatur finden können:

Timofejew<sup>1)</sup> hat die Löslichkeit von Palmitin- und Laurinsäure bei 0 und 21° in absolutem Äthylalkohol bestimmt.

Falciola<sup>2)</sup> hat die Löslichkeit von Palmitinsäure in absolutem, 75- und 50prozent. Alkohol bei 10, 20, 30 und 40° ermittelt.

E. Kröber<sup>3)</sup> hat eine Bestimmung der Löslichkeit der Palmitinsäure in absolutem Alkohol bei 25° ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diss. Charkow 1894, Ref. A. Seidell, Solubilities. New-York 1928, S. 474.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 40, II, 218, Ref. A. Seidell, Solubilities. New-York 1928, S. 474.

<sup>3)</sup> Ztschr. phys. Chem. 93, 679 (1919).

**Tabelle I**  
Die Löslichkeit der Palmitinsäure  
in 100—70prozent. Äthylalkohol

Temp. °	g HPI 100 ccm Alkohol	Alkohol- konz.
-10	0,61	99,9 %
0	1,56	
+17	5,58	
+ 8	1,80	98 %
12	2,21	
19	4,80	
20	4,74	
+ 7	1,88	95 %
12	1,95	
16	3,09	
19	3,85	
20	3,97	90 %
+ 6	0,82	
12	1,12	
20	2,48	80 %
+ 6,5	0,24	
18,0	0,47	
19,0	0,76	80 %
25,0	1,45	
+ 7	0,09	
12,5	0,14	
19,5	0,82	
24,5	0,48	

**Tabelle II**  
Die Löslichkeit der Laurinsäure  
in 100—80prozent. Äthylalkohol

Temp. °	g HL 100 ccm Alkohol	Alkohol- konz.
0	20,84	99,9 %
+ 8	36,00	
12	48,36	
16,5	72,81	
- 1	14,17	96 %
+ 8	28,48	
12	38,65	
16,5	56,32	
0	5,26	80 %
+ 6	9,15	
+14	22,50	
+21	48,80	

**Tabelle III**  
Die Löslichkeit des Natriumpalmi-  
tats in 100—70prozent Äthylalkohol

Temp. °	g NaPI 100 ccm Alkohol	Alkohol- konz.
-10	0,12	99,9 %
0	0,19	
+17	0,26	
+ 7,5	0,40	96 %
12,5	0,48	
20,0	0,68	
25,0	0,70	
+ 8	0,67	90 %
+14	0,85	
19,5	1,08	
28,5	1,31	80 %
+ 8	1,16	
18,5	1,35	
25,0	3,20	70 %
+ 5,5	1,16	
12,0	1,47	
18,0	2,16	
23,0	3,21	

**Tabelle IV**  
Die Löslichkeit des Natriumlaurats  
in 100—80prozent. Äthylalkohol

Temp. °	g NaL 100 ccm Alkohol	Alkohol- konz.
0	0,42	99,9 %
+ 8	0,54	
16	0,67	
20,5	0,74	96 %
0	0,61	
+ 8	0,86	
12,5	1,01	80 %
19	1,31	
0	1,98	
+ 8	2,68	80 %
13	3,65	
20	6,62	

Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: 20—30 ccm Alkohol wurden in einen kleinen Erlenmeyerkolben einpipettiert. Die Substanz wurde eingewogen und in dem geschlossenen Kolben durch gelindes Erwärmen in

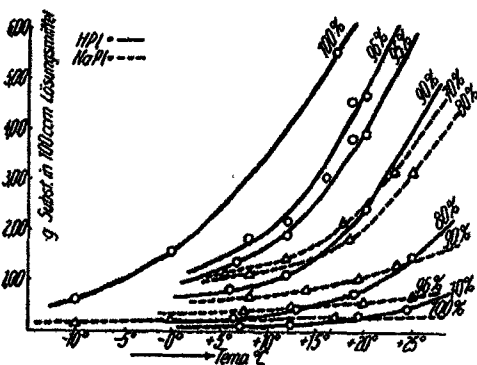


Fig. 1. Löslichkeit der Palmitinsäure und des Natriumpalmitats

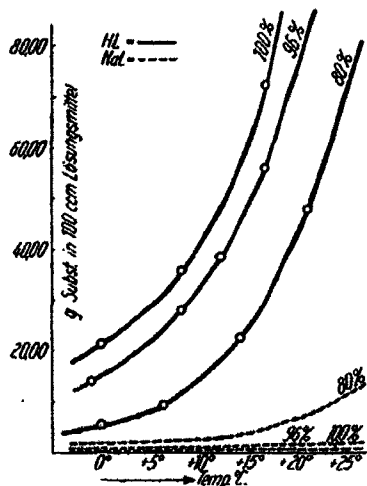


Fig. 2. Löslichkeit der Laurinsäure und des Natriumlaurats

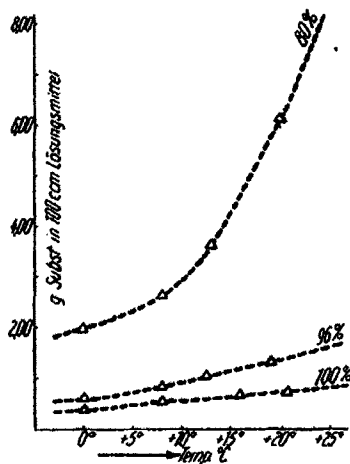


Fig. 3. Löslichkeit des Natriumlaurats

warmem Wasser gelöst. Die Substanzmenge war so abgemessen, daß die Lösung beim Abkühlen auf die gewünschte Temperatur beinahe gesättigt bis schwach übersättigt wurde. Durch längeres Stehenlassen bei verschiedenen Temperaturen wurde die höchste

Temperatur festgestellt, bei der eine Auskrystallisation noch wahrzunehmen war. Auch ganz kleine Mengen ausgeschiedener Substanz konnten durch das Beobachten der Flüssigkeitsoberfläche, deren Lichtbrechung durch ganz winzige Spuren ausgeschiedener Substanz verändert wurde, wahrgenommen werden.

Die untersuchten Fettsäuren waren reine Präparate von Kahlbaum. Die Palmitinsäure hatte den Schmp.  $62^{\circ}$  und die Laurinsäure  $44^{\circ}$ . Das Natriumpalmitat war auch ein Kahlbaumsches Präparat, das 8,97% Na und 91,0% HPI enthielt. Das laurinsäure Natrium war durch Neutralisieren der Säure mit alkoholischer Lauge hergestellt und enthielt 10,15% Na.

Die Konzentration des wasserhaltigen Äthylalkohols ist in Volumprozenten angegeben. Die Konzentrationsangaben sind g Substanz in 100 ccm Lösungsmittel.

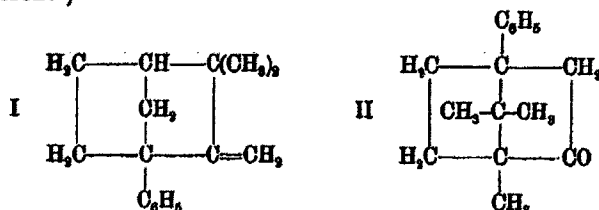
## Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate, II

### 4-p-Nitrophenylcampher und 4-p-Aminophenylcampher

Von S. Nametkin und A. Kitschkin

(Eingegangen am 19. Dezember 1932)

Für den Phenylcampher, der zuerst von J. Bredt erhalten wurde<sup>1)</sup>, und zwar durch Oxydation von Phenylisoborneol aus  $\alpha$ -Phenylcamphen (I), wurde von uns in unserer Abhandlung I die Struktur eines 4-Phenylcamphers (II) nachgewiesen:<sup>2)</sup>



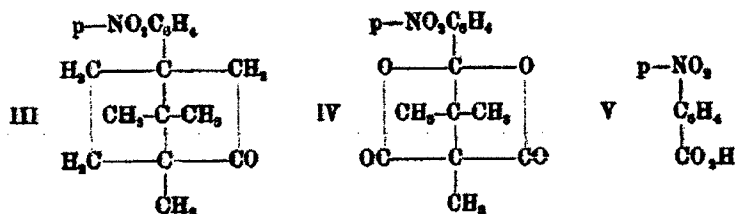
Neben den Untersuchungen des 4-Phenylcamphers und seiner Derivate, die in unserer zitierten Abhandlung ins Auge gefaßt waren, schien es in verschiedenen Beziehungen interessant, die im Phenyl substituierten Derivate dieses Camphers zu studieren. In erster Linie die Wirkung von Salpetersäure auf den 4-Phenylcampher.

Wie die Untersuchung zeigte, wird der 4-Phenylcampher mittels Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 leicht und rasch schon in der Kälte nitriert. Das rohe Nitroprodukt wird dabei in fast quantitativer Ausbeute gewonnen und erwies sich nach Umkrystallisieren als Mononitrophenylcampher. Da bei der Oxydation dieses Camphers mittels Kaliumpermanganat p-Nitrobenzoesäure als Hauptreaktionsprodukt erhalten wurde, so ist es klar, daß die von uns erhaltene Nitroverbindung 4-p-Nitrophenylcampher sein muß.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 88, 96 (1918).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 124, 144 (1930).

Außer p-Nitrobenzoesäure fanden wir unter den Oxydationsprodukten von 4-p-Nitrophenylcampher noch eine Stickstoff enthaltende und in Wasser unlösliche Substanz, die sich in wäßriger Lauge nur unter Erwärmen lösen und sich aus derselben durch Mineralsäuren mit dem anfänglichen Schmelzpunkt (155—157°) abscheiden läßt. Dem Anscheine nach ist sie eines von den Zwischenprodukten, die bei der Oxydation des 4-p-Nitrophenylcamphers (III) zu p-Nitrobenzoesäure (V) gebildet werden, z. B. ein Dilacton von Zusammensetzung  $C_{14}H_{13}O_3N$  (IV), dessen Entstehung man hier in Analogie zu der Entstehung von dem Dilacton bei der Oxydation von 4-Methylcampher<sup>1)</sup> erwarten kann:



Durch Reduktion von 4-p-Nitrophenylcampher mittels Zinkstaub und verdünnter Essigsäure erhielten wir weiter das entsprechende Amin, den 4-p-Aminophenylcampher. Wie man erwarten mußte, erwies sich dieses neue Derivat des Camphers als typisches aromatisches Amin. Die Untersuchung seiner verschiedenen Derivate ist noch nicht beendet und bleibt ein Gegenstand weiterer Veröffentlichungen. Hier wollen wir nur eine, bei den Untersuchungen von rohem 4-p-Aminophenylcampher beobachtete, interessante Tatsache angeben.

Wenn zu rohem 4-p-Aminophenylcampher ein geringer Überschuß von Mineral- oder Essigsäure hinzugegeben wird, so geht das Amin ziemlich leicht in Lösung, welche letztere sich intensiv carminrot färbt. Auf dieser Farbenveränderung kann man die Anwendung desamins als Indicator für Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>) begründen; die Feststellung der chemischen Natur dieses Indicators ist eine der nächsten Aufgaben der weiteren Untersuchung.

<sup>1)</sup> Vgl. M. Bredt-Savelberg, Ber. 64, 605 (1931).

### Experimenteller Teil

Das Ausgangsmaterial dieser Arbeit, 4-Phenylcampher, wurde von uns genau wie in unserer vorhergehenden Arbeit gewonnen.

#### 4-p-Nitrophenylcampher, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (III)

In 10 ccm Salpetersäure, D. 1,5, werden in kleinen Mengen 2 g Phenylcampher bei  $-12^\circ$  eingetragen, wobei die Temperatur  $-6^\circ$  nicht überschreiten darf. Man läßt das Gemenge 10 Minuten lang stehen und gießt dann in kaltes Wasser.

Es scheidet sich ein farbloser krystallinischer Niederschlag aus, der in rohem Zustande etwa  $138-139^\circ$  schmolz. Nach mehrfacher Umkrystallisierung aus Alkohol werden dünne nadelartige Krystalle vom Schmp.  $150-151^\circ$  gewonnen. Die Ausbeute an roher Mononitroverbindung erreichte  $90-95\%$  der Theorie.

0,1439 g Subst.: 0,3721 g  $\text{CO}_2$ , 0,0920 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,2037 g Subst.: 9,4 ccm N ( $14,5^\circ$ , 755 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$	Ber. C 70,29	H 7,01	N 5,13
	Gef. „ 70,52	„ 7,15	„ 5,37

#### Oxydation des Nitrophenylcamphers mittels Kaliumpermanganat

1 g Nitro-phenylcampher wurde mit einer Lösung von 6,5 g Kaliumpermanganat in 260 ccm Wasser versetzt und in einem kupfernen Kolben gekocht. Nach 6 Stunden war das Oxydationsmittel völlig verbraucht. Das Mangansuperoxyd wurde filtriert und durch seine Extraktion 0,3 g Nitrophenylcampher zurückgewonnen. Das Filtrat wurde auf 50 ccm eingengt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Tropäolin versetzt. Es schied sich ein gelblicher Niederschlag aus (0,5 g), der in weiten Grenzen schmolz ( $150-195^\circ$ ). Beim Kochen dieser Substanz mit Wasser gelang es, sie in zwei Teile zu trennen: der eine ist in heißem Wasser löslich (I), der andere unlöslich (II).

I. Das in heißem Wasser lösliche Oxydationsprodukt erwies sich als p-Nitrobenzoesäure. Aus Wasser umkrystallisiert schmilzt die Säure in Übereinstimmung mit den Literatur-

angaben bei 237—238°; eine Mischprobe mit reiner p-Nitrobenzoesäure gibt keine Schmelzpunktdepression. Beim Nitrieren des Phenylcamphers geht demnach die Nitrogruppe in die para-Stellung. Übrigens ist es möglich, daß daneben sich auch ein Isomeres des p-Nitrophenylcamphers (wahrscheinlich ein o-Isomer) in geringer Menge bei der Reaktion bildet; wodurch sich vielleicht die Unschärfe des Schmelzpunktes des ungereinigten Nitrophenylcamphers erklärt.

II. Das in heißem Wasser unlösliche Oxydationsprodukt schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus wäßriger Essigsäure bei 155—157°. In Alkalien löst sich diese Substanz erst beim Erwärmen; beim Ansäuern dieser Lösung mit Salzsäure scheidet sich das Produkt mit demselben Schmelzpunkt wieder ab. Eine qualitative Prüfung zeigt die Anwesenheit von Stickstoff an. Möglicherweise liegt ein Dilacton vor (vgl. oben); leider konnten wir wegen Mangel an Substanz seine chemische Struktur nicht feststellen.

#### 4-p-Aminophenylcampher, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$

Zu 18 ccm verdünnter Essigsäure (1 Vol. Eisessig auf 2 Vol. Wasser) wurde 1 g Nitrophenylcampher gegeben und zu diesem Gemisch 2 g Zinkstaub unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen zugefügt. Beim vorsichtigen Erwärmen auf dem Wasserbade geht der Nitrophenylcampher allmählich in Lösung. Nach einer Stunde wird die heiße Lösung von dem Überschuß des Zinkstaubs abfiltriert, und das Filtrat bis zur Lösung des Zinkhydrats mit Alkali versetzt. Der Niederschlag enthält das Amin, ein gelbliches, krystallinisches Produkt, das in Wasser unlöslich ist. Ausbeute an rohem Amin etwa 90% d. Th. Das Amin wurde über das Sulfat gereinigt und schmolz dann bei 144—144,5° zu einer dunklen Flüssigkeit.

0,1944 g Subst.: 0,5620 g  $\text{CO}_2$ , 0,1491 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}$	Ber. C 78,95	H 8,71
	Gef. „ 78,83	„ 8,58

Der 4-p-Aminophenylcampher ist eine fast farblose, krystallinische Substanz; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. In Mineralsäuren löst sich das Amin unter Bildung der entsprechenden Salze. Charakteristisch ist



das Sulfat, das aus wäßriger Lösung beim Eindampfen in feinen Nadelchen auskristallisiert.

Beim Auflösen des rohen Aminophenylcamphers in Säuren färbt sich die Lösung intensiv rot; beim Alkalisieren der Lösung verschwindet diese Farbe wieder. Diese Erscheinung tritt nicht nur bei dem rohen Amin ein, auch ein 1—2mal über das Sulfat gereinigtes Amin färbt sich beim Lösen in Säuren. In Gegenwart geringer Mengen Amin ist die Farbe rosarot; aber diese Färbung tritt schon bei Anwesenheit geringer Mengen freier Säuren auf, so daß eine alkoholische Lösung desamins als Indicator für freie Wasserstoffionen dienen kann. Folgende Versuche können eine Illustration dazu sein.

Etwa 0,1 n-Lösungen von Salz- und Essigsäure wurden mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator titriert; dann wurde dieselbe Natronlauge mit denselben Lösungen von Salz und Essigsäure titriert und dieses Mal 4-p-Aminophenylcampher als Indicator benutzt. Nach Umrechnung erhielten wir folgende Resultate:

Angewandt	Indicator	Verbrauch
I. 10 ccm HCl	Phenolphthalein	18,20 ccm NaOH
10 ccm HCl	4-p-Aminophenylcampher	18,15 ccm NaOH
II. 20 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Phenolphthalein	29,39 ccm NaOH
20 ccm C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4-p-Aminophenylcampher	29,58 ccm NaOH

Somit sind die Resultate der Titration mit beiden Indicatoren praktisch die gleichen; in beiden Fällen erscheint die Färbung schon von einem überflüssigen Tropfen des entsprechenden Reagens. Leider erlaubte uns der Mangel an Substanz nicht, auch das Wesen der chemischen Vorgänge bei der Einwirkung von Säuren auf den 4-p-Aminophenylcampher näher zu untersuchen.

Das Benzoylderivat des 4-p-Aminophenylcamphers



wurde nach Schotten-Baumann erhalten. Am Anfang der Reaktion ist die ganze Masse dunkelkirschrot gefärbt; dann wird sie rosarot; am Ende der Reaktion erhält man eine fast farblose krystallinische Masse, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Nadelchen mit dem Schmp. 208—209° bildet.

0,1644 g Subst.: 0,4775 g CO<sub>2</sub>, 0,1062 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 79,49	H 7,26
	Gef. „ 79,21	„ 7,23

**Diazoreaktion des 4-p-Aminophenylcamphers**

Der 4-p-Aminophenylcampher kann in schwefelsaurer Lösung beim Abkühlen gut diazotiert werden. Beim Erwärmen zersetzt sich die diazotierte Lösung unter starker Verharzung. Wenn man aber diese Zersetzung in der Kälte in Gegenwart von Kupfersulfat ausführt, so scheidet sich ungefähr nach zwei Wochen aus der Lösung ein undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, der wahrscheinlich das entsprechende Phenol darstellt. Nach Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzin (1 Teil) und Benzol (2 Teile) schmilzt das Produkt bei 122 bis 124°. Mit diazotierter Sulfanilsäure gibt diese Substanz einen in Wasser leicht löslichen Azofarbstoff von orange-rosaroter Farbe, der beim Ansäuern gelb wird. Durch Alkalien wird die Farbe wieder orange-rosarot.

Der diazotierte 4-p-Aminophenylcampher kuppelt mit  $\beta$ -Naphthol zu einem hellroten Azofarbstoff, der in Wasser schwer löslich ist; in Alkalien ist er leicht- und in Äther schwerlöslich. Seine Farbe ändert sich weder durch Säuren noch durch Alkalien.

Moskau, Dezember 1932.

## Über die geometrisch-isomeren Platodiglycine

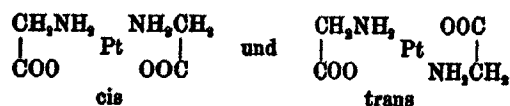
A. A. Grünberg und B. W. Ptizyn

(Eingegangen am 28. Dezember 1932)

### I.

Die inneren Komplexsalze des Glycins mit verschiedenen Schwermetallen wurden besonders von H. Ley und seinen Mitarbeitern studiert.

Im Jahre 1912 haben Ley und Ficken<sup>1)</sup> die Einwirkung von Glycin auf Kaliumtetrachloroplatat untersucht und dabei die in silberglänzenden Tafeln krystallisierende Verbindung  $\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$  beschrieben. Isomere Verbindungen von derselben Zusammensetzung wurden von den Verfassern nicht gefunden. Unterdessen fordert die Wernersche Theorie zwei cis-trans-isomere Formen jener Zusammensetzung. Die entsprechenden Formeln lauten:



Da die Existenz einer derartigen Isomerie vom stereochemischen Standpunkte großes Interesse bieten würde, wiederholten wir die genannte Reaktion und gelangten dabei zu folgenden Ergebnissen.

### II.

#### Die Einwirkung von Glycin auf $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

4 g Kaliumtetrachloroplatat wurden in 40 ccm Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Glycin (4 g) solange auf dem Wasserbad erhitzt, bis die rote Farbe des Tetrachloroplatats völlig verschwand. Schon während der Erwärmung begann die Ausscheidung eines weißen, in glänzenden Tafeln

<sup>1)</sup> Ley u. Ficken, Ber. 45, [1], 337 (1912).

krystallisierenden Niederschlages, der mit der von Ley und Ficken beschriebenen Verbindung  $\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$  identisch war. Nach der Beendigung der Reaktion wurden aus der Lösung allmählich lange weiße Nadeln eines zweiten Salzes abgeschieden, dessen Löslichkeit weit größer als die des ersten ist. Beide Reaktionsprodukte können durch wiederholtes Krystallisieren voneinander getrennt werden.

Die Gesamtausbeute an rohem Reaktionsprodukt beträgt 65—70% d. Th. Das Filtrat nach der Salzabscheidung ist gelb gefärbt und enthält anscheinend das Monocammin  $\text{K}[\text{PtCl}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]$ . Die letztere Verbindung ist ungemein leicht löslich in Wasser. Sie wurde von uns nicht näher untersucht.

Tafeln und Nadeln werden im Verhältnisse von ungefähr 3:1 gebildet.

Die Analyse der beiden Reaktionsprodukte ergab folgendes:

a) Tafeln.

$\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$	Ber. Pt 56,85	Gef. Pt 56,89
-----------------------------------------------------	---------------	---------------

b) Nadeln.

$\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$	Ber. Pt 56,85	N 8,16
	Gef. „ 56,78, 56,69	„ 8,26

Somit besitzen die beiden Verbindungen die gleiche Zusammensetzung. Die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften zeigt am besten die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser.

Bei 25° beträgt die Löslichkeit der Nadeln 0,178%, die der Tafeln — 0,0095%. In heißem Wasser sind die Nadeln viel leichter löslich. Bei den Tafeln ist die Löslichkeitssteigerung schwach ausgeprägt, wodurch die Trennung ermöglicht wird.

Beide Verbindungen sind praktisch Nichtleiter.

### III.

#### Konfigurationsbestimmungen

Die Verbindung von Ley und Ficken ist ungemein schwer löslich nicht nur in Wasser, sondern auch in den meisten organischen und anorganischen Lösungsmitteln, so daß eine direkte Bestimmung des Molekulargewichts unmöglich erscheint. Desto wichtiger war es, sichere Wege zur Konfigurationsbestimmung aufzufinden.

Vorerst versuchten wir zu diesem Zweck die Thioharnstoffmethode anzuwenden. Die Nadeln zeigten dabei ein für die cis-Verbindungen charakteristisches Verhalten; bei den Tafeln stießen wir aber auf Schwierigkeiten, da sich die Verbindung in Thioharnstofflösung unter üblichen Reaktionsbedingungen nicht auflöst. Das Auflösen findet nur bei anhaltendem Kochen statt, wobei vorwiegend das  $[\text{Pt} \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  gebildet wird. Es könnte daraus der falsche Schluß gezogen werden, daß die Verbindung cis-Konfiguration besäße, aber mit Platotransdiammin angestellte Kontrollversuche haben gezeigt, daß anhaltendes Kochen mit Thioharnstoff sogar die typischen Vertreter der Transdiamminklasse in  $[\text{Pt} \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$  umwandeln kann. Um richtige Schlüsse zu ziehen, muß die Thioharnstoffreaktion stets in der schon viele Male beschriebenen Weise angewendet werden. Deshalb mußten wir andere Wege zur Konfigurationsbestimmung suchen. Solch ein Weg ergab sich in der Einwirkung von Salzsäure auf die isomeren Platodiglycine.

#### A. Die Einwirkung von Salzsäure auf die Platodiglycine

##### a) Auf die Tafeln

Beim Behandeln mit siedender, sowohl verdünnter, wie konz. Salzsäure werden die Tafeln aufgelöst, worauf eine Ausscheidung eines hellgelben schwerlöslichen, in 6 seitigen Prismen krystallisierenden Niederschlages sofort stattfindet. Die Umwandlung ist beinahe quantitativ.

Die erhaltene Verbindung wurde mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich gewaschen, bis die Waschflüssigkeit auf Methylrot nicht mehr sauer reagierte.

Die wäßrige Lösung des Salzes zeigt stark saure Reaktion gegen verschiedene Indikatoren und kann mit Laugen titriert werden.

Die Analyse des gewaschenen und bei  $110^\circ$  getrockneten Salzes ergab Werte, die mit der empirischen Formel  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  in Übereinstimmung stehen.

$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Ber. Pt 46,89	Cl 17,06	H 0,48
	Gef. „ 46,69, 46,34, 46,72	„ 17,09	„ 0,49

Die Koordinationsstruktur dieser Verbindung wird durch folgende Versuche endgültig festgestellt:

a) Mit Silbernitrat wird AgCl in der Kälte nur allmählich und träge gebildet. Beim Erwärmen wird die Geschwindigkeit dieser Reaktion sehr gesteigert — typisches Verhalten des komplexgebundenen Chlors.

b) Mit Thioharnstoff wird unter den üblichen milden Bedingungen das für die trans-Verbindungen charakteristische gemischte Tetrammin erhalten:



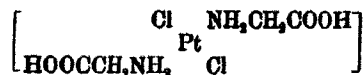
Bei stärkerer Einwirkung von Thioharnstoff werden den schneeweißen Krystallen des gemischten Tetrammin charakteristische gelbe 6 seitige Säulen der Tetrathioharnstoffverbindung beigemischt.

c) Die Einwirkung von Ammoniak wird weiter unten beschrieben.

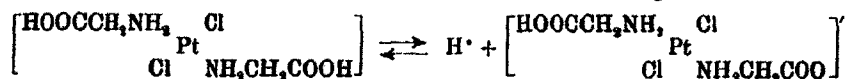
d) Die elektrische Leitfähigkeit beträgt bei 25° 484 mho ( $v = 2000$ ).

e) Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach Michaelis ergab  $p_{\text{H}} = 3,0 \left( C = \frac{M}{1000} \right)$ .

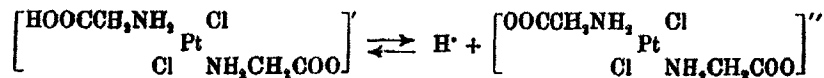
Auf Grund dieser Resultate ergibt sich die Koordinationsformel



Die Größe der Leitfähigkeit, sowie des gemessenen  $p_{\text{H}}$  werden durch die Dissoziation nach der Gleichung:



und weiter nach

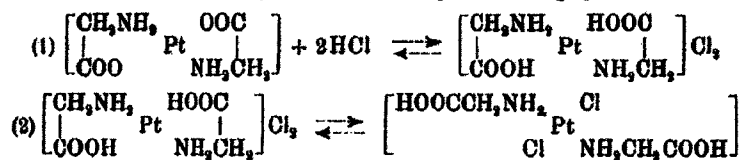


erklärt.

Unter Vernachlässigung der zweiten Dissoziationsstufe kann die Größenordnung der ersten Dissoziationskonstante zu  $10^{-3}$  geschätzt werden.

Die ermittelte trans-Konfiguration des Dichlorids kann als erster Beweis der trans-Konfiguration des tafelförmigen Platodiglycins von Ley und Ficken gelten.

Die Entstehung des Dichlorids aus den ursprünglichen Tafeln kann durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Es findet somit, unserer Ansicht nach, zuerst H-Ion-anlagerung an die komplexgebundene COO-Gruppe unter Bildung des komplexgebundenen Carboxyls COOH statt und dieses letztere wird wegen sehr schwacher Komplexbindefestigkeit sofort durch das Chlorion ersetzt.

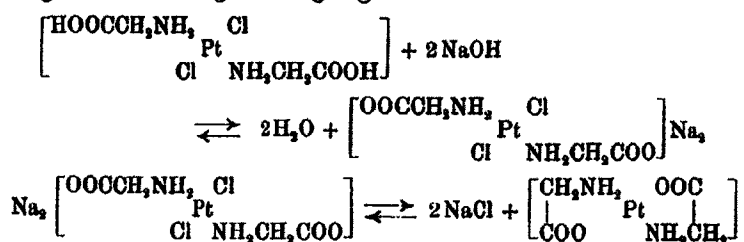
Solch eine Annahme wird durch das weiter unten angeführte Material gestützt. Hier sei nur bemerkt, daß es mehrere Literaturangaben gibt, die den ungesättigten Charakter und die Komplexbindungsfähigkeit der Carboxylgruppe bestätigen. So kennt man Verbindungen, die Fettsäuren als koordinativgebundene Liganden erhalten, z. B.  $[\text{Mg} \cdot 6\text{CH}_3\text{COOH}] \text{Br}_2$ , bzw.  $\text{J}_2$ <sup>1)</sup> sowie die große Assoziationstendenz der Fettsäuren.

Wird die mit n/10-NaOH neutralisierte wäßrige Dichloridlösung eine Zeitlang zum Sieden erhitzt, so bildet sich das ursprüngliche trans-Platodiglycin zurück.

Die Analyse der so erhaltenen, in üblicher Weise gewaschenen und getrockneten Tafeln ergab Werte, die deren Zusammensetzung zweifelsfrei bestätigen.

Pt.  $2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$  Ber. Pt 56,85 Gef. Pt 56,86

Der Mechanismus der letztgenannten Reaktion wird durch folgende Gleichungen klargestellt:



Da die Natriumsalze des Glycins praktisch völlig ionisiert sind, so werden ungesättigte  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ -Gruppen erzeugt,

<sup>1)</sup> Weinland, Komplexverbindungen, 2. Aufl., S. 32.

die zum Ringschluß neigen. Dieser Vorgang wird durch die beim Erhitzen der Lösung eintretende Hydrolyse erleichtert.

Zur weiteren Charakteristik des erhaltenen Dichlorids sei noch erwähnt, daß es beim Erhitzen bei 192° Chlorwasserstoff abzuspalten beginnt.

#### b) Die Einwirkung von HCl auf die Nadeln

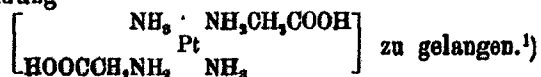
Die Nadeln werden sowohl in konzentrierter, wie in verdünnter (n/10) HCl mit gelber Farbe aufgelöst. Dabei wird gewöhnlich eine kleine Menge einer hellgelben Substanz abgeschieden, die nichts anderes, wie das eben beschriebene trans-Dichlorid darstellt. Dieses Dichlorid wird aus den Spuren von tafelförmigem trans-Platodiglycin gebildet, die auch nach dem Umkrystallisieren den Nadeln noch beigemischt geblieben sind. Bei Einwirkung von Salzsäure auf die Nadeln findet somit eine endgültige Trennung der beiden Isomeren statt.

Das cis-Chlorid ist weit löslicher, so daß es uns bisher nicht gelungen ist, es in völlig reinem Zustande zu isolieren. Deshalb verfahren wir in folgender Weise: eine abgewogene Menge von Nadeln wurde mit der theoretischen Menge verdünnter Salzsäure beim Erwärmen behandelt, wobei die schon beschriebene gelbe Lösung entsteht. Diese Lösung wurde unter üblichen Bedingungen mit Thioharnstoff behandelt. Das erhaltene Produkt läßt keinen Zweifel an der cis-Konfiguration des Ausgangsmaterials übrig. Über die Einwirkung von Ammoniak und Äthylendiammin auf die Lösung des cis-Dichlorids berichten wir weiter unten.

### B. Die Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorderivate der beiden Platodiglycine

#### a) Die Reaktion mit dem Abkömmling der Tafeln

Beim Ausführen dieser Reaktion hofften wir, vom trans-Dichlorid ausgehend zum schon in der früheren Abhandlung von einem von uns beschriebenen Einwirkungsprodukt des Glycins auf das Nitrat der zweiten Reisetzen Base, d. h. zu der Verbindung



<sup>1)</sup> A. Grünberg, *Helv. chim. Acta* 14, Fasc. 3, 467 (1930).



Wie leicht ersichtlich, wäre damit ein völlig unabhängiger sicherer zweiter Beweis der trans-Konfiguration der Tafeln von Ley und Ficken erbracht. Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Die Reaktion zwischen dem Dichlorid und Ammoniak verläuft folgendermaßen:

Wird das in kaltem Wasser suspendierte gelbe Dichlorid mit Ammoniak versetzt, so findet sofort Auflösung statt, wobei die Lösung stark gelb gefärbt ist. Beim Kochen wird die Lösung allmählich völlig farblos. Beim Abkühlen wird eine weiße nadelförmige krystallinische Substanz abgeschieden.

Diese Verbindung ist in Wasser in der Kälte sehr schwer löslich, beim Erhitzen wird die Löslichkeit ein wenig gesteigert. Sie enthält kein Chlor, löst sich leicht in angesäuerten Lösungen auf, und deren wäßrige Lösung zeigt ausgeprägt alkalische Reaktion auf Bromthymolblau, aber nicht auf Phenolphthalein. Die Temperatursteigerung vermindert die Alkalinität der Lösung. Die Analyse der mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen und bei 110° getrockneten Substanz ergab Werte, die mit der Formel

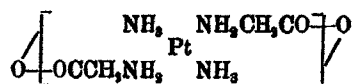


gut übereinstimmen.

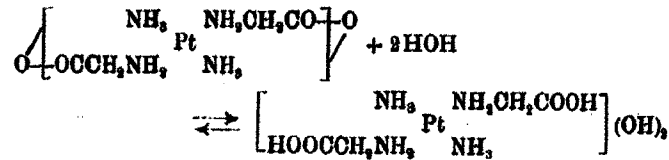
$\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$	Ber. Pt 51,47	N 14,86
	Gef. „ 51,12, 51,81	„ 14,92

Die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung ist sehr gering. Somit haben wir vor uns einen Vertreter der sehr interessanten Verbindungen, die zugleich Tetrammine und Nicht-elektrolyte sind. Es kann als ein schlagendes Beispiel für die Rolle der sekundären Dissoziation aus der inneren Sphäre für die Bestimmung des Koordinationstypus gelten.

Die Entstehungsweise, Analyse und die Gesamtheit der Reaktionen führen zu der Koordinationsformel



Die alkalische Reaktion der Verbindung kommt dadurch zustande, daß die freien (oder richtiger durch den positiven Kern des Komplexes sehr schwach gebundenen) COO-Gruppen zur H<sup>+</sup>-Ionanlagerung nach der Gleichung



in gewissem Maße befähigt sind.<sup>1)</sup>

Wird die, mit  $\text{NH}_3$  behandelte, trans-Dichloridlösung nach dem Abfiltrieren des eben beschriebenen Tetrammins durch Kochen vom überschüssigen Ammoniak befreit, mit Salzsäure neutralisiert und mit konz. Kalium-Tetrachloroplatatlösung versetzt, so findet die Ausscheidung eines rotvioletten Tetrachloroplatoats statt. Die Verbindung bildet nadelförmige Kristalle. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, beim Erhitzen ist die Löslichkeit bedeutend. Das trockne Salz zeigt interessante Farbumschläge: bei Zimmertemperatur ist es rotviolett, beim Stehen im Trockenschrank bei  $110^\circ$  wird es grünlichgrau, um beim Abkühlen die ursprüngliche Färbung wieder aufzunehmen. Die wässrige Lösung des auf das sorgfältigste gewaschenen Salzes zeigt mit Methylrot stark saure Reaktion an.

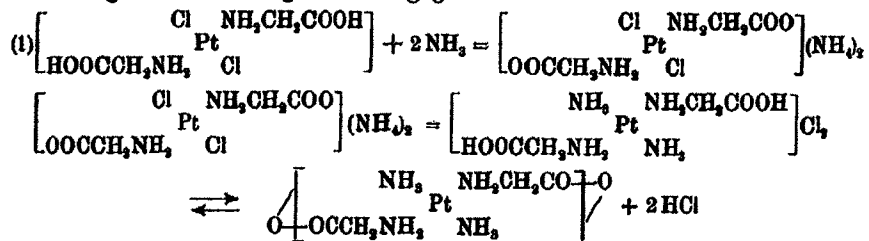
Die Analysendaten stimmen mit der Formel

überein.  $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}][\text{PtCl}_4]$

$[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}][\text{PtCl}_4]$	Ber. Pt 54,50	Cl 19,38
	Gef. „ 54,35	„ 20,28

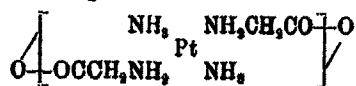
Die ausgeprägt saure Reaktion dieses Tetrachloroplatoats ist in bester Übereinstimmung mit der oben angeführten Koordinationsformel des Tetrammins.

Die Entstehungsweise, sowie die Reaktionen der beiden in diesem Abschnitt beschriebenen Produkte, werden durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

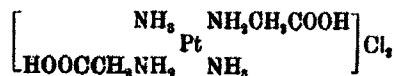


<sup>1)</sup> Wegen der verschiedenen Dissoziationskonstanten der beiden koordinativ-gebundenen Glycinmoleküle kommt hier wahrscheinlich die Anlagerung vorwiegend nur eines  $\text{H}^+$ -Ions in Betracht.

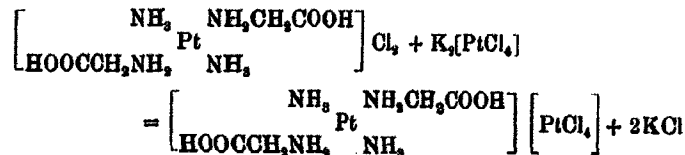
Da die Verbindung



schwer löslich ist, wird deren Hauptmasse aus der Lösung ausgeschieden und so das Gleichgewicht verschoben. Der gelöst gebliebene Anteil dieser Verbindung ist aber teils in Form von

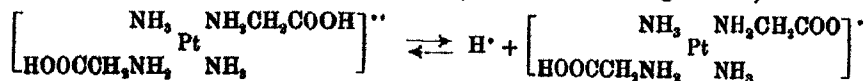


vorhanden und tritt mit  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  in die für die Platotetrammine charakteristische Reaktion

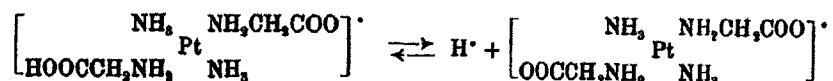


wodurch das beschriebene Tetrachlorplatoat zustande kommt.

Die sauren Eigenschaften dieses Tetrachlorplatoats werden durch den Dissoziationsvorgang (in Ionenform ausgedrückt):

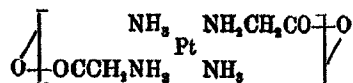


und weiter nach

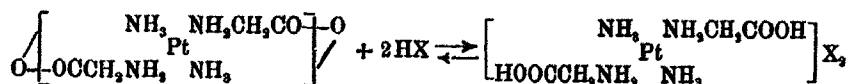


bestimmt.

Das nichtleitende Tetrammin



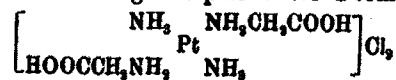
ist imstande unter Einwirkung verschiedener Säuren Salze nach dem Schema:



zu bilden.

Gemäß ihren basischen Eigenschaften löst sich diese Verbindung leicht in verschiedenen Säuren auf.

Wird sie in verdünnter Salzsäure oder in Essigsäure aufgelöst und darauf in der Kälte mit konz. Salzsäure versetzt, so wird eine ziemlich schwer lösliche, in schiefen Rhomben krystallisierende farblose Verbindung abgeschieden, die mit dem schon früher von einem von uns beschriebenen Glykokollabkömmling der 2. Reisetzen Base völlig identisch ist. Dessen Zusammensetzung entspricht der Formel

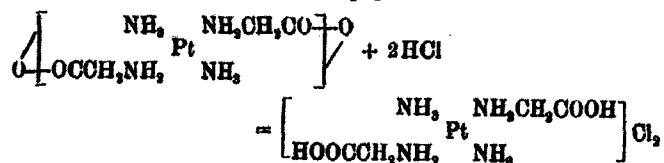


Kontrollanalyse:

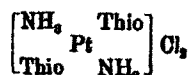
[Pt. 2NH <sub>2</sub> . 2NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH]Cl <sub>2</sub>	Ber. Pt 43,36	Cl 15,75
	Gef. „ 43,27	„ 15,82

Damit haben wir einen zweiten Beweis der trans-Konfiguration der Tafeln von Ley und Ficken.

Die Entstehung dieses trans-Plato-diammin-diglycins wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

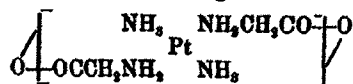


In vollem Einklange mit früheren Angaben führt die unter milden Bedingungen ausgeführte Thioharnstoffeinwirkung zur Entstehung der farblosen nadelförmigen Krystalle des gemischten Tetrammins



Beim stärkeren Erhitzen mit überschüssigem Thioharnstoff werden nebenbei kleine Mengen der Tetrathioharnstoffverbindungen gebildet (vgl. S. 145).

Wird die salzsaure bzw. essigsäure Lösung von



mit konz. Salzsäure eine Zeitlang gekocht, so wird eine feinkrystallinische schwefelgelbe, sehr schwer lösliche Substanz abgeschieden, die nichts anderes als das Chlorid der 2. Reisetzen Base darstellt.

[Pt. 2NH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Gef. Pt 65,04	Gef. Pt 64,89
-----------------------------------------	---------------	---------------

Die trans-Konfiguration dieses Plato-diammin-dichlorids wurde mittels der Thioharnstoffreaktion sicher festgelegt.

Somit haben wir den dritten Beweis der trans-Konfiguration des tafelfartigen Platodiglycins.

#### b) Die Reaktion mit dem Abkömmling der Nadeln

Wird die durch Auflösen der Nadeln in verdünnter Salzsäure erhaltene, von der Beimengung des trans-Dichlorids nach S. 148 befreite Lösung mit konz. Ammoniak beim Erwärmen behandelt, so wird die ursprünglich gelbe Lösung bald entfärbt. Beim Abkühlen wird aus der Lösung nichts ausgeschieden (im Gegensatz zu der trans-Verbindung). Die Zugabe konz. Salzsäure ruft eine Abscheidung einer farblosen, in sechseckigen prismatischen Krystallen krystallisierenden Verbindung hervor. Die Verbindung ist im kalten Wasser ziemlich leicht löslich. Mit  $\text{AgNO}_3$  gibt sie sofort  $\text{AgCl}$ . Wird die trockne Verbindung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen, so findet sofort  $\text{HCl}$ -Ausscheidung statt. Bei mildem Erwärmen mit Thioharnstoff wird ausschließlich die Tetrathioharnstoffverbindung gebildet. Die sorgfältigst gewaschene und bei  $110^\circ$  getrocknete Verbindung zeigt beim Auflösen in Wasser stark saure Reaktion an, so daß sie mit  $n/10$ -Laugen quantitativ titriert werden kann (Indikator Methylrot). Ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel



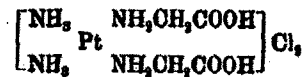
Somit ist sie mit dem schon beschriebenen trans-Plato-diammin-diglycin-dichlorid isomer. Sie unterscheidet sich von demselben sowohl durch Krystallform, wie auch durch viel größere Wasserlöslichkeit und durch das Verhalten gegen Thioharnstoff, Salzsäure usw.

Analyse der gewaschenen und bei  $110^\circ$  getrockneten Substanz:

$\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{Cl}_2$	Ber. Pt 48,36	Cl 15,75	H 0,44
	Gef. „ 48,80	„ 16,28	„ 0,39

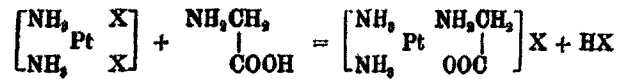
Die Zusammenstellung der Entstehungsweise, der Analysendata, des Verhaltens gegen Thioharnstoff und gegen  $\text{AgNO}_3$  läßt

keinen Zweifel, daß die Verbindung folgende Koordinationsformel besitzt:

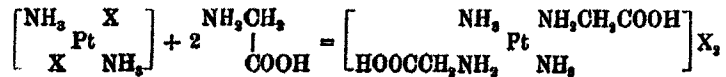


In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> hat der eine von uns die Einwirkung von Glycin auf die beiden isomeren Platin-diammin-dichloride studiert und dabei gefunden, daß die Reaktionen in folgender Weise verlaufen:

a) cis-Verbindung:



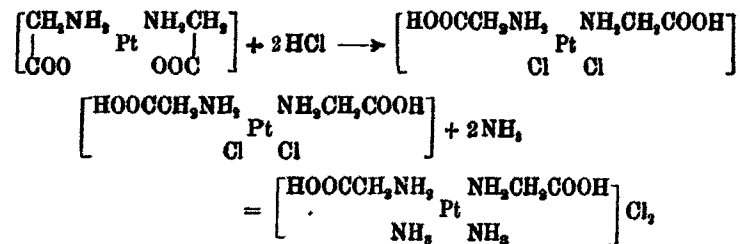
b) trans-Verbindung:



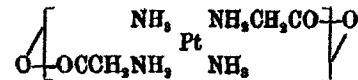
Bei der cis-Verbindung fand Ringbildung statt, bei der trans-Verbindung war Ringschluß unmöglich und deshalb wurde ein Produkt gebildet, das auf 1 Atom Pt 2 Glycinmoleküle enthält.

Nun ist es uns gelungen, auf einem Umwege eine cis-Verbindung darzustellen, die ebenfalls 2 Glycinmoleküle auf 1 Platinatom enthält.

Die Darstellungsweise dieser Verbindung wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

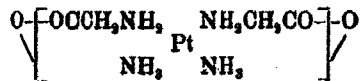


Als intermediäres Produkt wird wahrscheinlich auch in diesem Falle die mit der schon beschriebenen Verbindung



<sup>1)</sup> A. Grünberg, *Helv. chim. Acta* 14, Fasc. 3, 466 (1931).

isomere Substanz



gebildet und nur die Löslichkeitsverhältnisse erlaubten uns nicht, dieses Salz in genügender Menge zu gewinnen. Anzeichen für dessen Existenz sind doch zweifellos vorhanden.

Eine eingehendere physiko-chemische Beschreibung der beiden isomeren Plato-diammin-diglycine wird etwas später an einem anderen Orte veröffentlicht werden.

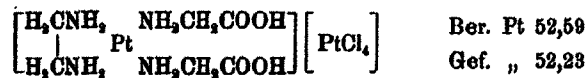
### C. Die Einwirkung von Äthylendiammin auf die Chloride der beiden Platodiglycine

Durch das Studium der Äthylendiammineinwirkung auf die isomeren Dichloride erhielten wir weitere unabhängige Konfigurationsbeweise sowohl für die cis-, wie auch für die trans-Verbindung. Als Reagens wurde eine 20 prozent. Äthylendiamminmonohydratlösung verwendet. Die Bedingungen waren dieselben, wie im Falle des Ammoniaks.

Die Lösung des cis-Dichlorids wird beim Erwärmen mit Äthylendiammin bald entfärbt. Das entstandene Produkt wurde in Form eines Tetrachlorplatoats mittels konz.  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ -Lösung niedergeschlagen. Die Verbindung bildet rosenrote, nadelförmige Krystalle. Die Lösung der abgesaugten, auf das sorgfältigste mit Alkohol und Äther gewaschenen Verbindung reagiert stark sauer (Indicator Methylrot).

Die Analyse ergab Werte, die der Zusammensetzung  $[\text{PtEn} \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}][\text{PtCl}_4]$

völlig entsprechen.



Die Existenz dieser Verbindung zeigt ohne weiteres, daß die Nadeln cis-Konfiguration besitzen.

Das trans-Dichlorid wird durch Äthylendiammin in  $[\text{Pt}2\text{En}]\text{Cl}_2$  umgewandelt, das mit  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  das charakteristische violette Tetrachlorplatoat  $[\text{Pt}2\text{En}][\text{PtCl}_4]$  liefert.

Es werden hier also dieselben Verhältnisse, wie beim Platotransdiammindichlorid, welches mit  $\text{En}[\text{Pt}2\text{En}]\text{Cl}_2$  liefert, beobachtet.

## Diskussion der Resultate

Nach allem Gesagten ist es klar, daß wir hier mit einem sicher gestellten Fall der geometrischen Isomerie bei Spiralinverbindungen vom Typus



zu tun haben. Die beiden im Molekül enthaltenen Ringe sind somit komplanar angeordnet. Die große Mehrzahl der bisher bekannten derartigen Verbindungen, die sich von den vierzähligen Elementen ableiten, besteht nur in einer Form und läßt sich in optische Antipoden zerlegen, was ebenfalls für die tetraedrische Konfiguration spricht.

Soweit es uns bekannt ist, gibt es nur eine einzige Literaturangabe über eine derartige geometrische Isomerie, nämlich die von L. Ramberg, der zwei Modifikationen des Bisäthylglykollato-platins beschrieben hat.<sup>1)</sup> Diese Modifikationen lassen sich durch Bestrahlung sowie beim Erhitzen ineinander umwandeln.

Daß hier wirklich eine cis-trans-Isomerie vorliegt, ist höchst wahrscheinlich, aber doch nicht so streng erwiesen, wie in unserem Falle. Die Abwesenheit einer derartigen Isomerie bei den Platinkomplexen, in denen die Liganden mittels den Stickstoffatomen am Platin haften, hat schon viele Male Zweifel gegen die Gültigkeit des von Werner vorgeschlagenen Modells hervorgerufen. Da es, wegen der ungenügenden Löslichkeit des trans-Isomeren, unmöglich war, direkte Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen, bleibt noch die Möglichkeit vorhanden, daß die Verhältnisse durch die Anwesenheit der Polymerie kompliziert seien. Es muß aber mit voller Bestimmtheit hervorgehoben werden, daß, wenn Polymerie auch stattfände, so kann sie an dem oben Gesagten nichts ändern. Sie wäre nur als eine sekundäre Komplikation der außer allem Zweifel gestellten geometrischen Isomerie zu betrachten.

Die Bedeutung der von uns entdeckten Isomerie für die Stereochemie des zweiwertigen Platins besteht darin, daß sie die plane Konfiguration der dem Typus  $Pt_2AX_2$  angehörenden

<sup>1)</sup> L. Ramberg, Ber. 43, 580 (1910); 46, 3886 (1913).



Platosalze nochmals bestätigt. Somit wird das von H. Reihlen und Hühn<sup>1)</sup> unlängst vorgeschlagene Modell des ausgezogenen Tetraeders überflüssig.

Was aber die von den eben genannten Autoren beschriebene Aktivierung der Verbindungen anbetrifft, so ist diese an sich sehr interessante Erscheinung auf die Fähigkeit der verhältnismäßig komplizierte Liganden enthaltenden Platotetramminsalze, von der planen Konfiguration Abweichungen zu äußern, zurückzuführen.

Es sei hier ausdrücklich betont, daß der eine von uns (A. A. Grünberg) auch in früheren Arbeiten immer darauf hingewiesen hat, daß es keine sicheren Gründe dafür gibt, daß die Konfiguration aller Typen der Platosalze stets streng eine und dieselbe sein müßte.<sup>2)</sup> Bei den Verbindungen des zweiwertigen Platins ist die plane Konfiguration als normal zu betrachten. Abweichungen von diesem Grenzfall sind aber wohl denkbar umsomehr, da man sich gar nicht vorstellen kann, daß es sich um eine echte plane Figur handelt.

Die Konfiguration ist „plan“ nur in dem Sinne, daß die Zentren der koordinierten Gruppen sich annähernd in einer Ebene befinden. Dieses Ideal wird wohl nur in wenigen Fällen erreicht. In der Mehrzahl der Platosalze sind wahrscheinlich unbedeutende Abweichungen vorhanden und die Frage besteht nur darin, wo und wann die Konfigurationsdeformation so groß wird, daß die Entstehung einer räumlich asymmetrischen Figur ermöglicht wird, deren Asymmetrie schon durch optische Aktivierung experimentell nachgewiesen sein kann.

Der Umstand, daß dem zweiwertigen Platinatom die plane Konfiguration eigen ist, kann auch den wellenmechanischen Betrachtungen Paulings entnommen werden.<sup>3)</sup>

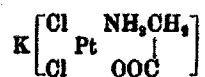
Die Einwirkung von Glycin auf Kaliumtetrachloroplatat bietet noch dadurch Interesse, daß dabei gleichzeitig beide Isomeren gebildet werden. Wie bekannt, werden unter derartigen Bedingungen nur die cis-Isomeren gewonnen (die Gesetzmäßigkeit von Peyrone).

<sup>1)</sup> H. Reihlen u. W. Hühn, Ann. Chem. 489, Heft 1, 42 (1931).

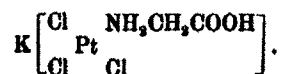
<sup>2)</sup> A. A. Grünberg, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 164, 207 (1927).

<sup>3)</sup> L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 1867 (1931).

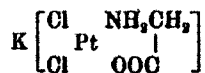
Das eigenartige Verhalten des Glycins kann vielleicht folgende Erklärung finden: die Verbindungen von der Zusammensetzung  $\text{Pt}_2\text{Cl}$  werden natürlich nicht unmittelbar gebildet. Intermediär entsteht die Verbindung



und vielleicht auch



Da die COO-Gruppe auf die sich in trans-Stellung befindenden Liganden sehr schwach labilisierend wirkt (im Sinne Tscherniaeff), so sind die beiden Chloratome in



ungefähr gleich reaktionsfähig, so daß die Einwirkung des zweiten Glycinmoleküls sowohl zur cis-, wie auch zur trans-Verbindung führen kann.

Die Frage nach dem, weshalb aber dabei mehr trans-Verbindung gebildet wird, bedarf noch weiterer Forschung.

Leningrad, Platininstitut der Akademie der Wissenschaften der U. d. S. S. R.

Mitteilung aus dem Institut für anorganische Chemie der Masaryk-Universität in Brünn

## Berylliumsalze der Paraderivate der Benzolsulfosäure und ihre Hydrolyse

Von V. Čupr und J. Štráček

Mit 4 Figuren

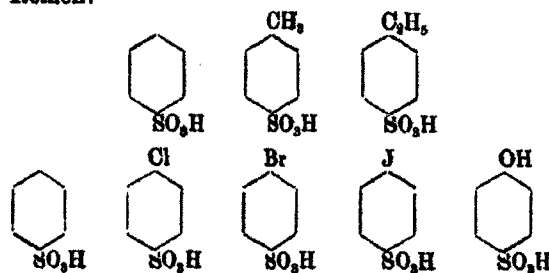
(Eingegangen am 17. Dezember 1932)

Als Fortsetzung<sup>1)</sup> des experimentellen Studiums der Hydrolyse wählten wir die Hydrolysenmessung der von organischen Säuren abgeleiteten Berylliumsalze. Der systematischen Hydrolysenmessung bei Salzen organischer Säuren ließ man bisher nicht die entsprechende Sorgfalt angedeihen, obgleich gerade diese, in Anbetracht der verschiedenen Stärke der Säuren, zahlreiche Versuchsdaten zur Erklärung der Salzhydrolyse zu liefern vermögen. Die Wahl geeigneter organischer Säuren ist aber wegen der beträchtlichen präparativen Schwierigkeiten beschränkt; die von schwachen Säuren abgeleiteten Berylliumsalze unterliegen nämlich bei Isolierung aus der Lösung leicht einer Zersetzung, indem sie ihre Neigung zur Bildung basischer Salze an den Tag legen. Es kommen daher insbesondere die Salze der Carbonsäuren und hauptsächlich der Sulfosäuren in Betracht. In der vorliegenden Abhandlung, der ersten in dieser Richtung, haben wir uns auf die Paraderivate der Benzolsulfosäure beschränkt. Diese Säuren gehören zu den verhältnismäßig starken Säuren und es wurden schon viele ihrer Salze dargestellt.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> V. Čupr, Publications de la faculté des sciences de l'université Masaryk No. 119 (1930); No. 133 (1931); Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1, 377, 467 (1929); Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 198, 310 (1931); V. Čupr u. O. Viktorin, Publications No. 134 (1931); Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 198, 864 (1931).

<sup>2)</sup> Beilsteins Handbuch der anorg. Chemie Bd. 11, 4. Aufl.

Unsere Auswahl folgte der möglichen Hydrolysenabstufung in den Reihen:



Im letzten Falle war eine durch den sauren Charakter der OH-Gruppe bedingte Komplikation zu erwarten.

## I. Analytischer Teil

### 1. Berylliumbestimmung

In Anbetracht des hohen Molekulargewichtes und des geringen Prozentgehaltes an Beryllium weichen die einzelnen Hydrate der untersuchten Salze in ihrer Zusammensetzung nur sehr wenig voneinander ab. Zur Entscheidung über die Anzahl der Krystallwassermoleküle bedurfte es daher verlässlicher Methoden. Wir benutzten die früher ausgearbeitete Pyrophosphatmethode<sup>3)</sup>, die wir mittels Analysen von reinem umkrystallisiertem Berylliumsulfat<sup>4)</sup> bei Gegenwart von Anionen der betreffenden Sulfosäuren überprüften. Weiter bedienten wir uns der Methode von A. Jílek und J. Koča<sup>5)</sup>, die auf der Fällung des Berylliums durch Hydrazincarbonat als basisches Carbonat beruht, und auf der Überführung desselben in Oxyd durch Glühen. Bei der Pyrophosphatmethode fanden wir um die erwarteten Werte schwankende Ergebnisse. Die Methode von Jílek und Koča ist im Vergleich zu unserer Methode einfacher und rascher; in Übereinstimmung mit den Autoren dieser Methode finden wir bei Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen etwas höhere Resultate. Die direkte Berylliumbestimmung

<sup>3)</sup> V. Čupr, *Ztschr. analyt. Chem.* 76, 178 (1929); *Chemické Listy* 23, 621 (1929).

<sup>4)</sup> V. Čupr u. H. Šalanský, *Ztschr. anorg. u. allg. Chem.* 176, 178 (1929).

<sup>5)</sup> A. Jílek u. J. Koča, *Collection* 2, 571 (1930); *Chemické Listy* 24, 485 (1930).

durch Glühen der Salze zu Oxyd, führt, der nicht ausreichenden Genauigkeit wegen<sup>6)</sup>, nicht zum Ziele. Wir ersahen dies sowohl aus eigenen Versuchen, als auch aus den von N. N. Sidgwick und N. B. Lewis<sup>7)</sup> ausgeführten Analysen des Berylliumbenzolsulfonats und aus der Analyse des Berylliummethylbenzolsulfonats, die außer von den eben genannten Autoren auch von P. Pfeiffer, Th. Fleitmann und R. Hansen<sup>8)</sup> durchgeführt worden ist.

## 2. Säurebestimmung

Die Probe wurde mittels 0,1-normaler Kalilauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Durch die so erhaltenen Ergebnisse wird bei Umrechnung auf Schwefel in der Sulfogruppe auch die Entscheidung über die Anzahl der Krystallwassermoleküle möglich gemacht. Diese, von B. Bleyer und A. Moormann<sup>9)</sup> stammende Titriermethode beruht auf der Hydrolyse der Berylliumsalze. Auf ähnliche Weise wurde die Schwefelbestimmung von J. V. Dubský<sup>10)</sup> in Ferribenzenzulfonat und von J. V. Dubský mit H. Frank<sup>11)</sup> in einigen Aluminiumsalzen der Sulfosäuren durchgeführt, hierunter auch im p-Oxybenzolsulfonat.

Das von uns gewählte Verfahren war folgendes: es wurde titriert zur schwach violetten Färbung, worauf die titrierte Lösung am Wasserbad mäßig erwärmt wurde, bis zum Verschwinden der rosa Färbung. Falls die Färbung nach der Abkühlung nicht von neuem erschien, wurde ein weiterer Tropfen Kalilauge zugegeben. Das Erwärmen und Abkühlen wurde so oft wiederholt, bis durch die Abkühlung die schwach rosa Färbung zurückkam. Durch dieses Verfahren wurde ein sehr deutlicher Endpunkt der Titration erzielt. Bloß beim Berylliumoxybenzolsulfonat versagte die Titration. Der Farbenumschlag

<sup>6)</sup> L. Moser u. J. Singer, Monatsch. 48, 676 (1927).

<sup>7)</sup> N. V. Sidgwick u. N. B. Lewis, Journ. chem. Soc. 127, 1290 (1926).

<sup>8)</sup> P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, dies. Journ. [2] 128, 58 (1930).

<sup>9)</sup> B. Bleyer u. A. Moormann, Ztschr. analyt. Chem. 51, 864 (1912).

<sup>10)</sup> J. V. Dubský, dies. Journ. 90, 61 (1914).

<sup>11)</sup> J. V. Dubský u. H. Frank, dies. Journ. [2] 93, 161 (1915).

war undeutlich und der Verbrauch der Kaliumhydroxydlösung war größer, als die der Neutralisation der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe entsprechende Menge. Dieses Verhalten wird durch den Einfluß der Oxygruppe, deren saurer Charakter hier zur Geltung kommt, erklärt.

Wir hatten die Absicht, zur gravimetrischen Schwefelbestimmung in einigen Berylliumsalzen die Cariusche Methode<sup>12)</sup> in Verbindung mit der Vorschrift von F. L. Hahn<sup>13)</sup> zu wählen, von deren Anwendbarkeit wir uns im voraus durch eine ganze Reihe von Analysen des Kaliumsulfats überzeugt hatten. Das zur Analyse bestimmte Kaliumsulfat wurde durch zweimalige Krystallisation von Meroks Präparat (p. a.) bereitet und bei  $200^\circ$  getrocknet. Das Tropfglas für die untersuchte Kaliumsulfatlösung ersetzten wir bei manchen Versuchen durch eine Pipette ( $20\text{ cm}^3$ ), die bei beiden Marken mit einer Skala versehen war. Sowohl die Pipette als auch die einzelnen Teilstriche der erwähnten Skalen waren kalibriert. Der Fehler bei der Abmessung des Volumens der Kaliumsulfatlösung war kleiner als  $0,005\text{ cm}^3$ , was bei einer  $0,5$  molaren Lösung einen Fehler von ungefähr  $\pm 0,06\text{ mg BaSO}_4$  ausmacht.

Der Platintiegel mit dem geglühten Bariumsulfat wurde in einem Wägegläschen gewogen, das durch ein ähnliches leeres Wägegläschen auf der anderen Seite der Waage ausgeglichen wurde. Beide Gefäße waren in gleichen Exsiccatoren mit Phosphorpentoxyd, deren Vorrichtung das Schließen der Wägegläschen nach Abkühlung der Tiegel ohne Öffnung der Exsiccatoren ermöglichte.

Unsere Erfahrungen mit Hahns Methode waren durchweg gute; es wurde dabei eine Verkürzung des Zeitraums zwischen Fällung und Filtration erreicht und ebenso leichtes Waschen und Separieren des Bariumsulfatniederschlags, der an den Wänden des Gefäßes, in dem die Fällung ausgeführt wurde, nicht haftete. Ein gewisser Nachteil beruht darin, daß man die Konzentration der  $\text{SO}_4$ -Ionen ungefähr kennen muß, um bei der Fällung das richtige Verhältnis zwischen den zu-

<sup>12)</sup> Carius, Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, 129 (1865); Ztschr. analyt. Chem. 4, 451 (1865).

<sup>13)</sup> F. L. Hahn, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 126, 257 (1922).

fließenden Lösungsmengen des Bariumchlorids und des Sulfats einzuhalten, denn ersteres soll in mäßigem Überschuß zugegeben werden. Die Fällung wird oft von einem Verspritzen der Lösung begleitet; deshalb wurde während der Fällung mechanisch gerührt.

Der Mittelwert von 10 Bestimmungen beträgt 99,88% der eingewogenen Gesamtmenge, während der Durchschnitt von 6 Analysen, die gleichzeitig nach der gebräuchlichen Methode von E. Hintz und H. Weber<sup>14)</sup> ausgeführt wurden, etwas kleiner ist, nämlich 99,55%.

Aus zahlreichen experimentellen Arbeiten<sup>15)</sup> geht hervor, daß die gewichtsanalytische Bestimmung einerseits von einem negativen, durch die Löslichkeit des Bariumsulfats verursachten Fehler beschwert und andererseits mit einem positiven Fehler behaftet ist, der durch das Mitreißen fremder Ionen, die sich zum Niederschlag gesellen, verursacht wird. Die Löslichkeit des Bariumsulfats ist zwar sehr gering, kann aber schon deshalb bei genaueren Arbeiten nicht vernachlässigt werden, weil sie nicht konstant ist. Sie hängt von der Größe der Körner<sup>16)</sup>, von der Gegenwart verschiedener Ionen<sup>17)</sup> in der Lösung ab und von deren Azidität<sup>18)</sup>; ja nicht einmal die Wachstumsgeschwindigkeit der Kryställchen, also die Fällungsdauer<sup>19)</sup>, bleibt ohne Einfluß auf die Löslichkeit des ausgefällten Bariumsulfats. Der positive Fehler wird durch Adsorption<sup>20)</sup> anderer Salze oder durch die Bildung komplizierter<sup>21)</sup> bzw. komplexer<sup>22)</sup> Verbindungen erklärt, oder durch die Entstehung

<sup>14)</sup> E. Hintz u. H. Weber, *Ztschr. analyt. Chem.* 45, 81 (1906).

<sup>15)</sup> Vgl. die weiter angeführten Arbeiten, worin die Literatur genauer angegeben ist.

<sup>16)</sup> G. A. Hullett, *Ztschr. phys. Chem.* 33, 385 (1901).

<sup>17)</sup> M. J. van't Kruijs, *Ztschr. analyt. Chem.* 49, 898 (1910).

<sup>18)</sup> I. M. Kolthoff u. E. H. Vogelenzang, *Ztschr. analyt. Chem.* 58, 49 (1919).

<sup>19)</sup> Karaoglanov, *Ztschr. analyt. Chem.* 56, 417, 487, 561 (1917); 57, 77, 118 (1918).

<sup>20)</sup> T. W. Richards, *Ztschr. anorg. u. allg. Chem.* 23, 388 (1900).

<sup>21)</sup> G. A. Hulett u. L. H. Duschak, *Ztschr. anorg. u. allg. Chem.* 40, 196 (1914).

<sup>22)</sup> E. Silberberger, *Monatsh.* 25, 220 (1904); D. Balarew, *Ztschr. anorg. u. allg. Chem.* 123, 69 (1922).

fester Lösungen<sup>23)</sup> des Bariumsulfats mit anderen Salzen auszulösen versucht.

Die Genauigkeit der einzelnen Vorschriften hängt von der Kompensation der eben erörterten Fehler ab. Daß es sich auch bei Hahns Methode teilweise um eine solche Kompensation handelt, zeigen unsere Bestimmungen des übriggebliebenen gelösten Bariumsulfats. Das Filtrat wurde samt der Waschlösung auf einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand in warmem, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser gelöst. Der abgetrennte Rückstand wurde zur Gewichtskonstanz geglüht. Das okkludierte Bariumchlorid wurde nach G. A. Hullet und L. H. Duschak<sup>21)</sup> bestimmt. Das Bariumsulfat wurde nach der Analyse in konz. Schwefelsäure gelöst und der durch Erhitzen ausgetriebene Chlorwasserstoff wurde entweder in einer Silbernitrat- oder Natriumcarbonatlösung aufgefangen. Ähnliche Vorrichtungen vgl. in unseren Arbeiten über Absorption von gasförmigem Chlorwasserstoff in Schwefelsäure.<sup>24)</sup> Das Durchleiten gründlich gereinigter Luft dauerte 3—4 Stunden, was zur vollständigen Austreibung des Chlorwasserstoffs genügte. Die gefundene Chlorwasserstoffmenge wurde auf Bariumchlorid umgerechnet und von der Bariumsulfatmenge des Eindampfrückstandes abgezogen. Auf diese Weise sollten die Resultate in der 2. Kolonne der Tab. 1 korrigiert werden. Die Korrektur ist eine positive und ist im Durchschnitt bei beiden Methoden kleiner als 1 mg. Trotzdem diese Verbesserung, in Anbetracht der möglichen Okkludierung auch anderer Salze, nicht überschätzt werden soll, hat sie doch wegen ihres Vorzeichens eine gewisse Berechtigung, was aus der Übersicht der gefundenen Mittelwerte erhellt:

	Direkt gefundene Werte	Korrigierte Werte
Hahn . . . . .	99,93	100,19
Hintz und Weber . .	99,55	99,70

### 3. Wasserbestimmung

Abgewogene Mengen der untersuchten Salze wurden in Platintiegeln zur Gewichtskonstanz getrocknet und zwar ent-

<sup>23)</sup> E. A. Schneider, *Ztschr. phys. Chem.* 10, 425 (1892).

<sup>24)</sup> V. Čupr, *Publications No. 63* (1925); *Rec. trav. chim.* 46, 475 (1925).



Tabelle 1

Angewandte Methode	Erwartete BaSO <sub>4</sub> -Menge	Gefunden BaSO <sub>4</sub>	Um-gerechnet auf	Gefunden BaSO <sub>4</sub> im Eindampf-rückstand	Ange-rechnete Menge von BaCl <sub>2</sub>	Korri-gierte Menge BaSO <sub>4</sub>	Um-gerechnet auf
	mg	mg	%	mg	mg	mg	%
F. L. Hahn	233,2	232,7	99,79	0,8	0,4	233,1	99,96
	233,2	231,9	99,44	1,7	0,4	233,2	100,48
	236,2	235,0	99,49	1,7	0,8	236,7	100,08
	232,9	232,6	99,87	1,1	0,4	233,3	100,17
	234,7	234,4	99,83	0,7	0,4	234,6	99,96
	237,6	237,3	99,87	0,4	0,4	237,3	99,87
	236,5	235,4	99,53	0,8	0,4	235,3	99,70
	232,2	232,3	100,25	1,1	0,6	233,3	100,47
	235,0	234,8	99,91	2,1	0,5	236,4	100,60
	235,0	235,6	100,26	0,9	0,6	236,5	100,64
E. Hintz und H. Weber	231,7	230,0	99,27	0,9	0,5	230,9	99,44
	238,1	237,3	99,67	1,3	0,5	239,1	100,21
	617,0	614,4	99,58	1,6	0,7	616,0	99,84
	620,4	619,7	99,89	1,7	0,9	621,4	100,16
	229,4	227,3	99,30	1,9	1,3	227,3	99,80
	234,8	233,4	99,40	0,9	1,3	233,0	99,33

weder bei atmosphärischem Druck oder in einem Vakuum-trockenschrank (p-Oxybenzolsulfonat und p-Äthylbenzolsulfonat). Die Erfahrung lehrte, daß es gut ist, das Salz vorerst teilweise bei niedrigerer Temperatur zu trocknen. Die vollständige Entfernung des Wassers bei erhöhter Temperatur bietet dann keinerlei Schwierigkeiten. Auch wird so dem Schmelzen der Probe vorgebeugt, das zähes Festhalten von Wasser in der getrockneten Probe zu verursachen pflegt. Die Temperatur bewegte sich bei diesen Versuchen zwischen 60 und 165°. Die Figuren veranschaulichen den prozentuellen Wasserverlust während des Trocknens. (Die zahlenmäßigen Belege sind in der Dissertation von J. Širůček angegeben.) In der Fig. 1 ist auch die Temperatur, bei der mit der Probe gearbeitet wurde, graphisch dargestellt. Aus der Wasserbestimmung erhellt nicht nur die Zusammensetzung des Hydrats, sondern auch die Beständigkeit des wasserfreien Salzes während eines ausreichend langen Zeitraumes. Die Rückstände nach der Wassergehaltsbestimmung waren bei allen analysierten Salzen leicht in Wasser löslich und in der klaren Lösung wurde der

Berylliumgehalt mittels der Pyrophosphatmethode bestimmt.  
Die Analysen stimmten gut auf wasserfreie Salze.

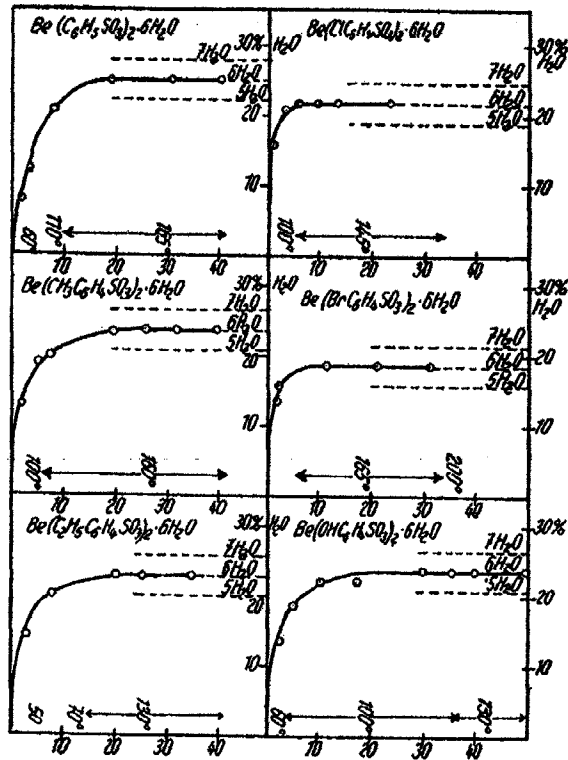


Fig. 1

## II. Bereitung und Analyse der Bariumsalze

Die benutzten Bariumsalze wurden entweder durch Umkrystallisieren von Kahlbaum-Präparaten (p-Oxybenzolsulfonat und p-Methylbenzolsulfonat) bereitet oder durch Umkrystallisieren von Produkten, die durch Neutralisation der von uns bereiteten Benzolsulfosäuren mittels Bariumcarbonat gewonnen wurden (Benzolsulfonat, p-Äthylbenzolsulfonat, p-Chlorbenzolsulfonat, p-Brombenzolsulfonat, p-Jodbenzolsulfonat). Die Sulfonierung der betreffenden Kohlenwasserstoffe verlief durchweg glatt. Details hierüber finden sich in J. Širůčeks nicht gedruckter Dissertation. Da wir aus älterer Literatur schöpften,

wurden die erhaltenen Salze auf ihren Bariumgehalt hin überprüft, was zur erfolgreichen Durchführung einer doppelten Fällung bei der Berylliumsalzbereitung erforderlich war. Unsicher war die Wassergehaltsangabe beim Bariumchlorbenzolsulfonat. R. Otto und L. Brummer<sup>26)</sup> führen es als Monohydrat an und Glutz<sup>26)</sup> beschrieb es als Dihydrat, das bei 130° sein Krystallwasser verliert. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie Bd. XI, S. 54 schreibt das Dihydrat fälschlich R. Otto und L. Brummer zu. Unsere Versuche sprechen zugunsten des Monohydrates. Eine gleich nach der Krystallisation und Zentrifugierung entnommene, dem äußeren Anschein nach trockene Probe, enthält 23,69% Ba, was zur Annahme eines Trihydrats berechtigt (ber. 23,91% Ba). Aus dem stetigen Wasserverlust einer anderen Probe bei Zimmertemperatur können wir auf kein anderes beständiges Hydrat dieses Salzes als auf das Monohydrat schließen. Die Angabe von Glutz ist wohl das Ergebnis einer zufällig entnommenen Probe. Ein ähnliches Beispiel raschen Verwitterns erwähnt G. Städeler<sup>27)</sup> beim Bariumoxybenzolsulfonat.

Die Zusammensetzung der weiterhin verwendeten Bariumsalze wird in Tab. 2 angegeben, worin auch Hinweise auf die Literatur zu finden sind. Das Methylbenzolsulfonat und Brombenzolsulfonat wurden vor der Analyse bei 180° getrocknet.

### III. Bereitung und Analyse der Berylliumsalze

Die Berylliumsalze wurden durch freie Krystallisation der auf dem Wasserbade konz. Lösungen bereitet, die durch doppelte Umsetzung von Berylliumsulfat mit dem betreffenden Bariumsalz bereitet waren. Die doppelte Umsetzung wurde langsam auf dem Wasserbad ausgeführt, wobei gerührt wurde, so daß sich grobkörniges, leicht filtrierbares Bariumsulfat bildete. Zur Trennung des Bariumsulfates und der auskrystallisierten Salze von der Mutterlauge bedienten wir uns einer Zentrifuge. Alle in dieser Abhandlung erwähnten Berylliumsalze lassen sich trotz ihrer beträchtlichen Löslichkeit in

<sup>26)</sup> R. Otto u. L. Brummer, Ann. Chem. 143, 102 (1867).

<sup>26)</sup> Glutz, Ann. Chem. 143, 184 (1867).

<sup>27)</sup> G. Städeler, Ann. Chem. 120, 78 (1861).

Tabelle 2

Analyse der zu doppelter Fällung verwendeten Bariumsalze

Analysiertes Salz	Gefunden Ba %	Theoretischer Gehalt Ba %
Benzolsulfonat <sup>28)</sup> Ba(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	29,85 29,20	29,25
p-Methylbenzolsulfonat <sup>29), 30)</sup> Ba(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	28,68 28,58	28,64
p-Äthylbenzolsulfonat <sup>31)</sup> Ba(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26,91 26,99	27,06
p-Chlorbenzolsulfonat <sup>32), 33)</sup> Ba(ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	25,56 25,51	25,51
p-Brombenzolsulfonat <sup>33)</sup> Ba(BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22,64 22,46	22,54
p-Jodbenzolsulfonat <sup>33)</sup> Ba(JC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19,46 19,58	19,58
p-Oxybenzolsulfonat <sup>34)</sup> Ba(OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	25,53 25,48	25,55

Wasser ohne Zersetzung umkristallisieren, so daß es — besonders für die Hydrolysenmessung — möglich ist, sie vollkommen rein darzustellen. Wir machen auf diesen Umstand aufmerksam, um den eventuellen Einwand — die Produkte könnten durch Ortho- oder Metaderivate der zugehörigen Sulfosäuren verunreinigt sein — von vornherein zu widerlegen. Schon von den Bariumsalzen selbst können wir mit Rücksicht auf die mehrmalige Krystallisation bei ihrer Bereitung behaupten, daß sie ausschließlich Salze der Paraderivate vorstellen.

Bei allen weiterhin angeführten Berylliumsalzen wurde die Analyse nach 24 stündigem Trocknen an der Luft ausgeführt

<sup>28)</sup> A. Freund, Ann. Chem. 120, 78 (1861).

<sup>29)</sup> W. Kelbe, Ber. 16, 622 (1883).

<sup>30)</sup> K. Vallin, Ber. 19, 2953 (1886).

<sup>31)</sup> L. Sempotowski, Ber. 22, 2663 (1889).

<sup>32)</sup> E. Nölting, Ber. 8, 594 (1875).

<sup>33)</sup> W. Körner u. Paternó, Gazz. chim. ital. 2, 448 (1872); V. Lenz, Ber. 10, 1135 (1877); A. C. Langmuir, Ber. 28, 91 (1895).

<sup>34)</sup> A. Freund, Ann. Chem. 120, 85 (1861); Ch. Pratt, Journ. Amer. chem. Soc. 31, 924 (1909); G. Städeler, Ann. Chem. 144, 295 (1867).

und ihre Beständigkeit wurde durch zeitweises Wägen der einige Tage bzw. Wochen frei an der Luft stehenden Probe überprüft. Die Analysen sind in Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3  
Analyse der Berylliumsalze

Analysiertes Salz	Gefunden				Theoret. Gehalt		
	Be %		S %	H <sub>2</sub> O %	Be %	S %	H <sub>2</sub> O %
	als Be <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	als BeO					
Be(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O . . .	2,078	2,101	14,80	25,07	2,091	25,06	14,87
	2,079		14,82	25,16			
Be(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1,945	1,974	13,95	23,47	1,964	23,53	13,96
	1,966		13,93	23,54			
Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1,832	1,873	13,00	21,76	1,851	22,18	13,16
	1,873		13,09	21,92			
Be(ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O . . .	1,788	1,816	12,80	21,59	1,803	21,61	12,82
	1,785		12,85	21,67			
Be(BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O . . .	1,534	1,552	10,88	18,18	1,531	18,35	10,88
	1,538		10,86	18,19			
Be(OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O . . .	1,934	1,952	13,89 <sup>*)</sup>	23,19	1,947	23,33	13,84
	1,926		13,82	23,15			
Be(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,768	—	—	—	2,791	—	—
	2,752						
Be(CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,537	—	—	—	2,568	—	—
	2,549						
Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,338	—	—	—	2,378	—	—
	2,359						
Be(ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,318	—	—	—	2,300	—	—
	2,293						
Be(BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,885	—	—	—	1,875	—	—
	1,891						
Be(OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2,507	—	—	—	2,568	—	—
	2,571						

\*) Nach Carius.

### 1. Das Berylliumbenzolsulfonat, Be(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O

Das Berylliumbenzolsulfonat bildet farblose, an der Luft beständige Blättchen. Dieses Salz erwähnen N. V. Sidgwick und N. B. Lewis<sup>\*)</sup> (a. a. O.) und schreiben ihm 4 Mol. Krystallwasser zu, während P. Pfeiffer und seine Mitarbeiter (a. a. O.)

es als Hexahydrat schildern, ohne die erwähnte Arbeit zu zitieren. Unsere Analysen weisen auf das Hexahydrat hin. Pfeiffers Angabe über die Hygroskopizität dieses Salzes können wir nicht bestätigen. Wir konnten uns durch die Gewichtskontrolle der frei an der Luft belassenen Probe davon überzeugen, daß sie nicht hygroskopisch war. Im Laufe von 3 Tagen blieb das Gewicht der Probe praktisch unverändert

2. Das Berylliummethylbenzolsulfonat,  
 $\text{Be}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

bildet feine, farblose, an der Luft beständige Nadeln. Auch dieses Salz haben N. V. Sidgwick und N. B. Lewis als Tetrahydrat beschrieben. In Übereinstimmung mit P. Pfeiffer bestimmten wir es als Hexahydrat.

3. Das Berylliumäthylbenzolsulfonat,  
 $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

bildet farblose, nadelförmige Kryställchen, die an der Luft beständig sind. Bei erhöhter Temperatur schmilzt es, bei einer Temperatur über  $100^\circ$  zersetzt es sich, wobei es braun bis schwarz wird. Im Vakuumschrank (ungefähr 5 cm Hg) kann man ihm nach vorhergehenden Trocknen bei  $50^\circ$  das Wasser ohne Zersetzung entziehen (vgl. Fig. 1).

4. Das Berylliumchlorbenzolsulfonat,  
 $\text{Be}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

bildet farblose an der Luft beständige Nadeln.

5. Das Berylliumbrombenzolsulfonat,  
 $\text{Be}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

bildet farblose Täfelchen oder Nadeln, die an der Luft verwitern. Im Laufe von 4 Wochen verlieren 0,5006 g der Salzprobe 0,0231 g, d. i. 4,62 % an Gewicht. Der Gewichtsverlust für 1 Mol. Wasser beträgt 2,51 %, für 2 Mol. 5,23 %.

6. Versuch der Gewinnung  
 von Berylliumjodbenzolsulfonat

Es ist uns nicht gelungen das Berylliumjodbenzolsulfonat darzustellen. Die durch doppelte Umsetzung gewonnene und

auf dem Wasserbad eingeengte Lösung von Bariumjodbenzolsulfonat und Berylliumsulfat bildete keine Krystalle. Die Lösung dickte sich bloß zu einem viscosen, festen Sirup ein; durch weiteres Trocknen wurde sie in eine breiige Masse verwandelt. Alle anderen Versuche wie einerseits das Stehenlassen der Lösung an der Luft zur Erzielung freier Krystallisation und andererseits im Exsiccator über Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure hatten ebensowenig Erfolg. Es gelang weder das Ausfällen mit Äthylalkohol, noch die Krystallisation derselben Lösung. Immer blieb die Masse breiig. Auch unter dem Mikroskop waren keine Kryställchen zu erblicken.

7. Das Berylliumoxybenzolsulfonat,  
 $\text{Be}(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

bildet durchsichtige, an der Luft beständige Nadeln oder säulenförmige Krystalle. Während des Trocknens bei gewöhnlichem Druck zersetzt sich das Salz, indem es sich rot färbt und Phenol entweichen läßt. Bei vermindertem Druck (ungefähr 5 cm Hg) kann man es nach vorherigem Trocknen bei 60° ohne Zersetzung und Schmelzen in das wasserfreie Salz überführen.

IV. Messung der Hydrolyse.

Die Lösungen der untersuchten, zur Hydrolysenmessung bestimmten Berylliumsalze wurden durch Abwägen der entsprechenden Menge festen Salzes und durch Auflösen in der Kälte bereitet. Es wurde keinerlei Einfluß der Bereitung der Lösungen auf deren Messung beobachtet. Die Bereitung der Lösung durch doppelte Umsetzung des Berylliumsulfats und des entsprechenden Bariumsalzes, war wegen der geringen Löslichkeit der Bariumsalze nicht möglich. Auf besondere Schwierigkeiten stießen die Versuche mit dem Berylliumjodbenzolsulfonat, das wir nicht zu isolieren vermochten. Die Löslichkeit des Bariumjodbenzolsulfonats ist so gering, daß es sich bei Zugabe von Bariumchlorid aus der Lösung ausscheidet.

Die 0,5 und 0,25 molaren Lösungen wurden mit Hydrochinonchinhydronelektroden<sup>35)</sup> gemessen. Von der Sättigung

<sup>35)</sup> E. Billmann, Bull. Soc. chim. 41, 147 (1927); V. Čupr, Referat in Chemické Listy 23, 81 (1929).

der untersuchten Lösung mit beiden Komponenten überzeugten wir uns jedesmal durch wiederholte Erwärmung auf 32° und nachherige Abkühlung auf die Temperatur des Thermostats, nämlich auf 20°. Zur Messung verdünnterer Lösungen benutzten wir die einfache Chinhydronelektrode mit Chinhydron, das wir vor der Messung aus heißem Wasser (80°) umkristallisieren ließen und mittels Zentrifuge von der Mutterlauge befreien.

Die elektromotorische Kraft der gemessenen Kette blieb häufig 24 Stunden und auch länger in den Grenzen 1 Millivolt konstant. In Tab. 4 sind größtenteils die Mittelwerte wenigstens zweier Messungen angegeben, die niemals um mehr als 1 Millivolt voneinander abweichen.

Tabelle 4  
Hydrolyse der Berylliumsalze bei 20°

Molare Konzentration	Benzolsulfonat		Methylbenzolsulfonat		Äthylbenzolsulfonat	
	EMK. *)	pH	EMK.	pH	EMK.	pH
0,5	-0,1128	1,94	-0,1124	1,98	-0,1129	1,94
0,25	-0,1354	2,38	-0,1359	2,34	-0,1375	2,37
0,10	-0,1638	2,82	-0,1636	2,81	-0,1648	2,88
0,05	-0,1785	3,07	-0,1788	3,08	-0,1799	3,10
0,025	-0,1933	3,33	-0,1930	3,32	-0,1936	3,33
0,01	-0,2105	3,62	-0,2095	3,60	-0,2118	3,64
0,005	-0,2228	3,83	-0,2238	3,84	-0,2231	3,84

Molare Konzentration	Chlorbenzolsulfonat		Brombenzolsulfonat		Oxybenzolsulfonat	
	EMK.	pH	EMK.	pH	EMK.	pH
0,5	-0,1124	1,98	-0,1129	1,94	-0,1124	1,98
0,25	-0,1339	2,30	-0,1351	2,32	-0,1367	2,35
0,10	-0,1621	2,79	-0,1607	2,77	-0,1616	2,78
0,05	-0,1778	3,06	-0,1781	3,06	-0,1770	3,05
0,025	-0,1920	3,30	-0,1935	3,33	-0,1914	3,29
0,01	-0,2096	3,61	-0,2091	3,60	-0,2089	3,59
0,005	-0,2222	3,82	-0,2228	3,83	-0,2225	3,83

\*) Bezogen auf die normale Wasserstoffelektrode

Fig. 2 zeigt das Elektrodengefäß mit dem Schliff (s), durch welchen die gemessene Lösung elektrolytisch über eine konz. Kaliumchloridlösung mit Kalomelektrode kommuniziert. Durch Lockerung des Schliffes kann man die sich einstellenden Diffusionspotentiale kontrollieren. Diese konnten vernachlässigt werden, da Bjerrums Korrektur für eine normale Lösung



kleiner ist als 1 Millivolt. Und es handelt sich außerdem nur um den Vergleich der gemessenen elektromotorischen Kraft. Für verdünntere Lösungen erfolgt eine praktisch vollkommene Eliminierung der Diffusionspotentiale, wie in einer weiteren, der Messung von Diffusionspotentialen gewidmeten Arbeit gezeigt werden wird. Die Fig. 2 veranschaulicht ebenfalls eine vereinfachte Elektrode mit einem Platindraht, bzw. Platinblech, womit man die Lösung vor der Messung umrühren kann.



Fig. 2

Vor dem Beginn der Hydrolysenmessung der bereiteten Salze kontrollierten wir die Gesamtanordnung durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette, die aus einer 0,5 molaren mit Hydrochinon und Chinhydron gesättigten Berylliumsulfatlösung und aus einer normalen Kalomelektrode zusammengestellt war. Der gefundene Wert von 0,1302 Volt stimmt sehr gut mit dem für dieselbe Kette schon früher gefundenen Wert von 0,1300 Volt überein. Sonst war die ganze Meßvorrichtung die nämliche wie in den vorhergehenden Abhandlungen über die Hydrolyse, mit dem Unterschied, daß wir zur Kontrolle bei einigen Messungen außer dem K-Potentiometer der Firma Leeds u. Northrup Co. auch den Kompensator nach Feussner der Firma O. Wolf benutzten.

#### V. Ergebnisse der Hydrolyse

Die für die Hydrolyse gefundenen Daten zeitigten folgende Ergebnisse:

1. Bei allen gemessenen Salzen ist die Azidität der 0,005—0,5 molaren Lösungen praktisch die gleiche. Ihre Abhängigkeit bzw. die Abhängigkeit des  $p_H$  von der Verdünnung der Lösung läßt sich mit der 0,1 molaren Konzentration beginnend annähernd durch die Beziehung ausdrücken, die früher — für von starken Säuren (HCl, HBr, HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub>) abgeleitete Berylliumsalze — gefunden wurde:

$$p_H = -0,87 \log [Be^{2+}] + 1,85$$

mit einem Fehler, der geringer ist als 0,1  $p_H$ .

2. Die Azidität aller gemessenen Lösungen bei geringeren Konzentrationen nähert sich der Azidität der von starken anorganischen Säuren abgeleiteten Salzlösungen und bei 0,5 bis

0,1 molaren Konzentrationen liegt sie zwischen der Azidität des Sulfats und Chlorids bzw. Bromids, Nitrats und Perchlorats. In Fig. 8 ist die Abhängigkeit des  $p_H$ -Wertes von der Konzentration für Berylliumsulfat, -Benzolsulfonat und -Chlorid eingezeichnet.

3. Bei Verfolgung der Abhängigkeit des Verhältnisses  $\frac{[H^+]}{[Be^{2+}]}$  von der Konzentration, beobachteten wir das Minimum bei 0,10—0,25 molaren Konzentrationen, also in denselben Grenzen, wie sie bei den übrigen Berylliumsalzen konstatiert worden sind. In der Fig. 4 ist die erwähnte Abhängigkeit für Chlorid und Benzolsulfonat angegeben. Das beobachtete Minimum der

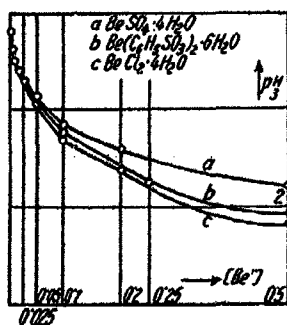


Fig. 8

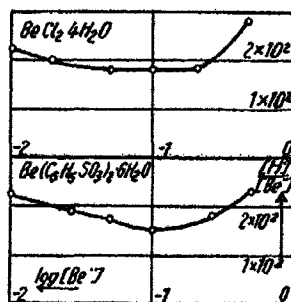


Fig. 4

von Benzolsulfosäurederivaten abgeleiteten Berylliumsalze ist wieder durch den Einfluß der übrigen Ionen auf die Aktivität der Wasserstoffionen zu erklären, wie im Falle des Chlorids und Bromids.

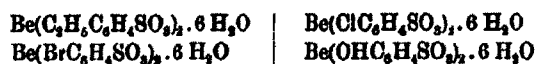
#### Zusammenfassung

1. Als Fortsetzung des experimentellen Hydrolysenstudiums wählten wir die Hydrolysenmessungen von Berylliumsalzen organischer Säuren und zwar von Paraderivaten der Benzolsulfosäure.

2. Außer den schon bekannten Salzen



wurden die bis dahin unbekanntes Salze



bereitet und analysiert.

3. Die angeführten Salze sind an der Luft beständig, mit Ausnahme des Berylliumbrombenzolsulfonats, das langsam verwittert. Das Berylliumbenzolsulfonat ist nicht, wie Pfeiffer angibt, hygroskopisch. Alle beschriebenen Salze lassen sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisieren und unter bestimmten Bedingungen in wasserfreie Salze überführen.

4. Trotz zahlreicher Versuche gelang es nicht, das Berylliumjodbenzolsulfonat zu isolieren.

5. Die Azidität bzw. Hydrolyse der Lösungen wurde in 0,5—0,005 molarer Konzentration bei 20° mittels Hydrochinon-chinhydron- und Chinhydron-elektroden gemessen.

6. Bei allen gemessenen Salzen ist die Azidität in äquivalenten Konzentrationen praktisch die gleiche. Die Abhängigkeit des  $p_H$ -Wertes von der Konzentration kann man in verdünnteren Lösungen, mit 0,1 molaren Lösungen beginnend, annähernd durch die früher für Berylliumsalze starker anorganischer Säuren gefundene Beziehung ausdrücken:

$$p_H = -0,86 \log [Be^{++}] + 1,86$$

mit einem geringeren Fehler als 0,1  $p_H$ .

7. In größeren Konzentrationen, bei 0,1—0,5 molaren Lösungen, ist die Azidität der gemessenen Salze geringer als die Azidität der Chlorid- und Bromidlösungen, aber größer als die der Sulfatlösungen.

8. In der Abhängigkeit der Beziehung  $\frac{[H]}{[Be^{++}]}$  von der Konzentration wurde das Minimum ungefähr in 0,1—0,25 molarer Konzentration beobachtet, also in denselben Konzentrationsgrenzen wie bei den früher studierten Berylliumsalzen.

9. Gelegentlich der Analyse von Berylliumsalzen wurde die Verwendbarkeit unserer Pyrophosphatmethode von neuem bewiesen, wie auch die Brauchbarkeit der Methode von Jilek und Kola zur gravimetrischen Berylliumbestimmung. Ferner wurden die Methoden zur Schwefelsäurebestimmung von F. L. Hahn und von Hintz und Weber miteinander verglichen.

Wir erfüllen hiermit die angenehme Pflicht, den Herren Prof. Dr. B. Kužma und Prof. Dr. A. Šimek für ihre wertvollen Ratschläge zu danken.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

## Über die Bitterstoffe der Alantwurzel

(IV. Mitteilung über Bitterstoffe)

Von Karl Fr. W. Hansen

(Eingegangen am 6. Januar 1933)

In der Komposite *Inula Helenium* sind mehrere Bitterstoffe enthalten, die aus dem Handelsprodukt „Helenin“ gewonnen werden können. Außer dem mehrfach untersuchten Alanto- und Iso-alantolacton<sup>1)</sup> wurde ein dritter Bitterstoff gefunden, der sich als Dihydroverbindung des Iso-alantolactons erwies. Die Zusammengehörigkeit der Stoffe geht ohne weiteres daraus hervor, daß sie bei der Behandlung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff ein und dasselbe Tetrahydro-alantolacton ergeben.<sup>2)</sup> Folglich dürfte für die Isomerie des Alanto- und Iso-alantolactons eine verschiedene Lagerung der darin vorhandenen zwei Doppelbindungen verantwortlich zu machen sein. Am besten mit den bisher studierten Umsetzungen ist die Formel I für das Tetrahydro-alantolacton in Einklang zu bringen. Freilich bedarf die Annahme der Carboxylgruppe in Stellung 14 noch der Erhärtung.<sup>3)</sup> Die in der Fußnote an-

<sup>1)</sup> Literaturzusammenstellung vgl. frühere Publikationen, Ber. 64, 67, 948, 1904 (1931).

<sup>2)</sup> Ruzicka u. Pieth, Helv. chim. Acta 14, 1090 (1931); Hansen, Ber. 64, 948 (1931).

<sup>3)</sup> Die früher vorgenommene Reaktionsfolge: Tetrahydro-alantolacton  $\xrightarrow{+H}$  Glykol  $\xrightarrow{+HJ}$  Kohlenwasserstoff  $\xrightarrow{\text{dehydriert}}$  Eudalin(?) II haben Ruzicka und Pieth (a. a. O.) wiederholt und insofern nicht bestätigen können, als sie an Stelle des von mir auf Grund der genau stimmenden Analysenresultate für Eudalinpikrat gehaltenen ein bei 114° schmelzendes Pikrat erhielten. Wiederholungen der obigen Versuche zeigten, daß offenbar ein kompliziertes Pikratgemisch entsteht, aus dem bisher Methyl-äthyl-naphthalin-pikrat (Schmp. 101°), ein Pikrat vom Schmp. 118°, sowie ein niedrig schmelzendes Pikrat, bei dem es sich

gedeuteten Ergebnisse lassen Zweifel an der Brauchbarkeit der sowohl von Ruzicka und Pieth als auch vom Verfasser<sup>4)</sup> angewendeten Reaktionsfolge aufkommen, die noch durch das Ergebnis eines Versuchs verstärkt wurden. Unter den gleichen Bedingungen wie bei der früher angewendeten Bouveaultschen Reduktion wurde ein reines Tetrahydro-alantolacton der Einwirkung starker Natriumäthylatlösung unterworfen, nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Die fraktionierte Krystallisation des Reaktionsproduktes zeigte eindeutig, daß neben dem unveränderten Ausgangsmaterial (Schmelzpunkt 145°) ein Isomerisationsprodukt von wesentlich niedrigerem Schmelzpunkt, das wegen seiner unangenehmen Löslichkeitsverhältnisse vielleicht noch nicht rein gewonnen werden konnte, entstanden war. Einigermaßen konstant schmolz eine Fraktion bei 60—61°. Die Analyse ergab dieselben Werte wie Tetrahydro-alantolacton. Es sei die Möglichkeit angedeutet, daß unter dem Einfluß des Natriumäthylats eine sterische Umlagerung stattfindet, denn nach dem Befund von Ruzicka und Pieth (a. a. O.) gehören die Alantolactone der cis-Dekalinreihe an. Daß aber auch die Möglichkeit eines Stellungswechsels einer Gruppe ins Auge zu fassen ist, geht z. B. aus der bekannten Umlagerung des Santonins in das Desmotroposantonin (III, IV) hervor, wobei die Methylgruppe an der Verknüpfungsstelle der Kerne ihren Platz ändert. Etwas Analoges (Kohlenstoffatom 12, Formel I) ist im vorliegenden Falle auch denkbar, sogar wahrscheinlich, denn es ist Ruzicka und Pieth (a. a. O.) gelungen, einen Naphthalinkohlenwasserstoff der Formel  $C_{15}H_{18}$  aus dem Tetrahydro-alantolacton nach Reduktion der Carbonylgruppe und durch darauf folgende Dehydrierung mit Selen nach Diels darzustellen.

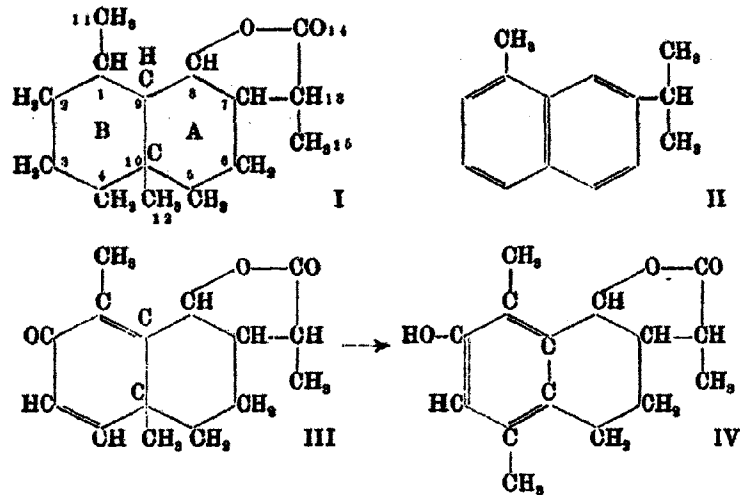
Am Tetrahydro-alantolacton wurde noch ein weiterer Abbau versucht.<sup>5)</sup> Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid im

---

möglicherweise um Endalpinikrat handeln könnte, isoliert wurden. Die Mengenverhältnisse sind von den Versuchsbedingungen sehr abhängig. Die Darstellung einer größeren Menge hiervon soll zur Klärung in Angriff genommen werden.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 14, 1090 (1931); Ber. 64, 943 (1931).

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu H. Wieland u. Mitarb., Hoppe-Seylers Zeitschr. physiol. Chem. 161, 80 ff.



Überschuß sollte das entsprechende Phenylcarbinol gewonnen werden. Dieses spaltet jedoch unter der Wirkung der Grignard-Verbindung sofort Wasser ab, und es entsteht eine ungesättigte Verbindung V. Die Ozonisation derselben sowie die Oxydation mit Chromsäure verlief indessen unter Bildung wenig charakterisierter Produkte in geringer Ausbeute, so daß diese Versuche abgebrochen wurden. Lediglich Benzophenon wurde einwandfrei isoliert. Immerhin dürfte Formel I für das Tetrahydro-alantolacton, die also das Kohlenstoffgerüst des Eudalins (II) enthält, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit anzunehmen sein, und so soll sie auch weiter zugrunde gelegt werden, zumal Ruzicka und van Melsen<sup>6)</sup> aus den im Alantöl vorkommenden anderen Sesquiterpenen durch Dehydrierung Eudalin erhalten haben und es eine vielfach beobachtete Tatsache ist, daß ähnliche Verbindungen, die in ein und derselben Pflanze vorkommen, das gleiche Kohlenstoffgerüst aufweisen.

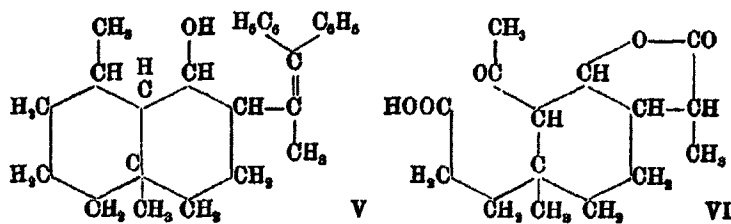
Die letzte Aufklärungsarbeit an der Struktur dieser Bitterstoffe besteht noch in der Unterbringung der Doppelbindungen in der Strukturformel I. Für das Dihydro-iso-alantolacton wurde bereits früher<sup>7)</sup> festgestellt, daß die darin enthaltene eine Doppelbindung zwischen 1 und 11 gelegen ist, denn dies

<sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 14, 397 (1931).

<sup>7)</sup> Hansen, Ber. 64, 1904 (1931).

ist die Möglichkeit, die eine Erklärung für das Auftreten von Formaldehyd bei der Spaltung des Ozonides bietet, bei der gleichzeitig ein Ketolacton mit 14 Kohlenstoffatomen entstand. Zwischen 18 und 15 kann die Doppelbindung nicht liegen, da das Dihydro-iso-alantolacton in  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Lactoncarbonyl keine Doppelbindung haben kann. Somit dürfte die vom Lactonring entfernte Doppelbindung mit Sicherheit zwischen 1 und 11 liegen. Im übrigen ist dies auch schon früher durch die Entstehung von  $\beta$ -Äthyl-naphthalin bei der Dehydrierung des Ketolactons nach vorausgegangener Reduktion der Keto-gruppe bewiesen.

Für die Lage der entsprechenden Doppelbindung im Alantolacton stehen im Ring B die Stellen a) 1—2 b) 2—3 und c) 3—4 zur Diskussion. Bei der Ozonisation nach vorausgegangener Reduktion der  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung und darauffolgender vorsichtiger Oxydation könnten dementsprechend entstehen aus a) eine Keto-lactoncarbonsäure  $C_{15}H_{22}O_6$  (VI), aus b) und c) je eine Lacton-dicarbonsäure  $C_{15}H_{22}O_6$ . In allen drei Fällen müßte die Abtrennung von dem bei der gleichen Operation bei Anwesenheit von Iso-alantolacton entstehenden Ketolacton leicht sein, so daß ohne Störung als Ausgangsmaterial ein Gemisch beider Lactone zur partiellen Reduktion und Ozonisation zur Verwendung gelangen konnte, da das reine Alantolacton nur unter sehr großen Schwierigkeiten in größerer Menge isoliert werden kann.



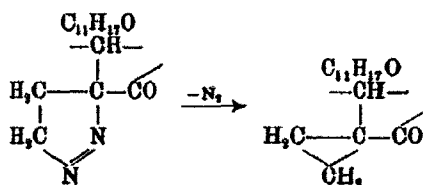
Diese Versuche waren von Ruzicka und Pieth (a. a. O.) durchgeführt und mit einigen Änderungen gleichzeitig auch von mir in Angriff genommen worden. Vorerwähnte Autoren erhielten ein sirupöses Säuregemisch, aus dem sie nach Veresterung und Destillation eine flüssige Fraktion gewannen, die auf den Ester einer Ketolactoncarbonsäure  $C_{15}H_{22}O_6$  stimmende Analysenwerte gab. Bei der vielfachen Wiederholung dieser

Reaktionsfolge gelang es mir, aus dem Säuregemisch eine schön krystallisierende Säure vom Schmp. 190—191° zu isolieren, deren Analysenzahlen auf die Keto-lactoncarbonsäure selbst stimmten. Der hieraus mit Diazomethan dargestellte Ester zeigte jedoch keine Neigung zur Krystallisation. Auch gibt der letztere mit Semicarbazidmischung merkwürdigerweise ohne weiteres kein Semicarbazon. Zum Vergleich wurde versucht, auf andere Weise zu der Ketonsäure zu gelangen. Bereits früher wurde eine Isomerisation des Dihydro-iso-alantolactons beschrieben<sup>7)</sup>, die durch Anlagerung und Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Teil zu einem niedrig schmelzenden Isomerisationsprodukt führt. Die Umlagerung der Doppelbindung könnte nach 1—9 erfolgen oder aber, was wahrscheinlicher ist, nach 1—2. Bei der Ozonisation des Isomerisationsgemisches entsteht nur aus dem Isomeren mit 1,2-ständiger Doppelbindung eine Säure, die daher leicht abtrennbar ist und mit der vorher beschriebenen (VI) identisch sein mußte. Die Säure wurde verestert und ebenfalls mit Semicarbazid angesetzt, aber auch hier waren erst nach Monaten die Anfänge einer unvollständigen Krystallisation zu beobachten. Die Analysenzahlen der obigen freien Säure stimmen jedoch so scharf, daß mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Lagerung der Doppelbindung im Ring B bei 1—2 zu schließen ist.

Was die  $\alpha, \beta$ -ständige Doppelbindung betrifft, die sowohl das Alanto- wie auch das Iso-alantolacton enthält, so könnte diese entweder bei 13—15 oder 13—7 liegen. Früher war für das Iso-alantolacton die Wahrscheinlichkeit ausgesprochen worden, daß sie bei 13—7, also semicyclisch, läge<sup>7)</sup>, wengleich dies zur ersten von mir ausgesprochenen Vermutung hierüber<sup>4)</sup> in Widerspruch stand. Zunächst einmal wurde versucht, festzustellen, ob die  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung in beiden isomeren Lactonen an derselben Stelle liegt. Dazu wurden die bereits beschriebenen Diazomethan-additionsprodukte<sup>4)</sup> mit Platinoxid hydriert in der Hoffnung, zu identischen Pyrazolidinderivaten zu gelangen. Die bei der Hydrierung erhaltenen harzigen Substanzen gaben, mit Pikrinsäure angesetzt, Pikrate, die sich schon äußerlich im Habitus ganz deutlich unterscheiden. Diese Verschiedenheit liegt vielleicht daran, daß die Doppelbindung im Ring B nicht ohne weiteres hydrierbar zu sein scheint.



Wenn man nämlich durch Erhitzen der Diazomethan-addukte auf ihren Schmelzpunkt den Stickstoff abspaltet, ein Vorgang, dessen quantitativer Verlauf festgestellt wurde, so sollte man nach vielfachen Beobachtungen erwarten, daß dabei aus dem Pyrazolin- ein Trimethylenring wird:



Die nunmehr erhaltenen stickstofffreien Körper gaben mit Tetranitromethan noch eine starke Gelbfärbung und nahmen merkwürdigerweise bei der Hydrierung unter den gewählten Bedingungen keinen Wasserstoff mehr auf. So wurde denn einstweilen auf die Darstellung  $\alpha, \beta$ -substituierter Produkte aus den beiden Lactonen verzichtet und ein direkter Abbau vorgenommen.

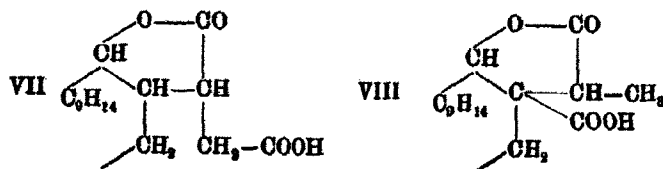
Wiederum wurden dazu die aus den Diazomethan-addukten gewonnenen stickstofffreien Substanzen, in denen der Trimethylenring vermutet wurde, ausersehen. Wie vor längeren Jahren E. Buchner bei der Konstitutionsaufklärung des Pinens, Bornylens und Camphens<sup>9)</sup> gezeigt hat, lassen sich Substanzen mit Trimethylenring bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung in die entsprechenden Cyclo-propan-carbonsäuren überführen, aus denen dann auf die Anordnung der Seitenketten am Dreiring Rückschlüsse gezogen werden können. Die analoge Übertragung dieser Versuche auf den vorliegenden Fall zeigte indessen, daß als einziges faßbares Produkt sowohl aus Alanto- wie auch aus Iso-alantolacton nur Bernsteinsäure auftrat.

Nach diesem Mißerfolg mußte denn ein ganz anderer Weg zur Klärung der Lage der Doppelbindung beschritten werden. Vom Alantolacton ausgehend war schon von Bredt und Kallen<sup>10)</sup> durch Addition von Blausäure an die  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung ein Nitril, und durch dessen Verseifung eine Säure,

<sup>9)</sup> Ber. 46, 759, 2108, 2680 (1913).

<sup>10)</sup> A. 293, 855 (1896).

die sich also vom dihydrierten Typus ableitet, dargestellt worden. Diese Addition und Verseifung wurde nun auch auf das Iso-alantolacton, das nach meinen früheren Befunden ganz rein zu gewinnen ist, übertragen. Die daraus entstehende Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure schmilzt bei 174°. Je nachdem, ob die  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung bei 13—15 oder 13—7 liegt, wäre der neuen Säure Formel VII oder VIII zuzuteilen.



Diese beiden Säuretypen müßten in ihrem Verhalten charakteristische Unterschiede aufweisen. Unter der Voraussetzung, daß nicht etwa infolge des langen Kochens mit Alkali tiefgreifende Umwandlungen an der entscheidenden Stelle stattgefunden haben, wäre in Formel VII die neu eingetretene Carboxylgruppe primär, in Formel VIII dagegen tertiär gebunden. Eine einfache Unterscheidung von primären und tertiären Säuren ist nun durch die Untersuchungen von Bistrzycki<sup>10)</sup> möglich. Hiernach spalten tertiäre Säuren beim (meistens gelinden) Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ziemlich glatt Kohlenoxyd ab, während primäre und sekundäre wesentlich schwerer von der Säure angegriffen werden. Bei der Ausführung dieses Versuches wurde zwar aus der obigen Säure Kohlenoxyd in 30 Prozent Ausbeute erhalten, indessen zeigte ein Kontrollversuch mit Tetrahydro-alantolacton, daß auch aus diesem letzteren unter genau den gleichen Bedingungen die gleiche Menge Kohlenoxyd entsteht.

Eine weitere Möglichkeit zur Entscheidung primären und tertiären Säurecharakters besteht in dem Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten. Sowohl die Veresterungs- wie auch die Verseifungsgeschwindigkeit beträgt bei tertiären Säuren ein Vielfaches von der bei primären. Da die letztere relativ einfach zu bestimmen ist, wurde derselbe Weg eingeschlagen, wie ihn Ruzicka und Stoll bei der Aufklärung des Selinens

<sup>10)</sup> Bistrzycki u. Siemiradski, Ber. 41, 1665 (1909).



großer Mengen davon im Säuregemisch die Werte zum mindesten ungenau ausfallen müßten. Vorläufig wurden jedoch Zahlen gefunden, die recht genau auf einen nicht tertiären Charakter schließen lassen, so daß mithin dem Alantolacton die Formel X zukäme, die auch Ruzicka und van Melsen<sup>6)</sup> für einen der im Alantöl vorkommenden Körper vermuteten. Unter diesen Voraussetzungen freilich müßten die Dichlorhydrate der beiden Lactone identisch sein, was nach den älteren Untersuchungen nicht der Fall zu sein scheint. Es ist indessen fraglich, ob bei diesen schwer trennbaren Gemischen die von den älteren Autoren beschriebenen Chlorhydrate einheitliche, wohldefinierte Substanzen vorstellen. Außerdem verläuft die Halogenwasserstoffaddition ja auch in vielen Fällen nicht quantitativ nach der Markownikowschen Regel, sondern nur zum überwiegenden Teil in einer Richtung. Bereits im Falle des reinen Dihydro-iso-alanto-lactons konnte früher<sup>1)</sup> gezeigt werden, daß keineswegs ein einheitliches Additionsprodukt entsteht. Vollständige Klarheit über die strittigen Punkte dürfte erst nach Herbeischaffung eines sehr umfangreichen Versuchsmaterials zu erbringen sein.

Von einem gewissen Interesse mögen noch einige Beobachtungen über die Änderung des bitteren Geschmacks bei den verschiedenen Stoffen sein, die ja freilich der Subjektivität nicht entbehren. Alanto- und Iso-alantolacton besitzen einen ausgeprägten bitteren Geschmack mit einer an Cedernholz erinnernden Nuance. Diese letztere verliert sich bei der Hydrierung, so daß das Tetrahydroprodukt nur rein bitter schmeckt, allerdings auch weniger stark als die Ausgangsmaterialien. Ziemlich bitter, aber ohne die Cedernholznance schmeckt das reine Dihydro-iso-alantolacton. Außerordentlich stark ist dieser Geschmack bei der Abbausäure VI, der Ketolacton-carbonsäure. Weniger bitter sind wiederum die Diazomethan-addukte. Ebenso hat die Einführung des  $\beta$ -ständigen Carboxyls eine erhebliche Minderung des bitteren Geschmacks zur Folge.

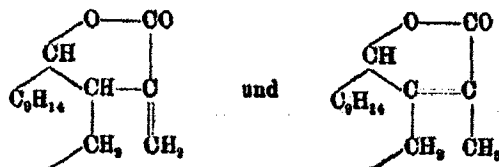
Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gestatte ich mir für die gewährte Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

## Beschreibung der Versuche

### Zur Darstellung der Bitterstoffe

Die früher<sup>15)</sup> von mir beschriebene Darstellung der Bitterstoffe insbesondere des Iso-alantolactons haben Ruzicka und Pieth ebenfalls versucht, aber mit negativem Erfolge.<sup>8)</sup> Insbesondere mißlang die Zersetzung der Ammoniakverbindung des Iso-alantolactons vollständig. Dies liegt nach meinen zahlreichen Erfahrungen an einem zu langen und zu hohen Erhitzen. Dem Gemisch der Ammoniakverbindungen beider Lactone wird durch Auskochen mit Essigester und Aceton die des Alantolactons größtenteils entzogen. Wenn der Schmelzpunkt des ungelösten auf 236—238° gestiegen ist, liegt die fast reine Ammoniakverbindung des Iso-alantolactons vor. Diese wird ganz kurze Zeit unter Atmosphärendruck auf den Schmelzpunkt erhitzt (höchstens je nach Menge etwa 5 Minuten) und dann sofort das Wasserstrahlvakuum (kein Hochvakuum, da sonst ein Teil unzersetzt destilliert) angeschaltet und langsam destilliert. Das Destillat schmilzt nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 112°. Es seien der Vollständigkeit halber die Ausbeuten eines beliebigen Darstellungsganges angeführt: 75 g Helenin (Merck) gaben 65 g Ammoniakverbindungsgemisch. Hieraus wurden 10 g bei 236—238° schmelzende Isoverbindung isoliert, die bei der Destillation 8 g Destillat (= 80 %) und nach Umkrystallisation 4,5 g reines Iso-alantolacton ergaben. Ruzicka und Pieth (a. a. O.) zweifeln die Identität dieses Produktes mit dem natürlichen an. Diesem ist entgegen zu halten, daß 1. das Regenerat mit einem durch Krystallisation gewonnenen keine Depression gibt, 2. aus beiden die identische Ammoniakverbindung und 3. aus beiden die identische, ganz besonders charakteristische Diazomethanverbindung entsteht. Wenn das über die Ammoniakverbindung hergestellte Lacton ein anderes wäre als das im Ausgangsmaterial enthaltene, so könnte diese Verschiedenheit nur in verschiedener Lage der  $\alpha, \beta$ -Doppelbindung zu suchen sein, gemäß den Formeln:

<sup>15)</sup> Ber. 64, 69 (1931).



den  $\alpha, \beta$ -ungesättigt sind sicher beide. Da nun aber die vorher angeführten drei Verbindungen gleiche Schmelzpunkte haben und miteinander keine Depressionen geben, wäre es wohl ein einzig dastehender Zufall, wenn zwei solche Substanzen nicht als identisch anzusehen sein dürften.

#### Umlagerungsversuch mit Tetrahydro-alantolacton

4 g Natrium wurden in der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Äthylalkohol gelöst. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurden 0,4 g Tetrahydro-alantolacton eingetragen, und die Lösung 4 Stunden im Ölbad auf  $170-180^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol mit Wasserdampf vertrieben, angesäuert und durch 2 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade relactonisiert. Die fraktionierte Krystallisation ergab drei Fraktionen, von denen die ersten beiden zur Hauptsache Ausgangsmaterial darstellten, während der Schmelzpunkt der dritten bei etwa  $60-61^\circ$  lag und sich bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nicht änderte. Besonders auffällig ist die spielend leichte Löslichkeit der Substanz im Gegensatz zum Ausgangsmaterial.

4,827 mg Subst.: 13,565 mg  $\text{CO}_2$ , 4,319 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Ber. C 76,22	H 10,28
Gef. „	76,66	„ 9,99

#### Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Tetrahydro-alantolacton

Zu einer Grignardlösung von 2,8 g Brombenzol und 0,4 g Magnesium in 40 ccm Äther wurden 2,0 g Tetrahydro-alantolacton gegeben. Nach 6 stündigem Kochen der Lösung wurde der Äther verdampft und die Masse 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dem abgeschiedenen Harz das ge-

bildete Diphenyl durch Wasserdampfdestillation entzogen. Der Rückstand ergab beim Anreiben mit Eisessig und Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel eine prachtvoll krystallisierende Substanz vom Schmp. 161°.

4,700 mg Subst.: 14,855 mg CO<sub>2</sub>, 8,840 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O	Ber. C 88,57	H 9,15
	Gef. „ 86,23	„ 9,14

Die neue Doppelbindung erwies sich als resistent gegen Brom und durch Palladiumkolloid angeregten Wasserstoff.

#### Oxydation des Produktes

1. Mit Ozon. Es wurde sowohl ziemlich verdünntes wie auch konz. Ozon zur Anwendung gebracht. In beiden Fällen entstanden jedoch harzige Produkte, die nicht zur Untersuchung verlockten.

2. Mit Chromsäureanhydrid. Entsprechend den Angaben von Wieland und Mitarbeitern<sup>6)</sup> wurden 2g Substanz mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Im neutralen Oxydationsprodukt ließ sich Benzophenon als Phenylhydrazon vom Schmp. 137°, das mit einem Vergleichsprodukt keine Depression gab, nachweisen, während aus dem sauren Anteil selbst nach monatelangem Stehen kein charakterisierter Stoff zu fassen war.

#### Ozonabbau der Dihydroverbindungen

Es konnte wegen der leichten Trennungsmöglichkeit der Reaktionsprodukte ohne weiteres ein Gemisch beider Lactone verwendet werden, das zunächst in die  $\alpha$ ,  $\beta$ -dihydrierten Substanzen übergeführt wurde. Es wurde hierzu stets die bewährte Reduktion mit Natriumamalgam benutzt. Das Dihydro-alantolactongemisch wurde in Eisessig gelöst und mit gewaschenem Ozon bis zur Sättigung behandelt. Durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad und zuletzt über freier Flamme wurde das Ozonid zersetzt. Nach dem Verdampfen des Eisessigs wurde entsprechend den Angaben von Ruzicka und Pieth (a. a. O.) in Aceton mit Kaliumpermanganat oxydiert. Da die entstandene Rohsäure noch sehr stark Fehlingsche Lösung reduzierte, wurde sie in Natriumcarbonat in der Kälte gelöst und unter Kühlung wiederum mit Permanganat be-

handelt. Die Oxydation wurde unterbrochen als die Farbe bei längerem Stehen (1 Stunde) bei Zimmertemperatur sich nicht änderte. Hierauf wurde der Braunstein mit Schwefeldioxyd in Lösung gebracht, angesäuert und unter Zugabe von viel Kochsalz ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb eine sirupöse Säure. Im Verlauf mehrerer Tage hatten sich — wenn auch nicht sehr reichlich — Krystalle abgeschieden, die beim Anreiben mit Äther größtenteils ungelöst blieben. Aus der sirupösen Mutterlauge wurde der Rest nach erneutem Auskrystallisieren durch mehrere Tage langes Zentrifugieren abgetrennt. Die Säure krystallisiert schön aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol und besitzt den Schmelzpunkt von 190—191°.

3,780, 4,184 mg Subst.: 8,725, 9,765 mg CO<sub>2</sub>, 2,620, 2,940 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 63,80	H 7,86
	Gef. „ 63,85, 63,90	„ 7,86, 7,89

Der aus der Rohsäure mittels Diazomethan gewonnene Ester wurde im Vakuum destilliert und siedete unter 1 mm Druck bei 190—210°.

4,926 mg Subst.: 11,570 mg CO<sub>2</sub>, 3,550 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 64,88	H 8,17
	Gef. „ 64,08	„ 8,06

0,7678 g Ester wurden mit einem Überschuß von n/1 alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden gekocht. Darauf wurde die unverbrauchte Kalilauge zurücktitriert. Für die Verseifung waren verbraucht worden: 5,11 ccm n/1-KOH. Es berechnen sich: 5,2 ccm n/1-KOH.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und mit Semicarbazidmischung angesetzt. Es hatte sich jedoch erst nach vielen Monaten eine winzige Menge von Krystallen abgeschieden.

Auf analoge Weise wurde versucht, aus dem Dihydro-isolantolacton durch Isomerisation<sup>7)</sup>, Oxydation mit Ozon und Permanganat und Veresterung zum gleichen Methyl ester bzw. dessen Semicarbazon zu gelangen. Auch hier trat bei diesem Versuch erst nach Monaten eine ganz geringe Menge von Krystallen auf.



**Hydrierung der Diazomethan-anlagerungsprodukte**

Diese früher beschriebenen Produkte wurden in Alkohol gelöst und mit Platinoxidkatalysator mehrere Tage in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb in beiden Fällen eine schmierige Masse, die in wenig Alkohol gelöst und in der Hitze mit der ausreichenden Menge Pikrinsäure versetzt wurde. Die beim Erkalten auskrystallisierenden Pikrate waren äußerlich sehr verschieden. Das Pikrat, das sich vom Alantolacton ableitet, bildet schöne, lange, spiegelnde Nadeln vom Schmp. 158—159°, während das aus dem Isomeren in kurzen, derben, zu Warzen vereinigten Aggregaten auftritt und bei 167—168° schmilzt. Diese Schmelzpunkte sind sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.

**Stickstoffabspaltung aus den Diazomethan-addukten**

Die Versuchsanordnung war für beide Isomere die gleiche: Eine abgewogene Menge der Substanz wurde in einem Reagenzglas mit Zu- und Ableitung unter Kohlensäureatmosphäre vorsichtig durch Eintauchen des Glases in ein Ölbad, das auf der Schmelztemperatur der Körper gehalten wurde, zersetzt. Der sich ziemlich schnell entwickelnde Stickstoff wurde in einem vorgeschalteten Azotometer aufgefangen.

Diazomethan-addukt vom Alantolacton:

0,4167, 0,2123 g Subst.: 37,6, 19,4 ccm N (21,5°, 21°, 740,5, 741,9 mm).

Ber. N 10,22

Gef. N 10,19, 10,86.

Der stickstofffreie Körper wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Methylalkohol gereinigt und schmolz dann bei 119—120°.

4,76 mg Subst.: 13,575 mg CO<sub>2</sub>, 3,79 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>

Ber. C 78,00

H 9,00

Gef. „ 77,97

„ 8,98

Die Substanz gab mit Tetranitromethan noch eine starke Gelbfärbung, jedoch ließ sich durch Schütteln in Wasserstoffatmosphäre weder mit Platinmohr oder -oxyd noch mit Palladiumkolloid in Alkohol oder Eisessig ein hydriertes Produkt gewinnen.

## Diazomethan-addukt vom Iso-alantolacton:

0,2780, 0,8909 g Subst.: 25,1, 35,0 ccm N (21°, 20°, 740, 740,6 mm).

Ber. N 10,22 Gef. N 10,21, 10,17

Trotz vielfacher Umkrystallisation konnte dieser Körper nicht von irgendeiner Verunreinigung befreit werden, weswegen er roh zu der folgenden Oxydation verwendet wurde.

## Oxydation obiger Substanzen nach Buchner

Je 15 g der fein gepulverten, stickstofffreien Produkte wurden in einer Porzellanschale in Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade mit 4 procent. Kaliumpermanganatlösung unter Zugabe 9 procent. Schwefelsäure 60 Stunden oxydiert. Danach wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und eingeengt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Kaliumsulfat wurde abfiltriert und die Mutterlauge erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen hinterblieb eine geringe Menge einer farblosen Säure, die in beiden Fällen nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure oder Wasser bei 185° schmolz und sich als identisch mit Bernsteinsäure erwies.

## Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure

2 g reines Iso-alantolacton wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und 0,6 g Kaliumcyanid, in 4 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben. Nach 12 stündigem Kochen unter Rückfluß am Wasserbade wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst und dann salzsauer gemacht. Das gewöhnlich schmierig ausfallende rohe Nitril wurde mit 40 ccm verdünntem Alkohol (50 %), der 2,5 g Kaliumhydroxyd enthielt, gekocht, bis die starke Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, wozu in der Regel 2—3 Stunden benötigt wurden. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und angesäuert. Der Lactonring, der natürlich durch das Kochen mit Alkali aufgespalten worden war, wurde durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade geschlossen. Hierauf wurde ausgeäthert und der Ätherlösung die Säure mit Soda entzogen. Alsdann wurde die Säure wie üblich isoliert. Nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol und Methylalkohol zeigten die seidigen Nadeln den Schmp. von 174°.

5,110 mg Subst.: 12,935 mg CO<sub>2</sub>, 3,560 mg H<sub>2</sub>O.C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 68,54 H 7,91 Gef. C 69,05 H 7,79

**Kohlenoxydabspaltung aus dieser Säure**

0,0523 g der Säure wurden unter Kohlendioxydatmosphäre mit vorgewärmter konz. Schwefelsäure übergossen und die Temperatur in einem Ölbad langsam auf 180° gesteigert. Bei etwa 160° sammeln sich im vorgeschalteten Azotometer 1,3 ccm Kohlenoxyd (0°, 760 mm) an.

Ber. 4,3 ccm      Gef. 1,3 ccm = 31 % d. Th.

Unter genau den gleichen Bedingungen entstanden bei Zersetzung von 0,0510 g Tetra-hydro-alantolacton 1,38 ccm CO (0°, 760 mm).

**Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure-ester**

Es wurde eine n/10-äthylalkoholische Kalilauge hergestellt, die durch Vergleichsversuche sorgfältig geprüft wurde. Zunächst wurde das Verhalten des Lactonringes untersucht:

0,1250 g Tetra-hydro-alantolacton wurden mit 10 ccm der Lauge 1 Stunde am Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Durch Rücktitration mit n/10-Salzsäure ergab sich für die Aufspaltung des Lactonringes ein Verbrauch von 5,05 ccm n/10-KOH. Ber. 5,29 ccm. Das Verhalten einer sekundären und tertiären Carboxylgruppe wurde mit Hilfe von Camphersäure geprüft:

0,1242 g Camphersäure wurden mit ätherischer Diazomethanlösung<sup>16)</sup> versetzt. Nach dem Aufhören der Stickstoffentwicklung wurde der Äther vorsichtig verdampft, und alsdann der Ester mit 20 ccm n/10-alkoholischer KOH 5 Stunden gekocht. Rücktitration mit n/10-Salzsäure. Für Verseifung einer Carboxylgruppe

Ber. 6,2 ccm n/10-KOH      Gef. 6,0 ccm n/10-KOH.

Die tertiäre Carboxymethylgruppe ist also intakt geblieben.

Genau dieselbe Methode wurde zur Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit der Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure angewendet:

<sup>16)</sup> Es wurde ein nach Pechmann aus Nitrosomethylurethan bereitetes Diazomethan verwendet, da das nach Arndt und Amende [Ztschr. angew. Chem. 46, 444 (1930)] dargestellte häufig auch andere Stoffe enthält, wenn es davon nicht durch Destillation befreit wird.

0,0597 g der Säure wurden wie oben verestert und der Ester mit 20 ccm n/10-KOH 4 Stunden gekocht. Hiervon wurden insgesamt verbraucht 4,6 ccm KOH. Es berechnen sich für den Lactonring allein 2,15 ccm, für Lactonring + 1 Carb-oxymethyl 4,3 ccm n/10-KOH.

#### Dihydro-alantolacton-carbonsäure

Diese wurde aus einem Lactongemisch, das, nach der Diazomethanmethode geprüft, etwa 85—90% Alantolacton enthielt, auf dieselbe Weise wie die Isosäure darzustellen versucht. Sie ist jedoch durch Krystallisation von dieser noch nicht zu befreien gewesen. Die unreine Säure zeigte nach 15 maligem Umlösen den Schmp. 122°. <sup>17)</sup> Die Verseifungsgeschwindigkeit wurde trotzdem bestimmt, wobei sich keine Anzeichen für Anwesenheit eines tertiären Carboxyls ergaben. 0,1406, 0,0920 g Säure wurden mit Diazomethan verestert und wie oben mit je 20 ccm n/10-KOH 4 bzw. 5 Stunden gekocht.

Für Verseifung verbraucht: 10,2, 6,8 ccm KOH.

Ber. 10,1, 6,6 ccm KOH.

<sup>17)</sup> Bredt und Kallen (a. a. O.) geben für die Säure den Schmelzpunkt 137° an.

Mitteilung aus dem Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie  
und Mykologie der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

## Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

### II. Mitteilung:

#### Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren und mit Laugen

Von Hans Freytag

(Eingegangen am 27. Dezember 1932)

Die in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> begonnenen Untersuchungen über den Nachweis primärer aromatischer Amine wurden mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren fortgesetzt, die mir die I. G. Farbenindustrie A.-G. gütigst kostenlos zur Verfügung stellte, wofür ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank sage.

In der folgenden Tabelle sind sie zusammengestellt; es bedeuten Nr. die Nummer, die im Text und in den anderen Tabellen anstatt der betreffenden Sulfosäure genannt wird, W. B. deren wissenschaftliche, T. B. deren technische Bezeichnung.

Nr.	W. B.	T. B.
1	1-Naphthylamin-4-sulfosäure	Naphthionsäure
2	1-Naphthylamin-5-sulfosäure	$\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure L
3	1-Naphthylamin-4,6-disulfosäure	$\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure D II
4	1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure	$\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure D III
5	1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure	—
6	2-Naphthylamin-5-sulfosäure	Dahlsche ( $\gamma$ -)Säure
7	2-Naphthylamin-6-sulfosäure	Brünnersche ( $\beta$ -)Säure
8	2-Naphthylamin-7-sulfosäure	F-Säure
9	2-Naphthylamin-8-sulfosäure	Badische ( $\alpha$ -)Säure
10	2-Naphthylamin-1-sulfosäure	Tobiasche Säure
11	2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure	Amino-R-Säure
12	2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure	Amino-G-Säure
13	3-Amino-2-naphthol-7-sulfosäure	Aminonaphtholsulfosäure R
14	5-Amino-1-naphthol-3-sulfosäure	M-Säure

<sup>1)</sup> H. Freytag u. W. Neudert, dies. Journ. [2] 135, 15 (1932).

## Fortsetzung der Tabelle

Nr.	W. B.	T. B.
15	6-Amino-1-naphthol-8-sulfosäure	J-Säure
16	7-Amino-1-naphthol-8-sulfosäure	Aminonaphtholsulfosäure G
17	7-Amino-1-naphthol-3,6-disulfosäure	Aminonaphtholsulfosäure 2 R
18	8-Amino-1-naphthol-5-sulfosäure	Aminonaphtholsulfosäure S
19	8-Amino-1-naphthol-5,7-disulfosäure	SS-Säure
20	8-Amino-1-naphthol-3,5-disulfosäure	K-Säure
21	8-Amino-1-naphthol-3,6-disulfosäure	H-Säure

## Versuchstell

1. Nachweis der Sulfosäuren. Filtrierpapier von Schleicher & Schüll, Nr. 598, wurde mit einem Pyridin-Alkoholgemisch 1:50 getränkt, oberflächlich trocken gelassen und in einer Entfernung von etwa 35 cm vom Quatzbrenner der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau“ etwa 60 Minuten lang bestrahlt, worauf das PPy-Papier bei Tageslicht eine tief kaffeebraune Färbung<sup>1)</sup> anwies.

1a. In wäßrigen Lösungen. Es wurden etwa 1 prozent. Lösungen zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen konz. Ameisensäure versetzt und mit ihnen die in trockenen, flachen (Petri-)Schalen vorbereiteten PPy-Papierstreifen übergossen. Sofort oder nach Ablauf weniger Sekunden war die Reaktion eingetreten. Die gefärbten PPy-Papiere wurden, um den Überschuß der unverbrauchten, von der Faser zurückgehaltenen Sulfosäuren, deren blauweiße Eigenfluoreszenz bei der Beobachtung der Fluoreszenz der PPy-F stören würde, zu entfernen, längere oder kürzere Zeit in ameisensaures kaltes bzw. warmes Wasser gelegt. Die gewaschenen PPy-F-Papiere wurden dann zwischen Filtrierpapier getrocknet und zwischen frischem Papier gepreßt.

Dann wurde im Tageslicht ihre Farbe geschätzt<sup>1)</sup>, ihr Verhalten Laugen und Säuren gegenüber geprüft und schließlich ihre Fluoreszenz im filtrierten UV-Licht beobachtet. Wie aus der Tab. I ersichtlich ist, haben alle jene PPy-F, die aus den vom  $\alpha$ -Naphthylamin sich ableitenden Sulfosäuren ent-

<sup>1)</sup> Die Benennung dieser Farbe und hauptsächlich jener der PPy-F ist sehr schwierig und eine rein subjektive. Es erscheint daher vorteilhaft, alle Farbtöne mit Hilfe des Ostwaldschen Farbnormen-Atlas zu normieren. Da mir dieses Werk leider vorläufig nicht zur Verfügung steht, so muß ich diese Arbeit auf einen späteren Zeitpunkt verschleben.

stehen (Nr. 1—5), eine braune Grundfarbe; jene PPy-F, die durch Reaktion des PPy mit den vom  $\beta$ -Naphthylamin stammenden Sulfosäuren sich bilden (Nr. 6—12), weisen eine rote Grundfarbe auf. Hier ist hervorzuheben, daß die F-Säure (Nr. 8) nicht imstande ist, einen entsprechenden PPy-F zu liefern. Denn es bleibt der bisher überall beobachtete Umschlag mit NaOH aus, und die Fluoreszenz ist die gleiche wie die eines mit siedendem, angesäuertem Wasser behandelten PPy-Papiers. Wird nämlich ein PPy-Papier abgebrüht, so färbt sich das Wasser gelblich-grünlich und das PPy-Areal des Papiers erscheint bedeutend aufgehellt. Dabei tritt schwacher Pyridingeruch auf (vgl. die I. Mitteilung). Trotzdem also das PPy von Wasser zerstört wird, geschieht dies nur teilweise und es bleibt genügend davon unverändert in der Lösung und auf dem Papier, so daß es überall mit Aminen nachgewiesen werden kann. Auf diese Tatsache werde ich in einer der nächsten Mitteilungen noch ausführlicher eingehen.

Überschüttet man ein PPy-Papier mit der heißen und sauren Nr. 8-Lösung und läßt es in ihr extrem lange liegen (etwa 10—20 Minuten), so kann man beim Herausnehmen nur eine gelblichbraune Farbe wahrnehmen. Dieses aufgehellte PPy-Papier wird nun abgetrocknet und neuerdings mit einer heißen und sauren Aminlösung übergossen. Es tritt sehr rasch eine dem betreffenden Amin entsprechende Färbung auf, ein Zeichen, daß das PPy trotz der Reaktionsmöglichkeit mit Nr. 8 unverändert geblieben ist.

Die Sulfosäuren, die sich von 3-, 5-, 6-, 7- und 8-Naphthylaminen ableiten, geben verschieden gefärbte PPy-F. Unter diesen Sulfosäuren befindet sich eine (Nr. 19), die dem PPy-Papier eine gelbbraune Farbe erteilt, welche einen schwach schmutzig-gelben Umschlag mit NaOH gibt, der nicht sehr deutlich ist. Im filtrierten UV-Licht (vgl. weiter unten Tab. II) zeigt dieses PPy-F-Papier eine schmutzig-blaugraue Fluoreszenz, bei der ich zweifelte, ob sie tatsächlich vom PPy-F oder nur aus den Fluoreszenzen des PPy und des Nr. 19 resultiert. Wird analog dem oben geschilderten Verfahren das mit 19-Lösung behandelte PPy-Papier getrocknet und mit einem anderen, mit Sicherheit einen PPy-F ergebenden Amin zur Reaktion gebracht, so tritt auch nach langem Verweilen in der

betreffenden Lösung keine PPy-F-Bildung ein. Daraus folgt, daß Nr. 19 tatsächlich einen PPy-F liefert.

Aus den in Tab. I zusammengestellten Resultaten geht hervor, daß die  $\text{NH}_2$ -Gruppen-Stellung auf den Grundfarbton der PPy-F den größten Einfluß hat; die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen-Stellung scheint bestimmend zu sein auf die Farbnuance, kann sogar in 7-Stellung, wie das Beispiel der F-Säure zeigt, die PPy-F-Bildung verhindern. Von einer besonderen Wirkung der OH-Gruppen-Stellung kann vorläufig weiter nichts ausgesagt werden, da sich in den untersuchten Sulfosäuren mit 2 Ausnahmen (Nr. 5 und 18; in dieser Sulfosäure befindet sich die  $\text{NH}_2$ -Gruppe allerdings in 3-Stellung) — die OH-Gruppen in der 1-Stellung befinden.

Tabelle I

Nr.	Farbe der PPy-F	Umschlag		Bemerkungen	
		mit Lauge	mit Säure		
1	rotbraun, ilastischig	gelb	unverändert	Die NaOH-Umschläge werden mit Säuren rückgängig gemacht	
2	gelbbraun				
3	gelbbraunlich-rotstichig				
4	gelbbraun, sehr schwach ilastischig				
5	hellgelbbraun	schwache Aufhellung		ursprüngliche Farbe kehrt mit Säure nicht vollständig zurück	
6	dunkelrot-bräunlich, ilastischig	gelb		mit Säure wie bei 1—4	
7	rotbräunlich-ilastischig				
8	gelblichbraun	fast keine Aufhellung		keine PPy-F-Bildung, vgl. Text	
9	braunrötlich	gelb		unverändert	—
10	rotlila				
11	rot, ilastischig				
12	rot, sehr schwach lilastichig				
13	rotviolett	orange		wie bei 5	
14	gelbbraunhell	schwache Aufhellung			
15	carminrot, schwach ilastischig	goldgelb		—	
16	violett, rotstichig	orange		—	
17	rotviolett	gelb		wie bei 5 und 14	
18	braungrau				
19	gelbgraubraun	schwach schmutziggelb		wie bei 5, 14 und 18	
20	graubraun	gelbbraunlich		ursprüngliche Farbe im NaOH-Umschlag kehrt mit Säure nicht zurück	
21	violett-rötlichstichig	schmutziggelb	wie bei 20		



Alle mittels Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren erhaltenen PPy-F werden mit Laugen (mit Ausnahme des PPy-F von Nr. 8) gelb (orange); mit Säuren kehrt in den meisten Fällen die ursprüngliche Farbe in den Umschlagsarealen wieder.

Die saure Reaktion der Aminlösungen ist für das Zustandekommen der PPy-F wesentlich (vgl. I. Mitteilung). Ich fand zwar, daß die Amino-G-Säure, ohne Säurezusatz gelöst schon langsam in der Kälte, ziemlich rasch bei Siedehitze mit PPy unter Farbstoffbildung reagiert. In saurer Lösung hingegen tritt die gleiche Reaktion sofort ein. Diese Säurenotwendigkeit kann besonders prägnant demonstriert werden, wenn man ein PPy-Papier mit einer heißen Lösung von Nr. 9 ohne Säurezugabe übergießt. Es tritt da keine PPy-F-Bildung ein. Betupft man nun dies nicht gewaschene, also noch nicht von Nr. 9 befreite PPy-Papier mit etwa 1 Prozent Ameisensäure, so entsteht rasch — speziell an den Rändern der Tupfstelle — der betreffende PPy-F, der sich gegen NaOH in bekannter Weise verhält.

Von den untersuchten Sulfosäuren gingen sämtliche bis eben auf die Naphthionsäure (Nr. 1) in Lösung. Um diese zu lösen und ihrer Lösung gleichzeitig saure Reaktion zu erteilen, wurde Na-Acetat ihrer wäßrigen Aufschwemmung zugefügt. Vor Ausführung der Reaktion ist es vorteilhaft, ziemlich viel Ameisensäure (Essigsäure) zuzugeben.

Na-Naphthionat wird bekanntlich nach Dr. Miethe als Sensibilisiersalz<sup>1)</sup> verwendet. Auch dieses liefert natürlich mit PPy den entsprechenden PPy-F; die 1:2000-(Gebrauchs-)Lösung braucht nur nach dem Sieden mit genügend Säure versetzt zu werden.

Die PPy-F zeigen charakteristische Fluoreszenzfarben im filtrierten UV-Licht. Es wird jedoch bei der qualitativen Bestimmung sämtlicher bisher untersuchten Amine notwendig sein, die entsprechenden Vergleichsmuster mitzubeobachten (vgl. I. Mitteilung), um Irrtümern bei der Beurteilung der Farbtöne sowohl im Tages-, als auch im filtrierten UV-Licht vorzubeugen. Der Fluoreszenz der NaOH-Umschläge möchte ich keine entscheidende Rolle zusprechen. Denn durch das Wässern

<sup>1)</sup> Von der Quarzlampengesellschaft Hanau a. M. vertrieben.

werden die überschüssigen, bekanntlich an sich starke Fluorescenz besitzenden Sulfosäuren doch nicht völlig entfernt, so daß NaOH auf sie, ebenfalls im filtrierten UV-Licht sichtbar, einwirkt. In der Tat sind die NaOH-Umschläge in den PPy-F-Bereichen und in den PPy-freien Filtrierpapier-Arealen bezüglich ihrer Fluorescenzfarben häufig einander sehr ähnlich, was in der folgenden Tab. II vermerkt ist.

Tabelle II

Nr.	Fluorescenz		Bemerkungen
	der PPy-F	d. NaOH-Umschläge	
1	braunlila	grasgrün	weißer Randstreifen d. PPy-Papiers gibt mit NaOH gelbgrünlich. Fluorescenz
2	dunkelgelbbraun, schwach grünstichig	dunkelgelbbraun	weißer R.-Streifen m. NaOH gleiche Fluorescenz
3	hellbraunviolett	desgl.	wie 2
4	violett-braunstichig	desgl.	wie 2 und 3
5	gelbbraun	dunkelbraun, lilastichig	—
6	lilabraun	braungelb	weißer R.-Streifen m. NaOH braungelbe Fluorescenz
7	gelbrot, schwach leuchtend	dunkelbraungelb (schmutziggelb)	
8	graugrünlich (schmutzig-sitronengelb)	hellblau-leuchtend	weißer R.-Streifen m. NaOH auch hellblau-leuchtend. PPy hat nicht reagiert, F-Säure unverändert, vgl. Text weiter oben
9	gelbbraun bis lehmfarbig	dunkelbraun	weißer R.-Streifen m. NaOH auch dunkelbraun
10	rotlila	dunkelgrün	weißer R.-Streifen m. NaOH schmutzig-gelbe Fluoresc.
11	rotlila-braunstichig	dunkelgrün-braunstichig	weißer R.-Streifen m. NaOH etwas hellere Fluorescenz
12	ziegelbraunrot-leuchtend	dunkelbraungelb	weißer R.-Streifen m. NaOH gleiche Fluorescenz
13	rotlila-schwach blaustichig	blau	weißer R. Streifen m. NaOH ähnlich blaue Fluoresc.
14	kakaobraun, schwach violettstichig	schmutziggelb	weißer R.-Streifen m. NaOH auch schmutzig-gelbe Fl.
15	ziegelrotbraun-leuchtend	gelbgrün	weißer R.-Streifen m. NaOH andere, unbenennbare Fl.
16	purpurschwarz	schwarz	nichts
17	blaulila, schwach rotstichig	gelb	weißer R.-Streifen m. NaOH gelbe Fluorescenz
18	grauschwarz	gelbgrün-schmutzig	
19	schmutzig-blaugrau	goldgelb-grünlich	weißer R.-Streifen m. NaOH in allen immer gleiche Fluorescenz
20	blaulila	schmutzig-weißlich-gelb	
21	rötlich-violett	schmutzig-bläulich	

Der Nachweis der Sulfosäuren ist ein ziemlich empfindlicher: So gelingt es, z. B. Nr. 9 und 11 (die besonders leicht in Wasser löslich sind) in einer Verdünnung von 1:11858 bzw. 1:18071 nachzuweisen, was in Einklang mit den Befunden der I. Mitteilung steht. Ich muß hierbei jedoch betonen, daß mit steigender Verdünnung naturgemäß die Farbintensität des betreffenden PPy-F immer schwächer wird, ebenso seine Fluoreszenz an Deutlichkeit verliert. Die in den oben genannten Verdünnungen erhaltenen PPy-F geben aber noch immer einen sehr deutlich erkennbaren NaOH-Umschlag, der mit Säure wieder rückgängig gemacht werden kann. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß man bei so niederen Konzentrationen — vorläufig wenigstens — nicht ein bestimmtes Amin erkennen, wohl aber feststellen können wird, daß die betreffende gelöste Substanz ein primäres aromatisches Amin ist.

1b. In alkoholischen Lösungen. Etwa 1 Prozent. alkoholische Lösungen wurden zum Sieden erhitzt und mit Ameisensäure angesäuert. Als damit PPy-Papiere übergossen wurden, zeigte sich zunächst keine PPy-F-Bildung. Die herausgenommenen Reagenzpapiere verfärbten sich jedoch ziemlich langsam, durchschnittlich nach Ablauf von 12 bis 15 Minuten. Die so erhaltenen PPy-F zeigten etwas andere Farbtöne, sowohl im Tages- als auch im filtrierten UV-Licht, wie aus Tab. III ersichtlich ist. Laugen gegenüber verhalten sich diese PPy-F analog den in wäßrigen Lösungen gebildeten; mit Säuren kann der NaOH-Umschlag wieder rückgängig gemacht werden. PPy-Papiere, behandelt mit den alkoholischen Lösungen von Nr. 5, 8 und 19, zeigen selbst nach 60 Minuten keine Änderung ihrer Eigenfarbe. Die Betrachtung des mit Nr. 5-Lösung behandelten Reagenzpapiers lehrt, daß tatsächlich ein gelbbraunlicher PPy-F gebildet wurde. Das mit Nr. 8-Lösung begossene PPy-Papier besitzt unverändertes PPy, was im Einklang steht mit dem unter 1a Gesagten. Von Nr. 19 ist anzunehmen, daß es unter PPy-Bildung reagiert hat.

Die Isolierung der PPy-F (auch der übrigen, im Rahmen der I. Mitteilung erhaltenen) werde ich später vornehmen müssen.

Tabelle III

Nr.	Farbe der PPy-F	Fluorescenz der PPy-F	Bemerkungen
1	kaffeebraun-rotstichig	schwach rötlich-hellkaffeebraun	Nr. 1 wurde mit und ohne Na-Acetat gelöst
2	lehmfarben bis gelbbraun	kaffeebraun	
3	kaffeebraun (gelbbräunlich mit lila Stich)	braun	
4	wie Nr. 3	violettbräunlich	
5	gelbbräunlich	graubraun	vgl. das im Text Gesagte
6	rotviolettbräunlich	rotbraun-llastichig	
7	wie Nr. 6	ziegelrotbraun	
8	gelb	gelbbraun-schmutzig	keine PPy-F-Bildung; vgl. Text
9	rotviolett	rotviolett	
10	rotviolett-blaustichig	violett-blaustichig	
11	braunrot-llastichig	rotviolett	
12	rotviolett	hellrotlila	
13	braun-violettstichig	(hell-)violett	
14	kaffeebraunrötlich	samtbraun	
15	bräunlich-lila	rotbraun	
16	lila-brannrot	braunviolett	
17	braunrot, schwach lila-stichig	violett	
18	graubraun-bläulich	blaugrau-bräunlich	
19	gelb	gelbbraun-schmutzig	vgl. Text
20	violett	blau-rotstichig	
21	braun-rotlila-stichig	gelbbraun-violettstichig	

2. Reaktion des PPy mit Laugen. Wie für die PPy-F der Laugen-Umschlag charakteristisch ist, so zeigt auch das PPy selbst auf der Faser einen kennzeichnenden Umschlag nach violett. Diese Farbe schlägt unter dem Einfluß von Säuren ins Grünlich-gelbliche um. Eigenartigerweise kann diese Violettfärbung den PPy nur mit NaOH, KOH und Ca(OH)<sub>2</sub> erzielt werden, nicht aber mit (auch gesättigten) Lösungen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>OH. In letzteren Fällen nur dann, wenn gewisse Mengen von NaOH-(KOH)-Lösung zugefügt wurden. Die Violettfärbung mit NaOH usw. ist nicht beständig; sie verblaßt nach wenigen Minuten. Im filtrierten UV-Licht zeigt sie eine schöne purpurviolette Fluorescenz, auch schon erkennbar, wenn im Tageslicht der Umschlag noch nicht sichtbar ist. Mittels des filtrierten UV-Lichts gelingt der NaOH-Nachweis z. B. in einer Verdünnung von 1:33445, im Tageslicht in einer von 1:25314.

Die diesem Zwecke zuzuführenden PPy-Papiere müssen nach der eingangs gegebenen Vorschrift hergestellt sein, d. h., sie müssen tief kaffeebraune Farbe haben. Denn ganz schwach gelb gefärbte PPy-Papiere geben zwar genügend kräftige PPy-F-Färbungen, aber schwache, zumeist nicht erkennbare Violettfärbungen mit NaOH, KOH und Ca(OH)<sub>2</sub>.

#### Zusammenfassung

1. Es wurden die Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren zu deren qualitativen Nachweis studiert. Es zeigte sich, daß die PPy-F-Bildung in wäßriger Lösung sofort, in alkoholischer erst nach Herausnahme des behandelten PPy-Papiers allmählich vor sich geht. Die F-Säure reagiert nicht mit PPy, was auf den störenden Einfluß der SO<sub>3</sub>H-Gruppe in 7-Stellung schließen läßt.

2. Der Nachweis der Sulfosäuren gelingt bei Verdünnungen von über 1:10000 (vgl. Text). Es kann in solchen Fällen kein bestimmtes, sondern nur allgemein ein primäres, aromatisches Amin nachgewiesen werden.

3. Es wurde eine neue Reaktion des PPy mit NaOH, KOH und Ca(OH)<sub>2</sub> festgestellt, die aber nicht gelingt mit Natriumcarbonat, -borat, Dinatriumphosphat und Ammoniak. Sie besteht in einer vorübergehenden, durch Säuren aufhebbarer, Violettfärbung, die purpurviolett fluoresciert und z. B. NaOH luminescenz-analytisch in einer Verdünnung von 1:33445, im Tageslicht in einer von 1:25314 erkennen läßt.

Herrn o. ö. Prof. Dr. O. Richter sage ich für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank.

Ebenso drängt es mich, der Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H., Hanau a. M., ihrer Fabrik in Linz a. D. und ihrer Zweigstelle in Prag für die gütige Überlassung einer „Analysen-Quarzlampe“ (Nr. 2722) und für ihre sonstigen zahlreichen Unterstützungen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

## Neue Vorlage für fraktionierte Destillation bei vermindertem Luftdruck

Von A. Hanak

Mit einer Figur

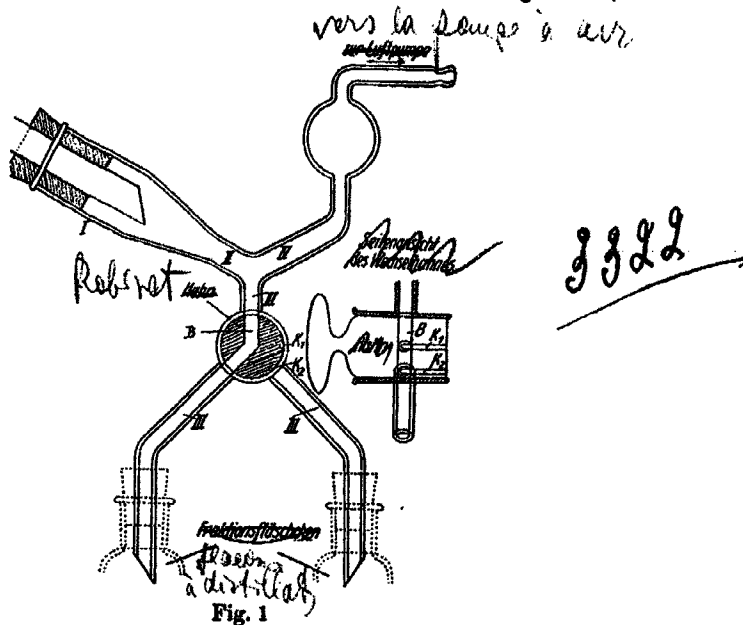
(Eingegangen am 28. Dezember 1932)

Die fraktionierte Destillation unter vermindertem Luftdruck soll so durchgeführt werden können, daß die Apparatur beliebig viele Fraktionen gleicher oder verschiedener Größen zu entnehmen gestattet, ohne daß der Gang der Destillation unterbrochen werden müßte oder wesentlich gestört würde. Weiter ist es erwünscht, jede gewonnene Fraktion unmittelbar nach ihrer Fertigstellung entfernen und weiter verarbeiten zu können, was bei solchen Apparaturen unmöglich ist, bei welchen z. B. eine Glocke benutzt wird, unter der sich eine Anzahl drehbar angebrachter Gefäße zum Auffangen der einzelnen Fraktionen befindet, so daß erst die Beendigung der ganzen Destillation abgewartet werden muß, bis die Gefäße herausgenommen werden können. Besonders störend ist das Belassen der Fraktionen unter der Glocke, wenn sie so flüchtige Anteile enthalten, daß unter Einwirkung des verminderten Druckes namhafte Substanzverluste unvermeidlich sind. Ähnliches gilt für Vorlagen, bei welchen drehbare, mehrfach geteilte Anschlußstutzen vorgesehen sind.

Eine Apparatur, die diese Nachteile nicht zeigt und keine hohen Anschaffungskosten verursacht, sei auf Grund der beigefügten Fig. 1 im nachfolgenden besprochen:

Wie ersichtlich, ragt das Ende des Kühlerrohres in einen erweiterten Teil des Apparates hinein, mit dem es durch einen Stopfen verbunden ist. Dieses Verbindungsstück teilt sich nun in zwei Äste. Der eine davon (IV) führt zur Luftpumpe, der andere (III) zur eigentlichen Vorlage. Dieses für den Abfluß des Destillates vorgesehene Glasrohr mündet in einen so durch-

bohrten massiven Glashahn, daß durch seine entsprechende Einstellung abwechselnd eine Verbindung mit je einer der zwei vorgesehenen Vorlagen geschaffen werden kann. Um nach erfolgter Umschaltung das Fläschchen mit der fertigen Fraktion leicht abnehmen zu können, muß der darin noch befindliche Unterdruck beseitigt werden. Das wird durch zwei an dem Hahn angebrachte Kanälchen ( $K_1$  und  $K_2$ ) bewirkt, die so eingefügt sind, daß sie automatisch mit der Umschaltung auf das andere Gefäß das Einströmen von Luft ermöglichen.



Form und Größe der als Vorlage benutzten Gläschen ist hier vorteilhafterweise vollkommen nebensächlich, so daß die Vorlagen jeweils zweckentsprechend gewählt werden können. Die Destillation erfolgt ohne Unterbrechung und erfährt durch die Umschaltungen keine nennenswerten Störungen, da ein Absinken des Unterdruckes bei Anschluß des neuen Auffanggefäßes, mit Rücksicht auf die in Betrieb stehende Pumpe und das günstige Verhältnis des Fläschchenvolumens zu jenem der ganzen sonstigen, unter vermindertem Druck stehenden Apparatur, auf ein Minimum beschränkt erscheint.

Als kleinste Abmessungen (innere Weite) der einzelnen Teile seien hier empfohlen: I = mindestens 20 mm, II = 7 mm, III = 5 mm. Die Bohrung des Hahnes soll ebenso weit sein, wie die lichte Weite des Rohres III. Präzisionsarbeit erfordert die Anbringung der drei Röhrenäste an dem Hahn. Der von den beiden schrägen Abflußröhren mit der senkrechten gebildete Winkel muß genau gleich sein, damit nach beiden Seiten hin die Bohrung des Hahnes genau anschließt. Um die Zerbrechlichkeit herabzusetzen, empfiehlt sich die Verwendung stärkeren Glases, was allerdings wieder eine besonders gute und langsame Kühlung der einzelnen Verbundstücke während der Anfertigung erfordert. Das Verbindungsstück zwischen I und II sei lang genug und kegelförmig, damit ein ungehindertes Abfließen des Destillates gewährleistet erscheint.

Brünn (C.S.R.), im Dezember 1932.



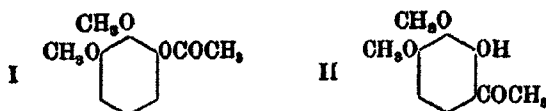
Mittteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

## Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 2. Januar 1933)

Die Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe bei Phenolen insbesondere durch die Arbeiten von Fries<sup>1)</sup>, Rosenmund<sup>2)</sup> und Auwers<sup>3)</sup> brachte große Fortschritte in der präparativen Darstellung der aromatischen Oxyketone; wurden doch zahlreiche Oxyketone leicht zugänglich. Vor einiger Zeit veröffentlichte ich in diesem Journale zwei Untersuchungen<sup>4)</sup>, die die Wanderung des Acetyls bei dem 1,8-Dimethylpyrogallol betrafen, und als Fortsetzung dieser Arbeiten untersuchte ich auch die Wanderung des Acetyls bei anderen Polyoxyphenolen und gelangte so zu einfachen Darstellungsweisen von interessanten Oxyketonen. Zunächst untersuchte ich die Wanderung des Acyls bei dem isomeren Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol (I) in nitrobenzolischer Lösung bei Gegenwart von



Aluminiumchlorid und stellte die ausschließliche Bildung des 3,4-Dimethoxygallacetophenons (II)<sup>5)</sup> fest. Die Umlagerung des Acetylmonomethylresorcins (III) führte zur gleichzeitigen Iso-

<sup>1)</sup> Fries u. Finck, Ber. 41, 4271 (1908).

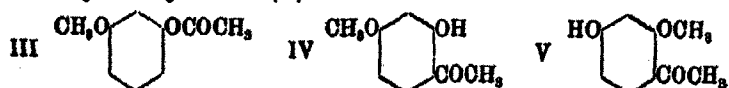
<sup>2)</sup> Rosenmund u. Schnur, Ann. Chem. 460, 56 (1928); Rosenmund u. Lohfert, Ber. 61, 2601 (1928).

<sup>3)</sup> Ber. 61, 416 (1928); 61, 1495 (1928); Ann. Chem. 464, 293 (1928).

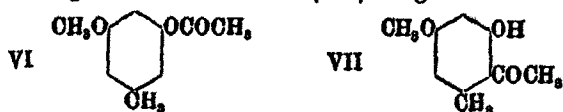
<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 118, 314 (1928); 121, 255 (1929).

<sup>5)</sup> Kostanecki u. David, Ber. 36, 127 (1903).

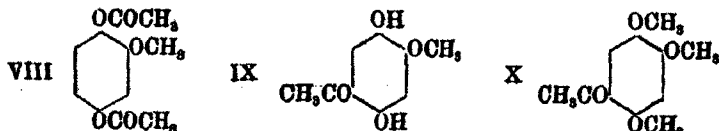
lierung des wasserdampfflüchtigen Paeonols (IV) und des nichtflüchtigen Isopaeonols (V).



Bei dem Acetylmonomethylorcin (VI) konnte die ausschließliche Bildung des Acetoevernons (VII) festgestellt werden. Das



durch alkalisches Wasserstoffsperoxyd aus Vanillin nach Dakin<sup>1)</sup> gewonnene Monomethoxyhydrochinon liefert ein Diacetylderivat (VIII), aus welchem bei der Umlagerung nur ein Keton das Aceto-4-methyl-oxyhydrochinon (IX) entsteht.



Daß der Verbindung diese Konstitution zukommt, konnte mit Sicherheit dadurch bewiesen werden, daß sie bei der vollständigen Methylierung in das Acetotrimethoxyhydrochinon (X) von Tambor und Reigrodski<sup>2)</sup> überging. Beim Acetylguajacol trat in geringem Maße Wanderung der Acylgruppe bei gewöhnlicher Temperatur ein; jedoch ist in diesem Falle zweckmäßiger die Umlagerung mittels Zinkchlorid nach F. Reichstein<sup>3)</sup> bei erhöhter Temperatur zu bewerkstelligen; die Ausbeuten an Oxyketonen sind dann viel besser.

Schließlich prüfte ich noch das Verhalten der Diacetyl-3,5-dioxybenzoesäure bei 70° unter den genannten Versuchsbedingungen, ohne eine Wanderung der Acylgruppe in den Kern beobachten zu können.

### Experimenteller Teil

#### Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol

Nach meinen früheren Angaben<sup>4)</sup> methylierte ich Pyro-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 42, 477 (1909).

<sup>2)</sup> Ber. 43, 1965 (1910).

<sup>3)</sup> Helv. chim. Acta 10, 392 (1927).

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 89, 304 (1914).

gallolcarbonsäure mittels Dimethylsulfat zur 3,4-Dimethylpyrogallolcarbonsäure und spaltete das Carboxyl durch längeres Erhitzen im Ölbade. Aus 50 g Carbonsäure wurden 13,5 g reines 1,2-Dimethylpyrogallol vom Sdp.<sub>760</sub> 233—234° erhalten.<sup>1)</sup> Es wurde zunächst im Vakuum und dann nochmals unter gewöhnlichem Druck destilliert.

Zur Acetylierung wurden 28 g Dimethyläther mit 40 g Acetylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert und ging bei 11 mm bei 139—140° als farbloses Öl über. Ausbeute 81 g.

3,854 mg Subst.: 7,521 mg CO<sub>2</sub>, 1,872 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 61,22	H 6,12
	Gef. „ 61,15	„ 6,19

Die Umlagerung wurde wie folgt bewerkstelligt:

20 g Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol wurden in 100 g trockenem Nitrobenzol gelöst und unter Eiskühlung mit 12 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid im Laufe einer  $\frac{1}{2}$  Stunde portionenweise versetzt. Der Kolben wurde mit einem Quecksilberschluß versehen und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf viel Eis gegossen, mit 160 ccm 20 prozent. Salzsäure angesäuert und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit 7 prozent. Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Lösung dann unter Kühlung mit 80 ccm 20 prozent. Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Produkt wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Produkt wurde auf Tonteller getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 12,2 g. Schmp. 78—79°, entsprechend den Angaben von Kostanecki und David<sup>2)</sup> über 3,4-Dimethoxygallacetophenon (II)

3,887 mg Subst.: 8,705 mg CO<sub>2</sub>, 2,169 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 61,22	H 6,12
	Gef. „ 61,07	„ 6,20

<sup>1)</sup> Herzig u. Pollak, Ber. 36, 661 (1903).

<sup>2)</sup> A. a. O.

## Paeonol und Isopaeonol

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige Resorcinmonomethylätheracetat ist schon von Wallach u. Wüsten<sup>1)</sup> dargestellt worden, die den Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei 254—256° angaben.

Man stellt die Verbindung am bequemsten durch Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen Resorcinmonomethyläther und Acetylchlorid auf dem Wasserbade dar und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum, wobei das Produkt als farbloses Öl bei 11 mm Druck und 125—126° überging.

20 g Acetylmonomethylresorcin wurden in 100 g Nitrobenzol gelöst und mit 12 g Aluminiumchlorid, genau wie oben beschrieben, umgelagert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei das Paeonol mit Wasserdämpfen überging und bald erstarrte. Es wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g. Schmp. 50°.

3,725 mg Subst.: 8,870 mg CO<sub>2</sub>, 2,015 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 65,06	H 6,02
	Gef. „ 64,93	„ 6,00

p-Nitrophenylhydrazon: 1 g Paeonol wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsauren (20 ccm, 50 %) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt, dann kurze Zeit erwärmt. Beim Erkalten schied sich das Hydrazon aus. Rote Nadeln aus Alkohol, Schmp. 238—239°.

4,011 mg Subst.: 0,5121 ccm N (20°, 736 mm).

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 13,95	Gef. N 14,06
---------------------------------------------------------------	--------------	--------------

Das im Destillationskolben zurückbleibende Produkt wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde auf Tonteller gepreßt, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Nochmals aus Benzol umkrystallisiert schmolz das Produkt bei 138° entsprechend den Angaben von Hoesch<sup>2)</sup> für das Isopaeonol. Das Keton gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Ausbeute 2,2 g.

<sup>1)</sup> Ber. 16, 152 (1883).

<sup>2)</sup> Ber. 48, 1122 (1915).

3,210 mg Subst.: 7,642 mg CO<sub>2</sub>, 1,762 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 65,06	H 6,02
	Gef. „ 64,92	„ 6,09

## Acetoevernon

Das Monomethylorcin wurde aus Orcin und Dimethylsulfat nach den Angaben von Heinrich und Nachtigall<sup>1)</sup> gewonnen und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Siedepunkt 256°.

Zur Darstellung des Acetylderivates wurden 10 g Monomethylorcin mit 10 g Acetylchlorid auf dem Wasserbade unter Rückfluß  $\frac{1}{4}$  Stunde lang erwärmt und dann das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert, wobei das Acetylmonomethylorcin unter 11 mm Druck bei 138—140° überging.

3,927 mg Subst.: 8,124 mg CO<sub>2</sub>, 2,035 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 66,66	H 6,66
	Gef. „ 66,57	„ 6,79

6 g Acetylmonomethylorcin wurden in 30 g Nitrobenzol gelöst, unter Eiskühlung mit 4 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und wie oben beschrieben verarbeitet. Das Rohprodukt wurde der Dampfdestillation unterworfen und lieferte 3,1 g Keton. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz das Produkt bei 79° und zeigte sich in allen Eigenschaften identisch mit dem Acetoevernon.<sup>2)</sup>

3,135 mg Subst.: 7,642 mg CO<sub>2</sub>, 1,850 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 66,66	H 6,66
	Gef. „ 66,46	„ 6,55

## 2,5-Dioxy-4-methoxy-1-acetophenon

Das nötige 1,4-Dioxy-2-methoxybenzol wurde nach Dakin<sup>3)</sup> dargestellt. 10 g Vanillin wurden in 57,5 ccm n-Natronlauge gelöst und mit 75 ccm 3 prozent. Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen wurde die Lösung mit Natriumbicarbonat versetzt und öfters mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit konz. Bisulfitlösung von even-

<sup>1)</sup> Ber. 36, 889 (1908).<sup>2)</sup> A. a. O.<sup>3)</sup> A. a. O.

tuell unverändert gebliebenem Vanillin befreit, mit Natriumsulfat getrocknet und das zurückbleibende Öl der fraktionierten Destillation unterworfen. Ausbeute 4 g. Schmp. 82—83°, wie von Dakin<sup>1)</sup> angegeben.

Zur Umwandlung ins Diacetylprodukt wurden 10 g des Phenols mit 20 g Acetylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Produkt unter 11 mm Druck bei 175—176° übergang und bald erstarrte. Farblose Blättchen aus Ligroin. Schmp. 95—96°.

3,858 g Subst.: 8,821 g CO<sub>2</sub>, 1,908 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 58,92	H 5,35
	Gef. „ 58,78	„ 5,44

14 g Diacetylmethoxyhydrochinon wurden in 70 g Nitrobenzol gelöst, mit 9 g gepulvertem Aluminiumchlorid unter Kühlung versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Das auf früher genau angegebene Weise aufgearbeitete Reaktionsgemisch lieferte 4,3 g Keton, das zunächst auf Tonteller getrocknet wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Keton einige Male aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert und bildet dann farblose Nadeln, die bei 165—166° schmelzen.

4,221 mg Subst.: 9,195 mg CO<sub>2</sub>, 2,165 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 59,34	H 5,49
	Gef. „ 59,39	„ 5,69

Zur näheren Charakterisierung des 2.5-Dioxy-4-methoxy-1-acetophenons wurde das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt. 1 g Oxyketon wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsäuren (20 ccm, 50%) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Hydrazon aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Rote Nadeln, die bei 255—256° u. Zers. schmelzen.

3,569 mg Subst.: 0,4218 ccm N (18°, 748 mm).

C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 18,24	Gef. N 18,34
---------------------------------------------------------------	--------------	--------------

Zur Konstitutionsvermittlung wurde das Oxyketon wie folgt vollständig methyliert. 1 g Oxyketon wurde in 30 ccm

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 42, 492 (1920); Will, Ber. 21, 606 (1888).

Alkohol gelöst und 5 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Zur heißen Lösung wurde durch den Rückflußkühler eine Lösung von 4,5 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser auf einmal hinzugegeben. Nachdem die sehr heftige Reaktion vorüber war, wurde die Lösung aufgeköcht, mit 5 ccm Dimethylsulfat und der entsprechenden Menge Natronlauge versetzt. Schließlich wurde nochmals Natronlauge hinzugefügt und  $\frac{1}{4}$  Stunde lang erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde die Lösung mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung 2 mal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Von der getrockneten ätherischen Lösung wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bald und wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Das Produkt schmolz bei  $102-103^{\circ}$  und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem Acetotrimethoxyhydrochinon von Tambor und Reigrodski.<sup>1)</sup>

3,787 mg Subst.: 8,712 mg  $\text{CO}_2$ , 2,317 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$	Ber. C 62,85	H 6,66
Gef. „	62,71	„ 6,78

Hiermit ist die Stellung der Acetylgruppe mit Sicherheit erwiesen.

Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern 0,4 g eines Produktes, das zur weiteren Reinigung aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln, die bei  $111-112^{\circ}$  schmelzen und sich als 4,5-Dimethoxy-2-oxy-1-acetophenon erwiesen.

3,618 mg Subst.: 8,181 mg  $\text{CO}_2$ , 2,050 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$	Ber. C 61,22	H 6,12
Gef. „	61,27	„ 6,29

Bei der Untersuchung des Acetylguajacols trat bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Wanderung der Acylgruppe ein; in diesem Falle ist nach Reichstein<sup>2)</sup> zweckmäßiger, die Umlagerung bei höherer Temperatur durch Zinkchlorid zu bewerkstelligen.

Schließlich wurde noch die Metadioxybenzoesäure untersucht, zu welchem Zwecke deren noch nicht beschriebener Di-

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> A. a. O.

acetylderivat hergestellt wurde. 80 g Metadioxybenzoesäure wurden mit 80 g Essigsäureanhydrid übergossen, einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugefügt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, abfiltriert und aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 156—157° schmelzen.

4,881 mg Subst.: 8,881 mg CO<sub>2</sub>, 1,675 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 55,46	H 4,20
	Gef. „ 55,59	„ 4,29

Zu der nitrobenzolischen Lösung von Aluminiumchlorid wurde bei 70° nach und nach die Diacetylmetadioxybenzoesäure hinzugefügt und einige Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte daraus nur Metadioxybenzoesäure vom Schmp. 228° (aus Eisessig) erhalten werden.



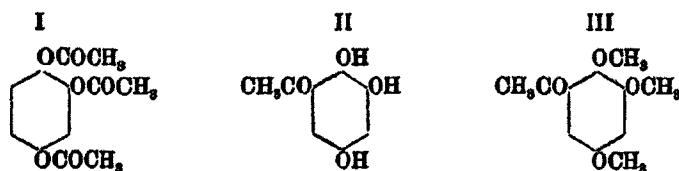
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest

## Die Synthese des Acetoxyhydrochinons

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 2. Januar 1933)

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Wanderungen der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen führten mich auch zur Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe beim Triacetyloxyhydrochinon.<sup>1)</sup> Läßt man Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf in Nitrobenzol gelöstes Triacetyloxyhydrochinon (I) längere Zeit einwirken, so erfolgt Wanderung einer Acetylgruppe in den Kern, und es entsteht Acetoxyhydrochinon (II):



Die Konstitution der Verbindung konnte dadurch festgestellt werden, daß die Verbindung durch Alkylierung mittels Dimethylsulfat in das Acetotrimethoxyhydrochinon (III) von Tambor und Reigrodski<sup>2)</sup> übergeführt wurde. Dieselbe Verbindung konnte auch nach der Hoeschischen Synthese aus Oxyhydrochinon und Acetonitril in schlechter Ausbeute erhalten werden.

<sup>1)</sup> Bei der Einwirkung von Eisessig auf Triacetyloxyhydrochinon nach der Neuckischen Reaktion erhielten Bargellini und Avrutin zwei Verbindungen, eine weiße (Schmp. 165–166°) und eine rote (Schmp. 200–202°). Gazz. chim. ital. 40 II, 37 (1910); Chem. Zentralbl. 1911 I, 217.

<sup>2)</sup> Ber. 43, 1965 (1910).

## Experimenteller Teil

## Aceto-oxyhydrochinon

20 g Triacetyloxyhydrochinon wurden in 100 g wasserfreiem Nitrobenzol gelöst und unter Eiskühlung im Laufe  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 12 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung wurde 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung auf viel Eis gegossen, mit konz. Salzsäure versetzt und  $\frac{1}{3}$  Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird das Gemisch zur Entfernung des Nitrobenzols 4 Stunden lang der Wasserdampfdestillation unterworfen. Neben dem Nitrobenzol ging eine gelb gefärbte Substanz über (0,2 g), die aus Wasser umkristallisiert bei  $182-183^{\circ}$  schmolz. Der im Kolben zurückbleibende Anteil wurde dreimal mit Äther extrahiert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden 24 Stunden lang auf Tonteller trocknen gelassen. Ausbeute 3,7–5,7 g. An warmen Sommertagen waren die Ausbeuten am besten. Dann wurde die Substanz zweimal aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und schließlich noch zweimal aus Eisessig umkristallisiert.

3,917 mg Subst.: 8,190 mg  $\text{CO}_2$ , 1,720 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$	Ber. C 57,14	H 4,76
	Gef. „ 57,00	„ 4,87

Hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $206-207^{\circ}$ , leicht löslich in Alkohol und in warmem Eisessig, sehr schwer löslich in heißem Benzol.

p-Nitrophenylhydrazon. 1 g Keton wurde in 20 ccm 50 Prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsäuren (20 ccm 50 Prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schmp.  $241$  bis  $242^{\circ}$  u. Zers.

3,829 mg Subst.: 0,4875 ccm N ( $15^{\circ}$ , 715 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_6$	Ber. N 18,8	Gef. N 18,9
--------------------------------------------------	-------------	-------------

Triacetylprodukt. 1 g Keton wurde in 20 ccm Eisessig gelöst, mit 5 ccm Acetylchlorid versetzt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen und mit viel Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Acetylprodukt wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Ligroin unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Farblose Nadeln, die bei 106 bis 107° schmelzen.

4,919 mg Subst.: 10,290 mg CO<sub>2</sub>, 2,140 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub>	Ber. C 57,14	H 4,76
	Gef. „ 57,00	„ 4,88

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Keton mit Dimethylsulfat wie folgt methyliert:

1 g Keton wurde in 30 ccm Alkohol gelöst und 5 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Zur heißen Lösung gibt man auf einmal eine Lösung von 4,5 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser. Nach der ersten heftigen Reaktion wurde die Lösung nochmals aufgekocht, 5 ccm Dimethylsulfat und die gleiche Menge Natronlauge hinzugefügt. Schließlich wurde nochmals dieselbe Menge Natronlauge hinzugegeben und 15 Minuten lang im Sieden erhalten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde die Lösung mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Hierauf wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Die Substanz schmolz bei 102—103° und erwies sich identisch mit dem Acetotrimethoxyhydrochinon.<sup>1)</sup>

Das Acetooxyhydrochinon konnte auch nach der Hoesch'schen Synthese wie folgt dargestellt werden: 3 g Acetonitril und 2,5 g Oxyhydrochinon wurden in 25 ccm absolutem Äther gelöst und 1 g geschmolzenes Zinkchlorid zugesetzt. Dann wurde in die Lösung 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Salzsäuregas eingeleitet, anschließend auf 30 bis 40° erwärmt und bei dieser Temperatur noch 4 Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet. Nachdem unter Kühlung 30 ccm Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugefügt waren, wurde es

<sup>1)</sup> A. a. O.

einige Male mit Äther durchgeschüttelt. Die Lösung wurde dann  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Sieden gehalten und auf ein kleines Volumen eingedampft. Am nächsten Tage wurden die aus-  
geschiedenen Krystalle filtriert und auf Ton getrocknet. Aus-  
beute 0,3 g. Das Präparat ist noch sehr dunkel gefärbt und  
wird zur weiteren Reinigung mehrmals aus Wasser unter  
Zuhilfenahme von Tierkohle und dann aus Eisessig umkrystalli-  
siert. Die Verbindung und daraus dargestelltes p-Nitrophenyl-  
hydrazon wurden mit den früher dargestellten Verbindungen  
identifiziert.

Mittteilung aus dem Chemischen Institute der Universität Breslau

## Kondensationen einiger Hydantoine mit Parabansäuren

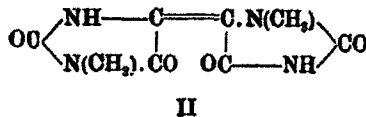
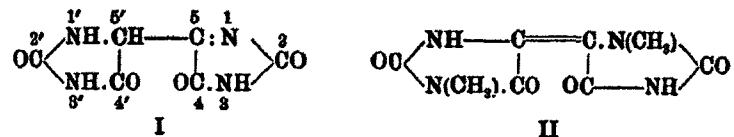
Von Heinrich Biltz und Fritz Lachmann

(Eingegangen am 16. Januar 1933)

Vor etwa 10 Jahren hatte R. Lemberg hier gefunden, daß beim Verschmelzen von 1-Methyl-hydantoin und Methylparabansäure Kondensation erfolgt. Der unter Austritt eines Mols Wasser entstandene Stoff  $C_8H_8O_4N_4$  wurde als eine Verknüpfung zweier Hydantoinssysteme durch Doppelbindung an den Stellen 5 aufgefaßt. Einige Vorversuche machten wahrscheinlich, daß die Kondensation auf weitere Hydantoine und Parabansäuren ausgedehnt werden kann. Zur näheren Untersuchung vereinigten wir uns.

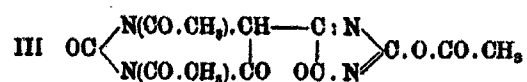
Zahlreiche Versuche mit Hydantoin und seinen Methyl-derivaten einerseits, andererseits mit Parabansäuren und ihren Methyl-derivaten lehrten uns, daß eine glatte Kondensation außer bei dem genannten Paare nur noch bei Hydantoin und Parabansäure selbst durchführbar war; in geringem Umfange anscheinend auch bei 3-Methyl-hydantoin und Methylparabansäure. Zwei Substituenten am Stickstoff einer der beiden Komponenten oder in ihnen beiden hinderten.

Dem aus Hydantoin und Parabansäure erhaltenen Stoff weisen wir die Formel I zu. Sie steht mit der Tatsache



im Einklang, daß sie drei umsetzungsfähige Wasserstoffatome enthält, die durch Methyl oder Acetyl ersetzt werden konnten. Die drei Methyle stehen sicher am Stickstoff; sie konnten unter

den Bedingungen der Zeiselschen Methoxylbestimmung nicht abgespalten werden. Von den Acetylen sitzt eines lockerer: es tritt unter dem Einfluß kochenden Alkohols aus. Im Einklange mit neueren Erfahrungen<sup>1)</sup> nehmen wir an, daß es am Sauerstoff gebunden ist, woraus sich die Formel III ergibt.



Möglich wäre auch, daß sich die am Stickstoff stehenden Acetylene auf beide Ringe verteilen, und das am Sauerstoff befindliche Acetyl im linken Ringsystem steht. Für beide Möglichkeiten wären Gründe anzuführen.

Für Formel I spricht des weiteren, daß der Stoff bei Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure oder Wasserstoffsperoxyd nur 1 Mol. Parabansäure liefert, und sein Trimethylderivat nur 1 Mol. Dimethyl-parabansäure ergibt, die beide dem linkezeichneten Kern entstammen. Entsprechend liefert Reduktion mit Jodwasserstoff nur 1 Mol. Hydantoin. Auf Grund einer freundlichen Beratung durch Herrn Prof. Dr. R. Stelzner ist der Name Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' gewählt.

Anders verhält sich das Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure. Wir weisen ihm die Formel II zu und nennen es Dimethyl-Dihydantyliden-5,5'. Es enthält noch zwei umsetzungsfähige Wasserstoffatome an Stickstoff, die durch Methyl oder Äthyl ersetzt werden können. Für den symmetrischen Aufbau und das Vorhandensein zweier Hydantoinssysteme spricht, daß Oxydation der Tetramethylverbindung glatt 2 Mol. Dimethyl-parabansäure ergibt. Schließlich konnte die C.C - Doppelbindung zwischen den Hydantoinkernen durch Anlagerung zweier Methoxyle sichergestellt werden. Bei Acetylierung wurde aber nur 1 Acetyl aufgenommen.

Über die Stellung der 2 Methyl in unserem Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure ist zu sagen, daß das eine Methyl — nämlich das aus dem 1-Me-

<sup>1)</sup> H. Biltz, H. Pardon, dies. Journ. [2] 184, 980 (1932).

thyl-hydantoin stammende — sicher an 1 steht. Unsicher ist die Stellung des zweiten Methyls. Für seine Stellung an 1' kann angeführt werden, daß nur bei dieser Stellung eine der Formel I entsprechende Anordnung der Doppelbindung unmöglich ist. Für Stellung 3' spräche, daß die dann unsymmetrische Verteilung der Methyls in den beiden Hydantoinssystemen die Existenz nur einer Mono-acetylverbindung verständlich machen würde. Ferner die Erfahrung, daß Dimethyl-parabansäure bei den Bedingungen, unter denen Parabansäure und Methyl-parabansäure zu wirken vermögen, zu einer Kondensation mit Hydantoinen nicht fähig ist. Daraus könnte man schließen, daß ein  $N(CH_3)$  in der Parabansäure das benachbarte CO zur Kondensation weniger fähig macht, daß somit — wie gezeichnet — in Formel II das eine Methyl in 3', und nicht in 1' anzunehmen ist. Daß ein an N stehendes Methyl den Sauerstoff eines benachbarten CO weniger reaktionsfähig machen kann, steht im Einklange mit theoretischen Anschauungen, über die demnächst ausführlich berichtet werden soll. Für einen sicheren Entscheid derstellungsfrage reichen die Tatsachen noch nicht aus.

Da bei der Bildung der Dimethylverbindung aus 1-Methylhydantoin das Sauerstoffatom der Methyl-parabansäure aus Stellung 4 oder 5 austritt und die Kondensation ermöglicht, nehmen wir entsprechendes auch für die Kondensation von Hydantoin und Parabansäure an. Damit scheidet eine Formulierung aus, bei der die Parabansäure mit ihrem Kohlenstoffatom 2 an den Hydantoinkern tritt. Eine solche Formel würde vier reaktionsfähige NH enthalten, kommt also nicht in Betracht, da nur deren drei nachweisbar sind.

Die Siemonsensche Iso-allitursäure<sup>1)</sup> stellt eine andere Verknüpfung zweier Hydantoinringe dar; bei ihr ist die Stellung 5 des einen mit dem Stickstoff in 1 des anderen Hydantoins verknüpft. Die Iso-allitursäure ist um  $H_2$  reicher als unser Dehydro-Dihydantyl; sie schmilzt bei 258—260° unter Zersetzung, also um 36—38° höher als unser ohne Zersetzung schmelzender Stoff.

<sup>1)</sup> L. Siemensen, Ann. Chem. 333, 117ff. (1904).

## Versuche

## Kondensation von Hydantoin und Parabansäure

## Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5'

Ein inniges Gemisch von 5g Hydantoin und 5g Parabansäure wurde im Ölbad während  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt. Die rote Schmelze wurde gepulvert und in einem Extraktionsapparat mit Aceton ausgezogen, was 40—50 Stunden in Anspruch nahm. In der Extraktionshülse blieb etwas dunkelrote Masse, bei deren Aufarbeitung nur ein wenig Hydantoin zurückgehalten werden konnte. Die Acetonauszüge hinterließen rund 5,5g Rohprodukt.

Einige Versuche, die Ausbeute weiter zu verbessern, führten nicht zum Ziele. Eine Erhöhung der Temperatur vermehrte die Menge roten Nebenprodukts; bei tieferer Temperatur setzten sich die Ausgangsstoffe nur unvollkommen um. Wurde Chlorwasserstoff in die Schmelze geleitet, so bildete sich reichlich Ammoniumchlorid. Eine Umsetzung blieb aus, als Hydantoin und Parabansäure mit Eisessig im Rohre 2 Stunden auf  $180^\circ$  erhitzt wurden; bei  $220^\circ$  erfolgte weitgehende Zersetzung.

Das Rohprodukt wurde mehrfach aus der 12—15fachen Menge Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, wobei die Ausbeute auf 70% des Rohproduktes sank. Sehr kleine Täfelchen mit rechteckigem Umriß. Schmp.  $222^\circ$  (k. Th.) ohne Zersetzung. Ein Gemisch mit Parabansäure schmolz bei  $178^\circ$ .

Spätere Versuche lehrten, daß das lästige Ausziehen mit Aceton erspart werden kann, ohne daß die Ausbeute wesentlich sinkt. Gemische von 5g Hydantoin und 7g Parabansäure wurden, wie oben beschrieben, in zwei Portionen verschmolzen. Das Rohprodukt wurde unter Zugabe von Tierkohle aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5g. Durch mehrfache Wiederholung des Umkrystallisierens wurde ein reines Präparat erhalten.

0,1815 g Subst.: 0,1775 g  $\text{CO}_2$ , 0,0299 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,0994 g Subst.: 24,85 ccm N ( $19^\circ$ , 755 mm, 28prozent. KOH).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_4$	Ber. C 36,7	H 2,1	N 28,5
	Gef. „ 36,8	„ 2,5	„ 28,5

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Wasser; weniger in Methylalkohol; noch weniger in Äthylalkohol, Aceton; kaum



in Essigester, Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol, Toluol. Laugen nahmen ihn unter Salzbildung sehr leicht zu einer tiefgelben Lösung auf; bei Verwendung von wenig 20prozent. Natronlauge krystallisierte ein Natriumsalz aus. Gegen Säuren ist der Stoff beständig; so veränderte er sich mit konz. Salzsäure weder beim Abrauchen auf dem Wasserbade noch bei  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen. Bei Unterdruck läßt er sich fast ohne Zersetzung sublimieren.

Oxydation zu Parabansäure. Zwei Proben von 0,6498 g und 0,7908 g wurden zweimal mit 5 ccm konz. Salpetersäure und dann noch zweimal mit Wasser auf dem Wasserbade abgeraucht. Durch Ausziehen mit Äther wurde eine sirupöse Beimengung entfernt, und dann mehrfach abwechselnd aus Wasser und Alkohol sorgfältig umkrystallisiert. Dabei wurden 0,880 g und 0,456 g Parabansäure vom Schmp. 208—210°, Mischschmelzpunkt ebenso, erhalten. Für Bildung eines Mols Parabansäure berechnen sich 0,878 g und 0,460 g.

Eine Lösung von 0,1955 g Substanz in 5 ccm Eisessig wurde mit 5 ccm Chromsäurelösung nach Beckmann 2 Stunden auf siedendem Wasserbade erwärmt. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mehrfach in gleicher Weise mit Wasser abgeraucht. Beim Ausziehen mit Alkohol blieb die Hauptmenge unorganischer Salze zurück. Schließlich wurde der Abdampfungsrückstand des alkoholischen Auszuges reichlich mit Äther ausgezogen, und die so gereinigte Parabansäure als Disilbersalz zur Auswaage gebracht; erhalten wurde 0,278 g; ber. für 1 Mol. Parabansäure 0,327 g  $C_8O_3N_2Ag_2$ .

Auch mit Wasserstoffsuperoxyd wurde 1 Mol. Parabansäure erhalten. 0,4517 g Substanz wurde mit 10 ccm Eisessig, zu dem nach und nach dreimal je 2 ccm Perhydrol gegeben wurden, 6 Stunden auf siedendem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet, und die krystallinisch verbleibende Parabansäure als Disilbersalz ausgewogen. Erhalten wurde 0,715 g; ber. 0,756 g. Als 0,8184 g Substanz mit Eisessig und Perhydrol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht wurden, entstand bei gleicher Aufarbeitung 1,215 g Disilbersalz; ber. 1,360 g. Bei einem weiteren Versuche wurde eine

Lösung von 0,5668 g Substanz in 20 ccm Eisessig 8 Stunden unter mehrfacher Zugabe von je 5 ccm Perhydrol unter Rückfluß gekocht. Ausbeute 0,926 g Disilbersalz, ber. 0,947 g.

Reduktion zu Hydantoin. 0,6578 g Substanz wurden auf dem Wasserbade mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von wenig Phosphoniumjodid reduziert. Die Lösung wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Bleicarbonat und Bleioxyd von Jod und Phosphorsäure, mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und bei Unterdruck eingedampft. Der mit Schmiere durchsetzte Krystallrückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 0,259 g Hydantoin; ber. für 1 Mol. Hydantoin 0,336 g. Das Hydantoin wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt sichergestellt.

Natriumsalz. 1 g Substanz ging beim Stehen mit alkoholischer Natriumhydroxydlösung in das feste Natriumsalz über. Zur Reinigung wurde aus 5 ccm natriumhydroxydhaltigem Wasser umkrystallisiert. Gelbliche Täfelchen. Schmelzpunkt etwa 140° (k. Th.) unter Aufschäumen.

0,0931 g Subst.: 0,0252 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 3,650 mg Subst.: 0,809 ccm N (18°, 755 mm).

C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Na.4H <sub>2</sub> O	Ber. N 8,6	Na 19,2
	Gef. „ 8,8	„ 19,8

Hiernach liegt das Tetrahydrat eines Mono-natriumsalzes vor. Das Wasser unmittelbar zu bestimmen, gelang nicht, weil mit der Wasserabgabe schon Zersetzung begann.

Zur Feststellung, daß die organische Substanz bei der Salzbildung nicht verändert wird, wurde eine wäßrige Lösung von 0,48 g Rohprodukt mit Salzsäure angesäuert und im Vakuumexsiccator eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen. So wurde 0,33 g (ber. 0,32 g) zurückgehalten, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222° (k. Th.) schmolz; ebenso Mischschmelzpunkt.

In Tastversuchen wurde ein Kaliumsalz hergestellt; lange beiderseits abgeschrägte Prismen. Ein Ammoniumsalz kam als kugelige Aggregate, Schmelzpunkt etwa 240° unter Braunfärbung. Mit Kupfer-Ammoniumsulfatlösung kamen kugelige, aus feinen Prismen bestehende Verwachsungen, die sich an der Luft verfärbten.

**Methylierung mit Diazomethan zu Trimethyl-8,1',3'-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5'**

Eine Methylierung mit Diazomethan, das in der bis vor kurzem üblichen Weise aus Nitroso-methyl-urethan bereitet war, verlief sehr langsam. 1 g brauchte 15malige Zugabe von Diazomethanlösung, bis keine weitere Umsetzung mehr eintrat. Eine wesentliche Beschleunigung wurde erreicht, als 10 ccm Methylalkohol zugesetzt wurden; viermalige Behandlung mit Diazomethan genügte jetzt. Die Umsetzungsdauer verringerte sich schließlich auf 1—1 $\frac{1}{2}$  Tag, als unter Zugabe von etwas Methylalkohol mit Diazomethanlösung, die aus Nitrosomethylharnstoff hergestellt und konzentrierter war, methyliert wurde.

Die Ausbeute an Rohprodukt war quantitativ. Umkrystallisiert wurde aus der 10fachen Menge Alkohol. Schwach gelbstichige, kugelige Aggregate sehr kleiner Prismen. Schmelzpunkt 175—176° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,0987 g Subst.: 0,1582 g CO<sub>2</sub>, 0,0874 g H<sub>2</sub>O. — 0,1109 g Subst.: 23,1 ccm N (18°, 755 mm, 23prozent. KOH).

C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C	45,4	H	4,2	N	23,5
	Gef. „	45,5	„	4,5	„	23,9

Leicht löslich in Wasser; gut löslich in warmem Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigester; wenig in Aceton, Chloroform, Benzol; kaum in Äther, Petroläther, Toluol. Beim Abrauchen oder bei 8tündigem Kochen mit konz. Salzsäure veränderte sich der Stoff nicht. Ebenso wenig veränderte er sich bei Einwirkung von Chlor auf sein Gemisch mit Methylalkohol. Aber Laugen lösten ihn zu gelber Lösung und zersetzten ihn langsam schon bei Zimmertemperatur unter Entwicklung von Ammoniak und Methylamin. Beständig ist das Trimethylprodukt auch gegen kochendes Essigsäureanhydrid. Nach 4 Stdn. wurde die angewandte Menge zurückerhalten. Eine Acetylierung erfolgte nicht, also fehlt ein reaktionsfähiger Wasserstoff. Methoxyl enthält der Stoff nicht. Ein Versuch nach der Methode Zeisel-Vieböck spaltete kein Methyl ab. Alles Methyl steht also am Stickstoff.

Oxydation. 0,3811 g Substanz wurde auf dem Wasserbade mit 5 ccm konz. Salpetersäure und dann zweimal mit Wasser abgeraucht. Der trockne Rückstand wurde mit Chloro-

form ausgekocht. Die Chloroformauszüge hinterließen 0,240 g Dimethyl-parabansäure; ber. für 1 Mol. 0,227 g. Die Dimethyl-parabansäure wurde an ihrer typischen Krystallform, am Schmelz- und Mischschmelzpunkt erkannt.

#### Triacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5'

5 g Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' wurden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid  $\frac{3}{4}$  Stunde im Kochen gehalten. Dann wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zweimal in gleicher Weise mit Essigester abgeraucht. Es blieb eine mit Sirup durchsetzte Krystallmasse, die beim Verreiben mit Äther fest wurde. Umkrystallisiert wurde aus Methylalkohol, weniger bequem aus Äthylalkohol; längeres Kochen ist dabei zu vermeiden. Gestreckte, vierseitige, beiderseits dachförmig endigende, gut ausgebildete Prismen. Ausbeute 4,5 g. Schmp. 95—96°.

0,1261 g Subst.: 0,2055 g CO<sub>2</sub>, 0,0398 g H<sub>2</sub>O. — 0,1400 g Subst.: 21,2 ccm N (21°, 760 mm, 28prozent. KOH).

C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 44,7	H 3,1	N 17,4
	Gef. „ 44,5	„ 3,5	„ 17,2

Sehr reichlich löslich in Eisessig, Aceton, Wasser; etwas weniger in Äthyl- und Methylalkohol; noch weniger in Chloroform, Petroläther; schwer in Benzol, Toluol; kaum in Äther.

Verseifung. 0,6235 g wurden mit 20 ccm entwässertem Alkohol unter wiederholter Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure im Kochen erhalten. Als nach etwa 25 Minuten Kochens kein Essigester mehr zu riechen war, wurde eingedampft und gewogen, und die Behandlung wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte. Schließlich wurde zur Entfernung aller Salzsäure mit Alkohol abgeraucht. Der Gewichtsverlust betrug 0,212 g, was einer Abspaltung der drei Acetylene (0,244 g) entspricht. Der Rückstand erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das acetylfreie Kondensationsprodukt.

#### Diacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5'

Eine Lösung von 0,8873 g Triacetylverbindung in 20 ccm entwässertem Alkohol wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand wurde gewogen und die Behand-

lung wiederholt. Eine weitere Gewichtsabnahme trat dabei nicht ein. Die Abnahme des Gewichtes um 0,115 g entspricht dem Austreten von einem Acetyl (ber. 0,116 g). Umkrystallisiert wurde aus der etwa 8fachen Menge Alkohol. Sehr feine Prismen. Schmp. 152° (k. Th.).

2,577, 1,202 mg Subst.: 0,448, 0,218ccm N (18°, 19°, 758, 762 mm).

$C_{10}H_8O_6N_2$  Ber. N 20,0 Gef. N 20,1, 19,7

Der Stoff löste sich sehr leicht in Eisessig, Wasser; leicht in Aceton; etwas weniger in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester. Kaum in Benzol, Toluol, Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlormethan.

Verseifung. In der oben beschriebenen Weise wurden die zwei Acetyle mit Alkohol und Salzsäure abgespalten. Eine Probe von 0,2626 g verlor dabei 0,075 g; ber. für zwei Acetyle 0,079 g. Der Rückstand erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das Kondensationsprodukt aus Hydantoin und Parabansäure.

### Kondensation von 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure

#### Dimethyl-Dihydantyliden-5,5'

(Unter Benutzung der Vorversuche von Dr. R. Lemberg)

Ein inniges Gemisch von 1 g 1-Methyl-hydantoin und 1 g Methyl-parabansäure wurde 2 Stunden im Ölbad auf 220° erhitzt. Bei tieferen Temperaturen (160°, 190°) erfolgte keine Umsetzung; bei 250° wurde das Produkt unrein und schwer zu reinigen. Einleiten von Chlorwasserstoff störte nicht, verbesserte aber auch die Ausbeute nicht. Die Schmelze wurde mit 10 ccm heißem Wasser aufgenommen; beim Abkühlen krystallisierte etwa 0,6 g, d. h. 43% auf Methyl-parabansäure berechnet. Ein Ansatz von 3 g 1-Methyl-hydantoin und 4 g Methyl-parabansäure gab eine Ausbeute von 5 g. Bräunliche Nadel-aggregate. Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle lieferte gelbstichige, lange, feine, zugespitzte, asbestartig verfilzte Nadelchen. Schmp. 273° (k. Th.) ohne Zersetzung. Die Schmelzpunktsbestimmung konnte mit derselben Probe wiederholt werden.

0,1144 g Subst.: 0,1801 g CO<sub>2</sub>, 0,0870 g H<sub>2</sub>O. — 0,0982 g Subst.:  
21,0 ccm N (16°, 750 mm, 28prozent. KOH).

C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 42,8	H 3,6	N 25,0
	Gef. „ 42,9	„ 3,6	„ 25,8

Der Stoff löste sich leicht in Alkohol, etwas weniger in Wasser; sehr wenig in Äther. Laugen, auch Ammoniaklösung nahmen ihn sehr leicht zur gelben Lösung von Salzen auf; beim Ansäuern schied er sich unverändert wieder ab. Auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung in Natronlauge kam das Natriumsalz als feine gelbe Nadelchen; es zeigte keinen Schmelzpunkt. Silberammoniaksalzlösung fällte gelb, amorph; Kupferammoniak-sulfatlösung fällte hellgrün.

Da die Ausbeute von 48% bei der zuerst beschriebenen Darstellung nicht voll befriedigte, wurde die erste wäßrige Mutterlauge aufgearbeitet. Beim Eindampfen wurde 1-Methyl-hydantoin erhalten; Schmp. 154° (k. Th.) statt 159—160°; N 24,2 statt 24,5; Methylierung durch Diazomethan gab 1,3-Dimethyl-hydantoin, Sdp. 260° statt 262°.

#### Tetramethyl-1,3,1',3'-Dihydantyliden-5,5'

Diazomethan wirkte auf das eben beschriebene Kondensationsprodukt nur langsam ein; erst nach 8—10 Tagen war die Umsetzung beendet. Auffallenderweise verlangsamte ein Zusatz von Methylalkohol und hemmte schließlich ganz; auch war ein solches Umsetzungsprodukt schmierig und nicht zur Krystallisation zu bringen. Dagegen wirkte Diazomethan, das aus Nitrosomethyl-harnstoff bereitet, und das somit frei von Methylalkohol und auch konzentrierter war, ausgezeichnet. Schon nach zweimaliger Behandlung war die Methylierung zu Ende. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde aus der 35—40fachen Menge Alkohol umkrystallisiert. Intensiv gelbe, zu asbestartigen Gebilden vereinigte Krystallnadelchen. Schmp. 217—218° (k. Th.) ohne Zersetzung.

0,0968 g Subst.: 0,1677 g CO<sub>2</sub>, 0,0460 g H<sub>2</sub>O. — 0,0793, 0,1080 g  
Subst.: 15,7, 20,4 ccm N (20°, 20°, 753, 757 mm, 28prozent. KOH).

C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 47,8	H 4,8	N 22,2
	Gef. „ 47,3	„ 5,3	„ 22,4, 22,5

Der Stoff löste sich reichlich in Eisessig, Aceton, Chloroform; weniger in Essigester, Benzol, Toluol; wenig in Methyl- und Äthylalkohol; noch weniger in Wasser, Tetrachlorkohlen-

stoff; kaum in Äther, Petroläther. Laugen lösten ihn, wie verständlich, nicht, zersetzten beim Erwärmen vielmehr. Dagegen lösten konz. Säuren zu tiefgelben Lösungen. Aus der Lösung in konz. Salzsäure schied er sich nach Abkühlen und Verdünnen mit Alkohol unverändert wieder ab. Bei Unterdruck ließ er sich ohne Zersetzung sublimieren.

Methoxyl ließ sich nicht nachweisen. 0,2433 g Substanz lieferte nach Zeisel 0,0206 g AgJ, d. h. 0,0027 g  $\text{CH}_3\text{CO}$ , während ein Methoxyl den mehr als 10fachen Betrag von 0,0801 g verlangt. Ein weiterer Versuch, nach Vieböcks Vorschrift Methoxyl nachzuweisen, verlief ebenfalls negativ.

Oxydation. Eine glatte Trennung des Zweiringsystems gelang mit Wasserstoffsperoxyd, wobei 2 Mol. Dimethyl-parabansäure entstanden. Die gelbe Lösung von 0,1013 g Tetramethylverbindung in 5 ccm Eissessig wurde mit 3 ccm Perhydrol gekocht; nach  $\frac{1}{4}$  Stunde wurde noch einmal ebensoviel Perhydrol zugegeben. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde war die Lösung entfärbt. Nun wurde bei Unterdruck eingedampft. Ausbeute 0,1188 g Dimethyl-parabansäure; ber. für 2 Mol. 0,1157 g. Außer durch den Schmp. 145—146° (k. Th.) wurde die Identität durch die Löslichkeit in Chloroform, den Mischschmelzpunkt und die charakteristische Art des Krystallisierens sichergestellt.

Ein Versuch, die Doppelbindung zwischen den zwei Dimethyl-hydantoinkernen durch Anlagerung von Brom nachzuweisen, führte nicht zum Ziele. Eine Probe blieb zunächst mit Bromwasser im verschlossenen Kolben stehen; dann wurde sie im Vakuumexsiccator über Kalk eingedampft. Der sirupöse Rückstand blieb mehrere Wochen im Exsiccator, dann in der Luft stehen, worauf er sich violett färbte. Dabei wurde er fest. Er bestand aus Dimethyl-parabansäure. Nach Umkrystallisieren aus Wasser charakteristische, perlmutterglänzende Blättchen. Schmp. 154° (k. Th.) ohne Zersetzung. Ebenso schmolz ein Gemisch mit einem Vergleichspräparat.

Dagegen gelang es, zwei Methoxyle anzulagern. Eine Probe Tetramethylverbindung löste sich sofort unter Entfärbung in chlor-gesättigtem Methylalkohol. Beim Eindunsten im Vakuum-exsiccator blieb eine Krystallmasse, die beim Umkrystallisieren aus der etwa 10fachen Menge Alkohol fast farb-

lose, kleine Prismen gab. Schmp.  $182^{\circ}$  (k. Th.) ohne Zersetzung. Es liegt Tetramethyl-1,3-1',3'-dimethoxy-5,5'-Dihydantyl-5,5' vor. Ausbeute etwa 90% rein.

3,596 mg Subst.: 0,551 ccm N ( $16^{\circ}$ , 759 mm). — 0,0417 g Subst. bei Methoxybestimmung nach Vieböck: 15,7 ccm n/10-Thiosulfatlösung, Titr. 00700.

$C_{13}H_{16}O_4N_4$	Ber. N 17,8	$OCH_3$ 19,7
	Gef. „ 18,0	„ 19,8

Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform; löslich in Wasser, Aceton; weniger in Alkohol, Benzol; schwer in Methylalkohol, Essigester, kaum in Äther, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Toluol.

#### Dimethyl-diäthyl-Dihydantyliden-5,5'

Die Einführung zweier Äthyle in unsere Dimethylverbindung gelang mit Diazoäthanlösung (aus Nitroso-äthyl-harnstoff) sehr glatt. Beim Verdunsten der dunkelgelben Lösung blieb ein Öl, das beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol erstarrte. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol. Gestreckte Täfelchen von sechseitigem Umriß, die manchmal breiter ausgebildet sind. Die Seiten der dachförmigen Endigung sind meist ungleich lang. Schmp.  $126-127^{\circ}$  (k. Th.) ohne Zersetzung.

4,133 mg Subst.: 0,727 ccm N ( $17^{\circ}$ , 749 mm).

$C_{13}H_{18}O_4N_4$	Ber. N 20,0	Gef. N 20,4
----------------------	-------------	-------------

Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform; leicht in Eisessig, Äthylalkohol, Essigester, Benzol. Etwas weniger in Methylalkohol, Wasser, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol; sehr wenig in Petroläther. Natronlauge zersetzte bei schwachem Erwärmen unter Aminabgabe.

#### Acetyl-dimethyl-1,3'-Dihydantyliden-5,5'

1,3 g von unserem Kondensationsprodukt lösten sich in 100 ccm kochendem Essigsäureanhydrid. Nach viertelstündigem Kochen wurde bei Unterdruck auf dem Wasserbade eingedampft. So wurden 1,2 g sehr feine, zugespitzte Prismen erhalten. Umkrystallisiert wurde aus der 10fachen Menge Eisessig. Schmelzpunkt  $218^{\circ}$  (k. Th.).



4,692 mg Subst.: 0,851 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{10}H_{10}O_6N_4$  Ber. N 21,1 Gef. N 21,2

Recht leicht löslich in heißem Eisessig; ziemlich in Aceton, Chloroform, Toluol; weniger in Essigester und — unter Verseifung — in Wasser; wenig in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol; kaum in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren können die meisten der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

**Verseifung.** Eine kochende alkoholische Lösung wurde mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, worauf deutlich Essigester zu riechen war. Die Lösung wurde im Vakuum-exsiccator über Kalk eingedunstet, und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Schmelz- und Mischschmelzpunkt erwiesen, daß das Kondensationsprodukt aus 1-Methyl-hydantoin und Methyl-parabansäure zurückerhalten war.

**Versuche, ein zweites Acetyl einzuführen,** führten nicht zum Ziele. So nicht 7stündiges Kochen oder Kochen nach Zugabe eines Tropfens konz. Schwefelsäure. Ebensowenig gelang es, ein weiteres Methyl ohne Abspaltung des Acetyls einzuführen. Auch methylalkoholfreies Diazomethan spaltete das Acetyl ab und lieferte die beschriebene Tetramethylverbindung.

#### Weitere Kondensationsversuche

Es gelang vorderhand nicht, die Zahl unserer Kondensationsstoffe zu vermehren. Mit Ausnahme der zwei Paare 3-Methyl-hydantoin + Dimethyl-parabansäure und 1,3-Dimethyl-hydantoin + Methyl-parabansäure haben wir sämtliche Kombinationen durchgeprüft und nur gelegentlich eine Andeutung vom Eintreten einer Kondensation beobachtet, konnten aber die Bedingungen ihrer einigermaßen glatten Durchführung nicht auffinden. Manchmal wurden beide, öfter einer der Ausgangsstoffe zurückerhalten. Als besonders unbeständig erwies sich Parabansäure, die schon oberhalb 160° weitgehend zu Oxalsäurederivaten zerfiel.

Zur Charakterisierung unserer Arbeitsweise sei über unsere Versuche kurz berichtet.

**Hydantoin + Methyl-parabansäure.** Verschmelzen bei 160° ergab Rohprodukte, aus denen nur Hydantoin durch Krystallisieren zu erhalten war.

Hydantoin + Dimethyl-parabansäure. Verschmelzen bei 160° ließ Dimethyl-parabansäure im wesentlichen entweichen, und unreines Hydantoin hinterblieb. Auch Zusatz von Zinkchlorid ermöglichte keine Kondensation. Wurde in Einschmelzröhrchen auf 160° oder 200° erhitzt, so wurde Hydantoin, bei 160° auch Dimethyl-parabansäure, zurückgehalten.

1-Methyl-hydantoin + Parabansäure. 1 $\frac{1}{2}$  stündiges Verschmelzen bei 160°. Beim Anarbeiten der rötlich-gelben Schmelze kristallisierte aus Wasser ein Stoff, der zunächst bei etwa 215° schmolz; beim Umkristallisieren aus Eisessig und dann wieder aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 225–226° (k. Th.). Der Stoff erwies sich als saures Ammoniumoxalat. Ber. N 18,1; gef. 18,0. Nach einer Angabe im Bellstein, 4. Aufl., Bd. II, 512, soll saures Ammoniumoxalat als Mono-hydrat kristallisieren. Ein Vergleichspräparat kristallisierte aber aus Wasser, ebenso wie unser Stoff, ohne Krystallwasser und war mit ihm in jeder Beziehung, zumal im Schmelz- und Mischschmelzpunkt gleich. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Eisessig, Methylalkohol; sonst wenig oder nicht löslich. Zur Reinigung ist es nützlich, eine Krystallisation aus Eisessig einzuschleiben, die schnell zu Präparaten von dem angegebenen hohen Schmelzpunkt führt.

Um den eben beschriebenen Abbau der Parabansäure zurückzuhalten, wurde 1-Methyl-hydantoin und Parabansäure für weitere Kondensationsversuche besonders sorgfältig getrocknet, und ihr Gemisch unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe in ein Ölbad von 180° getaucht, dessen Temperatur weiter auf 200° gesteigert wurde. Dabei sublimierte oxalsäurehaltige Parabansäure. Kondensation blieb aus. Wurde durch eine Schmelze der Komponenten feuchte Luft geleitet, so entstand reichlich saures Ammoniumoxalat. Nach Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff wurde Methylhydantoin zurückgewonnen, und ein wenig Parabansäure nachgewiesen.

1-Methyl-hydantoin + Dimethyl-parabansäure. Es besteht wenig Aussicht zur Verwirklichung der Kondensation. Aus einer bei 160° mit oder ohne Chlorwasserstoff erhaltenen Schmelze ließ sich durch Aceton Dimethyl-parabansäure zurückgewinnen, während ein wenig braune Zersetzungsprodukte zurückblieben. Wurde im Einschmelzrohr 1 $\frac{1}{2}$  Stunden auf 180° oder  $\frac{1}{2}$  Stunden auf 220° erhitzt, so wurde Dimethyl-parabansäure fast völlig wiedergewonnen; außerdem war Acetamid, das dem 1-Methyl-hydantoin entstammte, nachzuweisen. Auch ermöglichte Zusatz von wasserfreier Essigsäure keine Kondensation.

3-Methyl-hydantoin<sup>1)</sup> + Parabansäure. Zweistündiges, oder auch kürzeres Verschmelzen führte zu nichts Krystallisierbarem. Aus

<sup>1)</sup> 3-Methyl-hydantoin wurde aus Hydantoin und Dimethylsulfat nach H. Blits, K. Slotta, dies. Journ. [2] 113, 240 (1926), bereitet. Für den Erfolg der Methylierung war wichtig: 1. Anwendung von gereinigtem Hydantoin; es wurde aus Eisessig und dann aus Alkohol

einer bei 120° durchgeführten Schmelze wurden wenig Krystalle erhalten, die bei 270° dunkelten, aber bis 340° nicht schmolzen.

**8-Methyl-hydantoin + Methyl-parabansäure.** Hier schien eine Kondensation einzutreten. Bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen eines innigen Gemisches gleicher Mengen beider Stoffe auf 220° wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser ein hochschmelzender Stoff erhalten, der mit starker Natronlauge ein tiefgelbes Salz lieferte und sich in verdünnter Natronlauge zu einer gelben Lösung löste. Mit Silberammoniak-salzlösung entstand ein hell-orange-rotes, mit Kupferammoniak-salzlösung ein hellgrünlich-blaues Salz. Es gelang bisher nicht, die Bedingungen zur sicheren Gewinnung dieses Stoffes zu finden. Auch war die Ausbeute stets sehr gering. Der hohe Schmelzpunkt von etwa 320° weckt Bedenken gegen seine Zugehörigkeit zu unseren Kondensationsprodukten.

**1,8-Dimethyl-hydantoin + Parabansäure.** Bisher liegt nur ein Versuch vor, bei dem bei 160° ein Stoff, Schmp. 246° ohne Zersetzung, erhalten wurde. Kleine, derbe Prismen. Nach dem hohen N-Gehalt von 29,2% gehört er nicht zu unseren Kondensationsprodukten.

**1,8-Dimethyl-hydantoin + Dimethyl-parabansäure.** Hierbei war das oben beschriebene Tetramethylprodukt zu erwarten. Es ließ sich aber auf keine Weise erhalten: weder bei 160° noch bei 220°, weder ohne noch mit Chlorwasserstoff. Auch nicht bei 220° im Einschlußrohr; hierbei wurde neben viel Gasen Dimethyl-parabansäure quantitativ, sonst zum Teil zurückgehalten. Frühere Versuche von Herrn Dr. Lemberg hatten ebenfalls keinen Erfolg gehabt.

umkrystallisiert. 2. Anwendung von Dimethylsulfat, das kurz vorher mit Natriumhydrocarbonat geschüttelt und destilliert war. 3. Methylieren bei 80—85°. 4. Stehenlassen des Methylierungsgemisches allermindestens über Nacht, besser 1—2 Tage.

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen  
Hochschule Berlin

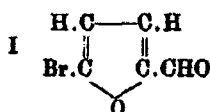
## Über Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols

Von Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke und Willy Beiser

(Eingegangen am 16. Januar 1938)

Zur Darstellung von Derivaten des Furfurols mit freier Aldehydgruppe hatte sich das leicht in reinem Zustande erhältliche Furfurol-diacetat als geeignet erwiesen. So war durch Anlagerung von Wasserstoff das Tetrahydro-furfurol-diacetat und aus diesem der Aldehyd selbst erhalten worden.<sup>1)</sup>

Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols lassen sich nicht direkt aus Furfurol darstellen; so entsteht bei seiner Bromierung wahrscheinlich zunächst Brenzschleimsäure, dann bilden sich verschiedene Mono- und Di-brom-brenzschleimsäuren und bei längerer Reaktionsdauer und Erhöhung der Temperatur, wird Dibrom-malein-aldehyd-säure (Mucobromsäure) gebildet.<sup>2)</sup> Dagegen wurde aus Furfurol-diacetat, das in Chloroformlösung bereits bei Zimmertemperatur mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung reagiert, nach vorsichtiger Verseifung mit Wasser und Bariumcarbonat das mit Wasserdampf flüchtige, aldehydartig riechende, kristallisierte symm. Brom-furfurol (I) er-



halten. Auch bei Verwendung eines erheblichen Bromüberschusses konnte immer nur die Monobromverbindung isoliert werden. Von dieser entstanden nur 10% der theoretisch mög-

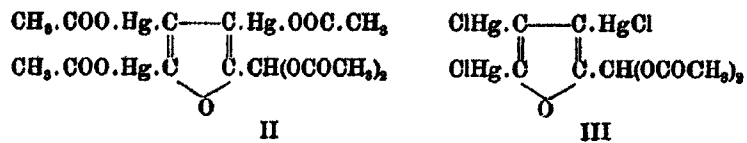
<sup>1)</sup> H. Scheibler, F. Sotschek u. H. Friese, Ber. 57, 1448 (1924).

<sup>2)</sup> H. Simonis, Ber. 32, 2085 (1899).

lichen Menge, während außerdem noch bromhaltige Ringaufspaltungsprodukte gebildet werden.

Von dem erhaltenen Brom-furfurol ließ sich leicht das Oxim, Semicarbazon und Phenylhydrazon darstellen; dagegen gelang es nicht, in entsprechender Weise wie das beim Furfurol möglich ist, das Diäthyl-acetal und das Diacetat zu gewinnen. — Daß es sich um das symm. Brom-furfurol (2-Brom-5-formyl-furan) handelt, geht daraus hervor, daß dieses bei der Cannizarroschen Reaktion in die bekannte symm. Brom-brenzschleimsäure umgewandelt wird.

Die Einführung von Jodatomen in den Furankern des Furfurols gelang auf dem Umwege über die Mercuriacetat-Substitutionsprodukte. Ebenso wie im Furan selbst lassen sich die am Furankern gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Mercuriacetatreste ersetzen. Die Tri-mercuriacetat-Verbindung (II) gibt bei Behandlung mit wäßriger Kochsalzlösung oder besser unter Ausschluß von Wasser in Eisessiglösung mit alkoholischer Salzsäure der Tri-mercurichlorid-Verbindung (III).



Mit ätherischer Jodlösung wurden die Mercurichloridreste teilweise durch Jodatome ersetzt, und bei der Verseifung mit Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat wurde ein Gemisch verschiedener jodierter Furfurole erhalten, unter denen ein Monojod-Substitutionsprodukt, wahrscheinlich symm. Jod-furfurol als kristallisierte Verbindung isoliert wurde.

#### Beschreibung der Versuche<sup>1)</sup>

##### Symm. Brom-furfurol (2-Brom-5-formyl-furan)

Zu einer Lösung von 5 g Furfurol-diacetat ( $\frac{1}{40}$  Mol.) in 20 ccm Chloroform fügte man allmählich eine Lösung von 4 g

<sup>1)</sup> Die Versuche über Bromsubstitutionsprodukte sind von J. Jeschke, die über Jodsubstitutionsprodukte von W. Beiser ausgeführt worden.

Brom ( $\frac{1}{40}$  Mol.) in 20 com Chloroform. Die Reaktion setzte sofort unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Sie wurde unter häufigem Umschütteln und zeitweiliger Kühlung zu Ende geführt, was je nach der Beleuchtung verschieden lange dauerte. Dann wurde das Chloroform unter vermindertem Druck abgedampft, der dunkel gefärbte Rückstand mit Wasser versetzt und unter Zugabe von 3 g gepulvertem Bariumcarbonat 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierbei wurden die im Ausgangsmaterial enthaltenen Acetylgruppen verseift und die abgespaltene Essigsäure sowie im Reaktionsgemisch vorhandene Bromwasserstoffsäure vom Bariumcarbonat gebunden. Dann destillierte man mit Wasserdampf, wobei sich im Destillat sofort farblose, nadelförmige Krystalle abschieden, die abfiltriert und auf Filtrierpapier abgepreßt wurden. Eine weitere Menge desselben Körpers wurde durch Extraktion der wäßrigen Lösung mit Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels erhalten. Die Ausbeute betrug nur 0,6 g oder 10 % d. Th. Zur Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1827 g Subst.: 0,2299 g CO<sub>2</sub>, 0,0277 g H<sub>2</sub>O. — 0,2222 g Subst.: 0,2385 g AgBr.

C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br (174,94)	Ber. C 34,80	H 1,73	Br 45,68
	Gef. „ 34,82	„ 1,70	„ 45,68

Die Substanz schmilzt bei 85° und siedet unter 16 mm Druck bei 112°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Methanol, Äther, Benzol, Essigester, Eisessig und Chloroform; in Petroläther und Wasser ist sie schwer löslich. Sie riecht angenehm aldehydartig und gibt mit einer Lösung von Anilin in 50prozent. Essigsäure eine charakteristische orangerote Färbung, die sich deutlich von der entsprechenden Farbreaktion des Furfurols unterscheidet.

Zur Isolierung der nicht flüchtigen Reaktionsprodukte wurde der Rückstand der Wasserdampfdestillation mit Salzsäure angesäuert und dann Barium quantitativ mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Beim Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck und nach mehrfachem Abdampfen mit Alkohol hinterblieb ein zähflüssiger, dunkelbrauner Sirup (1,6 g), der keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Um festzustellen, ob das zuletzt beschriebene Produkt aus symm. Brom-furfurol entstanden war, oder als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Furfurol-diacetat mit Brom gebildet wurde, kochte man eine Probe von reinem symm. Brom-furfurol mehrere Stunden mit Wasser und Bariumcarbonat am Rückflußkühler. Nach dem Abfiltrieren von Bariumcarbonat und Anethern gab die wäßrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung. Es war also kein Bromwasserstoff abgespalten worden; das symm. Brom-furfurol wurde vielmehr unverändert aus der ätherischen Lösung zurückgewonnen. — Trotz mehrfacher Abänderung der Arbeitsweise bezüglich der angewandten Brommenge, des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer sowie auch der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte konnte keine Erhöhung der Ausbeute an symm. Brom-furfurol erzielt werden. Diese blieb vielmehr die gleiche auch bei der Umsetzung von Furfurol-diacetat mit der doppelten zur Bildung von Brom-furfurol erforderlichen Brommenge. Bei den Nebenprodukten der Reaktion scheint es sich also nicht um weiter bromierte Furan-derivate zu handeln, sondern um Produkte, die unter Aufspaltung des Furanringes entstanden sind.

Als Aldehyd liefert das symm. Brom-furfurol leicht Derivate mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Phenylhydrazin:

Oxim. 0,3 g salzsaures Hydroxylamin wurden in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung aus 0,1 g Na versetzt. Hierzu gab man eine alkoholische Lösung von 0,5 g Brom-furfurol und kochte das Reaktionsgemisch 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit Alkohol in der Wärme extrahiert. Aus dieser Lösung schieden sich nach dem Einengen lange, weiße Nadeln vom Schmp. 101° aus.

0,2042 g Subst.: 12,6 ccm N (21°, 758 mm).

$C_5H_4O_2NBr$  (189,96) Ber. N 7,37 Gef. N 7,15

Das Oxim ist leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol, Eisessig und Chloroform; schwer löslich in Petroläther; in Wasser, Alkohol und Methanol ist es in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich.

**Semicarbazon.** 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1 g Kaliumacetat wurden in 8 g Wasser gelöst und hierzu eine Lösung von 0,5 g Brom-furfurol in Alkohol gegeben. Es fiel sofort ein dicker, weißer Niederschlag aus, der aus feinen, nadel-förmigen Krystallen bestand. Nach einer Stunde wurde abfiltriert, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und aus Methanol umkrystallisiert. Die Krystalle verfärbten sich von 200° an und schmolzen unter Zersetzung bei 215° (korr.).

0,2014 g Subst.: 31,8 ccm N (22°, 762 mm). — 0,2513 g Subst.: 0,2038 g AgBr.

$C_6H_5O_2N_2Br$ (281,99)	Ber. N 18,11	Br 34,45
	Gef. „ 18,25	„ 34,51

Das Semicarbazon ist leicht löslich in Eisessig, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Methanol und Essigester, schwer löslich in Äther, Chloroform und Wasser, selbst beim Kochen; unlöslich in Petroläther und Benzol.

**Phenylhydrazon.** 0,2 g Brom-furfurol wurden in 10 ccm 50 Prozent. Essigsäure mit 0,2 g Phenylhydrazin versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die abfiltriert und sofort aus Alkohol umkrystallisiert wurden, da sie sich in trockenem Zustand bald dunkel färbten. Aber auch nach dem Umkrystallisieren trat bald Zersetzung ein, sogar beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator. Der Schmelzpunkt lag bei 80—85°.

0,2278 g Subst.: 19,8 ccm N (15°, 775 mm).

$C_{11}H_9ON_2Br$ (285,01)	Ber. N 10,57	Gef. N 10,48
----------------------------	--------------	--------------

Mehrere Versuche, Brom-furfurol in entsprechender Weise wie Furfurol in das Diäthyl-acetal und das Diacetat zu verwandeln, schlugen fehl. — Nach 2stündigem Kochen von Brom-furfurol mit Ortho-Ameisensäureester in Gegenwart von Salmiak als Katalysator wurde bei der Aufarbeitung kein Acetal, sondern die ganze Menge des angewandten Aldehyds wiedergewonnen. — Um das Diacetat herzustellen, wurde Brom-furfurol mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat 5 Stunden gekocht. Nach dem Abdampfen des Essigsäure-anhydrids schied sich auf Zusatz von Wasser der unveränderte Aldehyd wieder ab.



### Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf symm. Bromfurfurol

Da die Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf Bromfurfurol unter starker Verharzung vor sich ging, so wurde die Reaktion mit alkoholischer Kalilauge durchgeführt.

Zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd gab man eine ebenfalls konzentrierte, alkoholische Lösung von 1 g Bromfurfurol. Die eingetretene Reaktion machte sich bald durch Abscheidung eines schwer löslichen Salzes bemerkbar. Nach 15 stündigem Stehen wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, der Alkohol unter vermindertem Druck abgedampft und der gebildete Bromfurylalkohol durch Extraktion mit Äther entfernt. Die wäßrige Lösung gab nun auf Zusatz von konz. Salzsäure eine reichliche Abscheidung von symm. Brombrenzschleimsäure. Diese wurde in Äther aufgenommen und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 185° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

### Tetraiodfuran

Zur Darstellung des Tetraiodfurans ging Ciusa<sup>1)</sup> von der Tetramercuriacetat-Verbindung des Furans aus, die er durch Schütteln von Furan mit der entsprechenden Menge Quecksilberacetat in wäßriger Lösung erhielt. Durch Behandlung mit 2prozent. Kochsalzlösung führte er diesen Körper in die Tetramercurichlorid-Verbindung über, die mit wäßriger Jodjodkaliumlösung Tetraiodfuran in einer Ausbeute von 81,5% d. Th. lieferte. Eine Erhöhung der Ausbeute wurde auf folgende Weise erzielt:

10 g Jod wurden in Äther gelöst und hierzu 10 g der Tetramercurichlorid-Verbindung des Furans gegeben. Beim Schütteln mit der Maschine, das bis zur Entfärbung der Lösung fortgesetzt wurde, fiel rotes Quecksilberjodid aus. Die noch in Lösung befindlichen Quecksilberverbindungen wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Form der gelblichweißen Molekülverbindung von Quecksilbersulfid und unver-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 55, 388 (1925).

brauchtem Mercurichlorid  $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$  ausgefällt. Durch Einengen der ätherischen Lösung unter vermindertem Druck und Zugabe von Petroläther schieden sich 3,8 g Tetrajod-furan (87 % d. Th.) in reiner Form ab.

#### Tri-mercuriacetat-Verbindung des Furfurol-diacetats

2,5 g Furfurol-diacetat ( $\frac{1}{100}$  Mol.) wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 12,3 g ( $\frac{2}{100}$  Mol.) Quecksilberacetat in 90 ccm Eisessig versetzt. Nach einiger Zeit trat Trübung unter Abscheidung eines krystallinen Niederschlages ein, der jedoch beim Umschütteln wieder in Lösung ging. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, destillierte man nach 2 Tagen den Eisessig unter vermindertem Druck ab und entfernte die letzten Spuren desselben durch wiederholtes Waschen des Rückstandes mit Petroläther. Durch Extrahieren des Produktes mit Äther ließ sich demselben nur eine geringe Menge unveränderten Furfurol-diacetats entziehen. Die Ausbeute an der Mercuriacetatverbindung des Furfurol-diacetats betrug 11,2 g (82 % d. Th.). Dieses Produkt enthielt vielleicht noch freies Quecksilberacetat. Zur Reinigung konnte nicht mit Wasser ausgewaschen werden, da hierbei Abspaltung der Mercuriacetatreste erfolgte, die gleichzeitig Reduktion zur Mercurioverbindung erfuhren. So wurde beim Schütteln von 5 g der Tri-mercuriacetat-Verbindung mit 50 ccm Wasser nach einigen Stunden eine Gewichtsabnahme von 2 g festgestellt. Das Filtrat gab folgende Reaktionen: Mit Schwefelwasserstoff fiel ein Niederschlag von Quecksilbersulfid aus, mit essigsauerm Anilin trat keine Rotfärbung ein, folglich ist kein freies Furfurol vorhanden, ebenso konnte man mit Fehlingscher Lösung keine Aldehydgruppen nachweisen. Soda-alkalische Permanganatlösung schied schon in der Kälte Mangandioxyd ab. Mit Natriumchlorid entstand eine Fällung von Kalomel, die Lösung enthielt also Mercurioionen. Ihre Anwesenheit bewirkt offenbar die Reduktion der soda-alkalischen Permanganatlösung. Der Furanring erfährt hierbei oxydative Aufspaltung zu Produkten von saurem Charakter. Einheitliche Verbindungen ließen sich nicht isolieren.

**Tri-mercurichlorid-Verbindung des Furfurol-diacetats**

Beim Schütteln von 5 g Tri-mercuriacetat-Verbindung mit einer Lösung von 8 g Natriumchlorid in 150 ccm Wasser wurden nur 3,2 g einer in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Eisessig unlöslichen Substanz erhalten mit einem Quecksilbergehalt von 64,5% und einem Chlorgehalt von 6,5% (theoretisch 66,64% Hg und 11,78% Cl). Es hat also unter dem Einfluß des Wassers wahrscheinlich zum Teil eine Substitution der Chloratome durch Hydroxylgruppen stattgefunden.

Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine Lösung der Tri-mercuriacetat-Verbindung in Eisessig fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der sich nach einigen Sekunden zunächst hellrot, dann über eine grüne Zwischenstufe allmählich schwarz färbte, wobei die Eisessiglösung eine dunkelgrüne Färbung annahm. Der schwarze Niederschlag hatte nach dem Waschen mit Eisessig kohleartige Beschaffenheit, während das Filtrat dieselben Reaktionen zeigte wie die bei Behandlung der Tri-mercuriacetat-Verbindung mit Wasser erhaltene Lösung.

Die reine Tri-mercurichlorid-Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Zu einer Lösung von 2,5 g der Mercuriacetatverbindung des Furfurol-diacetats in Eisessig fügte man die theoretische Menge einer 0,85 prozent. alkoholischen Salzsäure, deren Gehalt an Chlorwasserstoff 0,28 g betrug. Beim tropfenweisen Hinzufügen unter Umschütteln fiel eine geringe Menge eines weißen Niederschlages aus, der nach einigen Stunden abfiltriert wurde. Der größte Teil des entstandenen Produktes, das in Eisessig gelöst blieb, konnte beim Einengen der Lösung im Vakuum gewonnen werden. Nach dem Absaugen und Waschen mit etwas Eisessig und Alkohol trocknete man es im Vakuum-exsiccator über Ätzkali. Die Ausbeute betrug 2 g (86% d. Th.). Zur Analyse schloß man die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Druckrohr auf und stellte den Gehalt an Quecksilber durch Elektrolyse fest.

0,1716, 0,1954 g Subst.: 0,1140, 0,1800 g Hg. — 0,3995, 0,2814 g Subst.: 0,1890, 0,1299 g AgCl.

$C_6H_4O_2Cl_2Hg_3$ (908,24)	Ber. Hg 66,64	Cl 11,78
	Gef. „ 66,43, 66,58	„ 11,70, 11,42

### Umsetzung der Tri-mercurichlorid-Verbindung des Furfurol-diacetats mit Jod

15 g der Tri-mercurichlorid-Verbindung des Furfurol-diacetats ( $\frac{1}{100}$  Mol.) schüttelte man bis zur vollständigen Umsetzung 12 Stunden lang auf der Maschine mit einer ätherischen Lösung von 12,6 g Jod ( $\frac{6}{100}$  Mol.).

Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Quecksilberjodids verdampfte man den Äther und verseifte den dunkel gefärbten Rückstand durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Das Reaktionsgemisch, das einen aldehydartigen Geruch aufwies, wurde wiederholt ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung der Quecksilbersalze mit einer wäßrigen Jodkaliumlösung und alsdann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers hinterblieben 3,5 g eines gelb gefärbten Körpers, der sehr schwer in Wasser löslich war, und sich leichter in Alkohol und Methanol sowie in Schwefelkohlenstoff löste. Zur Reinigung wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Zugabe von Petroläther wieder ausgefällt. Die Substanz begann bei  $130^{\circ}$  zu sintern und hatte keinen scharfen Schmelzpunkt. Der Jodgehalt betrug 72,62% (ber. für Di-jod-furfurol 72,98%). Es handelt sich wahrscheinlich aber um ein Gemisch mehrerer jodierter Furfurole, denn beim Umlösen aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther reicherte sich in den Mutterlaugen ein in gut ausgebildeten Nadeln krystallisierender Körper an.

0,1320, 0,1180 g Subst.: 0,1892, 0,1196 g AgJ.

$C_5H_4O_2J$  (221,94) Ber. J 57,19 Gef. J 57,00, 57,31

Es handelt sich also um die Mono-jod-Verbindung, wahrscheinlich symm. Jod-furfurol. Es schmilzt bei  $110^{\circ}$ , ist mit Wasserdampf flüchtig und scheidet sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab, die sich nach 2 Tagen gelb gefärbt hatten. Es besitzt einen ausgesprochenen Aldehydgeruch und reduziert Fehlingsche Lösung sowie soda-alkalische Permanganatlösung.

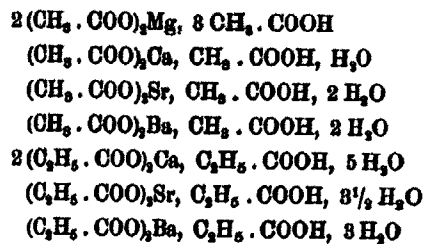
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Saure Benzoate des Zinks und Cadmiums

Von P. Pfeiffer und Y. Nakatsuka

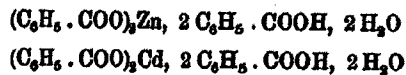
(Eingegangen am 28. Januar 1933)

Wir kennen bisher nur recht wenige saure Salz zweiwertiger Metalle mit organischen Säuren. Im „Beilstein“ werden die folgenden sauren Acetate und Propionate zweiwertiger Metalle angeführt:



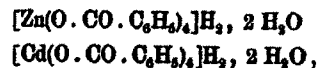
Entsprechende saure Salze aromatischer Carbonsäuren scheinen noch ganz zu fehlen; auch werden keine sauren Salze des Zinks und Cadmiums erwähnt, weder solche mit aliphatischen noch solche mit aromatischen Säuren.

Sie lassen sich aber unter bestimmten Bedingungen leicht darstellen. So konnten wir die sauren Benzoate des Zinks und Cadmiums isolieren, denen die Formeln:

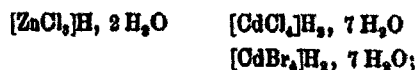


zukommen; sie bilden lange, farblose Nadeln, die sich nicht unzersetzt aus Wasser umkristallisieren lassen.

Wahrscheinlich liegen in ihnen die Komplexsäuren:

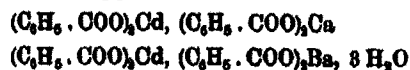


bzw. deren Oxoniumsalze vor. Fassen wir sie so auf, dann kommen sie in Parallele zu den Chlorosäuren:

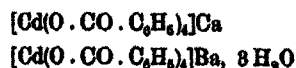


leider lassen sich keine Konstitutionsbestimmungen bei unsern sauren Salzen durchführen, da sie zu leicht zersetzlich sind.

Immerhin konnten wir zwei gut krystallisierte calcium- und bariumhaltige Doppelsalze:

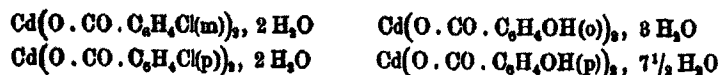


darstellen, die wir als Erdalkalisalze der beiden Komplexsäuren betrachten können:



Entsprechende Alkalisalze zu erhalten gelang nicht; auch scheinen keine Zink-Calcium- und Zink-Bariumdoppelsalze zu existieren.

Negativ verliefen auch die Versuche, saure Salze des Cadmiums mit m-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure zu gewinnen. Es konnten nur die normalen Salze:



isoliert werden.

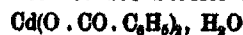
Die nähere Untersuchung der sauren Benzoate des Zinks und Cadmiums ergab noch folgendes:

Das saure Zinksalz löst sich in Äther und Alkohol. Aus der Lösung in Äther krystallisiert ein ätherhaltiges Salz des normalen Benzoats  $\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  aus, dessen Äthergehalt aber so schnell an der Luft abgegeben wird, daß sich eine Analyse nicht durchführen ließ. Ganz analog der ätherischen Lösung verhält sich die alkoholische des sauren Benzoats; es kommt auch hier zur Abscheidung eines Solvats des normalen Benzoats, das aber etwas stabiler als die Ätherverbindung ist. Seine Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel:



verwahrt man die Verbindung auf Ton an der Luft auf, so ist sie schon in einer Stunde alkoholfrei.

Das saure Cadmiumsalz entspricht in seinem Verhalten weitgehend dem sauren Zinksalz. Aus seinen Lösungen in Äther und Alkohol krystallisieren wiederum Solvate des normalen Salzes aus. Beide sind recht unbeständig an der Luft und verlieren schnell ihren Äther- bzw. Alkoholgehalt. Bei frisch dargestellten Präparaten konnte der Gehalt an Äther bzw. Alkohol zu etwa 1 Mol. pro Molekül normales Benzoat bestimmt werden. Beim Lagern der beiden Solvate an der Luft hinterbleibt normales Benzoat, dessen Zusammensetzung aber nur annähernd auf die Formel des bereits bekannten Hydrats:



stimmt. Am besten passen die Analysenwerte auf ein Salz mit  $1\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , welches beim Erhitzen 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verliert.

#### Versuchsteil

##### 1. Saures Zinkbenzoat, $[\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]_2, 2\text{H}_2\text{O}$

Man fügt zu einer heißen Lösung von 5 g Natriumbenzoat und 3,8 g Benzoesäure in 300 ccm Wasser 2,1 g in wenig Wasser gelöstes Zinkchlorid, filtriert und läßt das Filtrat erkalten. Es scheidet sich zunächst Benzoesäure aus, von der man abfiltriert; das weitgehend eingedampfte Filtrat gibt dann bei langsamer Krystallisation zentimeterlange, farblose, schöne Nadeln des sauren Benzoats, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und mit etwas Benzol gewaschen werden (Verb. I).

Bei einer zweiten Darstellung des sauren Benzoats trägt man in eine siedende Lösung von 12 g Benzoesäure in 150 ccm Wasser 3,1 g mit Wasser angeteigtes Zinkcarbonat ein, läßt das Ganze etwa 20 Stunden am Rückflußkühler sieden und filtriert heiß. Aus dem Filtrat scheidet sich ein Gemisch von Benzoesäure und saurem Benzoat aus, welches zur Entfernung der Benzoesäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzol gewaschen wird (Verb. II).

Verb. I. 0,1591 g Subst.: 0,0441 g  $\text{ZnSO}_4$ . — 0,2143 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0145 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Verb. II. 0,1895 g Subst.: 0,0388 g  $\text{ZnSO}_4$ . — 0,1236 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0081 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Zn 11,18

$\text{H}_2\text{O}$  6,18

Gef. „ 11,23, 11,26

„ 6,80, 6,53

Das saure Benzoat löst sich gut in Äther und in Alkohol; in Benzol ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich.

Aus der konz. ätherischen Lösung scheidet sich neutrales Benzoat ab, das zunächst etwas ätherhaltig ist, aber den Äther schnell an der Luft verliert. Eine Probe, die einige Tage an der Luft gelegen hatte, besaß einen auf die Formel  $Zn(O.CO.C_6H_5)_2$  stimmenden Zinkgehalt.

0,1103 g Subst.: 0,0582 g  $ZnSO_4$ .

Ber. Zn 21,27

Gef. Zn 21,39

Den gleichen Zinkgehalt zeigte ein neutrales Benzoat, welches in Form kleiner, farbloser Nadeln erhalten wurde, als eine heiße Lösung von 5 g Natriumbenzoat in 150 ccm mit etwas Essigsäure angesäuertem Wasser mit 2,5 g Zinkchlorid bzw. 5 g Zinksulfat gefällt wurde. Farblose, kleine Nadeln.<sup>1)</sup>

0,1043 g Subst.: 0,0546 g  $ZnSO_4$ .

Ber. Zn 21,27

Gef. Zn 21,21

Aus der Lösung des sauren Benzoats in Alkohol kristallisiert ein alkoholhaltiges Benzoat von der ungefähren Zusammensetzung  $Zn(O.CO.C_6H_5)_2, C_2H_5OH$  aus.

0,1413 g Subst. einer frischen Probe verloren an der Luft 0,0168 g an Gewicht.

Ber.  $C_2H_5OH$  13,0

Gef.  $C_2H_5OH$  12,0

## 2. Saures Cadmiumbenzoat, $[Cd(O.CO.C_6H_5)_2]H_2, 2H_2O$

Man trägt in eine siedende Lösung von 12 g Benzoesäure in 150 ccm Wasser 4,5 g mit Wasser angeteigtes Cadmiumcarbonat ein, erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung beendet ist und filtriert heiß. Aus dem Filtrat scheiden sich dann bald die farblosen Nadeln des sauren Benzoats aus, die abgesaugt, mit etwas Benzol gewaschen (zur Befreiung eventuell beigemengter Benzoesäure) und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

Oder aber man löst 5 g Natriumbenzoat und 3,5 g Benzoesäure unter Erwärmen in 100 ccm Wasser, fügt 3 g in wenig Wasser gelöstes Cadmiumchlorid hinzu und filtriert heiß. Aus dem Filtrat scheidet sich wiederum das saure Benzoat in farblosen Nadeln aus.

<sup>1)</sup> Nach Sestini, Bull. [2] 13, 490 (1870), bildet das Zinkbenzoat farblose Tafeln.



0,1265, 0,1288 g Subst.: 0,0411, 0,0426 g CdSO<sub>4</sub>. — 0,1644, 0,1881 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0094, 0,0112 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Cd 17,71	H <sub>2</sub> O 5,68
Gef. „ 17,52, 17,68	„ 5,72, 6,10

Das Salz läßt sich aus Wasser nicht umkrystallisieren; aus seiner wäßrigen Lösung fällt mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S das Cadmium sofort quantitativ als Carbonat bzw. Sulfid aus. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, gut löslich in Äther, schwer löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol.

Aus einer konz. Lösung in Äther krystallisiert beim Reiben mit dem Glasstab nadelförmiges neutrales Benzoat aus, welches ätherhaltig ist und auch Wasser enthält; es verliert seinen Äthergehalt schnell an der Luft.

Der maximale Äthergehalt, der bei einer frischen Substanzprobe an einem Wintertag gefunden wurde, betrug 16,0%. Ber. für Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O 16,6%.

Beim Liegen des Ätherats an der Luft, vor allem beim Erwärmen im Benzolbad bleibt ein neutrales, ätherfreies Cadmiumbenzoat zurück (weißes Pulver), dessen Analysenzahlen nur ungefähr auf ein Monohydrat stimmen, besser aber auf ein Salz mit 1½ H<sub>2</sub>O, welches im Xylolbad 1 Mol. H<sub>2</sub>O abgibt.

0,1187, 0,1428 g Subst.: 0,0646, 0,0778 g CdSO<sub>4</sub>. — 4,720 mg Subst.: 7,625 mg CO<sub>2</sub>, 1,800 mg H<sub>2</sub>O. — 0,1861, 0,2506 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0062, 0,0117 g H<sub>2</sub>O.

	Monohydrat		
Ber. Cd 30,18	C 45,11	H 3,22	1 H <sub>2</sub> O 4,84
	Sesquihydrat		
Ber. Cd 29,46	C 44,05	H 3,41	1 H <sub>2</sub> O 4,72
Gef. „ 29,35, 29,38	„ 44,06	„ 3,08	H <sub>2</sub> O 4,6, 4,7

Ein alkoholhaltiges neutrales Cadmiumbenzoat wird beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des sauren Benzoats erhalten; es verliert schnell seinen Alkoholgehalt. Ein in der Winterkälte dargestelltes frisches Präparat verlor an der Luft allmählich 10,7% Alkohol, dann im Benzolbad nichts mehr (0,2045 g Subst. verloren 0,0218 g an Gewicht). Für die Formel Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH würde sich ein Alkoholgehalt von 11,0% berechnen. Der Rückstand zeigte einen Cadmiumgehalt, der wieder am besten auf ein Hydrat mit 1½ H<sub>2</sub>O stimmt.

Das reine, neutrale Benzoat  $\text{Cd}(\text{O.CO.C}_6\text{H}_5)_2, \text{H}_2\text{O}$  ist schon von Schiff<sup>1)</sup> beschrieben worden. Er erhielt es aus Cadmiumcarbonat mit Benzoesäure. Bequemer ist das folgende Verfahren: Man fügt zu einer heißen Lösung von 10 g Natriumbenzoat in 80 ccm Wasser 7 g in wenig Wasser gelöstes Cadmiumchlorid, filtriert und läßt das Filtrat erkalten. Ausscheidung flacher Nadeln, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden.

0,1235 g Subst.: 0,0687 g  $\text{CdSO}_4$ , — 4,886 mg Subst.: 8,015 mg  $\text{CO}_2$ ,  
1,47 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,2289 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0112 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Cd	30,18	C	45,11	H	3,22	$\text{H}_2\text{O}$	4,8
Gef. „	30,00	„	45,20	„	3,40	„	4,9

0,1697 g wasserfreie Subst.: 0,0994 g  $\text{CdSO}_4$ .

Ber. Cd	31,71	Gef. Cd	31,58
---------	-------	---------	-------

### 3. Cadmium-calciumbenzoat, $[\text{Cd}(\text{O.CO.C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Ca}$

Man trägt in eine heiße Lösung von 5,8 g Natriumbenzoat (wasserfrei) in 80 ccm Wasser eine heiße Lösung von 1,8 g Cadmiumchlorid und 0,5 g Calciumchlorid in 20 ccm Wasser ein und filtriert heiß. Allmähliche Abscheidung körniger Kristalle, die im Xylolbad nicht an Gewicht verlieren, also wasserfrei sind.

0,2056, 0,2788 g Subst.: 0,0655, 0,0880 g  $\text{CdSO}_4$ , 0,0190, 0,0259 g  $\text{CaO}$ .

Ber. Cd	17,66	Ca	6,80
Gef. „	17,10, 17,02	„	6,57, 6,64

### 4. Cadmium-bariumbenzoat, $[\text{Cd}(\text{O.CO.C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Ba}, 3\text{H}_2\text{O}$

Man fügt zu einer heißen Lösung von 5,8 g Natriumbenzoat (wasserfrei) in 70 ccm Wasser eine heiße Lösung von 1,8 g Cadmiumchlorid und 2,4 g Bariumchlorid in 30 ccm Wasser und filtriert heiß. Aus der Lösung krystallisiert allmählich das Doppelsalz in einheitlichen, farblosen Nadeln aus, die auf Ton getrocknet werden (Salz I).

Oder man erhitzt eine Aufschlämmung von 2,2 g Cadmiumcarbonat und 6 g Benzoesäure in 140 ccm Wasser einige Stunden lang zum Sieden, filtriert heiß, gibt zum Filtrat 2,5 g Bariumcarbonat, kocht bis zur Beendigung der Reaktion am Rück-

<sup>1)</sup> H. Schiff, Ann. Chem. 104, 325 (1857).

flußkühler, filtriert wiederum heiß und läßt zur Krystallisation stehen (Salz II).

Das Doppelsalz verliert im Benzolbad nur wenig Wasser, wird aber im Xylolbad völlig wasserfrei.

## Trihydrat

Salz I. 0,2881 g Subst.: 0,0803 g BaSO<sub>4</sub>, 0,0675 g CdSO<sub>4</sub>. —  
0,1720 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0125 g H<sub>2</sub>O.

Salz II. 0,2797 g Subst.: 0,0832 g BaSO<sub>4</sub>, 0,0700 g CdSO<sub>4</sub>. —  
0,2849 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0170 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Ba	17,44	Cd	14,27	H <sub>2</sub> O	6,85
Gef. „	17,82, 17,50	„	13,58, 13,49	„	7,27, 7,24

## Wasserfreies Salz

0,2702 g Subst.: 0,0845 g BaSO<sub>4</sub>, 0,0755 g CdSO<sub>4</sub>.

Ber. Ba	18,72	Cd	15,32
Gef. „	18,40	„	15,07

5. Cadmium-m-chlorbenzoat, Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O

Man kocht eine Lösung von 1 g Säure in 100 ccm Wasser so lange mit 0,6 g CdCO<sub>3</sub>, bis die Reaktion beendet ist, filtriert und dampft zur Krystallisation ein. Farblose Blättchen.

0,1026 g Subst.: 0,0458 g CdSO<sub>4</sub>. — 0,1225 g Subst. verloren im Toluolbad 0,0095 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Cd	24,47	H <sub>2</sub> O	7,84
Gef. „	24,07	„	7,75

6. Cadmium-p-chlorbenzoat, Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des m-Salzes, nur nimmt man 800 ccm Wasser als Lösungsmittel. Farblose Krystalle.

0,1200 g Subst.: 0,0547 g CdSO<sub>4</sub>. — 0,1688 g Subst. verloren im Xylolbad 0,0182 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Cd	24,47	H <sub>2</sub> O	7,84
Gef. „	24,58	„	7,82

7. Cadmiumsalicylat, Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O

Milone<sup>1)</sup> erhielt aus dem Bariumsalz der Salicylsäure durch doppelten Umsatz mit Cadmiumsulfat ein nadelförmiges Cadmiumsalz, das nach ihm 1 Mol. H<sub>2</sub>O enthält und bereits

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 15, 226 (1885).

bei 75—80° Salicylsäure verliert. Nach diesem Verhalten kann kein normales Salicylat vorgelegen haben.

Unser Salicylat, das wir durch Umsatz von Salicylsäure mit Cadmiumcarbonat darstellten, bildet blättchenförmige Nadeln und ist ein Trihydrat, welches beim Erhitzen nur H<sub>2</sub>O abgibt.

0,1497, 0,1296 g Subst.: 0,0708, 0,0609 g CdSO<sub>4</sub>.

Ber. Cd 25,53

Gef. Cd 25,32, 25,34

### 8. Cadmium-p-oxybenzoat, Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, 7½ H<sub>2</sub>O

Saytzeff<sup>1)</sup> und Hartmann<sup>2)</sup> beschreiben ein nadelförmiges Tetrahydrat des Cadmium-p-oxybenzoats; dieses bildet sich nach H. in heißer konz. wäßriger Lösung. Beim Stehen unter der Mutterlauge geht es nach ihm in das von Hlasiwetz und Barth<sup>3)</sup> erhaltene körnige oder auch gipsartige Hexahydrat über.

Wir selbst bekamen durch Umsatz von Cadmiumcarbonat mit einer heißen, wäßrigen Lösung von p-Oxybenzoesäure ein gipsartig aussehendes Salz, welches 7½ Mol. H<sub>2</sub>O enthielt, ziemlich schnell verwiterte und dann in das Tetrahydrat überging. Vielleicht liegt primär in Analogie zum Zinksalz der p-Oxybenzoesäure ein Oktahydrat vor, welches schon einen geringen Teil des H<sub>2</sub>O-Gehaltes verloren hat, bevor es zur Analyse gebracht werden kann.

Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>, 7½ H<sub>2</sub>O.

0,4460 g einer frischen Probe verloren beim Liegen an der Luft 0,0536 g H<sub>2</sub>O; 0,4915 g einer weiteren Probe verloren beim Liegen an der Luft 0,0573 g H<sub>2</sub>O.

Abgabe von 3½ H<sub>2</sub>O: Ber. H<sub>2</sub>O 12,09; Gef. H<sub>2</sub>O 12,02, 11,66.

Cd(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH)<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O.

0,1290 g lufttr. Subst.: 0,0578 g CdSO<sub>4</sub>. — 0,1192, 0,1490 g lufttr. Subst. verloren im Toluolbad 0,0184, 0,0234 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Cd 24,50

H<sub>2</sub>O 15,71

Gef. „ 24,85

„ 15,57, 15,70

Bonn, Chemisches Institut, im Januar 1933.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 127, 134 (1868).

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 16, 47 (1877).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 134, 273 (1866).

Mittteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Zur Kenntnis der Hexaquoosalze zweiwertiger Metalle**

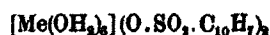
Von P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim und K. Quehl

(Eingegangen am 28. Januar 1933)

Wie sich aus den Arbeiten von Fr. Ephraim<sup>1)</sup> und P. Pfeiffer<sup>2)</sup> ergibt, eignen sich zur Darstellung von Salzen des Hexaquotypus

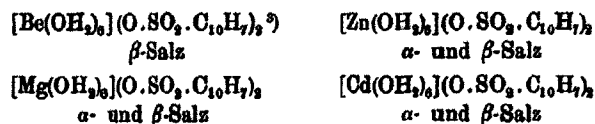


ganz ausgezeichnet die organischen Sulfonsäuren, von diesen wiederum besonders gut die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure, von denen sich also zahlreiche Salze der Formel



ableiten.

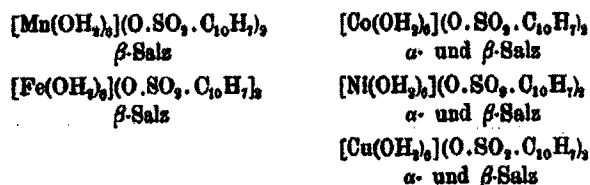
Solche Hexaquoosalze sind direkt charakteristisch für die Metalle Beryllium, Magnesium, Zink und Cadmium (nicht aber für Calcium, Strontium und Barium), wie auch für diejenigen Metalle, die sich in der ersten großen Periode des natürlichen Systems der Elemente links an das Zink anschließen. Das zeigt sehr schön die folgende Übersicht:



<sup>1)</sup> Fr. Ephraim, Ber. 51, 644 [1918]; Fr. Ephraim u. A. Pfister, Helv. chim. Acta 8, 229 (1925); Fr. Ephraim u. E. Seger, Helv. chim. Acta 8, 724 (1925).

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Ztschr. anorg. Chem. 192, 846 (1930); P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, dies. Journ. [2] 128, 47 (1930).

<sup>3)</sup> Das Berylliumsalz der  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure enthält bei gewöhnlicher Temperatur nur 4 Mol. H<sub>2</sub>O; die Bezeichnungen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Salz beziehen sich auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure.



Nach ihr gehören, koordinations-theoretisch wenigstens, Zink und Cadmium zur Beryllium-Magnesium-Familie, während Calcium, Strontium, Barium, die Hemi- und Monohydrate geben, abseits stehen. Auch ist von besonderem Interesse, daß Beryllium, welches im allgemeinen koordinativ vierwertig ist, in den Sulfonaten gleich den übrigen Metallen der Reihe 6-zählig auftreten kann, und daß das gleiche auch für Kupfer gilt, welches sich in den Sulfonaten ganz seinen Nachbar-elementen Nickel und Zink anpaßt.

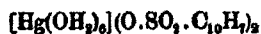
Diese Tatsachen sollen hier nach mehreren Richtungen hin ergänzt werden.

Uns interessierte besonders die Frage, ob zweiwertiges Quecksilber, welches in seinen Salzen im allgemeinen eine niedrigere Koordinationszahl als 6 besitzt, in den Naphthalinsulfonaten entsprechend der Zusammensetzung des Perchlorats:



auch 6-zählig auftreten kann.

Die Versuche haben gezeigt, daß sich in der Tat relativ leicht ein  $\beta$ -Naphthalinsulfonat der Formel

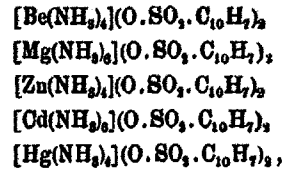


darstellen läßt. Dieses Hexaquoosalz bildet farblose Blättchen<sup>1)</sup> und wird durch Wasser leicht hydrolysiert. Beim vorsichtigen Erhitzen in siedendem Benzol wird sämtliches Wasser abgegeben, über Phosphor-pentoxyd bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ein Monohydrat zurück.

Damit ist also das Quecksilber im Sinne unserer Untersuchung eng an die übrigen Metalle der Berylliumfamilie angeschlossen. Diese enge Zusammengehörigkeit sämtlicher Elemente der Berylliumfamilie ergibt sich auch sehr schön aus der Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur stabilen

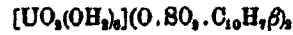
<sup>1)</sup> Die Naphthalinsulfonate zweiwertiger Metalle krystallisieren ganz allgemein in Blättchen.

Ammoniakate. Diesen Ammoniakaten, von denen die Quecksilberverbindung von uns neu hergestellt wurde, kommen die folgenden Formeln zu:



so daß also bei ihnen, im Gegensatz zum Verhalten der Hydrate, ein regelmäßiges Alternieren des Verbindungstypus stattfindet. Hierfür vermögen wir keinen Grund anzugeben.

Den Elementen der Berylliumfamilie und den Metallen vom Mangan bis zum Zink schließt sich noch das Uranylradikal  $\text{UO}_2$  an. Es konnte das Hexaquisalze

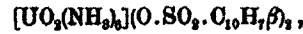


dargestellt werden (grünstichig gelbe, kompakte Krystalle), welches dem Hexaquisnitrat



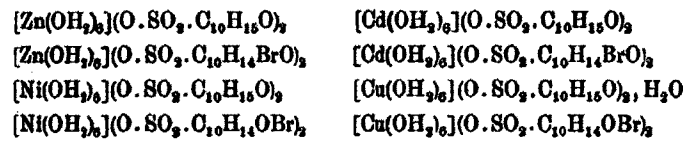
an die Seite zu stellen ist.

Leitet man über das entwässerte  $\beta$ -Naphthalinsulfonat trocknes Ammoniak, so entsteht das Hexamminsalz



welches beim Überleiten von trockner Luft in das Tetramminsalz der Reihe übergeht.

Zur Darstellung von Hexaquisalzen zweiwertiger Metalle eignen sich außer den aromatischen Sulfonsäuren auch sehr gut die Campher- $\beta$ -sulfonsäure und die  $\alpha$ -Bromcampher- $\pi$ -sulfonsäure. Im experimentellen Teil werden die Salze:



beschrieben, von denen nur das Kupfersalz der Camphersulfonsäure von dem Normaltypus dadurch etwas abweicht, daß ein überschüssiges Wassermolekül vorhanden ist.

Diesen Hydraten stellen sich die folgenden äthylen-diaminhaltigen Salze an die Seite:

$[\text{Zn en}_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2, \text{H}_2\text{O}$	. . . . .	farblose Nadeln
$[\text{Cd en}_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2, \text{H}_2\text{O}$	. . . . .	farblose Nadeln
$[\text{Ni en}_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2, \text{H}_2\text{O}$	. . . . .	fliederfarbene Nadeln
$[\text{Cu en}_2](\text{OH}_2)_2(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2$	. . . . .	dunkelviolette Prismen
$[\text{Cu en}_2(\text{OH}_2)_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OBr})_2, \text{H}_2\text{O}$	. . . . .	violette Nadeln.

Sie enthalten fast sämtlich 1 Mol. Wasser mehr als der Koordinationszahl 6 der Zentralatome entspricht. Da den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonaten der Reihe dieses überschüssige Wassermolekül fehlt, so haben wir es hier mit einer speziellen Wirkung der Camphersulfonsäurereste zu tun.<sup>1)</sup>

Bemerkenswert ist noch, daß beim Kupfer keine Triäthylendiaminsalze existieren. Dafür treten Diaquosalze auf, ganz in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Kupfer-naphthalinsulfonate gegen Äthylendiamin.

#### Versuchsteil

Die Salze  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OBr})_2$ ,  $[\text{Zn en}_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2, \text{H}_2\text{O}$  sind schon an anderer Stelle besprochen worden.

#### 1. $[\text{Hg}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2$

Man stellt aus 54 g HgO, 74 g konz. Schwefelsäure und 270 ccm Wasser eine saure Lösung von  $\text{HgSO}_4$  her und gibt unter Umrühren 26 ccm dieser Lösung zu einer Auflösung von 10 g  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-trihydrat in 70 ccm kaltem Wasser. In wenigen Minuten entsteht dann ein Niederschlag von großen, farblosen Krystallblättern, den man nach einigen Stunden auf einer Glasnutsche absaugt, mit wenig 2n- $\text{H}_2\text{SO}_4$  wäscht und an der Luft zwischen Filtrierpapier trocknet.

Über Phosphorpentoxyd verliert das Salz bei gewöhnlicher Temperatur 5 Mol. Wasser, über siedendem Benzol wird es wasserfrei. In Wasser ist es schwer löslich, beim Erwärmen bildet sich unter Hydrolyse ein gelblicher Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas Essigsäure wieder auflöst. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel werden die Krystalle zunächst

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich ist das Vorhandensein eines überschüssigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls im wesentlichen krystallstrukturchemisch bedingt.



matt; schließlich geben sie unter Zersetzung eine dunkel gefärbte, aufgeblasene, feste Masse, die allmählich abbrennt.

0,3884, 0,2880 g Subst.: 0,1226, 0,0758 g HgS. — 5,115 mg Subst.: 6,195 mg CO<sub>2</sub>, 1,62 mg H<sub>2</sub>O. — 0,1590 g Subst. verloren im Benzolbad 0,0288 g H<sub>2</sub>O. — 0,1584 g Subst. verloren über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei gewöhnlicher Temperatur 0,0195 g H<sub>2</sub>O (gef. 12,71; ber. für 5H<sub>2</sub>O 12,45 H<sub>2</sub>O).

## Hexahydrat

Ber. Hg 27,75	C 83,21	H 3,54	H <sub>2</sub> O 14,95
Gef. „ 27,21, 27,46	„ 83,08	„ 3,54	„ 14,97

0,1880 g wasserfreie Subst. nahmen in einer NH<sub>3</sub>-Atmosphäre 0,0152 g NH<sub>3</sub> auf.

## Tetramminsalz

Ber. NH <sub>3</sub> -Gehalt 9,96	Gef. NH <sub>3</sub> -Gehalt 10,26
-----------------------------------	------------------------------------

Nach dem Überleiten von trockner Luft betrug der Zuwachs noch 0,0147 g. Gef. 9,95 NH<sub>3</sub>-Gehalt.

2. [UO<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](O.SO<sub>2</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>β)<sub>2</sub>

Man löst 3 g Uranylnitrat [UO<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 10 ccm heißem Wasser und fügt eine heiße Lösung von 3 g β-Naphthalinsulfonsäure-trihydrat in 10 ccm Wasser hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das gesuchte Salz in grünstichig gelben, kompakten Krystallen aus, die mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

0,1982, 0,2086 g Subst.: 0,0694, 0,0712 g U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — 0,2486 g Subst.: 0,1522 g BaSO<sub>4</sub>. — 4,670 mg Subst.: 5,180 mg CO<sub>2</sub>, 1,56 mg H<sub>2</sub>O. — 0,1449 g Subst. verloren neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 4 Tagen bis zur Gewichtskonstanz 0,0107 g H<sub>2</sub>O (ber. für 3H<sub>2</sub>O 6,81, gef. H<sub>2</sub>O 7,38); bei 80° betrug der Gesamtgewichtsverlust 0,0199 g.

## Hexahydrat

Ber. U 80,06	S 8,08	C 80,28	H 3,31	H <sub>2</sub> O 18,74
Gef. „ 29,70, 29,66	„ 8,41	„ 29,96	„ 3,74	„ 18,68

0,1242 g wasserfreie Subst. nahmen im trocknen Ammoniak 0,0196 g NH<sub>3</sub> auf.

## Hexamminsalz

Ber. NH <sub>3</sub> -Gehalt 12,97	Gef. NH <sub>3</sub> -Gehalt 13,02
------------------------------------	------------------------------------

Nach dem Überleiten von trockner Luft bis zur Gewichtskonstanz betrug die NH<sub>3</sub>-Zunahme noch 0,0128 g.

## Tetramminsalz

Ber. NH <sub>3</sub> -Gehalt 9,04	Gef. NH <sub>3</sub> -Gehalt 9,34
-----------------------------------	-----------------------------------

3.  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ 

Man gibt zu einer Lösung von 1 Mol. d-Campher- $\beta$ -sulfonsäure in wenig Wasser 1 Mol. Cadmiumcarbonat und erwärmt bis nichts mehr in Lösung geht; dann filtriert man ab und dampft zur Krystallisation ein. Farblose Nadeln; Trocknen an der Luft.

0,1272 g Subst.: 0,0394 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0,1280 g Subst. verloren bei  $120^\circ$  0,0203 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Cd 16,46	$\text{H}_2\text{O}$ 15,83
Gef. „ 16,70	„ 15,86

4.  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2$ 

Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von 1 Mol. d- $\alpha$ -bromcampher- $\pi$ -sulfonsaurem Ammonium 2—3 Mol. Cadmiumsulfat und dampft zur Krystallisation ein. Farblose Blättchen, die an der Luft getrocknet werden.

0,2164 g Subst.: 0,0526 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0,1624 g Subst. verloren bei  $120$ — $130^\circ$  0,0208 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Cd 13,86	$\text{H}_2\text{O}$ 12,85
Gef. „ 13,10	„ 12,81

5.  $[\text{Cden}_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2, \text{H}_2\text{O}$ 

Man löst das Hexaquosalz der Reihe in heißem 10 prozent. wäßrigem Äthylendiamin (Molekularverhältnis  $1 : 3\frac{1}{3}$ ), läßt die filtrierte Lösung erkalten und dampft zur Krystallisation ein. Das erhaltene Salz wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Äthylendiamin umkrystallisiert. Gut ausgebildete, farblose Nadeln, die an der Luft getrocknet werden.

0,0866 g Subst.: 0,0237 g  $\text{CdSO}_4$ . — 3,300 mg Subst.: 0,310 ccm N ( $18^\circ$ , 757 mm). — 0,1188 g Subst. verloren im Vakuum bei  $80^\circ$  0,0028 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Cd 14,55	N 10,88	$\text{H}_2\text{O}$ 2,33
Gef. „ 14,75	„ 10,66	„ 2,37

6.  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ 

Die Darstellung entspricht der des Zinksalzes der Reihe. Schöne hellgrüne Nadeln.

0,1301 g Subst.: 0,0327 g  $\text{NiSO}_4$ . — 5,348 mg Subst.: 7,440 mg  $\text{CO}_2$ , 3,21 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,1466 g Subst. verloren bei  $130$ — $140^\circ$  0,0241 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ni 9,83	C 38,17	H 6,73	$\text{H}_2\text{O}$ 17,17
Gef. „ 9,53	„ 37,98	„ 6,72	„ 16,44

7.  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{O}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2$ 

Die Darstellung entspricht der des Zinksalzes der Bromcamphersulfonsäure. Hellgrüne Blättchen, die bei Verlust des Wassers gelb werden.

0,2162 g Subst.: 0,0426 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0,1286 g Subst. verloren bei 140—150° 0,0174 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ni	7,46	$\text{H}_2\text{O}$	18,73
Gef. „	7,47	„	18,51

8.  $[\text{Ni en}_2](\text{O}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})_2, \text{H}_2\text{O}$ 

Die Darstellung dieses Salzes ist ganz analog der des Triäthylendiaminzinksalzes. Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Äthylendiamin. Fliederfarbene Nadeln; sie werden lufttrocken analysiert.

0,1814 g Subst.: 0,0285 g  $\text{NiSO}_4$ . — 4,767 mg Subst.: 0,473 ccm N (18°, 765 mm). — 0,1298 g Subst. verloren im Vakuum neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,0031 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ni	8,16	N	11,69	$\text{H}_2\text{O}$	2,51
Gef. „	8,22	„	11,72	„	2,39

9.  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{O}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})_2, \text{H}_2\text{O}$ 

Die Darstellung dieses Kupfersalzes entspricht der des Zinksalzes der Reihe. Schöne blaue Nadeln, die an der Luft getrocknet werden.

0,1178 g Subst.: 0,0141 g  $\text{CuO}$ . — 4,479 mg Subst.: 6,215 mg  $\text{CO}_2$ , 2,70 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,1185 g Subst. verloren bei 140—150° 0,0284 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Cu	9,75	C	36,88	H	6,50	$\text{H}_2\text{O}$	19,35
Gef. „	9,56	„	36,98	„	6,75	„	19,75

10.  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6](\text{O}.\text{SO}_2.\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2$ 

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Zinksalzes der Bromcamphersulfonsäure. Hellblaue Blättchen, die bei Abgabe des Wassers hellgrün werden.

0,2154 g Subst.: 0,0220 g  $\text{CuO}$ . — 0,1668 g Subst. verloren bei 140—150° 0,0216 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Cu	8,03	C	30,81 <sup>1)</sup>	H	5,09	$\text{H}_2\text{O}$	12,95
Gef. „	8,16	„	30,48	„	5,18	„	13,64

<sup>1)</sup> Die Analysendaten für C und H sind abhanden gekommen.

11.  $[\text{Cu en}_2(\text{OH})_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})_2$ 

Man erhält dieses Salz, wenn man eine wässrige Lösung des camphersulfonsauren Kupfers mit 10 Prozent wässrigem Äthylendiamin versetzt (Molekularverhältnis 1:3) und dann die filtrierte, violette Lösung zur Krystallisation eindampft. Dunkelviolette Prismen, die lufttrocken analysiert wurden.

0,1940 g Subst.: 0,0165 g CuO. — 5,089 mg Subst.: 0,884 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1881 g Subst. verloren im Vakuum im Toluolbad 0,0078 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Cu	9,32	N	8,22	H <sub>2</sub> O	5,28
Gef. „	9,24	„	8,65	„	5,29

12.  $[\text{Cu en}_2(\text{OH})_2](\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr})_2, \text{H}_2\text{O}$ 

2 g Hexaquosalz werden in 5,6 ccm 10 Prozent wässrigem Äthylendiamin gelöst; die Lösung wird filtriert und auf dem Wasserbad zur Krystallisation eingedampft. Abscheidung langer, violetter Nadeln, die an der Luft sehr leicht verwittern und daher auf Ton unter einer Glasglocke neben einem Schälchen Wasser aufbewahrt werden.

0,1277 g Subst.: 0,0121 g CuO. — 0,1165 g Subst. verloren im Vakuum neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,0076 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Cu	7,41	H <sub>2</sub> O	6,80
Gef. „	7,57	„	6,52

2,952 mg wasserfreie Subst.: 0,187 ccm N (25°, 757 mm).

Ber. N	6,97	Gef. N	7,28
--------	------	--------	------

Bonn, Chemisches Institut im Januar 1933.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule  
Braunschweig

## Über die Edersche Lösung

Von F. Krauss und Käthe Berge\*)

(Eingegangen am 28. Januar 1933)

### Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil: Einleitung. — I. Der Einfluß von Wärme und von ultraviolettem Licht auf Lösungen von Oxalsäure, Oxalaten und Quecksilber(II)-chlorid. 1. Literatur. 2. Eigene Versuche. — II. Die Reaktion zwischen Lösungen von Oxalsäure und von Quecksilber(II)-chlorid beim Erwärmen in Gegenwart von anderen Stoffen. 1. Literatur. 2. Eigene Versuche. — III. Die Edersche Lösung. 1. Literatur. 2. Eigene Versuche. 3. Folgerungen. — IV. Diskussion über den Reaktionsmechanismus der Ederschen Lösung. — V. Zusammenfassung. VI. Literatur.

### Einleitung

Im Jahre 1879 hat Eder<sup>1)</sup> vorgeschlagen, als „Aktinometer“ eine Lösung zu verwenden, die Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat enthält. Als Maß der zugeführten Lichtenergie sollte entweder die Menge des sich bei der Bestrahlung entwickelnden Kohlendioxyds oder des ausfallenden Kalomels dienen.

Die Ansichten über die Wirkungsweise der Ederschen Lösung gehen weit auseinander, ebenso wie die Angaben über das Verhalten der beteiligten Verbindungen im Zusammenhange hiermit. Als Beitrag zur Klärung der noch offenen Fragen haben wir die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt und zwar wurden zunächst die Bestandteile der Ederschen Lösung und dann diese selbst auf ihr Verhalten gegen Wärme und Licht untersucht.

\*) Aus der gleichnamigen Dissertation von Käthe Berge, Braunschweig 1932.

## I. Der Einfluß von Wärme und von ultraviolettem Licht auf Lösungen von Oxalsäure, Oxalaten und Quecksilber(II)-chlorid

### 1. Literatur

Nach den ältesten Angaben zersetzt sich wasserfreie Oxalsäure beim Erhitzen, wie Lorin<sup>2)</sup>, Gay-Lussac<sup>3)</sup>, Thurner<sup>4)</sup>, Berthelot<sup>5)</sup> und andere angeben, in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser. Das Entstehen von Kohlenoxyd und Wasser ist hierbei nach Lorin auf Ameisensäure zurückzuführen, die zunächst primär entsteht.

Eine gesättigte Lösung von Oxalsäure dagegen beginnt nach Lamouroux<sup>6)</sup> schon bei 66° sich unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu zersetzen. Bei 100° hat Carles<sup>7)</sup> beobachtet, daß ein hindurchgeleitetes indifferentes Gas Kohlendioxyd und Ameisensäure enthielt.

Eine verdünnte wäßrige Oxalsäurelösung, der Uranverbindungen zugegeben sind, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst beim Erhitzen auf 100° nicht, wohl aber im Licht, sogar in der Kälte unter Bildung von CO<sub>2</sub>, CO und Ameisensäure, wie Niépce de Saint-Victor<sup>8)</sup>, Corvisart<sup>9)</sup>, Seekamp<sup>10)</sup>, Fay<sup>11)</sup> und Bacon<sup>12)</sup> angeben.

Den eben aufgeführten grundlegenden Arbeiten folgen eine große Anzahl anderer mit widersprechenden Angaben.\*)

### 2. Eigene Versuche

Um eine sichere Grundlage zu gewinnen, ist die Arbeit damit begonnen worden, die für die Untersuchung in Frage kommenden Salze einzeln zu behandeln. Zunächst wurden Lösungen von Oxalsäure, Ammoniumoxalat und Sublimat mit einer Eintauch-Quecksilberlampe von W. C. Heraeus, Hanau a. Main, belichtet. Die Lampe wurde in die zu untersuchende Lösung eingetaucht in der Weise, wie es kürzlich von Krauss und Bruchhaus<sup>13)</sup> beschrieben worden ist, jedoch zunächst ohne Sauerstoff oder Wasserstoff durch die Lösung zu leiten.

\*) Mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum mußte auf eine eingehende Besprechung der Literatur verzichtet werden. Näheres siehe in der gleichnamigen Dissertation von Käthe Berge, Braunschweig 1932.

Die Versuche wurden sowohl in konzentrierterer als auch in verdünnter Lösung ausgeführt. Belichtet wurde jedesmal 6 Stunden und dann die Lösung auf Zersetzungsprodukte wie Ameisensäure, Wasserstoffperoxyd, Kohlenoxyd und Kohlensäure, bzw. Kalomel geprüft.

Bei der Belichtung reiner Oxalsäurelösung konnte weder ein Verlust an Oxalsäure noch die Bildung von Kohlensäure nachgewiesen werden.

Die Ausführung der Bestimmungen wurde hier wie später in folgender Weise vorgenommen: Durch das Belichtungsgefäß wurde während der Versuchsdauer Stickstoff geleitet, um die etwa sich bildenden gasförmigen Zersetzungsprodukte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Da es sich hierbei um  $\text{CO}_2$  und CO handeln konnte, wurde dem Belichtungsgefäß ein Kaliapparat und ein Gefäß mit Palladiumchlorür angeschlossen.

Bei der zweiten Reihe der Belichtungen wurde der Oxalsäurelösung ein Tropfen einer 5%igen Eisen(III)-chloridlösung zugesetzt und nun im Kaliapparat Kohlensäure und ein deren Menge entsprechender Verlust an Oxalsäure gefunden. Bei Zusatz eines Tropfens einer kalt gesättigten Lösung von Eisen(II)-sulfat ergab sich die gleiche Reaktion, nur in geringerem Maße.

Bei den beschriebenen Versuchen stimmten die Mengen des sich bildenden Kohlendioxydes mit dem Verlust an Oxalsäure gut überein, doch wechselten die Ergebnisse bei jeder Belichtung, trotz aller Bemühungen die Versuchsbedingungen, vor allem Temperatur, die Zeit der Belichtung und die Menge des zugesetzten Eisensalzes konstant zu halten. Diese Erscheinung zeigte sich bei allen Versuchen, sowohl bei der Oxalsäure als auch beim Ammoniumoxalat und der Ederschen Lösung und dürfte wohl auf katalytische Einflüsse zurückzuführen sein.

In gleicher Weise wurden die Versuche mit einer Lösung von Ammoniumoxalat ausgeführt.

Die Versuche verliefen im ganzen ähnlich wie bei der Oxalsäure. Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd konnten nicht nachgewiesen werden. Nur zeigte sich hier gegenüber der Oxalsäure insofern ein Unterschied, als auch bei der Belichtung der reinen Ammoniumoxalatlösung geringe Mengen

von Kohlensäure gefunden wurden, die bei Zusatz von Eisensalzen erheblich stärker in Erscheinung traten.

Die Titration ergab schon bei der Lösung ohne Eisensalzzusatz eine geringe Abnahme des Oxalsäuregehalts nach der Belichtung. Dementsprechend war Kohlensäure im Kaliapparat nachweisbar.

Bei der Versuchsreihe mit einem Tropfen einer 5%igen Lösung von Eisen(III)-salz wurde dasselbe Resultat in erheblich verstärktem Maße erhalten, während die Wirkung von Eisen(II)-salz auf die Zersetzung des Ammoniumoxalats im Licht merklich schwächer war, ebenso wie bei der Oxalsäure.

Die Ergebnisse dieser Versuche mit Ammoniumoxalatlösung zeigen, daß auch die reine Lösung nicht unempfindlich gegen Belichtung ist im Gegensatz zur Oxalsäure, sondern schon merklich davon verändert wird, ohne jedoch nachweisbare Zersetzungsprodukte wie Ameisensäure oder Wasserstoffperoxyd zu liefern. Es wurde nur Kohlendioxyd gefunden.

Um festzustellen, ob bei der Belichtung einer Lösung von Ammoniumoxalat eine Oxydation eintritt oder ein Zerfall stattfindet, haben wir den Versuch mit Ammoniumoxalat unter möglichstem Ausschluß von Sauerstoff wiederholt. Es zeigte sich, daß nun der Verlust an Oxalat und die Menge der gefundenen Kohlensäure auf ein Minimum zurückgingen, so daß angenommen werden muß, daß Oxydation durch den Luftsauerstoff auch Ursache derjenigen Reaktionen ist, bei denen kein Oxydationsmittel zugesetzt wird.

Nach den Anschauungen von Oberhauser<sup>14)</sup> wird die reduzierende Wirkung der Oxalate und Oxalsäure auf Sublimat durch „Aktivierung“, die auch nach Entfernung der Erregungsquelle noch anhalten soll, hervorgerufen. Zur Nachprüfung wurde zu einer Ammoniumoxalatlösung nach beendigter Belichtung etwas Sublimatlösung hinzugefügt.

In analoger Weise wurde dann eine kurz zuvor belichtete Sublimatlösung mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, um zu prüfen, ob bei der Sublimatlösung eine nach Beendigung der Belichtung anhaltende Wirkung festzustellen sei. In keinem Falle zeigte sich ein Niederschlag von Kalomel.

Nachdem das Verhalten von Oxalsäure und Ammoniumoxalat im ultravioletten Licht festgestellt worden war, wurde



dessen Einfluß auf Sublimat geprüft. Diese Versuche sind nur qualitativ durchgeführt worden, da es ja in diesem Falle nur auf das Ausfallen von Kalomel ankam, eine Veränderung im Licht also auch qualitativ schon gut zu verfolgen war. Zuerst wurde eine reine Sublimatlösung belichtet. Nach 10 Stunden war die Lösung noch völlig klar, es hatte sich also kein Kalomel gebildet. Setzte man jedoch zu der Lösung vor dem Belichten Eisen(II)-sulfatlösung hinzu, so trat ein schwacher Niederschlag auf, der sich bei der Analyse als Kalomel erwies; gleichzeitig war die Bildung geringer Mengen Wasserstoffperoxyd festzustellen.

Um nachzuprüfen, ob das bei Zusatz von Eisensalz auftretende Wasserstoffperoxyd in der Sublimatlösung bei der Belichtung nur als Nebenprodukt auftritt oder ob es an der Bildung des Kalomels unmittelbar beteiligt ist, wurde eine Sublimatlösung unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd belichtet. Die Lösung blieb klar; das Wasserstoffperoxyd ist also ohne Einfluß auf die Reaktion.

In Fortführung der Versuche von Krauss und Bruchhans<sup>13)</sup>, die Lösungen von Ruthenium, Molybdän und Wolfram durch Belichten mit einer Eintauchlampe von Heraeus bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff reduzierten, wurde mit einer Lösung von Sublimat ebenso verfahren.

Es zeigte sich, daß auch in diesem Falle Reduktion eintrat, erkennbar an dem Auftreten von Kalomel.

Die vorstehend beschriebenen Belichtungsversuche von Sublimatlösung haben also gezeigt, daß reine Sublimatlösung durch die Einwirkung ultravioletter Strahlen nicht verändert wird. Eine Trübung trat allerdings bei Anwesenheit von Eisensalzen auf, auch wenn diese nur in Spuren vorhanden waren. Dies legt die Vermutung nahe, daß Pognet<sup>14)</sup>, der im Gegensatz zu den aufgeführten Ergebnissen die Zersetzung einer Sublimatlösung im ultraviolettem Licht beobachtet hat, zu seinen Versuchen ein Präparat verwandt hat, das nicht frei von Verunreinigungen war, die eine Ausfällung von Kalomel bewirkten. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhange auf die Rolle der Gefäßwand, auf die Bodenstein<sup>15)</sup> aufmerksam macht.

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei Belichtung einer Lösung von reiner Oxalsäure keine Zersetzung auftritt, jedoch bei Zusatz von Eisensalzen ohne Ausschluß der Luft eine merkliche Bildung von  $\text{CO}_2$  erfolgt. Bei Ammoniumoxalat tritt schon ohne Zusatz von Eisensalzen Zersetzung ein, bei der die Bildung von  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden konnte. Hier zeigt sich bereits ein Unterschied in dem Verhalten der Lösungen von Ammoniumoxalat und Oxalsäure. Bei Anwesenheit von Eisensalzen verstärkt sich die Zersetzung der Ammoniumoxalatlösung; bei Luftabschluß jedoch zeigt sich eine solche bei Verwendung reinen Ammoniumoxalates nicht.

Bei der Belichtung einer reinen Sublimatlösung wurde keine Reaktion beobachtet.

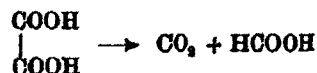
Zum Schluß muß noch über den Einfluß der Wärme auf die Komponenten der Ederschen Lösung berichtet werden.

Die Versuche ergaben, daß beim Kochen von Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid und Oxalsäure keine Reaktion zu beobachten ist, beim Kochen von Ammoniumoxalat jedoch Ameisensäure entsteht und daher Reduktion des Sublimats eintritt. Bei Verwendung von Natriumoxalat tritt die Reaktion ebenfalls ein, aber schwächer und beim Kaliumoxalat nicht.

Aus den beschriebenen Belichtungsversuchen mit Oxalsäure und Ammoniumoxalat lassen sich Schlüsse ziehen auf den Verlauf der eintretenden Reaktionen, der noch kurz diskutiert werden soll.

Es gibt zwei Möglichkeiten: Entweder es tritt ein reiner Zerfall der Oxalsäure ein oder eine Oxydation der Oxalsäure, bzw. deren Zerfallsprodukte durch anwesenden Sauerstoff.

Im ersteren Falle kann sich entweder Kohlendioxyd und Ameisensäure bilden im Sinne der Gleichung



oder aber Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Der reine Zerfall in Kohlendioxyd und Ameisensäure muß von vornherein ausscheiden, da einerseits die Ameisensäure bei den Versuchen nicht nachgewiesen werden konnte und andererseits festgestellt wurde, daß der Verlust an Oxalsäure der aufgefundenen Menge  $\text{CO}_2$  entsprach.

Es bleiben für die Diskussion also bestehen: Die Zerlegung der Oxalsäure in  $H_2$  und  $CO_2$  oder deren Oxydation, oder auch zunächst Zerfall in  $CO_2$  und  $HCOOH$  und dann Oxydation der letzteren.

Die Versuche brachten die Entscheidung zugunsten der Oxydation, denn es zeigte sich, daß bei sorgfältigem Fernhalten von Sauerstoff die Bildung von  $CO_2$  auf ein Minimum zurückging.

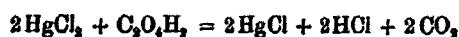
Was den Gang der Reaktion anbetrifft, so wird unter gewöhnlichen Bedingungen zunächst ein Zerfall in Ameisensäure und  $CO_2$  eintreten und dann Oxydation der letzteren. Hierfür spricht, daß bei Anwesenheit von Sublimat beim Belichten Kalomel ausfällt. Eine weitere Diskussion über diese Frage findet sich in Abschn. IV.

## II. Die Reaktion zwischen Lösungen von Oxalsäure und von Quecksilber(II)-chlorid beim Erwärmen in Gegenwart von anderen Stoffen

### 1. Literatur

Ehe die Edersche Lösung als solche behandelt werden soll und die Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit, mit ihr Lichtquanten zu messen, ist es notwendig, Erscheinungen zu untersuchen, die auftreten, wenn eine wäßrige Lösung, die Oxalsäure und Sublimat enthält, bei Gegenwart von verschiedenen Salzen erwärmt wird, Erscheinungen, die besonders von Dhar und Oberhauser untersucht worden sind.

Nach den Versuchen von Dhar<sup>11)</sup> und seinen Mitarbeitern tritt beim Kochen einer wäßrigen Lösung, die gleichzeitig Oxalsäure und Sublimat enthält, keine Reaktion ein, jedoch dann, wenn im Sonnenlicht gearbeitet oder eine geringe Menge Kaliumpermanganat, Mangan(IV)-oxyd, Kaliumnitrit, Wasserstoffperoxyd, Cer(IV)-salze usw. hinzugesetzt wird. Es tritt dann nach den Angaben von Dhar durch eine „Aktivierung“ der Oxalsäure die Reaktion



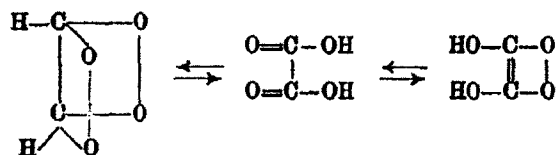
die also verbunden ist mit einer Zersetzung der Oxalsäure unter Bildung von Kohlendioxyd, ein. Im Gegensatz zu Winter<sup>12)</sup>, der die Lichtempfindlichkeit des Lösungsgemenges von Oxalat bzw. Oxalsäure und Sublimat auf die katalytische

Wirkung von Spuren von Eisen zurückführt, nimmt Dhar<sup>19)</sup> an, daß das Eisen(II)-salz in Gegenwart eines Oxalates das Quecksilber(II)-chlorid reduziert und zu gleicher Zeit die reduzierende Kraft des Oxalates „aktiviert“.

In neuerer Zeit glauben Mukerji und Dhar<sup>20)</sup> eine Bestätigung ihrer Annahmen des Auftretens von „aktiven“ Molekeln der Oxalsäure darin zu finden, daß sie bei verschiedenen Reaktionen „Nachwirkungen“ feststellen.

In einem Vortrage vor der Faraday-Society berichtet Dhar<sup>21)</sup> über die Reaktion zwischen Quecksilber(II)-chlorid und Oxalsäure bei Gegenwart von wenig  $\text{KMnO}_4$ , die er auf Ionisation bei der exothermen Reaktion zurückführt.

Auch Oberhauser<sup>22)</sup> nimmt in gemeinsam mit Hensinger und Schormüller ausgeführten Arbeiten beim Kochen von Oxalsäure und Sublimat mit Kaliumpermanganat, Eisen(II)-salzen oder Persulfat in Lösung die Bildung von „aktiver“ Oxalsäure an. Er glaubt deren Existenz als bewiesen ansehen zu können, weil auf Zugabe von Sublimat Reduktion zu Kalomel eintritt. Im Gegensatz zu Dhar, dessen Arbeiten über dieses Gebiet ihm wohl nicht bekannt gewesen sind, da er sie nicht erwähnt, ist Oberhauser der Ansicht, daß bei der Reaktion der „aktiven“ Oxalsäure diese nicht zersetzt wird, also im Reaktionsgemenge vor und nach der Reduktion des Quecksilber(II)-chlorids in derselben Menge vorhanden sei. Auch er stellte Nachwirkungen fest. Als dritter wäre Tschitschibabin<sup>23)</sup> zu nennen, der auf Grund rein theoretischer Erwägungen die Möglichkeit einer tautomeren Umlagerung der Oxalsäure in Betracht gezogen hat nach dem Schema



Die von Oberhauser beobachtete starke reduzierende Eigenschaft der „aktivierten“ Oxalsäure erklärt Tschitschibabin dadurch, daß ungesättigte C-Atome und H-Atome anwesend seien, ohne allerdings experimentelle Unterlagen zu bringen.

Den Versuchen von Dhar, Oberhauser und Tschibabin gegenüber konnten F. Krauss und Bruchhaus<sup>24)</sup> zeigen, daß die Reduktion des Sublimats durch Oxalsäure bei Verwendung von Kaliumpermanganat als Zugabe durch das Auftreten von Ameisensäure hervorgerufen wird.

## 2. Eigene Versuche

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Angaben von F. Krauss und Bruchhaus noch einmal nachgeprüft und dann die Untersuchung auf die anderen von Oberhauser angegebenen Reaktionen ausgedehnt, und zwar auf die Einwirkung von Eisen(II)-salzen auf Oxalsäure in Gegenwart von Sauerstoff, auf die Einwirkung von Persulfat auf Oxalsäure und auf die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Oxalate in schwach saurer Lösung.

Zu diesem Zwecke haben wir zuerst die einzelnen Versuche von Oberhauser genau wiederholt und dann die Reaktionsbedingungen geändert. Nach jedem Versuch wurde auf das Vorhandensein von Ameisensäure geprüft.

Unter den von Oberhauser untersuchten Reaktionen dürfte die Oxydation der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat am interessantesten und wichtigsten sein. Mit der Nachprüfung dieser Versuche wurde darum begonnen.

Oxalsäure wurde in steigender Konzentration mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Zu dem Gemenge wurde eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid gegeben und erwärmt; es fiel entsprechend dem Befund von Oberhauser Kalomel aus.

Um die Annahme von Oberhauser, daß auf Grund dieser Reaktion die Existenz einer „aktiven Oxalsäure“ bewiesen sei, zu widerlegen, mußte die Ameisensäure aus dem Reaktionsgemenge isoliert werden. Zu diesem Zwecke haben wir bei den weiteren Versuchen das Sublimat fortgelassen, die Lösung erhitzt und dann einige Kubikzentimeter überdestilliert. Das Destillat wurde mit Natronlauge fast neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand erwies sich als reines Natriumformiat, ebenfalls in Bestätigung der Angaben von Krauss und Bruchhaus.

Für den Nachweis der Ameisensäure bewährte sich die Methode von Krauss und Tampke<sup>26)</sup> mit Resorcin und konz. Schwefelsäure. Sowohl im ursprünglichen Reaktionsgemenge wie im Destillat konnte auf diese Weise Ameisensäure festgestellt werden. Im Einzelnen wurde so verfahren, daß zu jedem Destillationsversuch ein Parallelversuch mit gleicher Konzentration unter Hinzugabe von Sublimat ausgeführt wurde, um festzustellen, ob bei den jeweiligen Konzentrationen auch die von Oberhauser beobachtete Reduktionserscheinung eintrat. In jedem Falle, in dem die Reduktion eintrat, sich also nach Oberhausers Ansicht „aktivierte“ Oxalsäure gebildet haben sollte, wurde im Parallelversuch Ameisensäure gefunden.

Die Reduktionserscheinung und der Nachweis der Ameisensäure waren nicht an bestimmte Konzentrationen gebunden, weder der Oxalsäure noch des Kaliumpermanganates. Sowohl die Oxalsäurekonzentration wie die Kaliumpermanganatkonzentration im Reaktionsgemisch konnten in weiten Grenzen geändert werden, ohne daß eine qualitative Änderung eintrat, nur mußte Oxalsäure im Überschuß vorhanden sein. Bei hohen Konzentrationen traten allerdings insofern Schwierigkeiten ein, als eine zu hohe Oxalsäurekonzentration Bildung von Manganoxalat und eine zu hohe Kaliumpermanganatkonzentration Braunsteinabscheidung ergab. Am günstigsten verliefen die Reaktionen in verdünnten Lösungen.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob und wie weit die Bildung der Ameisensäure die übliche Titration der Oxalsäure mit Permanganat beeinflusst.

In der ersten Veröffentlichung geben Oberhauser und Hensinger<sup>27)</sup> an, daß die Reduktion von Sublimat bei der Oxydation der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat durch eine geringe H<sup>+</sup>-Konzentration begünstigt wird, daß aber eine zu starke Säurekonzentration vermieden werden müsse, da sich sonst kein Kalomel bilde. Diese Angaben bestätigten sich bei folgenden Versuchen: Es wurde eine Oxalsäure bestimmter Konzentration mit Kaliumpermanganat titriert ohne Zusatz von Schwefelsäure, in schwach saurer Lösung und in stark schwefelsaurer Lösung.

In allen drei Fällen wurden je zwei Versuchsreihen ausgeführt, einmal wurde Sublimat vor dem Kaliumpermanganat zugesetzt, das andere Mal nachher.

Ohne Säurezusatz trat vor Beendigung der Titration Abscheidung von Braunstein ein. Die bis zu diesem Punkte erforderliche Menge Kaliumpermanganat war unabhängig davon, ob das Sublimat vor oder nach dem Kaliumpermanganat zugegeben wurde. Im letzteren Falle ergab sich eine geringere Kalomelabscheidung.

In der schwach schwefelsauren Lösung war mehr Kaliumpermanganat notwendig, wenn das Sublimat erst nachher zugesetzt wurde, als wenn der Zusatz bereits vorher erfolgte. Wir haben nun bereits gezeigt, daß sich bei den vorliegenden Versuchsbedingungen Ameisensäure bildet. Damit findet die beobachtete Erscheinung eine zwanglose Erklärung: Wird das Sublimat vor dem Kaliumpermanganat zugesetzt, so wird die gebildete Ameisensäure durch Sublimat oxydiert; dementsprechend muß in diesem Falle weniger Kaliumpermanganat verbraucht werden.

In stark saurer Lösung war die Menge des verbrauchten Kaliumpermanganats unabhängig davon, ob das Sublimat vor oder nach der Titration zugesetzt wurde. In stark schwefelsaurer Lösung unterbleibt die Bildung der Ameisensäure, so daß ein Sublimatzusatz vor der Titration ohne Einfluß ist. Ähnlichen Beobachtungen entstammen wohl die Vorschriften für die Titrationsen von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat, ohne daß damals an die Möglichkeit einer Bildung von Ameisensäure gedacht wurde.\*)

Es zeigt sich also, daß bei den z. B. von Treadwell für die Titration geforderten Schwefelsäurekonzentrationen keinerlei Reduktionserscheinungen zu beobachten und daher beim Einhalten dieser Vorschriften Störungen durch Ameisensäure nicht zu erwarten sind. Es ergab sich übrigens, daß schon weniger als die Hälfte der angegebenen Säuremenge genügt.

Im Anschluß hieran haben wir die anderen von Oberhauser angeführten Reaktionen untersucht, und zwar zuerst

\*) Literaturangaben über die Reaktion zwischen Oxalsäure und Kaliumpermanganat finden sich in der Dissertation von Käthe Berge, a. a. O.

die zwischen Eisensalzen und Oxalsäure. Oberhauser und Schormüller<sup>23)</sup> geben an, daß die „Aktivierung“ der Oxalsäure auch hervorgerufen wird durch Einwirkung von Eisen(II)-salzen auf Oxalsäure, aber nur in Gegenwart von Sauerstoff. Es genügt schon nach den Angaben der Genannten die Anwesenheit des Luftsauerstoffs; intensiver geht die Reduktion von Sublimat zu Kalomel vor sich, wenn der Oxalsäure-Eisen(II)-salzlösung 1 cm<sup>3</sup> Wasserstoffperoxyd zugesetzt wird.

Zur Nachprüfung wurden Oxalsäurelösungen verschiedener Konzentrationen mit gleichen Mengen Eisen(II)-salz versetzt. In einer anderen Versuchsreihe wurden immer gleiche Konzentrationen von Oxalsäure mit steigender Menge Eisen(II)-salz zur Reaktion gebracht. Einige Kubikzentimeter des Reaktionsgemisches wurden überdestilliert und das saure Destillat mit Natronlauge titriert. Der Verbrauch an Natronlauge stieg sowohl bei wachsender Fe<sup>++</sup>-Konzentration als auch bei steigender Oxalsäurekonzentration anfangs an, nahm dann aber wieder ab. Auch in diesem Falle haben wir wieder zu jedem Versuch einen Kontrollversuch bei gleichen Konzentrationen mit Sublimat angestellt, um zu ermitteln, ob die Reduktionserscheinungen eintreten. Sie konnten in jedem Falle festgestellt werden. Die Ameisensäure wurde auch hier wieder durch die Probe mit Resorcin und konz. Schwefelsäure nachgewiesen, doch traten bei diesen Versuchen noch infolge der Anwesenheit von Eisensalzen besondere Schwierigkeiten hinzu, auf die später eingegangen werden soll.

Wie Oberhauser und Mitarbeiter schon angegeben haben, geht die Reduktion des Sublimats nicht im Strom eines inerten Gases, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd vor sich, wohl aber im Luft- oder Sauerstoffstrom, und besonders bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd. Diese Angabe konnte bestätigt und weiter festgestellt werden, daß bei der Destillation im Stickstoffstrom auch das Destillat keinerlei sauren Charakter zeigte, sondern bei der Titration mit Natronlauge schon der erste Tropfen den Umschlag brachte. Im Reaktionsgemisch war auch keine Ameisensäure mit Resorcin und konz. Schwefelsäure nachweisbar gewesen. Anders lagen die Verhältnisse bei Zutritt von Luft oder eines Stoffes, der Sauerstoff abgibt, wie Wasserstoffperoxyd. Bei Erhitzen der Lösung unter Luftzutritt zeigten sich nur geringe Reduktionserscheinungen. Die Ameisensäure ließ sich wohl im



Reaktionsgemisch mit Resorcin und konz. Schwefelsäure nachweisen, aber im Destillat war infolge der starken Verdünnung nur noch eine Spur vorhanden. Auch der Versuch, durch überhitzten Wasserdampf größere Mengen in das Destillat überzutreiben, blieb erfolglos.

Wurden dem Reaktionsgemisch aber einige Kubikzentimeter Wasserstoffperoxyd zugesetzt, so trat die Reduktion in erhöhtem Maße ein und auch die Bildung der Ameisensäure. Bei diesen Versuchen zeigten sich beim Nachweis der Ameisensäure neue Schwierigkeiten, und zwar durch das Wasserstoffperoxyd. Wenn das Reaktionsgemisch mäßig erhitzt wurde, konnte die Ameisensäure in diesem mit Resorcin und konz. Schwefelsäure noch nachgewiesen werden. Wurde das Reaktionsgemisch aber zum Sieden erhitzt und einige Kubikzentimeter abdestilliert, so war die Ameisensäure sowohl in der Lösung als auch im Destillat nicht mehr nachweisbar. Da das Destillat aber auch in diesem Falle sauer reagierte, wurde es wieder mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft. Aus etwa 40—50 Destillationen erhielt man einige Milligramme eines Salzes, das sich als reines Natriumcarbonat bei der Analyse erwies. Das Destillat enthielt vor dem Eindampfen außerdem noch Wasserstoffperoxyd. Das Wasserstoffperoxyd zeigt sich durch das Auftreten eines braunen Ringes bei der Probe mit Resorcin und konz. Schwefelsäure an. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ameisensäure entsteht der orangefarbene Ring der Ameisensäure unter dem braunen.

Oberhauser gibt weiter an, daß bei Gegenwart von Eisen(III)-salzen die „Aktivierung“ durch Eisen(II)-salz unterbleibt. Diese Angaben stimmen mit den Beobachtungen überein, daß in Gegenwart von Eisen(III)-salzen keine Reduktion des Sublimats zu Kalomel eintritt. Es gelang auch niemals, bei Anwesenheit von Eisen(III)-salzen in einer Lösung Ameisensäure durch Reduktion von Sublimat zu Kalomel nachzuweisen. Trotzdem besteht kein Zweifel, daß Ameisensäure entsteht, nur reagiert sie mit dem Eisen(II)-salz schneller als mit dem Sublimat. Man erkennt das an der braunroten Farbe, die die anfangs gelbe Eisenlösung bei deren Anwesenheit beim Erhitzen annimmt, ein Zeichen, daß die Ameisensäure mit dem Eisensalz in Reaktion getreten war unter Bildung eines sehr stabilen Komplexsalzes.

Eine Reaktion auf Ameisensäure, die auf der eben beschriebenen Reaktion zwischen Eisen(III)-chlorid und Ameisensäure beruht, ist bekannt. So führt z. B. Fresenius<sup>27)</sup> an, daß Ameisensäure mit Eisen(III)-chlorid bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak und heftigem Schütteln eine klare Lösung von leuchtend roter Farbe gibt. Es wurde festgestellt, daß man bei Anwesenheit von Ameisensäure wohl diese Lösung erhält, daß aber auch ohne Ameisensäure unter gewissen Bedingungen eine klare Lösung von kolloidem Eisenhydroxyd entsteht, die von der anderen in der Farbe kaum zu unterscheiden ist, so daß ein klarer Nachweis auf diese Weise nicht erzielt werden kann.

Die Reaktion zwischen  $Fe^{3+}$  und Ameisensäure macht eine bestimmte Reihenfolge der Zugabe der Reaktionsteilnehmer notwendig. Wie Oberhauser angibt, treten die Reaktionserscheinungen bei gleicher Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nicht immer auf, sondern sind sehr abhängig von der Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien. Es zeigte sich, daß die Reaktion bei den Eisen(II)-salzen versagte, wenn das  $Fe^{3+}$  zuerst mit dem Wasserstoffperoxyd reagieren konnte, da dann dreiwertiges Eisen in das Reaktionsgemisch kam. Am günstigsten verlief die Reaktion, wenn das Wasserstoffperoxyd zuletzt zugesetzt wurde. Es ergibt sich also, daß auch bei den Versuchen von Oberhauser und Mitarbeitern die Reaktion zwischen dreiwertigem Eisen und Ameisensäure die Reduktion des Sublimats verhindert.

Ferner wurden die Versuche von Oberhauser, die sich auf die Wirkung des elektrischen Stromes auf Oxalsäure beziehen, nachgeprüft. Oberhauser gibt an, daß eine „Aktivierung“ der reinen Oxalsäure durch den elektrischen Strom nicht möglich sei, daß dagegen in einer schwach essigsäuren Lösung von Ammoniumoxalat Sublimat zu Kalomel reduziert würde bei Einwirkung des elektrischen Stromes.

Die Versuche ergaben, daß bei Verwendung von reiner Oxalsäure der Versuch jedesmal negativ verlief. Ebenso wie bei Oberhauser wurde dann zu weiteren Versuchen eine schwach essigsäure Lösung von Natriumoxalat verwendet und zunächst festgestellt, daß tatsächlich in diesem Reaktionsgemisch beim Versetzen mit Sublimat beim Stromdurchgang

Reduktion zu Kalomel eintrat. Wir haben dann einen weiteren Versuch ohne Einschalten des elektrischen Stromes ausgeführt und festgestellt, daß auch dann Reduktion des Sublimats zu Kalomel eintritt, wenn das Reaktionsgemisch erwärmt wird. Auch hierbei konnte nach der Methode von Krauss und Tampke Ameisensäure nachgewiesen werden. Nach dieser Erfahrung wurden die Versuche nicht weiter fortgeführt.

Eingehender wurden dann die Reduktionserscheinungen in einem Gemisch von Oxalsäure und Kaliumpersulfat untersucht. Auch hier ergab sich wieder die Schwierigkeit, daß das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasserstoffperoxyd den Nachweis der Ameisensäure störte, doch war es möglich, gleich zu Anfang der Reaktion bei mäßigem Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure im Reaktionsgemisch den orangefarbenen Ameisensäurering unter dem braunen Wasserstoffperoxydring festzustellen. In der Siedehitze war die Ameisensäure vollständig oxydiert und es ging nur ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoffperoxyd in das Destillat über. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge und dem Eindampfen blieb reines Natriumcarbonat zurück. Die ausgeschiedene Menge Kalomel war bei diesen Versuchen mit Kaliumpersulfat viel größer als mit Eisensalzen. Diesen großen Mengen Kalomel standen auch größere Mengen Kohlensäure gegenüber. Es bestätigt sich also die Annahme, daß bei der Reaktion eine Zersetzung der Oxalsäure eintritt und daß die von Oberhauser aufgestellte Behauptung, die Oxalsäurekonzentration sei vor und nach den Versuchen dieselbe, nicht bestätigt werden kann. Es wurde vielmehr bei den Reaktionsgemischen sowohl mit Eisen(II)-salzen wie mit Persulfat festgestellt, daß die Kohlensäuremenge im Destillat mit zunehmender Kalomelabscheidung steigt und diese wieder einer größeren Abnahme der Oxalsäurekonzentration entspricht.

Es ist nun versucht worden, die besprochenen Reaktionen quantitativ zu verfolgen. Die Versuche wurden im Stickstoffstrom ausgeführt, um die gebildete Kohlensäure quantitativ überzutreiben und um andererseits die Kohlensäure der Luft auszuschalten. Dem Reaktionsgemisch wurde Sublimat zugesetzt, das ausgeschiedene Kalomel bestimmt und nach Beendigung der Reaktion der Verlust an Oxalsäure festgestellt.

Bei den Versuchen mit Persulfat entsprach die gefundene Kohlensäure dem ausgeschiedenen Kalomel und dem Oxalsäureverlust.

Bei quantitativen Versuchen mit Eisen(II)-salzen traten Unregelmäßigkeiten auf, die wir auf Bildung von Komplexverbindungen des dreiwertigen Eisens mit Ameisensäure zurückführen. Es wurde jedesmal weniger Kalomel und auch weniger Kohlensäure gefunden, als dem Oxalsäureverlust entsprach.

Die Versuche mit Kaliumpermanganat ließen sich auch quantitativ verfolgen; durch den Sublimatzusatz wurde die Ameisensäure vollständig zu Kohlensäure oxydiert.

Die Behauptung Oberhausers, daß die aktivierte Oxalsäure beim Erhitzen auf Siedetemperatur ihre Aktivität verliert, ist einfach so zu erklären, daß beim Sieden die Ameisensäure entweder in das Destillat übergeführt oder durch verfügbaren Sauerstoff zu Kohlensäure weiter oxydiert wird, wie bei den Versuchen mit Eisensalzen oder Persulfat.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen Versuchen mit Oxalsäure, bei denen in der Hitze das Sublimat zu Kalomel reduziert wurde, das Auftreten von Ameisensäure festgestellt werden konnte. Diese Ameisensäure ist also als die Ursache der Reduktionserscheinung anzusehen, und nicht eine „aktive“ Form der Oxalsäure.

### 3. Folgerungen

Durch die eben beschriebenen Versuche ist erwiesen, daß bei den von Dhar<sup>29)</sup> und Oberhauser<sup>29)</sup> als Beweis für die Existenz einer aktiven Form der Oxalsäure angeführten Reaktionen Ameisensäure entsteht und daß diese die Ursache dieser Reaktionen ist. Hierdurch wird die Annahme einer „aktiven“ Form der Oxalsäure hinfällig.

Es ist nun zu erörtern, ob die Versuchsergebnisse der Genannten sich mit der Tatsache des Auftretens von Ameisensäure vereinbaren lassen und wie weit die theoretischen Erwägungen der beiden Forscher zutreffen.

Was zunächst Dhar anbetrifft, so ist zu sagen, daß seine experimentellen Beobachtungen von uns bestätigt werden können. Die Oxalsäure wird bei den beschriebenen Versuchen zersetzt

und als Endprodukt bildet sich Kohlendioxyd. Die Reduktion wird aber nicht wie Dhar annimmt, durch eine „Aktivierung“ der Oxalsäure, sondern durch Ameisensäure hervorgerufen, die sich intermediär bildet, aber sogleich mit dem Sublimat in Reaktion tritt.

Im Gegensatz zu Dhar, der richtig beobachtet hat, ist dies bei Oberhauser nicht immer der Fall. Der Genannte nimmt an, daß die Oxalsäure bei den betreffenden Reaktionen „aktiviert“ wird und ihre reduzierende Wirkung ausübt, ohne zersetzt zu werden. Diese Annahme ist nicht richtig, denn es wurde bei den beschriebenen Versuchen gezeigt, daß bei der Reaktion Oxalsäure verschwindet. Vielleicht ist der Irrtum von Oberhauser darauf zurückzuführen, daß er die entstandene Ameisensäure mitbestimmt hat.

Oberhauser hat auf Grund seiner Versuche verschiedenartige Schlüsse gezogen und zahlreiche theoretische Betrachtungen angeknüpft, die nun von dem Standpunkt aus betrachtet werden müssen, daß nicht eine „aktivierte“ Form der Oxalsäure, sondern Ameisensäure die Ursache der Reduktionserscheinungen ist.

Es ergibt sich<sup>\*)</sup>, daß alle experimentellen Erscheinungen, die Oberhauser und Mitarbeiter auf eine „aktive“ Form der Oxalsäure zurückführen, zwanglos durch das Auftreten von Ameisensäure erklärt werden können und auf diese zurückzuführen sind.

### III. Die Edersche Lösung

Nachdem die Bestandteile der sogenannten Ederschen Lösung auf ihr Verhalten gegenüber Wärme und Licht in gelöstem Zustande untersucht worden waren, wurden die Versuche mit dieser selbst begonnen.

Unter „Ederscher Lösung“ versteht man eine Lösung, die, wie Eder schreibt, erhalten wird „durch Zusammengießen von 2 Liter Wasser, in dem 80 g Ammoniumoxalat und von 1 Liter Wasser, in dem 50 g Sublimat gelöst sind. Von dieser Lösung wird in ein 100 ccm fassendes Reagenzglas gegeben, das, um

<sup>\*)</sup> Die ausführliche Behandlung findet sich bei Käthe Berge, a. a. O.

die Luft abzuhalten, mit einem Deckel verschlossen ist, in dem sich eine Öffnung befindet.“

### 1. Literatur

Eder<sup>1)</sup> begann seine Versuche durch die Untersuchung eines Gemenges von Quecksilber(II)-chlorid und Oxalsäure. Er stellte fest, daß im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung eintritt, auch nicht beim Erwärmen; erst nach 6 stündigem Kochen war eine schwache Trübung bemerkbar im Gegensatz zu Schoros<sup>2)</sup>, der stärkere Fällung beobachtet hatte.

Am Licht dagegen zeigte sich starke Abscheidung von Kalomel, wie Bequerel<sup>3)</sup> schon gefunden hatte. Der Genannte wollte die Mischung als Aktinometer benutzen, erkannte jedoch die Unregelmäßigkeit der Fällung.

Auch Eder konnte die Unregelmäßigkeiten der Ausfällung des Kalomels in der Lösung von Bequerel nicht beheben und stellte als Ursache Salzsäure fest, die nach der Gleichung

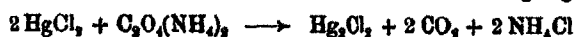


entsteht.

Etwas besser waren die Ergebnisse, als an Stelle von Oxalsäure Tetraoxalate verwendet wurden, doch erreichten diese Versuche auch nicht die Genauigkeit, die mit einem Gemenge von Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat erhalten wird.

Eder selbst hat die Schwächen der von ihm vorgeschlagenen Lösung wohl erkannt. So hat er z. B., da auch in dem zuletzt erwähnten Falle die Abscheidung des Kalomels nicht regelmäßig ist, eine Korrektions-tabelle gegeben. Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch andere Vorschläge für die Zusammensetzung der Lösung angegeben worden sind, doch hat sich der Edersche als der beste erwiesen.

Was nun die Wirkungsweise der Lösung anbetrifft, so wird angenommen, daß unter dem Einfluß des Lichtes — im Dunkeln tritt keine Reaktion ein — sich der Vorgang



abspielt. Als Maß der Lichtintensität kann entweder die sich

entwickelnde Menge Kohlensäure oder die Menge des ausgefallten Kalomels dienen.

Bei Benutzung der Ederschen Lösung fällt auf, daß sich bei Beginn der Reaktion kein  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  bildet; dies wird darauf zurückgeführt, daß die Lösung sich erst an Kalomel sättigen müsse, ehe dieses ausfallen könne.

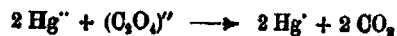
Erwähnt sei noch, daß nach völliger Abscheidung des Kalomels bei weiterer Belichtung dieses durch Bildung von Quecksilber geschwärzt wird.

M. Roloff<sup>23)</sup> behandelt in einer Arbeit über photochemische Wirkungen in Lösungen eingehend die Frage der Ederschen Lösung. Er nimmt an, daß in der Lösung sich Komplexverbindungen bilden wie



auf Grund der Arbeiten von Le Blanc und Noyes<sup>23)</sup>, die angegeben haben, daß die Löslichkeitserhöhung des Sublimates bei Gegenwart von  $\text{HCl}$  auf Bildung von Säuren der Form:  $\text{H}_2[\text{HgCl}_4]$  und  $\text{H}_3[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$  beruht. Roloff nimmt dann an, daß die Komplexe zum Teil weiter dissoziieren. Bei der Prüfung auf Lichtempfindlichkeit stellt er fest, daß Zusatz von  $\text{H}$ -Ion hemmend wirkt und erklärt dies durch Verminderung der Oxalsäureionen; ebenso wirkt  $\text{Cl}$  hemmend. Beschleunigend wirkt nach Roloff  $\text{CO}_2$ , und zwar dann, wenn dieses während der Belichtung durch die Flüssigkeit geleitet wird, was Roloff auf „optische Sensibilisation“ zurückführt, da er eine einleuchtende Erklärung nicht findet.

Als Ergebnis der Untersuchung gibt Roloff an, daß die Gleichung



die Reaktion bei Belichtung der Ederschen Lösung darstelle, also, wie Roloff unrichtigerweise annimmt, eine Reduktion des Quecksilber(II)-oxalates sei.

Das Maximum der Empfindlichkeit wird nach Roloff erreicht, „wenn soviel Oxalsäure- und Merkurionen in Lösung sind, als darin nebeneinander existieren können.“

Im Anschluß an die Arbeit von Roloff zeigen Jodlbauer und Tappeiner<sup>24)</sup>, daß die Wirkung des Kohlendioxydes nur darauf beruht, daß der gelöste Sauerstoff ent-

fernt wird und stellen fest, daß Durchleiten von Wasserstoff und Evakuieren die Lichtempfindlichkeit vermehre, reiner Sauerstoff die Reaktion aber bedeutend verlangsame. Der Umsatz der Ederschen Lösung tritt nach Ansicht der Genannten damit in die Reihe der sauerstoffgehemmten Lichtprozesse ein.

Kastle und Beathy<sup>35)</sup> sowie Gros untersuchen, welche Stoffe hemmend und welche beschleunigend auf den Umsatz in der Ederschen Lösung wirken.

Als dritter beschäftigt sich Winter<sup>36)</sup> eingehend mit der Ederschen Lösung. Er arbeitet die katalytischen Versuche früherer Forscher, besonders von Kastle und Beathy, nach und findet, daß einige Oxydationsmittel, darunter Kaliumpermanganat, Cer(IV)-salze, Ammoniumpersulfat usw. fördernd wirken. Im besonderen stellt Winter fest, daß sich bei den Versuchen mit Kaliumpermanganat eine rotbraune Lösung — Mangan(II)-salz — bilde, und dann die Bildung von Kalomel stark einsetze. Im übrigen gibt Verfasser verschiedene Hypothesen für die Erscheinung, ohne jedoch eine einleuchtende Erklärung zu finden.

Winter stellt weiter fest, daß Eisen(II)-salz die Lichtempfindlichkeit verringert, Eisen(III)-salz erhöht, daß Durchleiten von  $\text{CO}_2$  die Lichtempfindlichkeit erhöht und Sauerstoff hemmend wirkt. Er gibt an, daß parallel und proportional mit der Oxydation des Eisen(II)-oxalates die Zersetzung der Ederschen Flüssigkeit gehe und daß dieser Vorgang — die Ausscheidung von Kalomel und die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  — „in Verbindung mit der schnellen Lichtreduktion des Ferrioxalates den bekannten katalytischen Einfluß bewirkt, welche die Ferrisalze auf die Umsetzung der Ederschen Flüssigkeit im Lichte ausüben.“ Eine klare Deutung findet Winter für die Erscheinungen nicht. Erwähnt sei noch, daß angegeben wird, daß Eisen(II)-salze  $\text{HgCl}_2$  im Dunkeln reduzieren, bei Abwesenheit von Sauerstoff.

In einer späteren Arbeit stellt der Genannte weitere Versuche an, als deren Ergebnis er u. a. angibt, daß die Induktionsperiode der Ederschen Lösung, also die Zeit, bis das erste Kalomel sich abscheidet, die Zeit sei, in der der gelöste Sauerstoff verbraucht würde (Entfernung durch  $\text{CO}_2$ -durchleiten), daß die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung nur von



deren Eisengehalt abhinge und diesem proportional sei und daß die wirklich reine Edersche Lösung Flüssigkeit, d. h. das Quecksilber(II)-oxalat, an sich nicht lichtempfindlich sei.

## 2. Eigene Versuche

Wie die gekürzte Zusammenstellung der Literatur über die Reaktion zwischen Oxalaten und Quecksilber(II)-chlorid im Licht zeigt, gehen die Ansichten über den Mechanismus der eintretenden Reaktion weit auseinander.

Die grundlegende Formel für den Vorgang, wie sie schon von Eder<sup>1)</sup> aufgestellt worden ist, lautet



doch ist ohne weiteres festzustellen, daß diese bestenfalls als eine Summenformel für eine Reihe von Reaktionen angesehen werden kann, auf keinen Fall aber den Vorgang im einzelnen wiedergibt.

Wir haben unsere Versuche damit begonnen, Lösungen von reinem Ammoniumoxalat und Quecksilber(II)-chlorid, wie sie als Komponenten der Ederschen Lösung hergestellt werden, einzeln mit der Quecksilberdampf Lampe zu belichten. Nachdem die Lösungen mehrere Stunden den Strahlen ausgesetzt worden waren, wurden sie im Dunkeln zusammengegossen. Es trat keine Abscheidung von Kalomel ein; als dann aber das Tageslicht einwirken konnte, fiel sofort  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  aus.

Es ergibt sich also, daß entgegen der mehrfach geäußerten Ansicht eine nachwirkende „Aktivierung“ der beiden Salze nicht stattfindet, und daß die Reduktion des Sublimates nur dann eintritt, wenn eine Lösung, die gleichzeitig Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat enthält, belichtet wird.

Nunmehr wurden die beiden Komponenten zusammengegeben, und die jetzt fertige Edersche Lösung belichtet. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich als reines Kalomel erwies, was, um ganz sicher zu gehen, noch einmal festgestellt wurde. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden, was vorauszusehen war, weil diese bei der Bildung sofort mit dem Sublimat in Reaktion treten und zu  $\text{CO}_2$  oxydiert werden mußte. Wasserstoffperoxyd konnte auch nicht nachgewiesen

werden, dagegen fanden sich in der Lösung erhebliche Mengen Kohlendioxyd.

Als die Reduktion nun quantitativ verfolgt wurde, ergab sich, daß der Gehalt an Oxalsäure abnimmt und sich hierfür eine entsprechende Menge  $\text{CO}_2$  und Kalomel bildet.

Eine reine Aktivierung der Oxalsäure, wie Oberhauser sie annimmt, tritt also auch bei diesen Versuchen nicht ein.

Die Versuche mit Zugabe von Eisensalzen sind nur qualitativ angestellt worden. Es wurde gefunden, daß selbst bei Verwendung der reinsten Ausgangsmaterialien eine Reaktion eintritt, und daß diese ungleich schneller verläuft, wenn Eisen(III)-ionen anwesend sind, in Übereinstimmung mit den früheren Angaben.

Da die Wirkung des Lichtes von verschiedenen Forschern auf die Bildung von Komplexsalzen zurückgeführt wird, sind auch nach dieser Richtung hin Versuche unternommen worden.

Roloff<sup>21)</sup> äußert sich in der schon angeführten Untersuchung dahin, daß Komplexe der Zusammensetzung



entstehen und deren Dissoziationsprodukte, die Hg- und  $(\text{C}_2\text{O}_4)$ -Ionen, die Reaktion bewirken. Er stützt sich hierbei nicht auf eigene Versuche, sondern auf die angeführten Arbeiten von Le Blanc und Noyes.

Es wurde versucht, eines der angeführten Salze aus der Lösung zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Edersche Lösung bei den verschiedensten Temperaturen eingeengt oder im Vakuum langsam verdunstet. Es ist jedoch niemals gelungen, ein Salz der angegebenen Zusammensetzung zu gewinnen. Aus den Lösungen schieden sich Oxalsäure und Quecksilbersalz stets getrennt aus, als ein Gemisch von langen weißen Nadeln und feinkristallinem Pulver, das sich mechanisch leicht trennen ließ. Die Analyse der Nadeln stimmte für reines Ammoniumoxalat, während die kleinen Krystalle frei von Oxalsäure waren und nur die Quecksilbersalzreaktionen gaben; sie waren in Wasser kaum löslich, wohl aber in verdünnten Säuren. Es handelte sich also wohl um basische Quecksilbersalze. Nur dann erhielt man bei diesen Versuchen

Kalomel, trotzdem die Lösung unter völligem Lichtabschluß gehalten wurde, wenn Ammoniumoxalat anwesend und dann bis zu 90–100° C erhitzt wurde. Hierbei entstand nach kurzer Zeit ein Niederschlag, obgleich die Lösung noch nicht soweit eingengt war, daß sich Salz ausscheiden konnte. Die Analyse des Niederschlags ergab Kalomel. Ein gleicher Versuch, bei dem an Stelle des Ammoniumoxalates Oxalsäure verwandt wurde, verlief negativ, die Lösung blieb dieses Mal klar. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Angaben von Gillot, der behauptet, daß sich eine Ammoniumoxalatlösung beim Kochen u. a. in Ameisensäure zersetzt.

Da es nicht möglich ist, von der Ederschen Lösung ausgehend zu dem gesuchten Komplexsalz zu gelangen, wurde versucht, es auf andere Weise zu erhalten. Als Grundlage diente hierbei eine Vorschrift von Kohlschütter<sup>39)</sup>, der das dem gesuchten Salz entsprechende Kaliumsalz hergestellt hat. Zu diesem Salz  $K_2[Hg(C_2O_4)Cl_2]$  gelangte er, als er aus Quecksilber(II)-nitrat gefälltes Quecksilber(II)-oxalat in einer Kaliumchloridlösung bis zur Sättigung löste. Aus dieser Lösung kristallisiert innerhalb 12 Stunden das Kaliumsalz aus. Dieses Kaliumsalz wurde nach jener Vorschrift hergestellt und dann bei einer zweiten Probe an Stelle des Kaliumchlorids Ammoniumchlorid einzuführen versucht. Es zeigte sich jedoch, daß, als das Quecksilber(II)-oxalat sich löste, ein anderer weißer Niederschlag ausfiel, der sich bei der Analyse als reines Ammoniumoxalat erwies. Dieser Niederschlag trat in erheblicher Menge auf infolge der sehr viel geringeren Löslichkeit des Ammoniumoxalates gegenüber dem Kaliumoxalat. Nach Entfernung dieses Niederschlags fiel beim Einengen ein gleiches Gemenge von Krystallen aus wie beim Einengen der Ederschen Lösung.

Auch Natriumchlorid wurde an Stelle des Kaliumchlorids zum Lösen des Quecksilber(II)-oxalates genommen, jedoch ließen sich auf diese Weise keine beachtenswerten Mengen aufnehmen.

Das nach der Vorschrift von Kohlschütter hergestellte Kaliumsalz wurde gelöst und belichtet. Es zeigte sich jedoch keine Kalomelausscheidung, trotzdem die Komplexion  $[Hg(C_2O_4)Cl_2]^{2-}$  und dessen Dissoziationsprodukte vorhanden waren. Dagegen ergab die mit Ammoniumchlorid hergestellte Lösung nach dem

Abfiltrieren des ausgefallenen Ammoniumoxalates beim Belichten eine Trübung.

#### IV. Diskussion über den Reaktionsmechanismus der Ederschen Lösung

Wie die bisherigen Ausführungen erkennen lassen, bestehen verschiedene Möglichkeiten für die Erklärung der Wirkung des Lichtes auf die Ammoniumoxalat- und Quecksilber(II)-chlorid enthaltende Lösung.

Eder selbst erklärt, wie schon oben erwähnt wurde, den Reaktionsmechanismus durch die Gleichung



war sich aber wohl darüber klar, daß der Vorgang verwickelter verläuft.

Sichergestellt ist, und auch die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche bestätigen dies, daß im ganzen die Reaktion in der Ederschen Lösung quantitativ im Sinne der eben angeführten Gleichung verläuft.

Dem Verlust an Oxalsäure entspricht die sich bildende Menge  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CO}_2$ .

Wie die Literaturangabe zeigt, führt der weitaus größte Teil der Forscher, die auf diesem Gebiet gearbeitet haben, die Ursachen der Lichtempfindlichkeit auf den Einfluß der Strahlen auf einen Komplex oder auf dessen Ionen zurück und es soll zunächst diese Frage besprochen werden.

In Frage kommen hauptsächlich die folgenden Komplexe:



bzw. das Quecksilber(II)-oxalat (Rolloff),  $\text{MeHgCl}_2$ ,  $\text{Me}_2[\text{HgCl}_4]$ , also zwischen  $\text{NaCl}$  und  $\text{HgCl}_2$  (Bouzion und Ronyer), zwischen  $\text{Fe}^{+++}$  und Oxalsäure 1:1 (Walton und Graham), zwischen  $\text{FeCl}_3$  und Oxalsäure (Gosh und Mitra),  $\text{Me}_3[\text{Fe}^{+++}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  bzw. Eisen(II)-oxalat (Allmand und Wett),  $\text{Me}_2[\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$  (Roseveare), zwischen  $\text{HgCl}_2$  und Natriumformiat (Bouzion und Ronyer) und schließlich  $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{--}$ .

Überblickt man die aufgeführten Verbindungen, so zeigt sich, daß zahlreiche Möglichkeiten in den Kreis der Betrachtung

tungen gezogen worden sind, und es gilt nun zu prüfen, ob die Komplexe für den Reaktionsmechanismus der Ederschen Lösung in Betracht kommen.

Auszuscheiden sein dürfte von vornherein die Annahme eines Komplexes, der Eisen enthält. Selbst wenn, wie Winter annimmt, der nicht völlig zu entfernende Eisengehalt der Ederschen Lösung für die Lichtwirkung verantwortlich zu machen ist, so ist es ausgeschlossen, daß bei derartiger Verdünnung ein Eisen enthaltender Komplex, wie er auch immer aufgebaut sein möge, in der Ederschen Lösung enthalten sein kann.\*)

Weiterhin erscheint die Annahme eines Komplexes



nicht in Betracht zu kommen, ebensowenig wie ein solcher zwischen  $\text{HgCl}_2$  und Ammoniumformiat.

Dagegen ist die Möglichkeit, daß Ammoniumquecksilberoxalat oder das  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  die Lichtempfindlichkeit hervorruft, denkbar.

Zur Diskussion dieser Frage haben wir, nachdem es nicht gelungen war, ein Komplexsalz aus der Ederschen Lösung zu gewinnen, geprüft, ob das nach den Angaben von Kohlschütter dargestellte Salz  $\text{K}_4[\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$  in Lösung bei Hinzugabe von  $\text{HgCl}_2$  lichtempfindlich ist. Es zeigte sich, daß keine Abscheidung von Kalomel, selbst nicht im Lichte der Quecksilberlampe, eintritt. Auch Quecksilberoxalat erwies sich als nicht lichtempfindlich.

Der Komplex  $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]^{4-}$  und seine Dissoziationsprodukte ist also nicht für die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung verantwortlich zu machen.

Weiter steht zur Diskussion die Ansicht von Winter, der annimmt, daß der Eisengehalt die Grundursache für die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung, und daß die wirk-

\*) Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß Eisen(III)-oxalat in festem Zustande früher nicht erhalten werden konnte, wie Eder mit Valenta und Rosenheim<sup>39)</sup> angibt. Eine Lösung von Eisen(III)-hydroxyd in Oxalsäure zerfällt beim Belichten und beim Erhitzen auf 100° in Eisen(II)-oxalat und  $\text{CO}_2$ . Erst kürzlich gelang es Weinland<sup>40)</sup> Eisen(III)-oxalat in festem Zustande aus Eisen(III)-nitrat und Oxalsäure zu erhalten.

lich reine Lösung, also das „Quecksilber(II)-oxalat“ wie er annimmt als solches nicht lichtempfindlich sei.

Zunächst ist hierzu zu sagen, daß dieser Beweis noch nicht erbracht ist, denn es ist noch nie eine Edersche Lösung gewonnen worden, selbst bei Verwendung der reinsten Ausgangsmaterialien, die nicht lichtempfindlich gewesen wäre. Winter führt diese Tatsache darauf zurück, daß die notwendige Eisenmenge so gering sei, daß sie chemisch nicht mehr nachgewiesen werden könne und daß es daher nicht möglich sei, sie aus den Ausgangsmaterialien zu entfernen.

Wenn auch eine geringe Eisenmenge die Empfindlichkeit der Ederschen Lösung steigert, so erscheint doch die Erklärung Winters unbewiesen und gekünstelt.

Für all die aufgeführten Erscheinungen geben die betreffenden Autoren weit hergeholt theoretische Deutungen, die sie selbst nicht befriedigen und keine Klärung bringen.

Überblickt man die verschiedenen Arbeiten und deren Ergebnisse, so drängt sich der Eindruck auf, daß Ameisensäure als Zwischenprodukt in der Ederschen Lösung auftritt und die Reduktion des Quecksilber(II)-chlorids zu Kalomel hervorruft.

Als Hauptargument für diese Annahme soll zunächst darauf hingewiesen werden, daß die Reduktion des Sublimates als typische Reaktion der Ameisensäure anzusehen ist, nachdem die Annahme einer „aktivierten“ Oxalsäure als erledigt betrachtet werden kann und bisher kein anderer hier in Frage kommender Stoff bekannt geworden ist, der diese Reaktion in derselben Stärke bewirkt.

Sehr charakteristisch ist ferner die Tatsache, daß die Reduktion mit Ammoniumoxalat stark, mit Oxalsäure jedoch schwach eintritt. Eder führt dies auf die Bildung von Salzsäure zurück, wie schon berichtet worden ist. Diese Beobachtung stimmt durchaus mit der Feststellung von Oberhauser, Eder sowie von Krauss und Mitarbeitern überein, daß Säurezusatz die Bildung von Ameisensäure hemmt und daß aus Ammoniumoxalat sehr viel leichter Ameisensäure entsteht als aus Oxalsäure und Kaliumoxalat. Aus diesem Grunde ist es auch möglich, ein Gemenge von Oxalsäure mit  $\text{HgCl}_2$  im Dunkeln zu kochen, ohne daß eine Ausscheidung sich zeigt. Nimmt

man jedoch Ammoniumoxalat, so fällt Kalomel aus, weil sich Ameisensäure bildet.

Weiterhin hat nun Eder beobachtet, daß die Fällung stark von der Temperatur abhängig ist, daß sie relativ mit der Zeit abnimmt, und daß ultraviolette Strahlen besonders stark wirken. Diese Beobachtungen lassen sich durch die Bildung von Ameisensäure erklären.

Daß nicht sofort eine Fällung von Kalomel eintritt, sondern erst nach einiger Zeit, soll nach Eder darauf zurückzuführen sein, daß die Lösung zuerst mit Kalomel gesättigt sein muß, ehe dieses ausfällt, wenn auch bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung die Begründung nicht als befriedigend angesehen werden kann. Viel näher liegt anzunehmen, daß die Reaktion, die zur Bildung von Ameisensäure führt, erst nach einiger Zeit sich auswirkt.

Wenn Roloff schreibt, daß H- und Cl-Ionen hemmend wirken, und daß in verdünnten Lösungen die Reaktion stärker eintritt, so gibt er derselben Ansicht Ausdruck wie Oberhauser und Krauss. Dasselbe gilt für die Feststellung von Winter, daß Eisen(II)-salz die Lichtwirkung erhöht, und daß einige Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat, Cer(IV)-salze, Ammoniumpersulfat usw. fördern. Winter gibt dann weiter an, daß mit  $\text{KMnO}_4$  eine rotbraune Lösung, Mangan(III)-salz entstehe, und dann die Bildung von Kalomel stark einsetze. Genau dieselbe Beobachtung beschreibt Oberhauser; sie allein schon kann nach den Feststellungen von Krauss und Mitarbeitern als Beweis dafür angesehen werden, daß bei der Reaktion in der Ederschen Lösung Ameisensäure entsteht und den entscheidenden Einfluß ausübt.

In einer Reihe der angeführten Arbeiten wird über den Einfluß von Gasen auf die Reaktion der Ederschen Lösung auf die Ausfällung von Kalomel berichtet.

Roloff schreibt, daß Durchleiten von  $\text{CO}_2$  beschleunigend wirkt, Jodlbauer und Tappeiner bestätigen diese Feststellung und teilen erweiternd die Beobachtungen mit, daß Durchleiten von Wasserstoff fördernd, von Sauerstoff dagegen hemmend wirkt. Winter gibt an, daß Durchleiten von  $\text{CO}_2$  die Lichtempfindlichkeit erhöht und daß die „Induktionsperiode“ der Ederschen Lösung die Zeit sei, in der der gelöste Sauer-

stoff verbraucht werde. Schließlich sei noch erwähnt, daß nach den Versuchen von Dunnishcliff und Joshi, sowie Roseveare und Olson Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxyd hemmend auf die Reaktion zwischen Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat wirken.

Überblickt man diese Versuchsergebnisse, so findet man eine Deutung dafür, daß Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxyd die sich bildende Ameisensäure so rasch oxydieren, darin, daß eine Reaktion mit  $\text{HgCl}_2$  und damit auch die Abscheidung von Kalomel nicht erfolgt. Die „Induktionsperiode“ wird dadurch zustande kommen, daß der im Wasser enthaltene Sauerstoff erst verbraucht werden muß, ehe sich Ameisensäure ansammeln und die Ausfällung von Kalomel bewirkt werden kann. Was das Durchleiten von  $\text{CO}_2$  anbetrifft, so dürfte dieses dadurch wirken, daß es den Sauerstoff entfernt. Daß das Arbeiten im Vakuum nach Jodlbauer und Tappeiner der  $\text{HgCl}_2$ -Abscheidung förderlich ist, findet auch seine Erklärung in dem Sauerstoffentzug.

Betrachtet man die Versuche der zahlreichen besprochenen älteren Arbeiten und der vorliegenden Untersuchung, so zeigt sich, daß alle Ergebnisse mit der Annahme in Einklang gebracht werden können, daß während der Reaktion in der Lösung von Eder intermediär Ameisensäure entsteht, und daß diese sowohl als die Ursache für die Reduktion des Quecksilber(II)-chlorides zu Kalomel im Lichte als auch für die Störungen bei dieser Reaktion anzusehen ist.

Durch die vorstehende Feststellung soll nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß nur Ameisensäure als Zwischenprodukt entsteht, sondern es wird für möglich gehalten, daß auch noch andere Stoffe auftreten, wenn auch bisher noch keine nachgewiesen werden konnten.

Ein Einwand, der gegen die Folgerung aus den vorliegenden Versuchen vorgebracht werden kann, besteht darin, daß bei der Belichtung von Ammoniumoxalat die Bildung von Ameisensäure nicht festgestellt werden konnte. Diese Tatsache ist jedoch nicht entscheidend; in der Wärme, wie schon erwähnt, war Ameisensäure nachweisbar. Wenn man bedenkt, daß beim Erwärmen einer Ammoniumoxalatlösung Ameisen-



säure entsteht, so kann man sich ihre Entstehung bei gewöhnlicher Temperatur dadurch erklären, daß  $\text{HgCl}_2$  und Licht als Katalysatoren bei dieser Reaktion wirken.

Was die Verwendung der Lösung von Eder als Aktinometer anbetrifft, so erscheint es nach allen Erfahrungen nicht ratsam, sie als solche zu verwenden. Keinesfalls ist es möglich, an verschiedenen Orten ausgeführte Versuche zu vergleichen. Ergebnisse derselben Apparatur können immerhin in manchen Fällen in Beziehung zueinander gebracht werden, wenn auch dann Einflüsse durch Temperatur, Licht, Gefäßwände, Reinheit der verwendeten Reagenzien usw. nicht voraussehende Änderungen hervorrufen.

Durch die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft erhielten wir die Quecksilberdampfampe von Heraeus. Wir möchten nicht versäumen, unseren Dank für die Förderung der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle zum Ausdruck zu bringen.

#### Versuchstell

Die Versuche wurden in der im theoretischen Teil beschriebenen Weise durchgeführt. Nähere Angaben und die erhaltenen Werte finden sich in der Dissertation von Käthe Berge.\*)

#### V. Zusammenfassung

1. Bei Belichtung einer wäßrigen Lösung von Oxalsäure mit ultravioletten Strahlen tritt keine Reaktion ein, sondern erst nach Zugabe geringer Mengen von Eisensalzen. Bei Verwendung einer Lösung von Ammoniumoxalat dagegen zeigt sich schon ohne Eisenzusatz Verlust an Oxalat und Bildung von  $\text{CO}_2$ . Bei der Belichtung von Sublimatlösung allein tritt keine Ausfällung von Kalomel ein. Setzt man jedoch vor der Belichtung etwas Eisensalz hinzu, so ergibt sich eine schwache Trübung durch Kalomel.

2. Beim Kochen von Oxalsäure, auch nach Zusatz von Natriumacetat, und von Kaliumoxalat bildet sich keine Ameisensäure. Wenig Ameisensäure entsteht dagegen bei Ver-

\*) Braunschweig 1932.

wendung von Natriumoxalat. Quecksilber(II)-chlorid erleidet beim Kochen keine Veränderung.

3. Es konnte festgestellt werden, daß verschiedene von Dhar und Oberhauser beobachtete Reduktionswirkungen nicht, wie die Genannten annehmen, auf einer „aktivierten“ Form der Oxalsäure beruhen, sondern durch sich bildende Ameisensäure hervorgerufen werden. Ferner zeigte sich, daß die Versuchsergebnisse von Dhar und Oberhauser sich durch das Auftreten von Ameisensäure erklären lassen, daß aber deren theoretische Folgerungen, soweit diese das Auftreten einer „aktiven“ Form der Oxalsäure betreffen, hinfällig sind.

4. Die Wirkung der Ederschen Lösung ist ebenfalls auf Ameisensäure zurückzuführen, ebenso die Störungen, die bei ihrer Verwendung auftreten.

5. Es ergibt sich, daß die Edersche Lösung sich nicht für zuverlässige und reproduzierbare Messung von Lichtquanten eignet.

#### VI. Literatur

1. Eder, Wiener Sitzungsber. 80, 686 (1879); Handbuch d. Photochem. I, S. 169.
2. Lorin, Compt. rend. 82, 750 (1876); Bull. Soc. chim. Paris [2] 25, 518 (1876); Ber. 9, 698 (1876).
3. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [2] 46, 218 (1831).
4. Thurner, Ann. Chem. 1, 25 (1832); Ann. d. Phys. 24, 166 (1832).
5. Berthelot, Ann. chim. phys. [3] 46, 481 (1856).
6. Lamouroux, Compt. rend. 128, 999 (1899).
7. Carles, Compt. rend. 71, 228 (1870); Ztschr. f. Chem. 1870, S. 576.
8. Niépee de Saint-Victor, Compt. rend. 49, 870 (1859).
9. Corvisart, Compt. rend. 49, 870 (1851); Ann. Chem. 113, 114 (1860).
10. Seekamp, Ann. Chem. 122, 113 (1862).
11. Fay, Journ. Amer. Chem. Soc. 18, 274, 276 (1896).
12. Bacon, Chem. Zentralbl. 1907, II, S. 1054.
13. Krauss u. Bruchhaus, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 189, 53 u. 64 (1930).
14. Oberhauser, Ann. Chem. 470, 111 (1929).
15. Pognet, Compt. rend. 161, 348 (1915).
16. Bodenstein, Ztschr. f. Elektrochem. 35, 585 (1929).
17. Dhar, Journ. Chem. Soc., London 111, 690, 700, 748 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, S. 612.
18. Winter, vgl. 36.
19. Dhar, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 29, 1028 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, I, S. 897.

20. Mukerji u. Dhar, *Ztschr. f. Elektrochem.* 31, 621 (1925); *Journ. Ind. Chem. Soc.* 5, 203 (1928); *Chem. Zentralbl.* 1928, II, S. 427.
21. Dhar, *Ztschr. f. angew. Chem.* 42, 50 (1929).
22. Oberhauser u. Hensing, *Ber.* 61, 521 (1928); Oberhauser u. Schormüller, *Ann. Chem.* 470, 111 (1929).
23. Tschitschibabin, *Arch. f. Physiol.* 54, 6 (1928).
24. Krauss u. Bruchhaus, *Ber.* 62, 487 (1929).
25. Krauss u. Tampke, *Chem. Ztg.* 45, 521 (1921).
26. Holluta, *Ztschr. f. physik. Chem.* 101, 34, 489 (1923); 102, 32, 276 (1923); 106, 276, 324 (1923); 107, 249, 333 (1924); 115, 137 (1925).
27. Fresenius, *Qual.-Anal.* S. 475, Braunschweig 1919.
28. Dhar, a. a. O.
29. Oberhauser, a. a. O.
30. Schoros, *Ber.* 3, 65 (1869).
31. Becquerel, *La lumière, ses causes et ses effets*, 1868, Bd. II. S. 69.
32. Roloff, *Ztschr. f. physik. Chem.* 13, 327 (1894).
33. Le Blanc u. Noyes, *Ztschr. f. physik. Chem.* 6, 395 (1890).
34. Jodlbauer u. Tappeiner, *Ber.* 38, 2602 (1905).
35. Kastle u. Beathy, *Amer. chem. Journ.* 24, 182 (1900).
36. Winter, *Ztschr. f. wissenschaftl. Photographie, Photophys. und Photochemie* 7, 409 (1909); 8, 127 (1909/10).
37. Roloff, a. a. O.
38. Kohlschütter, *Ber.* 35, 490 (1902).
39. Rosenheim, *Ztschr. f. anorg. Chem.* 11, 218 (1896); *Jahresber.* 1897, S. 51.
40. Weinland, *Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem.* 178, 219 (1929).

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Technischen  
Hochschule in Brünn

## Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

III. Mitteilung:

### Über Photopyridinbildung im Spektrum

Von Hans Freytag und Franz Hlučka

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 25. Januar 1933)

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß es zur PPy-Bildung nur unter dem Einfluß von UV-Strahlen kleiner als  $300 \mu\mu$  kommt. Es war nun von Interesse, nachzuprüfen, welche der UV-Strahlen des kurzwelligen Bereiches, vom Pyridin absorbiert, die PPy-Bildung veranlassen.

#### Versuchstell

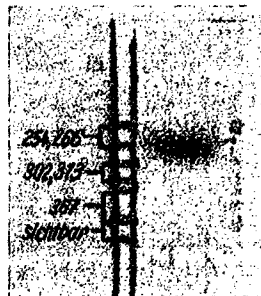
Zu diesem Zwecke wurde das von einem kleinen Monochromator ( $f: 5,5$ ) entworfene UV-Spektrum einer Quarzlampe (Künstliche Höhensonne — Original Hanau, betrieben mit 180 Volt, 9 Amp.) auf einen Streifen eines mit einem Pyridin-Alkohol-Gemisch etwa 1:1 getränkten Filtrierpapiers bei entsprechender Schrägstellung desselben scharf abgebildet und beobachtet, welche Spektrallinien die PPy-Bildung veranlassen, die bekanntlich, wenn sie genügend stark ist, an einer Gelbbraunfärbung erkannt wird, aber auch noch dann mittels der  $\beta$ -Reaktion z. B. sichtbar gemacht werden kann, wenn sie zu minimal ist, um wahrgenommen zu werden (vgl. I. Mitteilung, a. a. O.). Doch war der selbst nach 4 stündiger Belichtungsdauer erzielte Effekt, den bloß die Linien 254 und  $286 \mu\mu$  ergaben, auch nach erfolgter  $\beta$ -Reaktion verhältnismäßig schwach.

<sup>1)</sup> H. Freytag u. W. Neudert, dies. Journ. [2] 185, 15 (1932).

Der Versuch wurde daher mit einem auf Quarzoptik umgearbeiteten Spektrometer größerer Lichtstärke wiederholt [eine Beschreibung dieser Meßanordnung haben wir bereits an anderer Stelle gegeben<sup>1)</sup>] und ergaben einen kräftigen Effekt beider Linien, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Die Verbreiterung und das Zusammenfließen beider Linien kommt daher, daß einerseits der Eintrittspalt doch verhältnismäßig groß gewählt werden mußte, andererseits die Doppelbrechung des Quarzprismas nicht durch einen Polarisator beseitigt werden konnte, da dies eine stärkere Lichtschwächung verursacht hätte.

Wenn nun auch von dem übrigen Teile des Spektrums, das bei der Quarzlampe bis unter  $200 \mu\mu$  reicht, keine Spur einer Einwirkung auf das Pyridin zu bemerken war, so könnte dies immerhin auf die stark abfallende Intensität des Spektrums im kurzwelligen UV und eine eventuelle schwächere Absorption durch das Pyridin zurückzuführen sein. Es lag uns daher daran, die Absorption des Pyridins<sup>2)</sup> und des PPy in ihrer spektralen Abhängigkeit festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde mit Hilfe einer Photozelle mit Ag-Kathode (die bereits für andere in Verwendung stand) das



PPy-Bildung im Bereich von 254 und 286  $\mu\mu$   
Fig. 1

<sup>1)</sup> H. Freytag, Zur Kenntnis der UV-Strahlenwirkung auf Blätter und Fruchtschalen, Kapitel c), 2: Bestrahlung der Blätter mit spektral zerlegtem UV-Licht (gemeinsam mit F. Hlučka), Beihefte zum Botan. Zentralbl., im Druck.

<sup>2)</sup> Die in der Literatur bisher vorliegenden Angaben über die Absorption des Pyridins betreffen die Absorption von seinen Gemischen mit Alkohol in verschiedenen Verhältnissen, wobei die Absorption des Alkohols nicht berücksichtigt wurde, so daß diese Messungen (vgl. z. B. Herrmann, Ztschr. wiss. Photogr. 18, 275 (1919)) mit den hier angeführten nicht unmittelbar vergleichbar sind. Auch könnte es sein, daß das relative Verhältnis der Absorptionen in den einzelnen Spektralbereichen für das in reinem Zustande gemessene Pyridin (gleiche Flächen-dichte vorausgesetzt) etwas anders wäre als das auf diesem indirektem Wege ermittelte.

durchtretende Licht an einem Pyridin-Alkohol-Gemisch (1:100, das noch etwa 300fach verdünnt worden war) in einem kleinen Quarzkolben gemessen, wobei die Schichtdicke 28 mm betrug und sodann die gleiche Messung mit reinem (96prozent.) Alkohol in diesem Quarzkolben wiederholt (die Versuchsanordnung vgl. Fig. 2). Aus der Differenz der entsprechenden lichtelektrischen

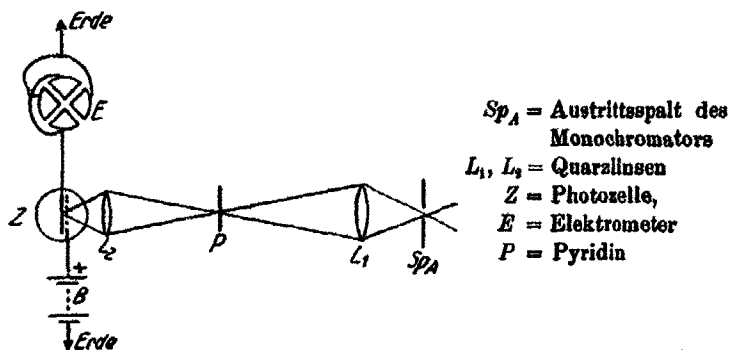


Fig. 2

Ausschläge in beiden Fällen konnte die Absorptionskurve des Pyridins ermittelt werden (vgl. Fig. 3a).

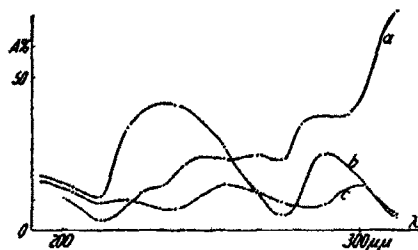


Fig. 3

Die Ungenauigkeit beruht hier auf der Vernachlässigung der Änderung des Reflexionsvermögens durch das Pyridin, die aber sicherlich nicht merklich ins Gewicht fallen wird.

Die Messung der Absorption des PPy wurde an einer auf eine Quarzplatte niedergeschlagenen Schicht durchgeführt. Diese Schicht wurde wie folgt hergestellt. In einer durchschnittlichen Entfernung von 14 cm vom Quarzbrenner wurde

ein Pyridin-Alkohol-Gemisch 1:100 60 Minuten lang bestrahlt. Von dieser klaren gelblichen Lösung wurden 0,17 ccm auf das 200 mm<sup>2</sup>-flächige Quarzplättchen gebracht und unter dem Rezipienten einer kräftig wirkenden (Kapsel)-Luftpumpe eingetrocknet (so lange, bis weder Alkohol-, noch Pyridingeruch wahrnehmbar war).

Es wurde mit der schon oben beschriebenen Versuchsanordnung das einfallende und das durchtretende Licht gemessen und bei Berechnung der Absorption nach der Formel

$$A\% = \frac{J_e - J_d}{J_e} \cdot 100$$

eine mittlere Reflexion von 5% in Rechnung gestellt (vgl. Fig. 3b). Der Verlauf beider Kurven (3a und 3b) differiert so stark, daß die ungenaue Berücksichtigung der Reflexion daran nichts wesentlich ändern kann.

Mit Rücksicht auf den starken Abfall der Absorption des Pyridins im kurzwelligen UV und die geringe Intensität des Spektrums in diesem Bereich könnte es wohl sein, daß auch Linien unter 254  $\mu\mu$  zur PPy-Bildung beitragen. Der entsprechende Versuch konnte wegen der hierfür notwendigen unverhältnismäßig langen Belichtungsdauer nicht durchgeführt werden.<sup>1)</sup>

Schließlich wurde noch untersucht, wie sich das Absorptionsvermögen einer PPy-Schicht nach längerem Stehen an der (Zimmer-)Luft, wobei natürlich Verstaubung ausgeschlossen war, verändert. Aus diesem Grunde wurde die schon benutzte Schicht nach 10 Tagen nochmals durchgemessen (vgl. Fig. 3c).

Vergleicht man die drei Absorptionskurven miteinander, so sieht man, daß die Absorptionskurve des PPy das starke Absinken im kurzwelligen UV nicht mehr zeigt. Ferner findet eine starke Abflachung dieser Kurve mit dem Alter der Schicht statt.

<sup>1)</sup> Wir hoffen, in absehbarer Zeit mit Hilfe des neuesten Modells der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau“, dem Jubiläumsmodell, das sich durch besondere Intensität auszeichnet und das uns von der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H. gütigst in Aussicht gestellt worden ist, diesen Versuch, sowie andere Messungen mit größter Genauigkeit durchführen zu können.

**Zusammenfassung**

1. Es konnte gezeigt werden, daß die Photopyridinbildung im Strahlenbereich einer Quarzlampe „Künstliche Höhensonne — Original Hanau“ praktisch bloß durch die Linien 254 und 266  $\mu\mu$  verursacht wird.

2. Die Absorption des Photopyridins wurde ausgemessen.

Herrn o. ö. Prof. Dr. E. Lohr, dem Vorstand des Physikalischen Instituts, danken wir herzlichst für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Wohlwollen. Insbesondere der eine von uns (Hans Freytag) fühlt sich für die gütige Erlaubnis, im genannten Institut arbeiten zu dürfen, sehr zu Dank verpflichtet.



Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Beitrag zur Kenntnis der Farbe der arylierten  
Cyclopentadienone  
(Heteropolare, XX)<sup>1)</sup>**

Von **W. Dilthey** und **W. Schommer**

(Eingegangen am 30. Januar 1933)

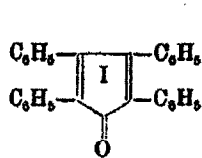
Vor etwa 2 Jahren<sup>2)</sup> wurde in der Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon ein einfaches Verfahren zur Herstellung tiefarbiger, vierfach arylierter Cyclopentadienone angegeben (Formel I). In Aussicht gestellt wurde eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges von Farbe und Konstitution bei diesen Körpern. Diese hatte sich einmal zu erstrecken auf den Einfluß von Substituenten in den Phenylkernen auf die Eigen- und die Salzfarbe, worüber demnächst berichtet wird; dann war aber auch die Frage zu prüfen, woher es kommt, daß bei den von Japp und Mitarbeitern<sup>3)</sup> erhaltenen Kondensationsprodukten von Benzil mit Aceton weder tiefarbige Ketone, noch auch Halochromieerscheinungen zu beobachten waren. Allerdings wurde von den genannten Forschern bei der Kondensation von Benzil mit Aceton selten die Abspaltung von zwei, sondern meist nur von einer Molekel Wasser beobachtet, so daß immer nur Stoffe entstanden, die als Hydrate des 3,4-Diphenylcyclopentadienons, z. B. nach Formel II aufgefaßt werden mußten, die als solche farblos oder schwachfarbig zu erwarten waren. Aber diese Hydrate mußten doch mit konz. Schwefel-

<sup>1)</sup> XIX: Dies. Journ. 136, 49 (1933).

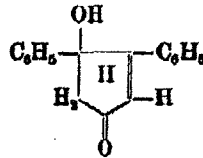
<sup>2)</sup> W. Dilthey u. Ferd. Quint, dies. Journ. [2] 128, 139 (1930). Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Journ. chem. Soc. 86, 1473 (1904), von wo aus die übrige Literatur zu finden ist.

säure Wasser abspalten und die tiefe Halochromie des Grundketons liefern, was sie aber scheinbar nicht tun.

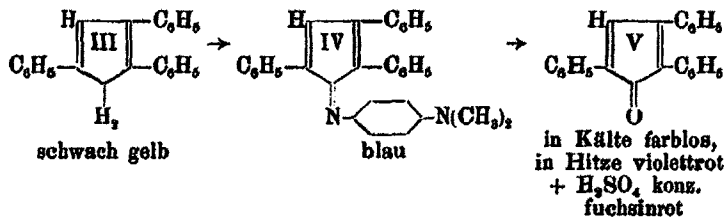


tiefrot, mit konz.  $H_2SO_4$   
violettblau



farblos oder gelb,  
braungelbe Halochromie

Nun haben vor kurzem Allen und Spanagel<sup>1)</sup> die Einwirkung von Halogenkörpern auf Anhydroacetonebenzil (Formel II) untersucht und sind dabei auf ein schon von Japp beschriebenes, farbloses Dimerisationsprodukt des Diphenylcyclopentadienons<sup>2)</sup> gestoßen, dessen Untersuchung angekündigt wird. Dies veranlaßt uns zu der Mitteilung, daß man in dieser raschen und spontanen Dimerisation der Cyclopentadienone die eigentliche Ursache des Ausbleibens jeglicher, wesentlicher Eigen- und Salzfarbe zu erblicken hat. Als Beweis hierfür sei das 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (V) angeführt, das aus dem Triphenylcyclopentadien auf dem von Ziegler und Schnell<sup>3)</sup> in der Tetraphenylreihe beschrittenen Wege mittels p-Nitrosodimethylanilins unschwer bereitet werden konnte.



Während nun aber das Anil (IV) tiefblau (und monomolekular) ist, ist das Keton (V) so gut wie farblos. Aber diese Farblosigkeit ist ihm nur in festem Zustand oder in kalten Lösungsmitteln gleich nach der Lösung eigen. Bei längerem Stehen in Lösungsmitteln, in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen, tritt tiefviolettrote Farbe auf. Dies wird beim Um-

<sup>1)</sup> C. F. H. Allen u. E. W. Spanagel, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4388 (1932).

<sup>2)</sup> Japp und Lander, Journ. chem. Soc. 71, 180 (97).

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 445, 275 (1926).

krystallisieren aus heißen Lösungsmitteln stets beobachtet. Bisher gelang es jedoch nicht, die rote Form in Substanz zu fassen. An ihrer Stelle erhält man stets — auch z. B. beim Ausfällen aus einer intensiv roten Lösung mit Petroläther — die farblose Form.

Durch die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen gelang es zu zeigen, daß das 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (V) einen Grenzfall darstellt zwischen den stets farblosen (dimeren) 3,4-Diphenylcyclopentadienonderivaten von Japp bzw. Allen und Spanagel und dem stets tieffarbigem Tetraphenylcyclopentadienon, insofern als bei ihm beide Formen sichtbar werden, die farblose dimolekulare und die farbige (violettrote) monomolekulare.

#### Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylcyclopentadienons

Da angenommen wurde, daß in den farblosen Lösungen die bimolekulare, in den roten Lösungen die monomolekulare Form vorliege, wurden eine Reihe von Bestimmungen sowohl in möglichst farblosen als auch in möglichst intensiv farbigen Lösungen nach Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode vorgenommen. Die gefundenen Werte lagen zwischen den beiden Zahlen 308 und 616. Wiedergegeben seien nur die charakteristischen Werte.



0,2111 g Subst.: in 17,5 g Benzol, 0,10° Depression; gef. M = 601.

Die Lösung war schwach braunrötlich.

0,2041 g Subst.: in 21,9 g Benzol, 0,081° Depression; gef. M = 575.

Die Lösung war deutlich, aber schwach violettstichig rot.

Um die monomolekulare Form zu fassen, mußten möglichst tiefrote Lösungen gemessen werden.

0,2542 g Subst.: in 30,8 g Benzol, 0,051° Siedepunkterhöhung; gef. M = 489.

Die Lösung war tief violettrot, enthielt aber augenscheinlich noch erhebliche Mengen des Dimeren. Deshalb wurde eine Lösung in Nitrobenzol zunächst durch Erhitzen tiefrot gemacht und dann rasch das Molekulargewicht nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt.

0,2869 g Subst.: nach Erhitzen auf 160° nach 15 Minuten 0,158°, nach 30 Minuten 0,148° und nach 45 Minuten 0,140° Depression.

Gef. M = 349, 385, 394.

Die zunehmende Assoziation ist deutlich erkennbar. Man darf hieraus schließen, daß die farblose Form dimolekular, die rote monomolekular ist. In Lösung stellt sich allmählich ein Gleichgewicht ein, das sich bei Temperaturerhöhung zugunsten der roten Form verschiebt. Das 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon läßt sich demnach zwar nur in der farblosen, dimeren Form fassen, die Kräfte, die das dimolekulare Produkt zusammenhalten, sind aber so schwacher Natur, daß sie nicht allein in Lösung, besonders bei Temperatursteigerung, nachgeben, sondern auch z. B. durch konz. Schwefelsäure gesprengt werden, mit welcher das farblose Dimere eine prächtige fuchsinrote Halochromie gibt, also so reagiert, als ob die rote monomolekulare Form vorläge. Wenn die Produkte von Japp und Mitarbeitern keine Halochromie geben, so zeigt dies, wie fest gebunden in diesen Dimeren beide Teile sind, und wenn Tetraphenylcyclopentadienon (I) sich nicht dimerisiert, so dürfte dies daran liegen, daß die in diesem Keton vorliegende vollständige Phenylierung die Reaktionsfähigkeit der Äthylenlücken weitgehend herabsetzt. Hieraus würde dann weiter zu folgern sein, daß im Triphenylcyclopentadienon die unvollständig phenylierte Äthylenlücke für die Dimerisation verantwortlich ist.

Da Cyclopentadien selbst und seine Derivate sich im allgemeinen leicht polymerisieren, könnte man annehmen, daß die Kräfte, die die Dimerisation dieser phenylierten Ketone bewirken, im Kohlenwasserstoff (III) und im Keton (V) dieselben seien. Daß dies aber nur in qualitativer, nicht in quantitativer Weise gelten kann, zeigt die Abwesenheit einer Dimerisationsneigung bei dem Triphenylcyclopentadien (III) dem Grundkörper von (V). Die Reaktionsfähigkeit der Äthylenlücke bzw. die Dimerisierungstendenz wird also durch die CO-Gruppe erheblich gefördert. Über die Art der Dimerisation und die Konstitution des Dimeren schwebt noch die Untersuchung. Es sei lediglich bemerkt, daß außer der üblichen Auffassung der gegenseitigen Addition der Äthylenlücken auch besonders die Annahme nahe liegt, daß das Keton mit sich selbst eine Diels-Aldersche Diensynthese eingeht. Wenigstens konnte festgestellt

werden, daß die rote Form mit Maleinsäureanhydrid leicht unter Entfärbung in Reaktion tritt.

Bestärkt wird man in dieser Auffassung durch die Tatsache, daß auch Tetraphenylcyclopentadienon (I) sowie die entsprechenden aus Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon und anderen 1,2-Diketonen mit Dibenzylketon erhaltenen tief farbigen Cyclopentadienonderivate leicht mit Maleinsäureanhydrid sowie mit anderen Äthylenkörpern unter Entfärbung reagieren. Hierbei entstehen allerdings mehrere Kondensationsprodukte, je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Ihre Untersuchung wird noch eine Weile dauern.

#### 2,3,5-Triphenylcyclopentadien (Formel III)

Dieses Cyclopentadien wurde nach den Angaben von J. Wislicenus und F. H. Newmann aus Benzaldiacetophenon über das bei 142—143° schmelzende ringgeschlossene Pinakon erhalten. Sein Schmelzpunkt lag bei 149—150°. Die Angabe, daß sich beide Körper in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz lösen, ist insofern zu ergänzen, als die zunächst nicht fluoreszierende, gelbe Lösung mit der Zeit gelbgrüne Fluorescenz annimmt.

#### Molekulargewichtsbestimmung

0,2255, 0,2518 g Subst.: in 21,98 g Benzol, Depression 0,188, 0,202°.

$C_{22}H_{18}$  Ber. M = 294 Gef. M = 274, 284

Die Substanz ist demnach monomolekular.

#### 4-Dimethylamino-phenylimin des 2,3,5-Triphenylcyclopentadienons (Formel IV)

Die Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Triphenylcyclopentadien erfolgte analog den Angaben von K. Ziegler und B. Schnell<sup>1)</sup>, nur erwies es sich für die etwa 75 Prozent Ausbeute als unvorteilhaft, das Reaktionsprodukt mit 5 Prozent HCl auszuwaschen. Das Rohprodukt wurde vielmehr durch häufiges Umlösen aus Petroläther gereinigt und bildete tiefblaue Krystalle, die bei 172—173° schmelzen. Gegenüber Säuren ist das Anil empfindlich und geht damit leicht in das Keton über. Seine Lösung in  $H_2SO_4$  konz. ist violettstichig blau.

<sup>1)</sup> A. a. O.

3,112 mg Subst.: 0,183 cem N (20,5°, 746 mm).<sup>1)</sup> — 0,1282, 0,0709 g  
 Subst.: in 21,98 g Benzol, Depression 0,076, 0,089°.

$C_{21}H_{16}N_2$	Ber. N 6,57	M 426
	Gef. „ 6,7	„ 385, 410

Das Anil ist somit monomolekular.

### 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (Formel V)

Auch die Verseifung des voranstehenden Anils erfolgte nach Ziegler und Schnell. Aus 11 g Anil wurden über 4 g reines Keton erhalten, das entweder aus Benzol-Petroläther, oder aus Aceton, oder Chloroform umkrystallisiert wird und ganz farblos erhalten werden kann, obwohl ihm ein rötlicher Stich eigentümlich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 183—184° unter Rotfärbung und Zersetzung. Mit konz. Schwefelsäure tritt fuchsinrote Lösung ein, welche durch Wasser entfärbt wird.

0,086, 0,1474 g Subst.: 0,1177, 0,488 g  $CO_2$ , 0,0166, 0,0743 g  $H_2O$ .<sup>2)</sup>

$C_{23}H_{16}O$	Ber. C 89,6	H 5,19
	Gef. „ 89,2, 89,86	„ 5,16, 5,57

Die Molekulargewichtsbestimmungen vergleiche im theoretischen Teil.

Die Substanz löst sich in kalten Lösungsmitteln farblos, in der Hitze jedoch tiefrot. Die Lösung wird beim Erkalten langsam heller, entfärbt sich aber nur schwer vollständig.

<sup>1)</sup> Die Analyse verdanken wir Herrn Dr. Schneider.

<sup>2)</sup> Die Analysen verdanken wir den Herren Dr. Quint und cand. chem. Ballingrodt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

**Über die Molekulargröße fettartiger Substanzen**

Von P. Pfeiffer und W. Goyert

(Eingegangen am 17. Februar 1933)

Eine erneute Untersuchung der Molekulargröße gelöster fettartiger Substanzen war um so notwendiger, als sich aus einigen vorläufigen Messungen von A. Grün<sup>1)</sup> zu ergeben schien, daß Fette unter bestimmten Bedingungen in Lösung sehr stark dissoziiert sein können, wobei über die Natur dieser Dissoziation verschiedenartige Auffassungen denkbar waren. Im Einverständnis mit Herrn Grün haben wir zur Klärung des Sachverhalts eine Reihe von Fetten und verwandter Substanzen sowohl in einem Lösungsmittel mit niedriger wie vor allem in solchen von hoher Dielektrizitätskonstante auf ihre Molekulargröße hin untersucht. Eine eventuelle elektrolytische Dissoziation der Fette hätte gerade in den letzteren Lösungsmitteln besonders stark zur Geltung kommen müssen.

Unsere Resultate seien kurz mitgeteilt.

Von Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante wählten wir Benzol ( $\epsilon = 2,26$ ) aus. Als Lösungsmittel mit relativ hohen Dielektrizitätskonstanten kamen Aceton ( $\epsilon = 21,5$ ), Acetophenon ( $\epsilon = 18,1$ ), Cyclohexanon ( $\epsilon = 18,2$ ) und Nitromethan ( $\epsilon = 27,75$ ) zur Verwendung. Von diesen Flüssigkeiten scheint Cyclohexanon noch nicht zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt worden zu sein. Nach unseren Erfahrungen eignet es sich hierzu sehr gut, zumal sein Siedepunkt leicht konstant zu halten ist und es ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen besitzt. Seine Siedekontante fanden wir zu 3,96.

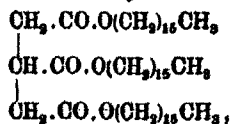
Die von uns untersuchten Ester gehören gemäß nachstehender Tabelle den verschiedensten Esterklassen an und

<sup>1)</sup> A. Grün, Ber. 45, 3693 (1912); außerdem Privatmitteilung; vgl. auch P. Walden, Z. physik. Chem. 75, 555 (1910).

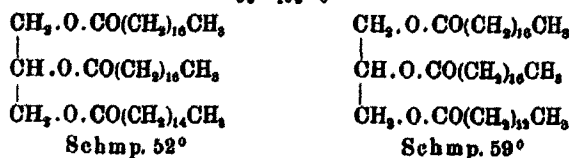
haben theoretische Molekulargewichte, die zwischen 146 und 891 liegen.

Ester einwertiger Alkohole	Ester mehrwertiger Alkohole
1. Essigsäure-cetylester	8. Essigsäure-glykolester
2. Stearinsäure-äthylester	9. Stearinsäure-glykolester
3. Benzoesäure-cetylester	10. Triacetin
4. Bernsteinsäure-diäthylester	11. Tristearin
5. Bernsteinsäure-dicetylester	12. $\alpha, \alpha'$ -Distearin
6. Tricarballoylsäure-triäthylester	
7. Tricarballoylsäure-tricetylester	

Sämtliche Ester wurden von uns selbst dargestellt und sorgfältig durchfraktioniert bzw. umkrystallisiert. In einigen Fällen wurden auch die Verseifungszahlen bestimmt. Neu ist der Tricarballoylsäure-tricetylester:



den man seiner Konstitution nach als ein Fett betrachten kann, in welchem die Gruppen O und CO miteinander vertauscht sind; er ist isomer mit einem Fett aus Glycerin und Heptadecansäure. Wir erhielten ihn nach zwei verschiedenen Verfahren, durch Einwirkung von Tricarballoylsäurechlorid auf Natriumcetylal, wie auch durch vorsichtiges Erhitzen von Tricarballoylsäure und Cetylalkohol. Der neue Ester hat typische fettartige Konsistenz. Auch sein Schmelzpunkt entspricht ganz dem eines Fettes. Ein aus seiner Schmelze frisch erstarrtes Produkt schmilzt scharf bei  $46^\circ$ ; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol taut der Ester bei  $46,5^\circ$  auf, ist aber erst bei  $52^\circ$  klar durchgeschmolzen. Zum Vergleich seien hier die Schmelzpunkte zweier Fette angegeben, die nach den Formeln  $\text{C}_{53}\text{H}_{103}\text{O}_6$  und  $\text{C}_{55}\text{H}_{105}\text{O}_6$  zusammengesetzt sind<sup>1)</sup>; unsere neue Fettart hat die Formel  $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{O}_6$ :



<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte beziehen sich auf die erstarrten Schmelzen.



Die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol führten wir fast stets nach der kryoskopischen Methode durch; bei den Estern Glykoldistearinat, Distearin und Tristearin mußten wir aber die Siedemethode anwenden, da sie in kaltem Benzol zu wenig löslich sind. Die meisten Ester geben ganz normale Werte, deren Abweichungen von den theoretischen Werten sich innerhalb der üblichen Grenzen bewegen. Um etwa 12—15% zu tief liegen die Zahlen beim Glykoldistearinat, Distearin und Tristearin; da sie aber keinen Gang zeigen, so darf man aus ihnen nicht auf eine Dissoziation schließen. Möglicherweise muß für die Benzollösungen hochmolekularer Ester die übliche Siedekonstante 2,57 durch eine andere (2,97) ersetzt werden.

Acetophenon vermag trotz seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante (18,1) die Ester ebensowenig wie Benzol zu spalten. Für Essigsäurecetylesther, Stearinsäureäthylester, Bernsteinsäureäthylester, Glykoldiacetat und Triacetin wurden ganz normale Molekulargewichtswerte erhalten. Nur beim Tricarballylsäure-tricetylesther fielen die Werte etwas zu tief aus (um etwa 12%), ohne daß sie aber einen Gang zeigen.

Cyclohexanon ( $\epsilon = 18,2$ ) diente uns als Lösungsmittel für Tristearin. In ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Theorie ( $M = 891$ ) fanden wir für 2,5% den Wert 887, für 3,8% den Wert 884.

Aceton ( $\epsilon = 21,5$ ) war zunächst absichtlich nicht zu Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen worden, weil es viel feuchtigkeitsempfindlicher als Acetophenon und Cyclohexanon ist. Wir bekamen erst dann reproduzierbare Werte, als wir Aceton besonders sorgfältig reinigten und trockneten, bei den Bestimmungen für guten Abschluß von Luftfeuchtigkeit sorgten und vor allem nur Einzelbestimmungen ausführten, um so ein zu langes Sieden zu vermeiden. Für Distearin erhielten wir so Molekulargewichte zwischen 666 und 694, die etwas oberhalb des theoretischen Wertes 625 liegen, für Tristearin Werte zwischen 986 und 1120, die ebenfalls den theoretischen Wert (891) übersteigen.

In Nitromethan, welches die höchste Dielektrizitätskonstante (27,75) der von uns benutzten Lösungsmittel besitzt, zeigt Distearin ( $M = 625$ ) wiederum zu hohe Molekulargewichte (688—832). Beim Glykoldistearinat ( $M = 594$ ) wurden mit

wachsender Konzentration stark ansteigende Molekulargewichte gefunden, die bei Prozentgehalten von 1,43—2,55 zwischen 484—568 lagen, zum Teil also recht erheblich unter dem theoretischen Wert. Es liegt hier ein besonderer Fall vor, der wohl eine Folge von Zersetzungserscheinungen innerhalb der Nitromethanlösungen ist.

Insgesamt können wir aus den Resultaten unserer Molekulargewichtsbestimmungen den Schluß ziehen, daß die höheren Ester, vor allem auch die Fette und fettartigen Substanzen in Lösungen keine Anzeichen von Dissoziation zeigen, weder in solchen von niedriger noch in solchen von hoher Dielektrizitätskonstante. Insbesondere kann also von einer salzartigen Natur der höheren Ester in Lösungen keine Rede sein.<sup>1)</sup>

### Versuchstell

#### a) Bemerkungen zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen

Als Lösungsmittel wurden Benzol, Aceton, Acetophenon, Cyclohexanon und Nitromethan angewandt.

Das Benzol war thiophenfrei; zur Entfernung der letzten Spuren Wasser wurde es über Phosphorpentoxyd destilliert. Unser Aceton war das Mercksche Präparat pro analysi; wir reinigten es über die Bisulfitverbindung und destillierten es dann über geschmolzenes Chlorcalcium in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd. Acetophenon wurde durch Fraktionieren und Ausfrieren im Vakuum gereinigt; Nitromethan mußte vor der Benutzung von den letzten Spuren Wasser durch vorsichtiges Abdestillieren über Phosphorpentoxyd unter Anwendung einer Perlkolonne befreit werden.

Cyclohexanon wurde von uns herangezogen, weil es in der Wärme ein gutes Lösungsmittel für Stearin ist, welches sich im allgemeinen in Stoffen mit hoher Dielektrizitätskonstante nur wenig löst. Es ließ sich durch fraktionierte Destillation leicht wasserfrei erhalten und siedete dann konstant bei 156,7°. Zur Bestimmung seiner Siedekonstante wählten wir als Testsubstanz Phenanthren ( $M = 178$ ).

<sup>1)</sup> Einige Leitfähigkeitsbestimmungen von Fetten in Acetonlösungen ergaben nur ganz minimale Leitfähigkeitswerte.

Cyclohexanon	Phenanthren	Prozentgehalt	$\Delta t$	Konstante
18,78	0,5724	3,1	0,669	3,90
18,78	0,7862	4,0	0,886	4,01

Mittelwert für die Siedekonstante 3,96

Unter Zugrundelegung dieser Konstante erhielten wir für Benzoessäurecetylesther das Molekulargewicht 343, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 346.

Im übrigen benutzten wir bei der Auswertung unserer Versuche die folgenden Konstanten:

- Benzol: { Gefrierkonstante 5,12; Testsubstanz Naphthalin.  
Siedekonstante 2,57; Testsubstanzen Naphthalin und Phenanthren.
- Aceton: Siedekonstante 1,72; (nicht von uns geprüft).
- Acetophenon: Gefrierkonstante 5,65; Testsubstanz Naphthalin.
- Nitromethan: Siedekonstante 1,86; Testsubstanz Phenanthren.

Das Innere der Gefrierapparatur war gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit sorgfältig geschützt (Thermometer eingeschliffen usw.); es wurde magnetisch gerührt. Die Siedearratur wurde elektrisch geheizt. Sämtliche Zuführungen und Abschlüsse an der Apparatur waren eingeschliffen. Im allgemeinen wurden bei den Siedepunktbestimmungen Einzelmessungen gemacht, um ein zu langes Sieden der Flüssigkeiten und ein dadurch bedingtes allmähliches Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

#### b) Molekulargewichte der Ester

##### 1. Essigsäurecetylesther, $\text{CH}_3\text{CO.O}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$

Dieser Ester wurde nach dem Verfahren von G. Becker<sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Cetylalkohol in Eisessig erhalten. Angewandt wurden 40 g Cetylalkohol und 400 g Eisessig; Ausbeute 39,6 g Rohester. Er wurde durch Abkühlung zur Krystallisation gebracht, auf Ton abgepreßt und im Vakuum fraktioniert. Aufgefangen wurde die Fraktion, die bei 14 mm Druck bei 196—199° siedete; Schmp. 22—23°.

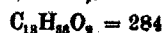
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 102, 220 (1857).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Benzol <sup>1)</sup>	Ester <sup>1)</sup>	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
21,92	0,0686	0,29	0,0525	288
21,92	0,1958	0,73	0,137	273
21,92	0,3192	1,46	0,2665	280
21,92	0,5875	2,69	0,4875	282
21,92	0,9197	4,20	0,7565	284

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon;  
Gefriermethode (Serienbestimmung)

Aceto- phenon	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
24,73	0,0473	0,19	0,0885	281
24,73	0,1058	0,43	0,092	263
24,73	0,3254	1,32	0,2665	279
24,73	1,3823	4,93	0,922	305

2. Stearinsäureäthylester,  $CH_3(CH_2)_{16}COOC_2H_5$ 

Die Darstellung dieses Esters erfolgte nach Holzmann<sup>2)</sup> durch Einleiten von Chlorwasserstoff am Rückflußkühler in eine Lösung von 20 g Stearinsäure in 100 g absolutem Alkohol. Aufgefangen wurde eine Fraktion, die bei 10 mm Druck bei 199—201° siedete. Das erstarrte Destillat schmolz anfänglich bei 30°; der Schmelzpunkt der Substanz stieg beim längeren Liegen auf 32,5—33,3°. Die Verseifungszahl betrug 178,5 statt 179,7.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
21,84	0,0837	0,17	0,0825	279
21,84	0,1674	0,77	0,188	284
21,84	0,3100	1,42	0,249	292
21,84	1,0564	4,83	0,824	301

<sup>1)</sup> Die Lösungsmittelmengen und die Mengen der gelösten Substanzen sind stets in Grammen angegeben.

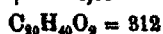
<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 236, 440 (1898).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
17,62	0,3558	2,02	0,186	288
17,62	0,4825	2,74	0,229	307
17,62	0,6473	3,67	0,325	291
17,62	0,8955	3,94	0,340	298
17,62	0,8050	4,57	0,411	286

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon;  
Gefriermethode (Serienbestimmung)

Aceto- phenon	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
24,73	0,0473	0,19	0,0885	281
24,73	0,1058	0,43	0,092	263
24,73	0,3254	1,32	0,2665	279
24,73	1,2328	4,98	0,922	305

3. Benzoesäurecetyl ester,  $C_6H_5 \cdot COO(CH_2)_{16}CH_3$ 

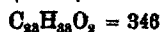
Wir erhielten diesen Ester<sup>1)</sup> durch Erwärmen von 20 g Cetylalkohol mit 12,5 g Benzoylchlorid, bis die HCl-Entwicklung beendet war. Der rohe Ester wurde mit Benzoylchlorid nachbehandelt und dann mehrfach im Vakuum destilliert. Der reine Ester siedete unter 15 mm Druck bei 260—262° und schmolz nach dem Erstarren bei 28—30° (Schmelzpunkt nach Becker 30°).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
17,62	0,5814	3,30	0,259	327
17,62	0,8399	4,76	0,382	321

## Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexanon; Siedemethode

Cyclo- hexanon	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
18,73	0,5350	3,12	0,361	343



<sup>1)</sup> Vgl. G. Becker, Ann. Chem. 102, 221 (1857).

4. Bernsteinsäurediäthylester,  $C_8H_{14}(COOC_2H_5)_2$ 

Der auf die übliche Weise dargestellte Ester zeigte bei 24 mm Druck den Sdp. 118°. Für die Verseifungszahl wurden die Werte 648,1 und 647,2 gefunden; theoretischer Wert 644,5.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
25,11	0,0772	0,81	0,095	165
25,11	0,2338	0,98	0,288	165
25,11	0,6576	2,62	0,786	171
25,11	1,8107	5,20	1,569	170

$$C_8H_{14}O_4 = 174$$

5. Bernsteinsäuredicetylexer,  $C_{24}H_{44}(COO(CH_2)_{15}CH_3)_2$ 

Die Darstellung dieses Esters erfolgte nach R. Meyer und K. Marx<sup>1)</sup> durch Umsatz von Succinylchlorid mit Natriumcetylal. Der Schmelzpunkt unseres Esters lag nach viermaligem Umkrystallisieren bei 53–55,5° (nach R. Meyer und K. Marx liegt er 2° höher).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
26,68	0,1486	0,56	0,054	528
26,68	0,2714	1,02	0,095	548
26,68	0,6206	2,32	0,214	557
26,68	0,9179	3,44	0,318	554

$$C_{26}H_{46}O_4 = 566$$

6. Tricarballylsäuretriäthylester,  $C_9H_{15}(COOC_2H_5)_3$ 

Man erhält diesen Ester nach Simpson<sup>2)</sup> durch Sättigen einer Alkohollösung von Tricarballylsäure mit Chlorwasserstoff. Reinigung des rohen Esters durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Unser Ester siedete unter 15 mm Druck konstant bei 174°. Zur Darstellung der Tricarballylsäure wurde Zitronensäure zunächst in Aconitsäure (Schmp. 186°) über-

<sup>1)</sup> Ber. 41, 2462 (1908).

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. 14, 77; Ann. Chem. 136, 273 (1865).

geführt und diese dann mit Natriumamalgam reduziert<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt der Tricarballylsäure 160–162°).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
24,77	0,0818	0,88	0,069	244
24,77	0,2478	1,00	0,200	256
24,77	0,5014	2,02	0,402	258
24,77	1,1208	4,88	0,888	261

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Aceto- phenon	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
24,7	0,0680	0,27	0,068	236
24,7	0,2286	0,90	0,209	245
24,7	0,6858	2,59	0,567	256

$$C_9H_{10}O_6 = 260$$

7. Tricarballylsäuretriacetylolester,  $C_3H_5(COO(CH_2)_{15}CH_3)_3$

a) Man löst 30 g Cetylalkohol in absolutem Äther, gibt 2,9 g Natrium hinzu und erwärmt so lange auf dem Wasserbad am Steigrohr bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit, bis alles Natrium gelöst ist, dann dampft man den Äther ab und fügt zu dem gebildeten Natriumcetylal (weiße, blättrige Masse) 10 g Tricarballylsäurechlorid (erhalten aus der Säure mit  $PCl_5$ ; Sdp. = 141–145° bei 14 mm Druck). Die Reaktion setzt sofort ein; durch Erhitzen auf dem Wasserbad ist sie in etwa 3 Stunden beendet. Man löst das Reaktionsprodukt in Äther, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, gibt zur guten Trennung der Schichten ein wenig Salzsäure hinzu, hebt die tiefbraune ätherische Schicht ab und wäscht sie mehrfach mit 10prozent. wäßriger Soda, dann wieder mit Wasser, dem man etwas HCl zufügt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine feste Masse, die aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Der reine Ester bildet eine schwach gelbliche, fein-

<sup>1)</sup> Emery, Ber. 22, 2920 (1889).

körnige Substanz von fettartiger Konsistenz, welche bei 46,5° auftauft und bei 52° klar durchgeschmolzen ist. Die erstarrte Schmelze zeigt den scharfen Schmp. 46°.

1,1060 g Ester verbrauchten bei der Verseifung eine Alkalimenge, die 7,44 ccm  $\frac{1}{2}$  n-HCl (Faktor 1,089) entspricht.

Ber. V. Z. 193,3 Gef. V. Z. 195,9

Für einen Tricarallylsäuredicetylester würde sich eine Verseifungszahl von 289,5 berechnen.

b) Man bringt 10 g Cetylalkohol und 2,4 g Tricarallylsäure nebst einigen Stückchen Ton in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt, der ein eingeschliffenes Steigrohr und einen seitlichen Tubus besitzt, durch den ein Thermometer bis fast auf den Boden des Gefäßes geführt werden kann. Dann evakuiert man durch das mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Röhrchen versehene Steigrohr bis auf 16 mm, erwärmt langsam auf 190° (bei 100° beginnt eine lebhafte Reaktion) und hält die Temperatur 2 Stunden lang konstant. Nach dem Erkalten im Vakuum hinterbleibt eine feste, weiße Masse vom Schmp. 44°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein Produkt von rein weißer Farbe, dessen Schmelzpunkt bei 47–52° liegt. Die Ausbeute an Ester ist fast quantitativ. Bei der Bestimmung der Verseifungszahl wurde der Wert 197,6 erhalten.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
21,04	0,0592	0,28	0,0188	858
21,04	0,1873	0,89	0,0583	855
21,04	0,3416	1,62	0,0988	841
21,04	0,5155	2,46	0,1471	853

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Aceto- phenon	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
24,78	2,2187	0,89	0,0657	761
24,78	0,3263	1,33	0,0993	751





8. Glykoldiacetat,  $C_2H_4(OCOCH_3)_2$ 

Darstellung aus Äthylenbromid mit Kaliumacetat nach Henry<sup>1)</sup>; Sdp. 185—186,2° bei gewöhnlichem Druck.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
21,84	0,0900	0,41	0,169	125
21,84	0,1816	0,88	0,326	131
21,84	0,4584	2,10	0,775	139
21,84	1,0078	4,60	1,604	147

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
24,78	0,0581	0,21	0,088	138
24,78	0,1646	0,87	0,2665	141
24,78	0,3877	1,57	0,609	145
24,78	0,8928	3,82	1,355	151

$$C_2H_4O_4 = 146$$

9. Glykoldistearinat,  $C_2H_4(O.CO(CH_2)_{16}CH_3)_2$ 

a) Darstellung nach Würtz<sup>2)</sup> aus Silberstearinat und Äthylenbromid. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol. Silberglänzende Krystalle vom Schmp. 77°. Verseifungszahl ber. 188,7; gef. 189,4.

b) Umsatz von Glykol mit Stearylchlorid.<sup>3)</sup> Zur Darstellung des Säurechlorids kocht man 80 g Stearinsäure 3 Stdn. lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit 180 g Thionylchlorid (gereinigt durch fraktionierte Destillation), destilliert das überschüssige Thionylchlorid im Kohlendioxidstrom bei gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum ab, und fraktioniert das rohe Stearylchlorid im Vakuum. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. = 209° bei 15 mm Druck. Ausbeute 55 g. — 7 g Stearylchlorid und 0,75 g Glykol werden in einer Porzellanschale allmählich bis auf 180° erhitzt (bei 140° beginnt die HCl-

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1907, I, 1314.

<sup>2)</sup> Ann. chim. (3) 55, 436 (1859).

<sup>3)</sup> Privatmitteilung von A. Grün.

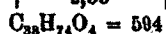
Abspaltung). Es hinterbleibt eine spröde, farblose Masse, die durch fraktionierte Krystallisation aus Äther gereinigt wird. Schmelzpunkt des reinen Esters 75—76,5°; keine Depression mit dem nach a) hergestellten Ester.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
17,62	0,1090	0,82	0,082	497
17,62	0,2517	1,48	0,070	524
17,62	0,4018	2,28	0,1105	580
17,62	0,6327	3,59	0,1735	582

Molekulargewichtsbestimmung in Nitromethan; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Nitro- methan	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
22,65	0,3202	1,48	0,058	496
22,65	0,3810	1,68	0,064	489
22,65	0,4761	2,10	0,068	575
22,65	0,5788	2,55	0,082	580



10. Triacetin,  $C_9H_{18}(O.COCH_3)_3$

Darstellung nach J. B. Senderens und J. Aboulenc<sup>1)</sup> aus entwässertem Glycerin und Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure. Durch Rektifizieren des Rohesters im Vakuum erhielten wir zwei Hauptfraktionen:

I. Sdp.<sub>17</sub> = 144—146°; II. Sdp.<sub>17</sub> = 146—148°

Die Verseifungszahl von Fraktion I war 756,1, von Fraktion II 766,1. Da der theoretische Wert 771,8 ist, so war die Fraktion II für unsere Zwecke genügend rein.

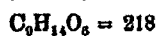
Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
21,83	0,1624	0,74	0,199	201
21,83	0,4862	2,22	0,540	211
21,83	0,9500	4,35	0,981	227

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1914, I, 1334.

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon;  
Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozentgehalt	$\Delta t$	M
24,78	0,0545	0,22	0,0575	217
24,78	0,1825	0,74	0,196	218
24,78	0,4630	1,87	0,481	220

11. Tristearin,  $C_57H_{110}(O.CO(CH_2)_{16}CH_3)_3$ 

Die Darstellung geschah im Prinzip nach Bellucci und Bachilli.<sup>1)</sup> Die Apparatur vgl. beim Verfahren b) der Darstellung des Tricarballylsäuretricylesters. Man bringt in den Kolben 32 g Stearinsäure und 3,4 g Glycerin, evakuiert, erhitzt bei 16 mm Druck 3 Stunden lang auf 180°, bringt dann allmählich (in 2–3 Stunden) die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 250° und hält diese Temperatur 3 Stunden lang konstant. Aufarbeiten wie üblich. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äther (zuerst unter Zusatz von etwas Kalk, um den Rest freier Säure zu binden) bildet der Ester blendend weiße Krystalle vom Schmp. 71–71,5°. Verseifungszahl: ber. 188,9; gef. 186,8.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	$\Delta t$	M
17,62	0,4824	2,45	0,082	769
17,62	0,8819	3,87	1,181	759
17,62	0,9594	5,43	0,181	773

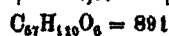
Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexanon; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Cyclohexanon	Ester	Prozentgehalt	$\Delta t$	M
18,78	0,4729	2,52	0,113	885
18,78	0,7173	3,88	0,172	882

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 42, II, 290 (1912).

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Aceton	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
15,79	0,5822	3,37	0,057	1020
15,79	0,6791	4,30	0,075	988
15,79	0,9358	5,93	0,102	999
15,79	1,2115	7,68	0,118	1120

12.  $\alpha, \alpha'$ -Distearin,  $C_{57}H_{110}(OH)(O.CO(CH_2)_{16}CH_3)_2$ 

Zur Darstellung dieses Esters führt man zunächst  $\alpha$ -Jodhydrin nach Grün und Wohl<sup>1)</sup> mit Stearylchlorid und Pyridin in Chloroformlösung in  $\alpha, \beta$ -Distearyl- $\alpha'$ -jodhydrin über, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther + Methylalkohol bei 55–55,5° schmilzt, und behandelt diese Verbindung auf folgende Weise mit feuchtem Silberoxyd: Man gibt nach Grün (Privatmitteilung) in einen Mörser, den man im Luftbad auf 100° erhitzt hat, 16,6 g Distearyljodhydrin und 4,4 g feuchtes Silberoxyd und hält die Temperatur 40 Minuten lang unter stetem Umrühren auf 100°. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt wird der Ester mit Äther ausgezogen und dann mehrfach aus Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des so dargestellten  $\alpha, \alpha'$ -Distearins, welches sich also unter Umlagerung bildet, lag bei 78,5–79,1°; Grün gibt den Schmp. zu 78,7–79,0° an.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode  
(Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
17,62	0,2788	1,58	0,078	557
17,62	0,6223	3,53	0,159	571
17,62	1,2214	6,93	0,321	556

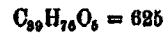
Molekulargewichtsbestimmung in Aceton; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Aceton	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
15,79	0,4270	2,70	0,067	894
15,79	0,6021	3,81	0,0985	666
15,79	1,0651	6,75	0,171	678

<sup>1)</sup> Wohl, Dissertation. Nürnberg, Verlag Rottner u. Keller 1927.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitromethan; Siedemethode  
(Einzelbestimmungen)

Nitro- methan	Ester	Prozent- gehalt	$\Delta t$	M
22,85	0,5157	2,28	0,062	688
22,85	0,5909	2,61	0,061	795
22,85	0,8819	3,89	0,087	832



Bonn, Chemisches Institut. Februar 1933.

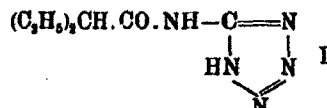
Mittteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

**Über Säureabkömmlinge des Aminotetrazols**

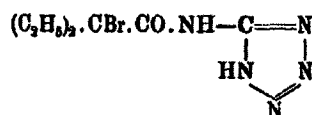
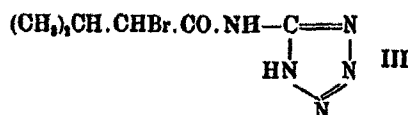
Von R. Stollé und O. Roser

(Eingegangen am 31. Januar 1938)

Da gewisse Säureabkömmlinge des Amino-5-tetrazols wegen ihrer Ungiftigkeit und der andererseits großen Wasserlöslichkeit der Alkalisalze therapeutisch wertvolle Eigenschaften zeigen könnten, wurden Diäthylacetylamino-5-tetrazol (I),



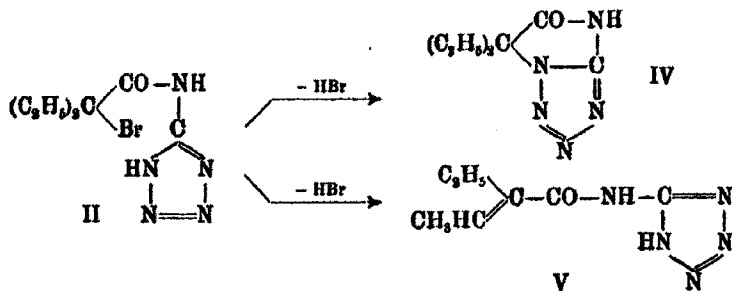
Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol (II),

und  $\alpha$ -Bromisovalerianylamino-5-tetrazol (III)

dargestellt.

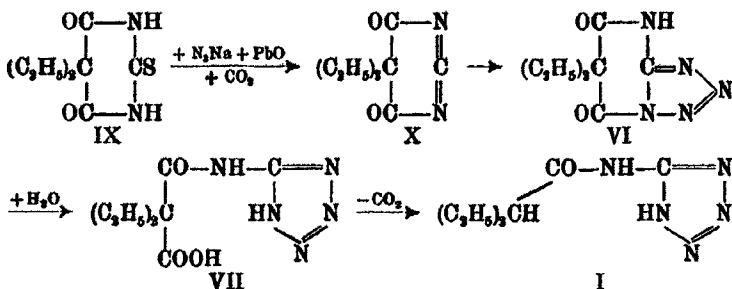
Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol (II) durch Erhitzen der allerdings nicht rein erhaltenen Silberverbindung oder des Natriumsalzes zu einer ringförmigen Verbindung (IV) zu kondensieren, gelang nicht, da unter Abspaltung von HBr bzw. NaBr  $\alpha$ -Äthyl-Crotonylamino-5-tetrazol entstand (V).

Versuche, durch Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit Amino-5-tetrazol zu einem Doppelring (VI) zu gelangen, führten auch in Gegenwart von Pyridin, wohl wegen der sauren Eigenschaften der im Tetrazolring stehenden Iminogruppe, nicht



zum Ziel. Es wurde nur Diäthylmalon-tetrazolyl-5-amid-säure (VII) bzw. Diäthylacetylamino-5-tetrazol (I) oder Diäthylmalondi-tetrazolyl-5-amid (VIII) (bei Kondensation in siedendem Pyridin), gewonnen (vgl. Formel nächste Seite).

Die Einwirkung von Natriumazid in Gegenwart von Bleioxyd im Kohlensäurestrom auf Thioveronal (IX), wobei mit der Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an eine durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstandene, ungesättigte Verbindung (X) zu rechnen war, führte wieder nur zum Diäthylacetylamino-5-tetrazol (I), wobei offenbar nach dem erwarteten Reaktionsverlauf unter Spaltung, wiederum durch den sauren Charakter der im Tetrazolring stehenden NH-Gruppe verursacht, dann Abspaltung von Kohlensäure eintritt.

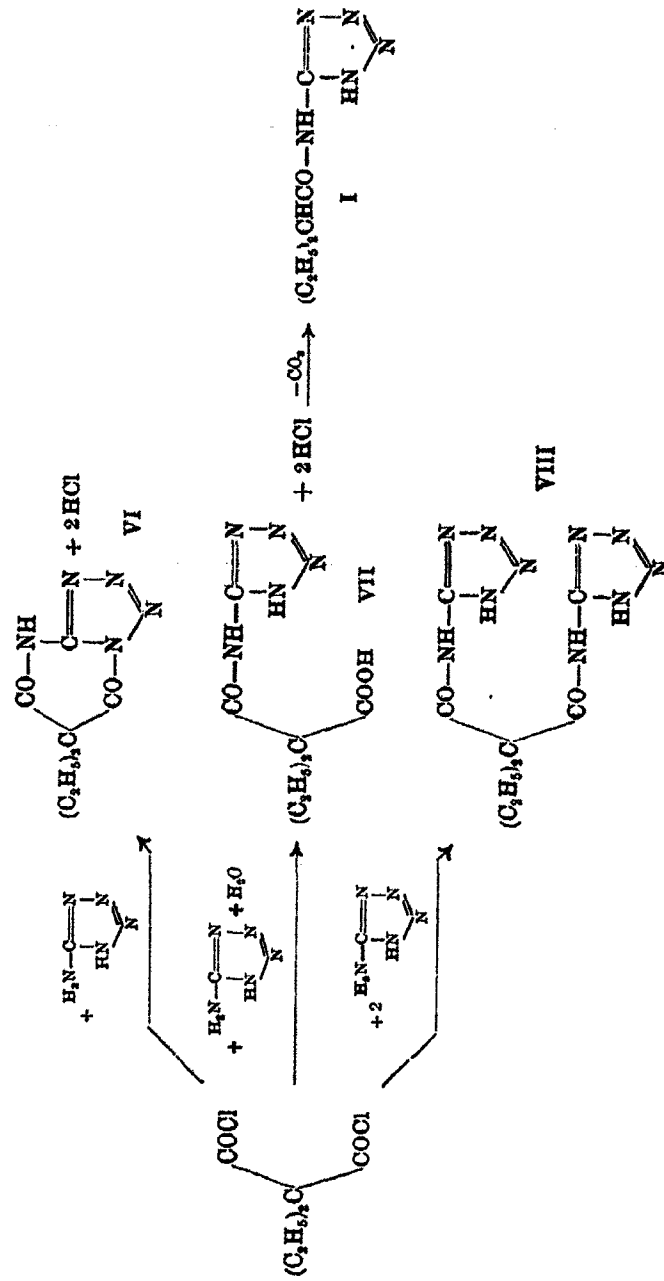


Bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf 2-Thiohydantoin im Kohlensäurestrom wurde zunächst nur Amino-5-tetrazol herausgearbeitet.

Die Versuche werden fortgesetzt.

#### Diäthylacetyl-aminotetrazol (I)

4,25 g (50 MM) Aminotetrazol wurden mit 7,8 g (60 MM) Diäthylacetylchlorid mehrere Stunden bis zur Beendigung der





zunächst lebhaften Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt. Die zusammengebackene Masse wurde pulverisiert, mit Äther angerieben und abgesaugt. Der aus Methanol oder 50 Prozent Äthylalkohol umkrystallisierte Rückstand lieferte Nadelchen, die bei 288° unter Gasentwicklung schmelzen.

2,100 mg Subst.: 0,716 ccm N (19°, 756 mm).

$C_7H_{10}ON$  Ber. N 88,25 Gef. N 88,02

Schwer in Wasser und Äther, leicht in heißem Äthylalkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen, auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht in Lösung gehenden Niederschlag. Die wäßrige und alkoholische Lösung reagiert sauer und läßt sich, zunächst in Methanol gelöst, mit n/10-KOH (Phenolphthalein) titrieren.

0,2076 g Subst. verbrauchen 11,59 ccm n/10-KOH. Ber. 11,84 ccm.

#### Diäthylacetyl-aminotetrazol-natrium

Eine Lösung von Diäthylacetyl-aminotetrazol in Methylalkohol wurde mit Natronlauge (Tüpfelprobe!) neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand stellt, aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei 285° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,1048 g Subst.: 0,0846 g  $Na_2SO_4$ .

$C_7H_{12}ON_2Na$  Ber. Na 11,21 Gef. Na 10,7

Leicht in Wasser und Alkohol löslich.

#### Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol (II)

8,4 g (100 MM) Amino-5-tetrazol wurde mit 25,5 g (100 MM) Diäthylbromacetylbromid möglichst innig verrieben und nach mehrstündigem Stehen unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorsichtig in einem Wasserbad nach und nach auf 90° einige Stunden erwärmt.

(Wurde sofort und schnell auf höhere Temperatur erhitzt, so trat lebhafte Verpuffung ein).

Das Reaktionsprodukt wurde gepulvert, mit Äther angerieben und aus 50 Prozent Methanol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 70%.

2,400 mg Subst.: 0,545 ccm N (22°, 768 mm). — 0,1446 g Subst.,  
0,1046 g AgBr.

$C_7H_{12}ON_6Br$	Ber. N 26,71	Br 30,54
	Gef. „ 26,55	„ 30,78

Schwer in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wurde mit n/10-KOH (Phenolphthalein) titriert.

0,4840 g Subst. verbrauchten 17,03 ccm n/10-KOH. Ber. 16,63 ccm.

#### Diäthylbromacetylamino-5-tetrazolnatrium

Die wäßrig-alkoholische Lösung von Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol wurde mit 2 n-Natronlauge genau neutralisiert (Phenolphthalein, Tüpfelprobe) und im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht. Der mit Äther ausgewaschene, nicht umkrystallisierte Rückstand schmilzt unscharf bei 191°.

0,2635 g Subst.: 0,682 g  $Na_2SO_4$ .

$C_7H_{11}ON_6BrNa$	Ber. Na 8,10	Gef. Na 8,14
---------------------	--------------	--------------

Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther, Essigester, Aceton löslich.

#### $\alpha$ -Äthylcrotonylamino-5-tetrazol (V)

3 g Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol wurden mit 3 g Dimethylanilin etwa 4 Stunden auf 140° erwärmt. Die zunächst farblose Lösung erstarrte beim Erwärmen zu einem tiefblau gefärbten Kuchen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Äther angerieben und abgesaugt. Die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50-prozent. Methanol erhaltenen farblosen Nadelchen schmelzen bei 240° unter Gasentwicklung. Ausbeute fast quantitativ.

2,110 mg Subst.: 0,720 ccm N (23°, 751 mm).

$C_7H_{11}ON_6$	Ber. N 38,67	Gef. N 38,90
-----------------	--------------	--------------

Schwer selbst in heißem Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und entfärbt Kaliumpermanganatlösung. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen flockigen Niederschlag, löslich im Überschuß von alkoholischem Ammoniak.

$\alpha$ -Äthylcrotonylamino-5-tetrazol wurde auch durch mehrstündiges Erhitzen von Diäthylbromacetylamino-5-tetrazolnatrium

auf 150°, Ausziehen mit Wasser und Umkrystallisation des Rückstandes aus 50prozent. Methanol erhalten.

### $\alpha$ -Bromisovalerianylamino-5-tetrazol (III)

Das zunächst in der Kälte hergestellte, gleichmolekulare Gemisch von Amino-5-tetrazol und  $\alpha$ -Bromisovalerianylbromid wurde nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam (innerhalb mehrerer Stunden) auf etwa 90° erwärmt, da bei schnellem Erhitzen leicht Verpuffung eintritt. Die gelb gefärbte Reaktionsmasse wurde pulverisiert, mit Äther und verdünnter Salzsäure gewaschen; die durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser oder Alkohol gewonnenen Nadelchen schmelzen bei 205° unter Gasentwicklung. Ausbeute etwa 40%.

0,1044 g Subst.: 0,0794 g AgNO<sub>3</sub>. — 4,168 mg Subst.: 1,017 ccm N (22°, 768 mm). — 0,1080 g Subst. verbrauchten 4,47 ccm n/10-KOH.

C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>4</sub> Br	Ber. N 28,22	Br 32,25	KOH 4,35
	Gef. „ 28,34	„ 32,36	„ 4,47

Leicht in der Hitze, schwer in der Kälte in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich; löst sich spielend in Soda und Alkalien. Die Lösung in wenig Ammoniak gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, flockigen, im Überschuß von Ammoniak löslichen Niederschlag.

Das durch Neutralisation einer methylalkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Bromisovalerianylamino-5-tetrazol und Eindampfen im Vakuum erhaltene Natriumsalz schmilzt unscharf bei etwa 100°.

0,1854 g Subst.: 0,0842 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>4</sub> BrNa	Ber. Na 8,52	Gef. Na 8,20
----------------------------------------------------	--------------	--------------

Sehr leicht in Wasser, Methanol, Äthylalkohol, nicht in Äther löslich.

### Diäthylmalon-tetrazoly-5-amidsäure (VII)

wurde bei der Einwirkung von 2 Molekülen Amino-5-tetrazol auf 1 Mol Malonylchlorid in der Kälte erhalten. Zu dem eisgekühlten Gemisch von 8,5 g (100 MM) Aminotetrazol mit 5 ccm trockenem Pyridin wurden 8,8 g Diäthylmalonylchlorid getropft. Die Mischung blieb zunächst einige Stunden in der Kälte und dann einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der beim Abdampfen des Pyridins verbleibende Rück-

stand wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt; der flockige Niederschlag stellt, vorsichtig<sup>1)</sup> aus Eisessig umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei schnellem Erhitzen bei 188° schmilzt, um nach und nach fest zu werden und bei 225° wieder zu schmelzen.

3,400 mg Subst.: 0,892 ccm N (20°, 773 mm). — 0,0546 g Subst. verbrauchten 4,77 ccm n/10-KOH.

$C_8H_{10}O_2N_6$	Ber. N 80,84	KOH 4,81
	Gef. „ 81,08	„ 4,77

Löslich in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol und Alkalien, nicht in Säuren.

Das durch Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen auf 175° erhaltene Produkt stimmt, aus Wasser umkrystallisiert, in Eigenschaften, Schmp. 287°, auch dem einer Mischung, mit Diäthylacetylamino-5-tetrazol<sup>2)</sup> überein.

#### Diäthylmalon-di-(tetrazolyl-5)-amid (VIII)

Wurde Diäthylmalonylchlorid zu der doppelt molekularen Menge Aminotetrazol in trockenem Pyridin gegeben, das Gemisch noch einige Zeit erhitzt, dann im Vakuum zur Trockne gebracht, so ließ sich aus dem schmierigen Rückstand nach Anreiben mit Salzsäure ein weißes Pulver gewinnen, das aus viel Eisessig umkrystallisiert, Nadelchen vom Schmp. 287° darstellt.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben, ebenso wie die Titrations, für Diäthylmalon-di-tetrazolyl-5-amid nicht genau stimmende Werte, was wohl auf eine geringe Verunreinigung mit Diäthylmalon-tetrazolyl-5-amidsäure zurückzuführen ist.

0,685, 1,245 mg Subst.: 0,287, 0,486 ccm N (16, 17°, 751 mm). — 0,116, 0,1228 g Subst. verbrauchen 8,21, 8,44 ccm n/10-KOH.

$C_8H_{10}O_2N_{10}$	Ber. N 47,81	n/10-KOH 7,93, 8,35
	Gef. „ 46,52, 46,46	„ 8,21, 8,44

Schwer in Wasser, kaum im Äther, wenig, selbst in der Hitze, in Alkohol löslich.

Die sauer reagierenden, wäßrigen und alkoholischen Lösungen geben mit Silbernitratlösung einen, in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Es hat leicht Abspaltung von CO<sub>2</sub> statt.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 186, 314 (1933).

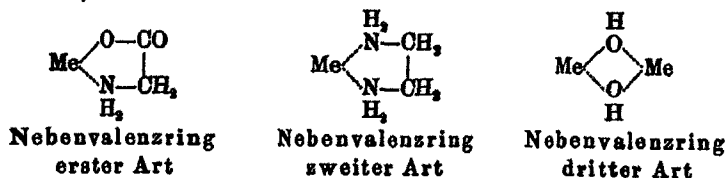
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Versuche zur Darstellung hochatomarer Nebenvalenzringe

Von P. Pfeiffer und E. Lübke

(Eingegangen am 28. Januar 1933)

Man teilt die bisher bekannten Nebenvalenzringe zweckmäßig in solche erster, zweiter und dritter Art ein.<sup>1)</sup> Unter Nebenvalenzringen erster Art wollen wir solche verstehen, die eine einzige Nebenvalenzbindung enthalten (Beispiel: Ringe im Glykokollkupfer). Sind zwei Nebenvalenzbindungen im Ring vorhanden, so sprechen wir von Ringen zweiter und dritter Art, von Ringen zweiter Art dann, wenn die beiden Nebenvalenzbindungen von einem und demselben Ringatom ausgehen (Beispiel: Ringe in den Äthylendiaminmetallsalzen), von Ringen dritter Art dann, wenn die beiden Nebenvalenzkräfte an verschiedenen Ringatomen angreifen (Beispiel: Ringe in den Diolsalzen):



Eine theoretische Bearbeitung des bisher vorliegenden, umfangreichen experimentellen Materials über Verbindungen mit Nebenvalenzringen führt zum Ergebnis, daß bei den Verbindungen mit solchen erster Art (inneren Komplexsalzen) und solchen zweiter Art Fünfer- und Sechser-Ringe bei weitem bevorzugt sind, daß aber bei den Verbindungen mit

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu das Kapitel über „Nebenvalenzringe“ (von P. Pfeiffer) in der Stereochemie von Freudenberg.

Nebenvalenzringen dritter Art der Viererringtypus in den Vordergrund tritt.

Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Ruzicka über hochatomare Ringketone, zu denen vor allem Muscon und Zibeton gehören, mußte man aber mit der Möglichkeit rechnen, daß die Tendenz zur Nebenvalenzringbildung, die zur Bildung von 7-, 8-, 9-Ringen usw. nicht mehr ausreicht, wieder zum Vorschein kommt, wenn es sich um die Entstehung hochatomarer Nebenvalenzringe handelt.

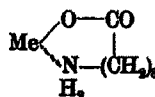
Um diese Überlegung zu prüfen, haben wir zunächst versucht, einen hochatomaren Nebenvalenzring erster Art herzustellen.<sup>1)</sup> Es ist allgemein bekannt, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminosäuren mit Schwermetallhydroxyden (z. B. Kupferhydroxyd und Nickelhydroxyd) leicht in die charakteristisch gefärbten inneren Komplexsalze der Formeln:



übergehen und daß  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aminosäuren entsprechende Siebener- bzw. Achterringsysteme nicht geben. Wir stellten uns nun durch Abbau der Ölsäure über Dibromstearinsäure, Stearolsäure, Ketostearinsäure und Ketostearinsäure-oxim die 8-Amino-pelargonsäure



dar und versuchten 12-Ringsysteme der Formel

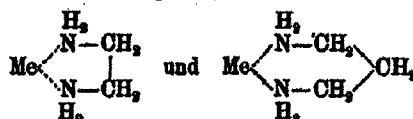


zu gewinnen. Alle nach dieser Richtung hin angestellten Versuche waren aber vergeblich. Unter denselben Bedingungen, unter denen salzsaures Glykokoll in heißer wäßriger Lösung mit Kupferhydroxyd und Nickelhydroxyd glatt in innere Komplexsalze übergeht, gab salzsaure  $\omega$ -Aminopelargonsäure keine Spur solcher Salze.

Nach diesem negativen Resultat haben wir weitere Versuche mit noch höher atomaren  $\omega$ -Aminosäuren nicht mehr angestellt.

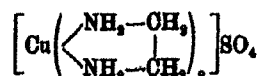
<sup>1)</sup> Versuche von Dr. E. Breith.

Besonders stabile Nebenvalenzringe zweiter Art leiten sich bekanntlich vom Äthylendiamin ab. Auch Trimethylendiamin vermag mit zahlreichen Metallsalzen stabile Komplexverbindungen zu geben, so daß die Fünfer- und Sechser-



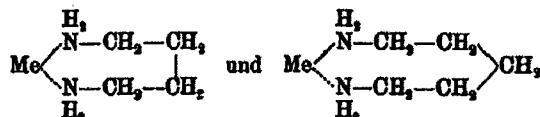
eine große Rolle beim Aufbau der Metalllake spielen.

Über das Verhalten von Tetramethylendiamin (Putrescin) und Pentamethylendiamin (Cadaverin) gegen Metallsalze liegen schon einige ältere Beobachtungen in der Chromreihe vor, nach denen sie keine den Äthylendiaminmetallsalzen entsprechende Verbindungen geben.<sup>1)</sup> Unsere Versuche mit Kupfersalzen führten ebenfalls nicht zum Ziel. Während z. B. eine wäßrige Lösung von Kupfersulfat mit salzsaurem Äthylendiamin + Natriumacetat sofort das tiefviolette Komplexsalz



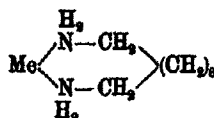
gibt, tritt unter den gleichen Bedingungen mit salzsaurem Tetramethylendiamin und salzsaurem Pentamethylendiamin keine Komplexsalzbildung ein.

Die Tendenz zur Bildung der Nebenvalenzringe



ist also außerordentlich gering.

Ebenso indifferent gegen Metallsalze wie Tetramethylen- und Pentamethylendiamin erwies sich Decamethylendiamin,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$ . Wir konnten keine Verbindung mit dem 13-Ring



<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. M. Haimann, Ber. 36, 1064 (1903); vgl. auch L. Tschugaeff, Ber. 39, 3197 (1906).

erhalten. Decamethyldiamin gab weder mit Kupfersulfat noch mit Nickelacetat in wäßriger Lösung Komplexsalze. Das Diamin reagierte auch nicht mit  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , welches spielend leicht mit Äthyldiamin und Trimethyldiamin unter Ionisation der intraradikalen Chloratome in die Komplexsalze

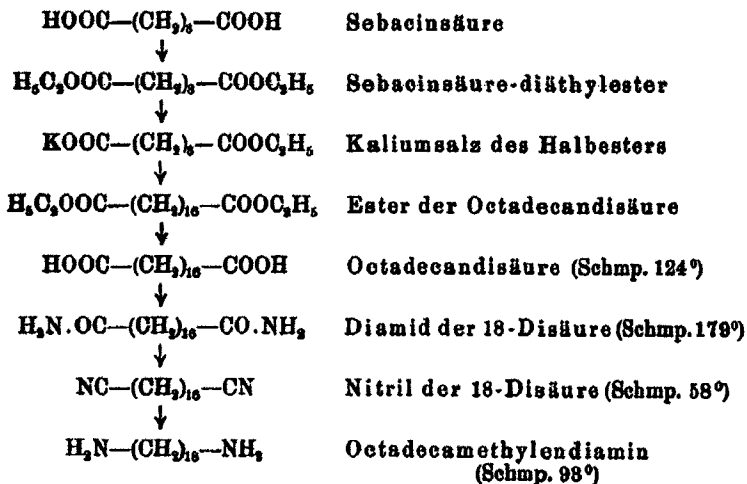


übergeht.

Nach diesen negativ verlaufenen Versuchen bemühten wir uns, einen Nebenvaleanzring zweiter Art mit einem extrem hochatomaren Diamin, dem bisher noch unbekanntem Octadecamethyldiamin



zu erhalten.<sup>1)</sup> Zur Darstellung dieses Diamins gingen wir von der Sebacinsäure aus und schlugen folgenden Weg ein:



Das salzsaure Salz des Diamins läßt sich gut aus heißem Wasser umkrystallisieren und bildet seidig-schimmernde, weiße, kleine Blättchen, deren wäßrige Lösung schäumt. Das freie Diamin ist ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 93°; sein Dibenzoylderivat schmilzt bei 145—150° (viereckige, farblose Blättchen).

<sup>1)</sup> In der Literatur konnten wir als höchstes Diamin nur  
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{NH}_2$   
 finden.



Auch dieses Diamin ist zur Komplexsalzbildung ganz ungeeignet; es herrscht also keine Neigung zur Bildung eines 21-Nebenvalenzringes. Weder eine wäßrige Kupfersulfatlösung, noch eine solche von Nickelsulfat gibt mit dem Hydrochlorid des Diamins nach Zusatz von Natriumacetat eine Komplexsalzlosung; es entstehen jedesmal basische Salze. Vergeblich waren auch die Versuche, Purpureochlorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_2)_6\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und Violeochlorid,  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  mit einem Gemisch von salzsaurem Octadecamethyldiamin und Soda bei Gegenwart von etwas Wasser auf dem Wasserbad zur Reaktion zu bringen, obgleich unter den gleichen Bedingungen salzsaures äthylen-diamin sowohl mit Purpureo- wie auch mit Violeochlorid glatt das Luteosalz,  $[\text{Co en}_2]\text{Cl}_2$  gibt.

In den von uns untersuchten Verbindungsreihen ließen sich also keine Komplexsalze mit hochatomaren Nebenvalenzringen erster und zweiter Art darstellen. Daß solche zweiter Art in gewissen polycyclischen Systemen trotzdem existenzfähig sind, soll in anderem Zusammenhang demnächst gezeigt werden.

### Versuchstell

#### 1. Octadecandisure, $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Die Überführung des Diäthylesters der Sebacinsäure in ihren Halbester erfolgte nach A. Grün.<sup>1)</sup> Es wurden jedesmal 25 g Diester verarbeitet; die Ausbeute an Halbester betrug aus 700 g Diester 130 g.

Die Elektrolyse des Halbesters wurde im wesentlichen nach Ruzicka<sup>2)</sup> durchgeführt. Wir verwandten eine Lösung von 15 g Halbester und 1,2 g KOH in 50 ccm Methylalkohol. Als Kathode diente ein Rundeisen von 0,8 cm Durchmesser, als Anode eine Platindrahtspirale von 32 cm Länge (Durchmesser des Drahtes 0,4 mm). Elektrolysiert wurde etwa 3 Stunden lang bei Siedetemperatur mit einer Stromstärke von 0,6 Amp.; während des Versuches wurde das Volumen der Lösung durch gelegentlichen Zusatz von Methylalkohol konstant erhalten.

<sup>1)</sup> A. Grün u. Th. Wirth, Ber. 55, 2215 (1922).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, M. Stoll u. H. Schinz, Helv. chim. Acta 11, 1178 (1928).

Der durch die Elektrolyse des Halbesters entstandene Diäthylester der Octadecandisäure wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Der Schmelzpunkt unseres Esters lag bei 39—40°; die Ausbeute betrug 88,5 g aus 130 g Halbestern.

Durch Verseifung von je 7,5 g des Esters vom Schmelzpunkt 39—40° in 80 ccm heißem Methylalkohol mit einer heißen Lösung von 7 g KOH in 70 ccm Methylalkohol (schnelles Zusammengeben der Lösungen) erhielten wir die freie Octadecandisäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, dann aus Äther lockere, weiße Kryställchen vom Schmp. 122° (Erweichung bei 115°) bildete. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 124°.

Zur Äquivalenttitration wurde trocknes Ammoniak über die getrocknete Säure geleitet.<sup>1)</sup> Gewichtszunahme durch Bindung von Ammoniak 10,80%; ber. 10,88%.

### 2. Amid der Säure, $H_2N.CO(CH_2)_{16}.CO.NH_2$

Man erhitzt 2 g Säure mit 20 ccm Thionylchlorid etwa 1 Stunde lang zum Sieden (bis zum Aufhören der Gasentwicklung), destilliert das überschüssige  $SOCl_2$  auf dem Wasserbad ab und gießt den flüssigen Rückstand unter Umrühren in 100 ccm eisgekühltes, konz. wässriges Ammoniak. Dann saugt man das ausgefällte Amid ab und trocknet es auf Ton. Zweimal Umkrystallisieren aus Isobutylalkohol. Ausbeute 1,25 g. Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 179° (Erweichen bei 173°).

3,167 mg Subst.: 0,242 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{18}H_{37}O_2$  Ber. N 8,97 Gef. N 8,77

### 3. Nitril der Säure, $NC-(CH_2)_{16}-CN$

Man übergießt 3 g Amid mit 80 ccm Xylol, gibt 20 g Phosphorpenoxyd hinzu und erhitzt 3 Stunden zum Sieden. Dann gießt man die Xylolschicht ab, kocht den Rückstand zweimal mit Benzol aus und dampft den Gesamtauszug zur

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu P. Pfeiffer u. R. Hansen, dies. Journ. [2] 130, 1 (1931).

Trockne ein. Den Rückstand krystallisiert man aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Wachsartige, krystallinische, weiße Masse vom Schmp.  $58^{\circ}$  (Erweichen bei  $54^{\circ}$ ). Ausbeute 2,5 g.

4,244 mg Subst.: 0,360 ccm N ( $20^{\circ}$ , 766 mm).

$C_{15}H_{13}N_3$  Ber. N 10,14 Gef. N 9,96

#### 4. Octadecamethylendiamin, $H_2N-(CH_2)_{16}-NH_2$

Man reduziert 3,7 g des Nitrils in 80 ccm absolutem Alkohol mit 11 g Natrium; dann zerstört man den letzten Anteil an unverändertem Metall mit wenig Wasser, säuert das Ganze mit Salzsäure an und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand, ein Gemisch von Kochsalz und dem salzsauren Salz des Diamins, kocht man mit absolutem Alkohol aus, hebt die alkoholische Schicht ab und dampft sie auf dem Wasserbad ein. Es hinterbleibt eine weiße, krystallinische Masse, die zunächst aus Isobutylalkohol und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

Das salzsaure Salz des Diamins bildet seidig schillernde, weiße, kleine Blättchen, die bei  $225^{\circ}$  noch nicht geschmolzen sind. Seine wäßrige Lösung schäumt, ist also kolloidaler Natur. Ausbeute 2,3 g.

3,320 mg Subst.: 0,2283 ccm N ( $22^{\circ}$ , 761 mm). — 5,282 mg Subst.: 11,800 mg  $CO_2$ , 5,54 mg  $H_2O$ . — 2,981 mg Subst.: 0,590 mg Cl.

$C_{18}H_{33}N_2Cl_2$  Ber. C 60,54 H 11,57 N 7,85 Cl 19,87  
Gef. „ 60,98 „ 11,74 „ 7,96 „ 19,79

Um aus dem salzsauren Salz das freie Diamin zu erhalten, gibt man zu einer heißen wäßrigen Lösung des Hydrochlorids wäßriges Alkali; das Amin scheidet sich dann zunächst als Gallerte ab, die beim Durchschütteln pulvrig wird. Erwärmt man nun das Ganze bis fast zum Sieden, so bildet sich auf der Flüssigkeit eine ölige Schicht von geschmolzenem Amin, welche beim Abkühlen erstarrt. Man hebt das Amin aus der Flüssigkeit heraus, wäscht es zweimal gut mit viel Wasser und trocknet es auf Ton neben Natronkalk. Krystallinisches, weißes Pulver, welches nach vorhergehendem Erweichen bei  $93^{\circ}$  schmilzt. Gut löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser.

5. Benzoylderivat des Amins,  
 $C_6H_5CO.NH-(CH_2)_{10}-NH.COC_6H_5$

p 329  
 von  
 Opus  
 352

Man kocht 0,2 g des salzsauren Salzes des Amins mit wenig Wasser auf, versetzt mit heißer, überschüssiger Natronlauge und läßt unter gutem Schütteln abkühlen. Das freie Amin scheidet sich dann als fein verteiltes weißes Pulver ab. Nun fügt man 1 ccm Benzoylchlorid hinzu, schüttelt das Ganze etwa 5 Stunden lang auf der Schüttelmaschine, saugt das rohe Benzoylderivat ab, wäscht es mit Wasser und krystallisiert es zweimal, eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle, aus Alkohol um. Zarte, viereckige, farblose Blättchen vom Schmp.  $150^\circ$  (Erweichen bei  $145^\circ$ ).

3,869 mg Subst.: 0,208 ccm N ( $23^\circ$ , 756 mm).

$C_{22}H_{34}O_2N_2$ , Ber. N 5,70 Gef. N 6,02

Bonn, Chemisches Institut, im Januar 1933.

p. 328  
von avant  
p. 337

Mittellung aus dem Chemischen Institut der Akademie Abo (Finnland)

**Über substituierte Dialur- und Hydurilsäuren**

(I. Mitteilung)

Von Helge Aspelund

(Eingegangen am 4. Februar 1938)

Von den 5-C-Homologen der Barbitursäure sind mehrere dialkylsubstituierte Derivate dargestellt worden, da sie bekanntlich pharmakologisch wichtig sind. Die C-monoalkyl- und -arylsubstituierten Derivate sind dagegen weniger eingehend untersucht worden, besonders was ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel betrifft.

Bei meinen Versuchen<sup>1)</sup>, die Ausbeute bei der Darstellung von 5-Äthylbarbitursäure zu steigern, fand ich, daß man eine gut krystallisierende Substanz aus der salzsauren Mutterlauge isolieren konnte, die beim Ausfällen der Äthylbarbitursäure aus ihrem Natriumsalz entsteht. Die Untersuchung der Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Substanz erwies, daß sie aus 5-Äthyl-dialursäure bestand. Hieraus folgt, daß Äthylbarbitursäure sehr leicht oxydiert wird, da sie schon von dem Luftsauerstoff angegriffen wird.

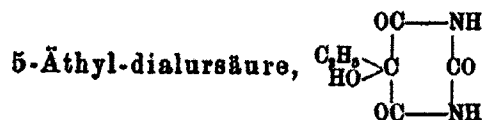
Behrend und Friedrich<sup>2)</sup> haben seinerzeit vergeblich versucht, diese Äthyl-dialursäure aus dialursaurem Natrium und Äthyljodid darzustellen. Da jedenfalls die einfachsten C-alkyl- und arylsubstituierten Dialursäuren nicht bekannt waren, beschloß ich, die Entstehungsbedingungen und die Eigenschaften dieser Dialursäuren zu erforschen. Für diese Synthese benutzte ich außer Äthylbarbitursäure noch die 5-Phenyl-

<sup>1)</sup> Die Untersuchung wurde im Frühjahr 1927 bei A. B. Medica zu Helsingfors, Finnland im größeren Maßstabe in emaillierten Gefäßen ausgeführt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 344, 7 (1906).

und -Benzyl-barbitursäure. Infolge meiner industriellen Tätigkeit konnte ich erst im vorigen Jahre die Untersuchung fortsetzen. In der Zwischenzeit ist eine Arbeit von Nischikawa<sup>1)</sup> erschienen, in der die Entstehung der Methoxybarbitursäure aus Methylbarbitursäure beim Stehen in Luft erwähnt wird.

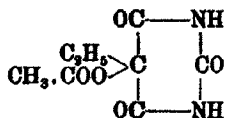
Bei der Untersuchung der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die genannten Barbitursäuren beobachtete ich, daß durch Permanganat nicht nur die erwähnten Dialursäuren, sondern auch die entsprechenden Hydurilsäuren entstehen. Nach Biltz bekommt man aus Barbitursäure durch Permanganateinwirkung in Abwesenheit von Mineralsäure die gewöhnliche Hydurilsäure. In mineralaurer Lösung wird diese vom Permanganat weiter oxydiert.<sup>2)</sup>



Äthylbarbitursäure kann mit Wasserstoffsperoxyd oder Bichromat leicht und in guter Ausbeute zu der entsprechenden Dialursäure oxydiert werden. Andere Oxydationsprodukte konnten nicht dabei isoliert werden.

Die Äthyl-dialursäure ist sehr empfindlich gegen überschüssiges Alkali, das schon bei Zimmertemperatur reichliche Ammoniakbildung veranlaßt. Sonst ist die Säure sehr beständig, indem sie weder von den im Versuchsteil erwähnten Oxydations- noch von Reduktionsmitteln angegriffen wird und auch längere Erhitzung verträgt. Sie ist eine schwache Säure.

Um ihre Konstitution festzustellen, wurde die Verbindung mit konz. Alkali aufgespaltet, wobei die Äthyltartronsäure in guter Ausbeute entstand. Die Verbindung wurde ferner durch ihr Acetylderivat charakterisiert, das durch Essigsäureanhydrid in der Wärme entsteht.



<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1931, II, 720.

<sup>2)</sup> Biltz, Ber. 52, 1298 (1919).



schaften hatte. Sie läßt sich mit Permanganat in saurer Lösung leicht oxydieren, wobei Diäthylhydrilsäure und Äthyl-dialursäure entstehen. Die Bildung des Zwischenprodukts hängt allem Anschein nach davon ab, daß diese Säure wie auch ein Teil der Äthylbarbitursäure unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen durch Salzbildung gegen weitere Oxydation durch das Permanganat geschützt wird.

Die Zwischenverbindung kann auch bei der Oxydation in mineral-saurer Lösung isoliert werden, wenn man die Oxydation nicht ganz zu Ende führt. Die Reindarstellung ist in diesem Falle bedeutend schwieriger.

Bei der Oxydation des äthylbarbitursäuren Natriums in wäßriger Lösung werden keine von den erwähnten Verbindungen gebildet, sondern leicht lösliche Stoffe, deren Zusammensetzung nicht untersucht worden ist.

Die Diäthylhydrilsäure habe ich auch aus Äthylbrombarbitursäure und äthylbarbitursäurem Natrium durch Kochen in Chloroform oder Alkohol dargestellt. Im ersten Fall wurde sie in reichlicher Menge erhalten, war aber schwieriger zu reinigen, im zweiten Falle wurde hauptsächlich Äthyl-dialursäure gebildet.

Die nötige Äthylbrombarbitursäure wurde nach Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> dargestellt. Da sie ziemlich schlecht charakterisiert ist, wurde sie durch Behandlung mit Titantrichlorid in alkoholischer Lösung zu Äthylbarbitursäure reduziert. Hierbei wurde zuerst eine in schönen Blättchen krystallisierende, titanhaltige Komplexverbindung erhalten, die durch Salpetersäure zerlegt wird.

Das Bromatom ist ziemlich fest gebunden, denn Zinnchlorür in konz. Salzsäure wirkt, wenigstens bei kurzem Kochen, gar nicht ein.

#### 5-Benzyl-dialursäure

Diese Verbindung wird aus der Benzylbarbitursäure durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd oder Bichromat erhalten, wobei das erstgenannte Oxydationsmittel wegen der besseren Ausbeute und der leichteren Anarbeitung der Reaktions-

<sup>1)</sup> Ber. 15, 2846 (1882).



mischung vorzuziehen ist. Sie krystallisiert mit 2 Mol. Wasser, die besonders leicht im Vakuum abgegeben werden. Wie die Äthyldialursäure ist auch die Benzylodialursäure eine sehr schwache Säure, beständig gegen Reduktionsmittel und verdünntes Permanganat. Gegen Alkali ist sie etwas beständiger als die Äthyldialursäure, obwohl beim Kochen die Ammoniakbildung sofort einsetzt. Die Benzylbarbitursäure muß man dagegen längere Zeit mit Alkali erwärmen, bevor man die Ammoniakbildung wahrnehmen kann.

Durch Einwirkung von Alkali wurde aus der Benzylodialursäure die entsprechende Tartronsäure gebildet, wodurch ihre Konstitution festgelegt ist. Diese Dialursäure wurde weiter durch ihre Acetylverbindung charakterisiert. Dieses Derivat verhielt sich ähnlich wie dasjenige der Äthyldialursäure, es war aber schwieriger in reiner Form zu gewinnen. Auch die bisher unbekannte Benzylbrombarbitursäure habe ich dargestellt und dabei beobachtet, daß das Brom teilweise oxydierend wirkt, wobei Benzylodialursäure entsteht.

Die Oxydation der Benzylbarbitursäure durch Permanganat in mineralaurer Lösung verläuft wie bei der Äthylbarbitursäure. Es bildet sich dabei hauptsächlich Benzylodialursäure und daneben Dibenzylhydurilsäure, die ähnliche Eigenschaften wie Diäthylhydurilsäure besitzt; nur krystallisiert sie mit 2 Mol. Wasser anstatt mit 1 Mol. wie die letztere. Die beiden Verbindungen geben das Wasser nicht im Vakuum, wohl aber beim Erhitzen ab.

Auch in wäßriger Lösung findet die Oxydation in derselben Weise statt wie bei der Äthylbarbitursäure. Außer Benzylodialur- und Dibenzylhydurilsäure und der stärker sauren, gegen Permanganat empfindlichen Zwischenverbindung konnte ich hier noch zwei weitere Produkte mit stark sauren Eigenschaften isolieren. Die in größerer Menge gebildete Verbindung war stickstoffhaltig und schmolz bei 87—88°. Durch Alkali wird Ammoniak abgespaltet, dabei bildet sich  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Phenylpropionsäure, Schmp. 98° (Mischprobe). Durch die Oxydation ist somit in diesem Fall eine Ringspaltung eingetreten.

Die Dialursäure ist eine einbasische Säure<sup>1)</sup> von ungefähr

<sup>1)</sup> Behrend u. Friedrich, Ann. Chem. 344, 1 (1906).

derselben Stärke wie die Barbitursäure.<sup>1)</sup> Biltz nimmt als Ursache für die saure Eigenschaft entweder Enolisierung an, die durch das Wasserstoffatom am 5-C-Atom zustande kommen kann, oder das Verhalten des Hydroxylwasserstoffs.<sup>2)</sup> Wäre die von Biltz vorgezogene zweite Annahme zutreffend, könnte man erwarten, daß die C-substituierten Dialursäuren stärker saure Eigenschaften besäßen, als ich tatsächlich gefunden habe. Mir scheint somit die erstgenannte Annahme wahrscheinlicher zu sein.

Auch die im Gegensatz zu der gewöhnlichen Hydurilsäure schwach sauren Eigenschaften der C,C'-substituierten Hydurilsäuren läßt sich einfach dadurch erklären, daß die an das 5-C-Atom gebundenen Wasserstoffe substituiert sind.

Die Oxydation der 5-Phenylbarbitursäure scheint etwas anders zu verlaufen. Darüber werde ich bald einen besonderen Bericht veröffentlichen.

### Experimenteller Teil

#### 5-Äthyl-barbitursäure

Die Säure wurde in der Hauptsache nach Angabe von v. Merkat<sup>3)</sup> durch Kondensation von 1 Mol. Malonester mit 1,05 Mol. Harnstoff in Gegenwart von 1,05 Mol. Natriumalkoholat in absolutem Alkohol dargestellt. Aus dem Natriumsalz, das durch Dekantieren und Absaugen isoliert worden war, wurde die Säure durch warme, verdünnte Salzsäure freigelegt. Schmelzpunkt nach Umlösen aus Wasser 192°.

Durch Konzentrierung der salzsauren Mutterlauge konnte ich noch etwas Äthylbarbitursäure erhalten, in größerer Menge dagegen eine neue, gut krystallisierende Verbindung, die nach Umlösen aus Wasser bei 216—217° unter Gasentwicklung schmolz. Aus der Analyse geht hervor, daß die Zusammensetzung dieser Substanz mit derjenigen der 5-Äthyl-dialursäure übereinstimmt. Durch die Mischprobe mit der unten erwähnten Säure wurde die Identität festgestellt.

<sup>1)</sup> Trübsbach, Ztschr. physik. Chem. 16, 720 (1895).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 404, 192 (1914).

<sup>3)</sup> Ber. 52, 869 (1919).

0,1579 g Subst.: 0,2424 g CO<sub>2</sub>, 0,0676 g H<sub>2</sub>O. — 0,1000 g Subst.:  
13,9 ccm N (16°, 769 mm, Wasser).

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 41,85	H 4,69	N 16,28
	Gef. „ 41,88	„ 4,79	„ 16,27

#### 5-Äthyl-dialursäure

2 g Äthylbarbitursäure wurde mit der berechneten Menge Kaliumbichromat (0,5 n-Lösung) und etwas Eisessig erwärmt und dann bis auf ein kleines Volumen eingeeengt. Aus der Lösung krystallisierten 0,6 g Substanz aus, die, aus Alkohol umgelöst, bei 216—217° schmolz. Das Reaktionsprodukt wurde in diesem Fall nicht quantitativ aufgearbeitet, da die Substanz nur für die Identifizierung nötig war. Die Ausbeute kann ohne Zweifel verbessert werden.

0,1685, 0,1179 g Subst.: 0,2588, 0,1816 g CO<sub>2</sub>, 0,0697, 0,0498 g H<sub>2</sub>O.  
— 0,1798 g Subst.: 25,2 ccm N (18°, 746 mm, 50 Prozent. Lauge).

C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 41,85	H 4,69	N 16,28
	Gef. „ 41,90, 41,90	„ 4,68, 4,68	„ 16,05

Die Äthyl-dialursäure ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und noch schwieriger in Aceton, Eisessig, Äther und Essigester. Sie ist weniger sauer als die 5-Äthyl-barbitursäure, da sie Kongo nicht färbt.

In guter Ausbeute erhält man die Äthyl-dialursäure durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd. 3,3 g Äthylbarbitursäure wurden unter Rückfluß mit 50 ccm 3 Prozent. Superoxyd 1 Stunde gekocht, und die Lösung dann auf dem Wasserbade konzentriert. 2,4 g reine Äthyl-dialursäure krystallisierte hierbei aus. Durch Konzentrieren der Mutterlauge fast bis zur Trockne und Lösen des Rückstands in wenig Wasser wurden noch 0,3 g Säure erhalten.

Wenn man die Säure 4 Stunden in Ölbad bis auf 200° erhitzt oder wenn man sie mit Zink in Eisessig während 1 Stunde oder sie mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure während 15 Min. kocht, erhält man die Substanz unverändert zurück. Die Säure entfärbt auch nicht verdünnte, schwefelsaure Permanganatlösung.

5 g Äthyl-dialursäure wurden mit 5 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser gelöst, wobei sofort eine starke Ammoniakentwicklung eintrat. Nach 2 tägigem Erwärmen auf dem Wasser-

bade wurde die berechnete Menge konz. Salzsäure zugefügt und die Mischung dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung erhielt ich ein Öl, das im Vakuum über Calciumchlorid allmählich krystallisierte. Die auf Ton getrocknete Substanz schmolz bei etwa 65°. Ausbeute 3,6 g.

In Äther gelöst und mit Benzol versetzt, scheidet sich die Substanz beim allmählichen Verdunsten des Äthers in groben Krystallen aus. Über Pentoxyd bei 60° entwässert, schmolzen diese bei 115—116° und ergaben keine Depression mit der Äthyltartronsäure, die ich aus der Bromäthylmalonsäure dargestellt hatte.

0,1782 g Subst.: 0,2659 g CO<sub>2</sub>, 0,0394 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_7H_6O_6$  Ber. C 40,53 H 5,45  
 Gef. „ 40,71 „ 5,61

Die krystallwasserhaltige Äthyltartronsäure ist leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol.

Die für die Herstellung der Bromäthylmalonsäure nötige Äthylmalonsäure wurde sogleich sehr rein und in guter Ausbeute durch ein ähnliches Verseifen der 5-Äthyl-barbitursäure erhalten.

#### 5-Acetyl-dialursäure

5 g Äthyl-dialursäure wurden 40 Minuten mit 25 ccm Essigsäureanhydrid gekocht, worauf die Essigsäure und das übrig gebliebene Anhydrid im Vakuum abdestilliert wurden. Die Substanz wurde aus Wasser und Benzol umkrystallisiert und schmolz dann bei 177°. Rohausbeute 4,3 g, Reinausbeute 2,5 g.

0,1358 g Subst.: 0,2219 g CO<sub>2</sub>, 0,0589 g H<sub>2</sub>O. — 0,1586 g Subst.: 18,1 ccm N (21°, 764 mm, 50 prozent. Lauge).

$C_9H_{10}O_6N_2$  Ber. C 44,85 H 4,71 N 13,08  
 Gef. „ 44,58 „ 4,85 „ 13,25

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol.

Eine Probe wurde 10 Minuten mit konz. Salzsäure gekocht. Aus der etwas konz. Lösung krystallisierte die 5-Äthyl-dialursäure aus, was durch Mischprobe festgestellt wurde.



p 336  
voir  
avant  
p. 353

## 5-Brom-5-äthyl-barbitursäure

9 g Äthylbarbitursäure wurden mit etwas Wasser und sodann mit 3 ccm Brom versetzt und einige Minuten in der Reibschale behandelt. Das abgesaugte und auf Ton getrocknete Rohprodukt machte 12,5 g aus und schmolz bei etwa 192°. Nach Umkrystallisieren aus Wasser war der Schmp. 202°.

0,1552 g Subst.: 0,1248 g AgBr.

$C_8H_7O_3N_2Br$  Ber. Br 34,00 Gef. Br 34,22

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, schwerer in Wasser, Essigester und Äther.

2 g Bromäthylbarbitursäure wurden in warmem Alkohol gelöst und mit Titantrichloridlösung (15 %) versetzt, bis die Farbe sich nicht mehr änderte. Beim Erkalten schieden sich schöne, titanhaltige Blättchen aus, die in warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisierte die 5-Äthyl-barbitursäure aus. Schmp. 192°, Identifizierung durch Mischprobe.

Durch kurzes Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure wird die Bromäthylbarbitursäure nicht reduziert.

## 5,5'-Diäthyl-hydurilsäure

## a) Oxydation der 5-Äthyl-barbitursäure mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung

10 g Äthylbarbitursäure wurden in wenig Wasser aufgeschlämmt, mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß die Metalloxyde während der Oxydation vollständig von dieser Säure gebunden werden, und dann 250 ccm  $\frac{1}{6}$  n-Permanganatlösung bei Zimmertemperatur und schließlich 150 ccm dieser Lösung in der Wärme zugefügt, wobei die letzten 50 ccm langsamer entfärbt wurden. Beim Erkalten fiel nach 12 Stunden 1,8 g Substanz, nach weiteren 48 Stunden noch 0,95 g aus. Aus der Mutterlauge erhielt ich nach deren Abdunsten bis auf etwa die Hälfte und nach längerem Stehen der Lösung 0,7 g etwas unreinere Substanz. Nach weiterem Einengen schieden sich aus der Lösung etwa 4,5 g Äthyldialursäure aus.

Die Diäthylhydurilsäure schmilzt erst über 310° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung, etwas von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. Der Stoff löst sich in Alkali, die

sauren Eigenschaften sind aber sehr schwach, denn Lackmus wird nur schwach geröthet. Die Substanz gibt beim Erhitzen in trockenem Luftstrom leicht sein Krystallwasser ab, dagegen nicht im Vakuum über Pentoxyd bei Zimmertemperatur.

0,1858 g Subst.: 0,2188 g CO<sub>2</sub>, 0,0611 g H<sub>2</sub>O. — 0,1854 g Subst.: 20,0 ccm N (17°, 756 mm). — 0,1065, 0,5827 g Subst.: 0,0058 (120°), 0,0300 g H<sub>2</sub>O (185°).

C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Ber. C 48,89	H 4,91	N 17,07	H <sub>2</sub> O 5,49
	Gef. „ 48,96	„ 5,08	„ 17,18	„ 5,45, 5,83

0,1401 g Subst.: 0,2879 g CO<sub>2</sub>, 0,0574 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 46,44	H 4,55
	Gef. „ 46,82	„ 4,58

Die Diäthylhydrilsäure löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in Wasser.

#### Einwirkung von Alkali und Säure

0,8 g Diäthylhydrilsäure wurden mit 8 Mol. Kali in wenig Wasser auf dem Wasserbade mehrere Tage erhitzt. Nur wenig Ammoniak wurde dabei entwickelt und die ursprüngliche Substanz also größtenteils zurückerhalten. Aus der Mischung konnte ich mit Äther eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Substanz extrahieren, die nach Umlösen aus Wasser und sodann aus Essigester bei 261—262° schmolz.

1 g Diäthylhydrilsäure wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr 8 Stunden bei 210—240° erhitzt. Die Mischung wurde mit etwas Wasser verdünnt und die ungelöste Substanz abfiltriert. Diese löste ich in wenig kochendem Wasser, wobei etwas Unlösliches durch Filtrieren entfernt wurde. Beim Abkühlen krystallisierte sofort eine Substanz aus, die bei 190 bis 191° unter Gasentwicklung schmolz. Beim schnelleren Erhitzen steigt der Schmelzpunkt bis auf 196°. Aus dem Filtrat erhielt ich nach Verdampfen ein Produkt vom Schmp. 130°.

0,1125 g Subst.: 0,2266 g CO<sub>2</sub>, 0,0319 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 55,14	H 8,10
	Gef. „ 54,95	„ 8,15

Die salzsaure Mutterlauge, aus dem sich etwas unveränderte Diäthylhydrilsäure ausgeschieden hatte, wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand aus der eingedampften, getrockneten, ätherischen Lösung wurde in wenig Wasser gelöst.

Zuerst krystallisierte ein wenig von einer etwas unscharf bei 135—137° schmelzenden Fraktion und dann aus dem Filtrat beim Eindunsten die oben erwähnte, bei 130° schmelzende Substanz aus.

Die Schmelzpunkte und die Löslichkeit in Wasser und Benzol wie auch die Analyse dieser beiden Spaltungsprodukte stimmen mit denen der symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren überein.

b) Oxydation der 5-Äthyl-barbitursäure in wässriger Lösung

5 g Äthylbarbitursäure, in wenig Wasser aufgeschlämmt, wurden mit 120 ccm  $\frac{1}{5}$  n-Permanganatlösung allmählich versetzt, wobei noch kein Braunstein ausfällt. Nach 10 Stunden konnten 0,74 g reine Diäthylhydurilsäure abfiltriert werden.

Aus der Mutterlauge, welche bis auf ungefähr ein Fünftel im Vakuum auf dem Wasserbade eingeengt worden war, schied sich nach etwa 12 Stunden 0,9 g Substanz aus. Diese wurde kurz mit verdünnter Lauge aufgekocht, von ausgeschiedenem Manganhydroxyd befreit und mit Salzsäure angesäuert. Aus der noch etwas warmen Lösung krystallisierte eine nadel-förmige Substanz aus, die sofort abfiltriert wurde. Ausbeute 0,35 g, Schmelzpunkt rund 200° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt ist sehr stark abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit, weil die Zersetzung bei langsamer Steigerung der Temperatur schon früh einsetzt. Der Schmelzpunkt der im Vakuum entwässerten Säure liegt bedeutend niedriger, bei 165—170° unter Gelbfärbung, aber die Dunkelfärbung und Gasentwicklung beginnt wie oben erst bei rund 200°.

Die Substanz gibt im Vakuum leicht 3 Mol. Wasser ab, auf Diäthylhydurilsäure berechnet. Beim Umkrystallisieren aus Wasser werden 3 Mol. wieder aufgenommen. Die Zusammensetzung der entwässerten Substanz stimmt etwa mit derjenigen der wasserfreien Diäthylhydurilsäure überein.

0,1178 g Subst.: 0,1992 g CO<sub>2</sub>, 0,0507 g H<sub>2</sub>O. — 0,1509, 0,1165 g Subst.: 23,65, 18,05 ccm N (22°, 760, 767 mm).

C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 46,44	H 4,55	N 18,07
	Gef. „ 46,18	„ 4,82	„ 18,03, 17,99

0,1817, 0,1033 g Subst.: 0,0269, 0,0153 g H<sub>2</sub>O (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Vakuum).

C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	Ber. H <sub>2</sub> O 14,84	Gef. H <sub>2</sub> O 14,81, 14,81
-----------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------	------------------------------------

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Aceton und Wasser, sehr schwer löslich in Essigester und unlöslich in Benzol und Ligroin. Kongopapier wird von der Säure blau gefärbt. Sie wird von Permanganat leicht oxydiert.

0,09 g Substanz wurden mit wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und 0,1 n-Permanganatlösung versetzt, so daß kein Braunstein ungelöst blieb, wobei 4 ccm verbraucht wurden. Dabei schied sich Diäthylhydrilsäure aus, die nach Abkühlen abfiltriert und durch Mischprobe identifiziert wurde. Aus der konz. Mutterlauge konnte Äthyl-dialursäure isoliert werden. (Mischprobe.)

Aus der salzsauren Mutterlauge der oben analysierten Substanz schied sich noch etwas Diäthylhydrilsäure aus und nach Konzentrieren schließlich Äthylbarbitursäure.

Die ursprüngliche Mutterlauge, die von den 0,9 g Substanz abfiltriert worden war, wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung wenig Äthyl-dialursäure erhalten. Nach Ansäuern der wäßrigen Lösung scheidet sich in der Hauptsache Äthylbarbitursäure, und nach Einengen auf ein kleines Volumen schließlich das Hauptprodukt der Reaktion, die Äthyl-dialursäure, 1,4 g aus.

#### c) Oxydation des äthylbarbitursäuren Natriums

2,8 g wasserfreies Salz wurden mit etwas Wasser versetzt und erwärmt, 150 ccm  $\frac{1}{5}$  n-Permanganat zugefügt, zum Kochen erhitzt und vom Braunstein abfiltriert. Die Hälfte des Filtrats wurde angesäuert und bis auf ein kleines Volumen eingeengt, wobei Äthylbarbitursäure auskristallisierte. Der übrige Teil des Filtrats wurde nochmals mit 50 ccm Permanganat gekocht, filtriert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand konnte ich mit Alkohol oder Aceton eine Substanz herauslösen, die etwas unscharf bei 175—178° und bei langsamer Erhitzung schon bei 170° unter Gasentwicklung schmolz. Mit Äthylbarbitursäure und -dialursäure trat Depression ein. Aus dem Mangandioxydschlamm konnte ich mit Lauge keine andere Substanz isolieren. Da die Substanz sehr schwer zu reinigen war, wurde sie vorläufig nicht näher untersucht.



## 5-Benzyl-dialursäure

10 g Benzylbarbitursäure wurden mit 10 g feingepulvertem Kaliumbichromat in Eisessig 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die von dem unverbrauchten Bichromat abgegossene Lösung wurde auf dem Wasserbade im Vakuum fast vollständig eingedampft und der Rückstand mit etwas Wasser erwärmt, wobei Krystallisation eintrat. Ausbeute 7,7 g, Schmp. 207 bis 208°. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz schmolz bei 214—215°. Aus der fast bis zur Trockne eingedampften Mutterlauge konnte mit Äther noch 0,5 g Substanz gewonnen werden. Der Stoff krystallisiert mit 2 Mol. Wasser, das im Vakuum über Pentoxyd sehr leicht abgespaltet wird, ohne Vakuum dagegen erst nach etwa 2 Wochen.

0,1504 g Subst.: 0,8095 g CO<sub>2</sub>, 0,0594 g H<sub>2</sub>O. — 0,1096 g Subst.: 11,8 ccm N (21°, 759 mm).

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 56,40	H 4,8	N 11,97
	Gef. „ 56,14	„ 4,42	„ 11,89

0,9422 g Subst.: 0,1244 g H<sub>2</sub>O (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Vakuum).

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ber. H <sub>2</sub> O 13,84	Gef. H <sub>2</sub> O 13,20
-----------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Die Säure löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, etwas schwerer in Wasser, Essigester und Äther, fast gar nicht in Benzol.

Auch die Benzyl-dialursäure kann man vorteilhafter durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd darstellen. 2 g Benzylbarbitursäure wurden mit 50 ccm 3prozent. Peroxydlösung 40 Min. gekocht. Beim Erkalten schied sich ein Öl aus, das bald in schönen Nadeln krystallisierte. Ausbeute 1,45 g reine Substanz. Nach Eindampfen auf dem Wasserbade wurden noch 0,4 g Säure erhalten, die, in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, mit so viel 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung in der Hitze behandelt wurde, daß der Braunstein eben noch in Lösung ging. Beim Abkühlen krystallisierte die Säure fast rein aus.

Durch Verseifen mit 4 Mol. Kali in der Wärme während 2 Tagen erhält man in derselben Weise wie aus der Äthyl-dialursäure die Benzyl-tartronsäure, Schmelzp. 145—146°. Identifizierung durch die Mischprobe.

0,1228 g Subst.: 0,2576 g CO<sub>2</sub>, 0,0582 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 57,12	H 4,80
	Gef. „ 57,22	„ 4,84

**5-Brom-5-benzyl-barbitursäure**

2 g Benzylbarbitursäure wurden mit etwas Wasser und 0,5 ccm Brom versetzt, verrieben und 1 Stunde stehen gelassen und dann filtriert. Das Rohprodukt, 1,7 g, wurde mit etwas heißem Wasser digeriert und schmolz dann bei 166°. Durch Umkrystallisation aus Wasser erhielt man lange Nadeln vom Schmp. 168°.

0,1654 g Subst.: 13,7 ccm N (22°, 764 mm). — 0,1691 g Subst.: 0,1062 g AgBr.

C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Br	Ber. N 9,48	Br 26,90
	Gef. „ 9,58	„ 26,73

Die Säure ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester und Aceton, schwer löslich in Benzol und Wasser.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge erhielt ich nach Eindunsten bis auf ein kleines Volumen Krystalle, die nach Umlösen bei 205—206° schmolzen und keine Depression mit der Benzylidialursäure ergaben.

**Acetat der Benzylidialursäure**

3 g Benzylidialursäure wurden 30 Minuten mit 15 ccm Essigsäureanhydrid gekocht, und sodann die Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert. Die in etwas Aceton gelöste Substanz wurde mit Benzol versetzt. Beim allmählichen Verdampfen des Acetons krystallisierte erst etwas unveränderte Benzylidialursäure aus, die abgenutzt wurde, und dann das Acetat in schönen Krystallen vom Schmp. 202° nach Umkrystallisation aus Wasser. Die Rohausbeute konnte nicht über 1,3 g gesteigert werden, da ein Teil der Substanz verschmiert wird.

0,1214 g Subst.: 10,7 ccm N (19°, 767 mm).

C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Ber. N 10,15	Gef. N 10,34
---------------------------------------------------------------	--------------	--------------

Das Acetat löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester und Äther, schwerer in Benzol und Wasser.

Durch kurzes Kochen mit etwas konz. Salzsäure läßt sich das Acetat leicht verseifen, wobei man die Benzylidialursäure zurückbekommt.

## C,C'-Dibenzyl-hydurilsäure

## a) Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung

2 g Benzylbarbitursäure wurden in 20 ccm schwefelsaurem Wasser aufgeschlämmt und mit 150 ccm 0,1 n-Kaliumpermanganat in der Hitze allmählich in früher beschriebener Weise versetzt. Die Lösung wurde noch warm filtriert. Ausbeute 0,5 g Dibenzylhydurilsäure. Schmelzpunkt nach Aufkochen mit Wasser etwa 315° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Die Verbindung enthält 2 Mol. Wasser, die nicht im Vakuum über Pentoxyd, aber allmählich bei 140° entfernt werden können. Es scheint, als ob das erste Mol. etwas leichter (130—134°, 4 Stunden, 4,83%) abgegeben wird als das zweite (140°, 5 Stunden, 8,05%).

0,1098 g Subst.: 0,2487 g CO<sub>2</sub>, 0,0420 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{22}H_{18}O_6N_4$  Ber. C 60,81 H 4,18  
 Gef. „ 60,55 „ 4,28

0,1864 g Subst.: 0,0150 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{22}H_{18}O_6N_4 \cdot 2H_2O$  Ber. H<sub>2</sub>O 8,04 Gef. H<sub>2</sub>O 8,05

Die Dibenzylhydurilsäure ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, etwas schwerer in Eisessig und schwer in Äther und Wasser.

Die Säure färbt Lackmus rot, aber nicht kongoblan.

Aus der schwefelsauren Mutterlange schieden sich nach Einengen auf ein kleines Volumen 0,8 g Benzylodialursäure aus, die nach Aufkochen mit etwas Benzol bei 211—212° schmolz (Mischprobe).

## b) Oxydation in wässriger Lösung

5 g Benzylbarbitursäure, in wenig Wasser verteilt, wurden mit 0,1 n-Permanganat wie oben behandelt. Aus der warmen Lösung wurden 0,2 g reine Dibenzylhydurilsäure abfiltriert. Am folgenden Tage wurde 0,12 g manganhaltige Substanz isoliert. Sie wurde mit Alkali aufgekocht, filtriert und angesäuert, wobei ein sehr feiner Niederschlag entstand, der auf dem Filter gesammelt wurde, und der noch nicht bei 280° schmolz, aber schon bei 200° sich dunkel zu färben begann. In wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aufgeschlämmt verbrauchte diese Substanz noch 2 ccm 0,1 n-Permanganat, wonach die entstandene Dibenzylhydurilsäure abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat konnte ich Benzylodialursäure isolieren (Mischprobe).

Das ursprüngliche Filtrat wurde bis auf 70 ccm im Vakuum eingedampft, wobei sich ein Niederschlag zu bilden begann. Am folgenden Tag wurden 2,25 g Substanz abfiltriert. Beim Ansäuern des Filtrats schieden sich 1,15 g, durch Benzylidialursäure etwas verunreinigte, Benzylbarbitursäure aus. Aus dem eingeeengten, sauren Filtrat konnte ich nur 0,35 g Benzylidialursäure isolieren.

Die früher auf dem Filter gesammelte, manganhaltige Substanz (2,25 g) wurde mit verdünnter Lauge aufgekocht, filtriert und angesäuert. Der gebildete Niederschlag wurde sofort filtriert und mit schwefelsaurem Permanganat behandelt. Ausbeute 0,2 g; sintert bei 157° und schmilzt bei 170° unter Gasentwicklung. Diese Verbindung färbt Kongo blau und entwickelt beim Erwärmen mit Alkali Ammoniak. Aus dem Filtrat schieden sich allmählich 0,15 g der früher erwähnten Substanz aus, welche noch nicht bei 280° schmolz, aber Permanganat verbrauchte. Nach Einengen der Mutterlauge kristallisierten aus dieser 0,8 g einer stickstoffhaltigen Säure in schönen Blättchen aus. Schmp. 86—87°. Sie ist gegen Permanganat auch in saurer Lösung beständig, färbt Kongo blau und löst sich bei Zugabe von Bicarbonat unter Gasentwicklung leicht auf.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Eisessig, schwerer in Wasser, Benzol und Tetrachlormethan.

Durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit konz. Kalilauge wird Ammoniak abgespaltet. Es entsteht dadurch eine stickstofffreie Säure, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 95—96° und danach aus Wasser bei 98° schmolz. Aus Wasser kristallisiert die Substanz in langen, verfilzten Nadeln. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Äther, schwerer in Benzol.

Durch Mischprobe konnte ich feststellen, daß die Säure mit der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure identisch ist. Diese Säure erhielt ich aus Benzyltartronsäure<sup>1)</sup> durch Erhitzen auf 180° und Auflösen des Rückstands in Benzol, woraus sie dann fast rein auskristallisierte.

<sup>1)</sup> Conrad, Ann. Chem. 209, 247 (1881).





# Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 135 und 136

## Autorenregister

- Ackermann, P.** s. W. Hückel.  
**Ahlberg, R.**, Über die  $\alpha$ -Brom-n-buttersäure. (Ihre Darstellung, Reinheit u. Hydrolysiergeschwindigkeit 135, 282. — Über die  $\alpha$ -Brom-n-buttersäure. Die Zerlegung der racem-Säure 135, 335.  
**Ahluwalla, Gurcharan Sing,** s. I. N. Ráy.  
**Aspelund, H.**, Über substituierte Dialur- und Hydursäuren 136, 329.  
**Behmel, Georg** s. H. John.  
**Behnisch, R.** s. K. H. Slotta.  
**Beiser, W.** s. H. Scheibler.  
**Berge, Käthe** s. F. Krauß.  
**Bergmann, E., Hellmut Hoffmann und Hermann Meyer,** Synthetische Versuche in der Reihe des Tetraphenylallens 135, 245.  
**Bergmann, E. u. W. Rosenthal,** Über die Alkylierung von Azomethinverbindungen 135, 267.  
**Biltz, H. u. F. Lachmann,** Kondensationen einiger Hydantoine mit Parabensäuren 136, 217.  
**Blankenburg, C.** s. W. Dilthey.  
**Brandt, W.** s. W. Dilthey.  
**Brüssoff, Lydia** s. S. Nametkin.  
**Burawoy, A.**, Zur Lichtabsorption konjugierter Systeme 135, 145.  
**Čupr, V. u. J. Širůček,** Berylliumsalze der Paraderivate der Benzolsulfosäure und ihre Hydrolyse 136, 159.  
**Dilthey, W.**, Phenoxy-, Phen-thio- u. Phenseleno-Gruppen als Auxochrome in Triphenylcarbeniumsalzen (Heteropolare, XIX). Experimentell bearb. von F. Harenberg 136, 49.  
**Dilthey, W., C. Blankenburg, W. Brandt u. W. Huthwelker,** Farbe u. Formel der Diazoniumsalze 135, 86.  
**Dilthey, W. u. W. Schommer,** Beitrag zur Kenntnis der Farbe der arylierten Cyclopentadienone 136, 293.  
**Eigenberger, Ernst,** Isomererscheinungen in der  $\beta$ -Reihe der Eläostearinsäure 136, 75.

- Ekwall, Per u. Wilhelm Mylius**, Die Löslichkeit der Palmitinsäure, Laurinsäure u. ihrer Natriumsalze in Äthylalkohol 136, 139.
- Freytag, H.**, Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. II. Mitteilung: Reaktionen des Photopyridins mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren u. mit Laugen 136, 193.
- Freytag, H. u. F. Hlučka**, Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. Über Photopyridinbildung im Spektrum 136, 288.
- Freytag, Hans u. W. Neudert**, Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. (Ein neuer Nachweis einiger primärer aromatischer Amine und des Pyridins) 135, 15.
- Goyert, W. s. P. Pfeiffer**.
- Grünberg, A. A. u. B. W. Ptizyn**, Über die geometrisch-isomeren Platodiglycine 136, 143.
- Hanak, A.**, Neue Vorlage für fraktionierte Destillation bei vermindertem Luftdruck 136, 202.
- Hansen, Karl Fr. W.**, Über die Bitterstoffe der Alantwurzel 136, 176.
- Hansch, Fr. s. R. Stollé**.
- Harenberg, F. s. W. Dilthey**.
- Heller, Gustav**, Über Isatyd und Isatol 135, 222.
- Hlučka, F. s. H. Freytag**.
- Hoffmann, Hellmut s. E. Bergmann**.
- Holmberg, Bror**, Aufspaltungen von Mercaptal- und Mercaptol-essigsäuren 135, 57.
- Hückel, W. u. P. Ackermann**, Änderungen des Molekülbaues bei chemischen Reaktionen. Umlagerung der Butylbromide 136, 15.
- Hückel, W. u. W. Raßmann**, Dampfdruckmessungen am Isobutan 136, 30.
- Huthwelker, W. s. Dilthey**.
- Illarionow, W. W. s. Kowalew**.
- Jeschke, J. s. H. Scheibler**.
- John, Hanns u. Georg Behmel**, Chinolinderivate, XL. Synthese der 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure 135, 215. — Chinolinderivate, XLl. Derivate der 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure 136, 121.
- Kitschkin, A. s. S. Nametkin**.
- Kochhar, Basheshar Das s. I. N. Ráy**.
- Komppa, Gust. u. Y. Talvitie**, Studien in der Normaldecylreihe 135, 193.
- Kowalew, T. G. u. W. W. Illarionow**, Beiträge zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften fester Öle 135, 127. — Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen 135, 305.
- Krauß, F. u. Käthe Berge**, Über die Edersche Lösung 136, 257.
- Lachmann, F. s. H. Biltz**.
- Lauer, Karl**, Ersatz der Sulfo- gruppen im Anthrachinon gegen die Aminogruppe 135, 204. — Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Die Sulfurierung des Anthrachinons 135, 164, 182. — Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Die angebliche Polysulfurierung des Anthrachinons 135, 361. — Spezifische Oxydationsmittel bei der Herstellung der Aminoanthrachinone 135, 7. — Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Die Nitrierung und Bromierung der Aminoanthrachinone 136, 1. — Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Der Austausch der Sulfo-Gruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren gegen Chlor 136, 5.

- Lederer, Hans, Über die Friesche Umlagerung von  $\alpha$ -Naphtholestern 135, 49.
- Lübbe, E. s. P. Pfeiffer.
- Macovski, Eugen und Eugen Ramontianu, Synthesen in der Homoneurineihe 135, 137.
- Macovski, E. u. A. Silberg, Synthesen in der Homoneurineihe. Homoneurine der Chinaalkaloide 135, 237.
- Mauthner, F., Über die Wanderung der Acylgruppe bei den Polyoxyphenolen 136, 205. — Die Synthese des Acetoxyhydrochinons 136, 213.
- Metz, L., Gefahrlose Darstellung von Dichloracetylen als Vorlesungsversuch 135, 142.
- Meyer, Hermann s. E. Bergmann.
- Müllenheim, S. v. s. P. Pfeiffer.
- Mylius, Wilhelm s. Per Ekwall.
- Nakatsuka, Y. s. P. Pfeiffer.
- Nametkin, S. u. A. Kitschkin, Untersuchungen auf dem Gebiete des Phenylcamphers und seiner Derivate, II. 4-p-Nitrophenylcampher und 4-p-Aminophenylcampher 136, 137.
- Nametkin, S. u. Lydia Brüssoff, Über einige Derivate des 4-Methylcamphers im Zusammenhang mit seiner Struktur 135, 155.
- Neudert, Walter s. H. Freytag.
- Ochial, E. s. P. Pfeiffer.
- Pfeiffer, P. u. W. Goyert, Über die Molekulargröße fettartiger Substanzen 136, 290.
- Pfeiffer, P. u. E. Lübbe, Versuche zur Darstellung hochatomarer Nebenvalenzringe 136, 321.
- Pfeiffer, P., S. v. Müllenheim u. K. Quehl, Zur Kenntnis der Hexaosalze zweiwertiger Metalle 136, 249.
- Pfeiffer, P. u. Y. Nakatsuka, Saure Benzoate des Zinks und Cadmiums 136, 241.
- Pfeiffer, P. u. E. Ochial, Molekülverbindung aus Pyramidon u. Diallylbarbitursäure 136, 129. — Unterscheidung von O-Methyl- u. N-Methylgruppen 136, 125.
- Ptizyn, B. W. s. A. A. Grünberg.
- Quehl, K. s. P. Pfeiffer.
- Raßmann, W. s. W. Hüchel.
- Rây, Inanendra Nath, Gurcharan Sing Ahluwalla u. Basheshar Das Kochhar, Versuche zur Darstellung von Mitteln gegen Malaria 136, 117.
- Reuter, Fritz s. H. Willstaedt.
- Romontianu, Eugen s. E. Macovski.
- Rosenthal, W. s. E. Bergmann.
- Roser, O. s. R. Stollé.
- Scheibler, H. u. J. Jeschke u. W. Beiser, Über Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols 136, 232.
- Schiemann, G. u. W. Winkel-müller, Über ein erstes Fluortyrosin und Fluorthyronin, sowie kernfluorierte Phenyläthylamine 135, 101.
- Schommer, W. s. W. Dilthey.
- Silberg, A. s. E. Macovski.
- Širůček, J. s. V. Čupr.
- Slotta, K. H. u. R. Behnisch, Umsetzung von primären und sekundären Aminoalkoholen u. Aminophenolen mit Aryl-sulfonsäure-chloriden 135, 225.
- Stollé, R., Über Abkömmlinge von N-substituierten Oxindolen u. Isatinen 135, 345.
- Stollé, R. u. Fr. Hanusch, Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin und Dichlor-2,3-chinoxalin mit Natriumazid 136, 9. — Über die Umsetzung von Dichlor-2,4-chinazolin mit Natriumazid 136, 120.

- Stollé, R. u. O. Roser, Über Säureabkömmlinge des Amino-tetrazols 136, 314.**
- Stollé, R. u. H. Storch, Über die Umsetzung von Dichlor-1,4-phthalazin mit Natriumazid 135, 128.**
- Storch, H. s. R. Stollé.**
- Strasser, Emmerich s. A. Weißberger.**
- Talvitie, Y. s. G. Komppa.**
- Vournazos, A. Ch., Über Mercuribromjodide 136, 41.**
- Waldmann, Hans, Über Dibenzanthrachinone 135, 1.**
- Weißberger, Arnold u. Emmerich Strasser, Zur Reinigung aromatischer Amine 135, 209.**
- Willstaedt, Harry und Fritz Reuter, Dibrom-pikrinsäure 135, 211.**
- Winkel Müller, W. s. G. Schiemann, G.**







## Sachregister

- Acetaldehyd-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 60.  
 Acetessigester-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 66, 67.  
 Acetessig-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 66, 67.  
 Acetsugenol (Kowalew u. Illarionow) 135, 321.  
 Acetovernon (F. Mauthner) 136, 206, 209.  
 Aceto-4-methyl-oxyhydrochinon (F. Mauthner) 136, 206.  
 Aceton-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 64.  
 Acetooxyhydrochinon — Die Synthese des — (F. Mauthner) 136, 213.  
 Acetophenon-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 68.  
 Acetotrimethoxyhydrochinon (F. Mauthner) 136, 206, 211, 213, 215.  
 5-Acetyl-dialursäure (H. Aspelund) 136, 336.  
 Acetyl-dimethyl-1,3'-Dihydantyliden-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 228.  
 Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol (F. Mauthner) 136, 206.  
 Acetylguajacol (F. Mauthner) 136, 206, 211.  
 Acetylmonomethylorcin (F. Mauthner) 136, 206, 209.  
 Acylgruppe bei den Polyoxyphe-nolen — Über die Wanderung der — (F. Mauthner) 136, 205.  
 Alantolacton (K. Fr. W. Hansen) 136, 176.  
 Alizarin-cyanin R (K. Lauer) 135, 367.  
 Alizarin-hexacyanin (K. Lauer) 135, 367.  
 Allyl-chinaldiniumjodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 141.  
 Allyl-chinolinium-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140.  
 Allyl-isochinolinium-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140.  
 Allyl-pyridinium-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 138.  
 Aminoalkohole u. Aminophenole — Umsetzung von primären u. sekundären — mit Arylsulfonsäurechloriden (K. H. Slotta u. H. Behnisch) 135, 225.  
 Amino-anthrachinone, Spezifische Oxydationsmittel bei der Herstellung der — (K. Lauer) 135, 7.  
 $\beta$ -Amino-äthanol (Slotta u. Behnisch) 135, 229.  
 Amino-brom-anthrachinone (K. Lauer) 136, 4.  
 $\alpha$ -Aminobuttersäure (R. Ahlberg) 135, 335.  
 3-Amino-4-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 103, 121.  
 3-Amino-4-(2-)methoxy-1-methylbenzol (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 102 (104).  
 Amino-naphthol-sulfosäuren (H. Freytag) 136, 193.  
 Amino-naphthol-disulfosäuren (H. Freytag) 136, 194.  
 Amino-nitro-anthrachinone (K. Lauer) 136, 4.  
 Amino-G-(R-)Säure (H. Freytag) 136, 193.  
 $\alpha$ -Aminopelargonsäure (P. Pfeiffer u. E. Lübke) 136, 322.  
 4-Amino-4'-phenoxybenzophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 135, 45.  
 4-Amino-4'-phenthio-benzophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 135, 47.  
 4-Amino-4'-phenylbenzophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 135, 42.  
 4-p-Aminophenylbenzoylcampfer (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 141.

- 4-p-Aminophenylcampher (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 187.
- Anethol (Kowalew u. Illarionow) 135, 308, 321.
- o-Anilino-phenyllessigsäures Natron (R. Stollé) 135, 348.
- Anisal-bis-(Äthyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 348.
- Anisal-8,8'-bis-(phenyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 351.
- Anisaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 308, 320.
- Anisal-8-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 351.
- Anisol, russisches (Kowalew u. Illarionow) 135, 308.
- Anissäure (Kowalew u. Illarionow) 135, 308.
- 9-Anisylacridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 280.
- Anisyl-tolyläther (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 108.
- Anthrachinon — Austausch der Sulfogruppe gegen Wasserstoff oder Chlor im — (K. Lauer) 135, 182.
- Anthrachinon — die angebliche Polysulfurierung des — (K. Lauer) 135, 361.
- Anthrachinon — Sulfurierung des — (K. Lauer) 135, 164.
- 2,6-(2,7)-Anthrachinon-disulfosäure — Oxydation der — (K. Lauer) 135, 364 (366).
- Antimonmercuribromjodid (A. Ch. Vournazos) 136, 47.
- Aromatische Amine — Zur Reinigung — A. Weißberger u. E. Strasser) 135, 209.
- Arsenmercuribromjodid (A. Ch. Vournazos) 136, 48.
- o-Äthylamino-phenyllessigsäure (R. Stollé) 135, 348.
- 5-Äthylbarbitursäure (H. Aspelund) 136, 334.
- Äthyl-1-benzo-4,5-isatin (R. Stollé) 135, 356.
- Äthylbrombarbitursäure (H. Aspelund) 136, 332.
- $\alpha$ -Äthyl-Crotonylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 314, 318.
- Äthyl-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 198.
- 5-Äthyl-dialursäure (H. Aspelund) 136, 330, 335.
- Äthyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 348.
- Äthyltartronsäure (H. Aspelund) 136, 330, 336.
- Azomethinverbindungen — Über die Alkylierung von — (E. Bergmann u. W. Rosenthal) 135, 267.
- Badische ( $\alpha$ -)Säure (H. Freytag) 136, 198.
- Barium-p-Äthylbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 168.
- Bariumbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 168.
- Barium-p-brombenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 168.
- Bariumchlorbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 167.
- Barium-p-jodbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 168.
- Barium-p-methylbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 168.
- Barium-p-oxybenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 168.
- Benzal-bis-(Äthyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 348.
- Benzaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 320.
- Benzaldehyd-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 61, 96.
- $\beta$ -Benzal- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 265.
- 9-Benshydriyl-9,10-dihydroacridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 277.
- Benzoate (saure) des Zinks und Cadmiums (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 241.
- Benzoessäure-cetylester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 300, 306.
- Benzoessäure-p-fluoranilid (E. Bergmann, H. Hoffmann und H. Meyer) 135, 258.
- Benzolazo-8-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 350.
- Benzol-sulfamidoäthyl-pyridiniumbenzolsulfonat (Slotta u. Behnisch) 135, 227, 233.
- Benzolsulfonsäure- $\beta$ -oxy-äthylamid (Slotta u. Behnisch) 135, 226, 231.
- Benzophenon-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 68.

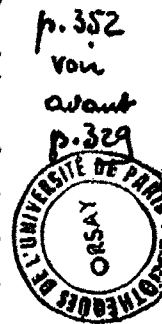
- Benzoyl-amino-anthrachinon (K. Lauer) 135, 10.  
 1,5-Benzoyl-diamino-anthrachinon (K. Lauer) 135, 12.  
 9-Benzyl-acridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 276.  
 $\alpha$ -Benzylchinolinpikrat (Bergmann u. Rosenthal) 135, 275.  
 5-Benzyl-dialursäure (H. Aspelund) 136, 332, 341.  
 9-Benzyl-9,10-dihydro-acridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 276.  
 1-Benzyl-1,2-dihydro-isochinolin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 276.  
 Benzyliden-3,8'-bis-(phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 136, 351.  
 1-Benzylisochinolinpikrat (Bergmann u. Rosenthal) 135, 276.  
 $\alpha$ -Benzylpyridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 274.  
 Benzyl-tartronsäure (H. Aspelund) 136, 341.  
 Bergamottöl, italienisches (Kowalew u. Illarionow) 135, 317.  
 Bergapten (Kowalew u. Illarionow) 135, 317.  
 Bernsteinsäure-diäthylester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 300, 306.  
 Bernsteinsäure-diäthylester P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 300, 306.  
 Berylliumäthylbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 170.  
 Berylliumbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 169.  
 Berylliumbrombenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 170.  
 Berylliumchlorbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 170.  
 Berylliumjodbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 170.  
 Berylliummethylbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 170.  
 Berylliumoxybenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 171.  
 Berylliumsalze der Paraderivate der Benzolsulfosäure u. ihre Hydrolyse (V. Čupr u. J. Širůček) 136, 159.  
 1-Biphenylen-3,8-diphenyl-allylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 253.  
 Bisäthyl-glykokollato-platin (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 156.  
 Bleimercuribromjodid (A. Ch. Yournazos) 136, 45.  
 Brenztrauben-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 65, 66.  
 Brenztrauben-thioglykolsäure (B. Holmberg) 135, 65.  
 5-Brom-5-äthyl-barbitursäure (H. Aspelund) 136, 337.  
 p-Brombenzal-p-bromacetophenon (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 252.  
 5-Brom-5-benzyl-barbitursäure (H. Aspelund) 136, 342.  
 Brombrenzschleimsäure (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 233, 237.  
 $\alpha$ -Brom-n-buttersäure (Darstellung, Reinheit u. Hydrolysiergeschwindigkeit (R. Ahlberg) 135, 232, 335.  
 1-Brom-Decan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 197.  
 4-Bromdiphenylsulfid (W. Dilthey) 136, 72.  
 2-Brom-5-formyl-furan (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 233.  
 Bromfurfurol (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 232.  
 Bromfurfuroloxim (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 235.  
 Bromfurylalkohol (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 237.  
 $\alpha$ -Bromisovalerianylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 319.  
 Brom-methylcampher (S. Nametkin u. S. Brüssoff) 135, 159.  
 Brom-1-oxy-4-phthalazin (R. Stollé u. H. Storch) 135, 131.  
 $\beta$ -p-Bromphenyl-p-brom-zimtsäure-äthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. K. Meyer) 135, 262.  
 $\beta$ -p-Bromphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 Brönnersche ( $\beta$ -)Säure (H. Freytag) 136, 193.

p. 353  
von  
apri  
336  
—

- n-Buten-2 (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 21.  
Buttersaures Isoamyl (Kowalew u. Illarionow) 135, 313.  
Buttersäure- $\alpha$ -naphthylester (H. Loderer) 135, 54.  
Butylaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 323.  
Butylbromide — Umlagerung der — (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 15.  
  
Cadaverin (P. Pfeiffer u. E. Lübke) 136, 323.  
Cadmiumbariumbenzoat (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 246.  
Cadmiumbenzoat (saures) (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 244.  
Cadmium-calciumbenzoat (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 246.  
Cadmium-m-(p-)chlorbenzoat (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 247.  
Cadmium-p-oxybenzoat (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 248.  
Cadmiumsaliicylat (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 247.  
Cadmiumthioglykolat (B. Holmberg) 135, 78.  
Camphen (Kowalew u. Illarionow) 135, 315, 323.  
Camphenon (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157.  
Campherchinon (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157.  
Capronaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 323.  
Caren (Kowalew u. Illarionow) 135, 316.  
Caryophyllen (Kowalew u. Illarionow) 135, 321.  
Cassiaöl (Kowalew u. Illarionow) 135, 319.  
Chinaldinhomneurinjodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 141.  
Chinidin-di-bromallylat (E. Macovski u. E. Silberg) 135, 242.  
Chinidin-dihomoneurinbromid (E. Macovski u. A. Silberg) 137, 242.  
Chinidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 242.  
Chinidin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 241.  
Chinidin-di-jodallylat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 241.  
Chinidin-bromallylat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinin-dihomoneurin-bromid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinin-di-jodallylat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinolinhomoneurin-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140.  
Chloracetylanilid (R. Stollé) 135, 348.  
Chloracetyl-di- $\beta$ -naphthyl-amin (R. Stollé) 135, 355.  
Chloracetyl- $\beta$ -naphthylanilid (R. Stollé) 135, 355.  
1,5-(1,8-; 1,6-; 1,7-; 2,6-; 2,7-) Chloranthrachinonsulfosäure (K. Lauer) 136, 5.  
p-Chlorbenzophenon (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 256.  
1-Chlor-Decan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 196.  
p-Chlordiphenylbromid (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 256.  
 $\beta$ -p-Chlorphenyl-p-chlor-zimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 $\beta$ -p-Chlorphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 261.  
 $\beta$ -p-Chlorphenylzimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 261.  
Cinchonidin-di-brom-allylat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 244.  
Cinchonidin-dihomoneurin-bromid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 244.



- Cinchonidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 243.  
 Cinchonidin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 243.  
 Cinchonidin-di-jod-allylat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 243.  
 Cinchonin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 242.  
 Cinchonin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 243.  
 Cinchonin-di-jodallylat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 242.  
 Cinchonin-mono-bromallylat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 243.  
 Cinchonin-monomoneurin-bromid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 243.  
 Cineol (Kowalew u. Illarionow) 135, 313, 323.  
 Citral (Kowalew u. Illarionow) 135, 310.  
 Citronellal (Kowalew u. Illarionow) 135, 310.  
 Citronenöl, italienisches (Kowalew u. Illarionow) 135, 314.  
 Compral (P. Pfeiffer u. Ochiai) 136, 129.  
 Conyryn (Bergmann u. Rosenthal) 135, 277.  
 Cuminaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 320.  
 Cyclohexanon-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 67.  
 Cyclopentadienone (W. Dilthey u. W. Schommer) 136, 293.  
 Dahlsche ( $\gamma$ -)Säure (H. Freytag) 136, 193.  
 Dampfdruckmessungen am Isobutan (W. Hüchel u. W. Raßmann) 136, 30.  
 Decamethyldiamin (R. Pfeiffer u. E. Lübbe) 136, 323.  
 n-Decylacetat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 Decyl-acetessigester (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 198.  
 Decylaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 314.  
 n-Decyl-p-amidobenzoat-chlorhydrat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 n-Decyl-aminchlorhydrat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.  
 n-Decyl-benzoat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 n-Decyl-butyrat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 n-Decylcinnamat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 n-Decylformiat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 Decylnaphthylurethan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.  
 n-Decyl-Nitrobenzoat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 n-Decyl-palmitat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 n-Decylphenylurethan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.  
 n-Decylphthalimid (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.  
 n-Decylpropionat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 n-Decyl-pyruvat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 218.  
 Destillation (fraktionierte) bei vermindertem Luftdruck — Neue Vorlage für — (A. Hansk) 136, 202.  
 Diacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 224.  
 Diacetyl-8,5-dioxybenzoesäure (F. Mauthner) 136, 206.  
 Diacetylmethoxybenzoesäure (F. Mauthner) 136, 212.  
 Diacetylmethoxyhydrochinon (F. Mauthner) 136, 210.  
 Diallylbarbitursäure (P. Pfeiffer u. E. Ochiai) 136, 180.  
 Dialursäuren — Übersubstituierte — H. Aspelund) 136, 329.  
 1,5-(2,6-)Diamino-anthrachinon (K. Lauer) 135, 9.  
 Di-o-amino-benzal-m-phenylen-dieessigsäure (H. Waldmann) 135, 4.  
 4,4'-Di-(4-äthoxyphenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 66.  
 4,4'-Di-(4-äthoxy-phenylthio)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 69.



- Diäthylacetylamin-o-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 814.  
 Diäthylacetylaminotetrazol-natrium (R. Stollé u. O. Roser) 136, 817.  
 p-Diäthylamin-o-o-chlorbenzal-3-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 136, 854.  
 Diäthylbromacetylamin-o-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 814.  
 Diäthylbromacetylamin-o-6-tetrazol-natrium (R. Stollé u. O. Roser) 136, 818.  
 Diäthylhydursäure (H. Aspelund) 136, 381.  
 Diäthylmalondi-tetrazolyl-5-amid (R. Stollé u. O. Roser) 136, 815.  
 Diäthylmalon-tetrazolyl-5-amid-säure (R. Stollé u. O. Roser) 136, 815.  
 Diazocampher (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157.  
 Diazoniumsalze — Farbe u. Formel der — (W. Dilthey u. Mitarb.) 135, 86.  
 Di-benzanthrachinone (H. Waldmann) 135, 1.  
 1,2,7,8-Dibenzanthrazen (H. Waldmann) 135, 5.  
 2,4-Dibenzyl-chinolin-pikrat (Bergmann u. Rosenthal) 135, 275.  
 Dibenzylhydursäure (H. Aspelund) 136, 383.  
 Dibrom-malein-aldehyd-säure (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 282.  
 3,5-Dibromphenol (H. Willstaedt u. F. Reuter) 135, 218.  
 $\beta,\beta$ -Di-p-bromphenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 3,5-Dibrom-nitrobenzol (H. Willstaedt u. F. Reuter) 135, 212.  
 Dibrom-1,4-phtalazin (R. Stollé u. H. Storch) 135, 130.  
 Dibrom-pikrinsäure (H. Willstaedt u. F. Reuter) 135, 211.  
 Di-chinolin-homoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140.  
 Dichloracetylen — gefahrlose Darstellung als Vorlesungsversuch (L. Metz) 135, 142.  
 Dichlor-2,4-chinoxalin — Umsetzung mit Natriumazid (R. Stollé u. Fr. Hanusch) 136, 9.  
 Dichlor-2,4-chinoxalin — Umsetzung mit Natriumazid (R. Stollé u. Fr. Hanusch) 136, 9.  
 1,1-Di-p-chlorphenyl-3,3-diphenylallen (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 255.  
 1,4-Dichlorphenyl-1,4-diphenylbutadien (E. Bergmann, E. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 256.  
 $\beta,\beta$ -Di-p-chlorphenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 261.  
 1,3-Di-p-chlorphenyl-1-phenylinden (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 256.  
 Dichlor-1,4-phtalazin (Umsetzung mit Natriumazid) (R. Stollé u. H. Storch) 135, 128.  
 Di-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 199.  
 Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution u. ihren Bestandteilen (T. G. Kowalew u. W. W. Illarionow) 135, 306.  
 Dielektrische Eigenschaften fetter Öle — Beiträge zur Kenntnis der — Kowalew u. Illarionow) 135, 327.  
 p,p'-Difluorbenzophenon (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 259.  
 Dihydro-alantolacton-carbonsäure (K. Fr. W. Hansen) 136, 192.  
 Dihydrocuminalkohol (Kowalew u. Illarionow) 135, 317.  
 Dihydro-iso-alantolacton (K. Fr. W. Hansen) 136, 176.  
 Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure (K. Fr. W. Hansen) 136, 182, 190.  
 Dihydro-pentazen (H. Waldmann) 135, 6.  
 Di-isochinolin-homoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 141.  
 3,4-Dimethoxy-gallacetophenon (F. Mauthner) 136, 207.  
 6,7-Dimethoxy-2- $\alpha$ -methoxynaphthylchinolin (I. N. Ráy u. Mitarb.) 136, 119.

- 4,5-Dimethoxy-2-oxy-1-acetophenon (F. Mauthner) 186, 211.
- 4,4'-Di-(4-methoxyphenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 186, 67.
- 4,4'-Di-(4-methoxy-phenthio)-benzophenon (W. Dilthey) 186, 69.
- p-Dimethylamidobenzal-3,3'-bis(phenyl-1-oxindol) (R. Stollé) 185, 858.
- 1,5-Di-(methyl-amino)-anthrachinon (K. Lauer) 185, 9.
- p-Dimethylaminobenzal-bis-(äthyl-1-oxindol) (R. Stollé) 185, 849.
- p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 185, 852.
- p-Dimethylaminobenzol-3,3'-bis(phenyl-1-oxindol) (R. Stollé) 185, 852.
- p-Dimethylaminobenzyl-3-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 185, 858.
- p-Dimethylamino-phenol (Slotta u. Behnisch) 185, 285.
- 4-Dimethylaminophenylimin des 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (W. Dilthey u. W. Schommer) 186, 297.
- Dimethyl-diäthyl-Dihydantyliden-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 186, 228.
- Dimethyl-Dihydantyliden-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 186, 218.
- 1,3-Dimethyl-hydantoin (H. Biltz u. F. Lachmann) 186, 228.
- Dimethyl-parabansäure (H. Biltz u. F. Lachmann) 186, 218.
- Di-o-nitro-benzal-m-phenylen-diessigsäure (H. Waldmann) 185, 4.
- 4,4'-Di-(4-nitro-phenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 186, 70.
- 5,8-Dioxy-1,2,6,7-dibenzanthrachinon (H. Waldmann) 185, 6.
- 2,5-Dioxy-4-methoxy-1-acetophenon (F. Mauthner) 186, 209.
- 1,4-Dioxy-2-methoxybenzol (F. Mauthner) 186, 209.
- 4,4'-Di-(4-oxy-phenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 186, 69.
- Dipenten (Kowalew u. Illarionow) 185, 315.
- 2,6-Di- $\beta$ -phenäthylpyridin (Bergmann u. Rosenthal) 185, 279.
- 4,4'-Diphenoxybenzo-phenon (W. Dilthey) 186, 68.
- 4,4'-Diphenoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat (W. Dilthey) 186, 70.
- 4,4'-Diphenseleno-triphenylcarbeniumperchlorat (W. Dilthey) 186, 73.
- 4,4'-Diphenthio-benzophenon (W. Dilthey) 186, 68.
- 4,4'-Di-phenthio-triphenylcarbeniumperchlorat (W. Dilthey) 186, 72.
- Diphenyl-1,1'-bistetrazol-5,5' (R. Stollé u. Fr. Hanusch) 186, 14.
- 1,1-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)propanon(3) (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 252.
- 3,3-Diphenyl-6-chlor-hydrindon-(1) (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 186, 261.
- 1,3-Diphenyl-1-p-chlorphenyl-6-chlorinden (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 256.
- 3,3-Diphenyl-1,1-di-p-bromphenylallylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 254.
- 3,3-Diphenyl-1,1-di-p-chlorphenylallylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 255.
- 3,3-Diphenyl-6-fluorhydrindon-(1) (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 260.
- Di-(phenyl-1-oxindolyl)-3,3'-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 185, 854.
- Di-pyridinohomonurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramontianu) 185, 140.
- $\alpha,\alpha'$ -Distearin (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 186, 300, 312.
- $\beta,\beta$ -Di-p-tolyl-acrylsäure (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 263.
- 1,1-Di-tolyl-3,3-diphenyl-allylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 252.
- $\beta,\beta$ -Di-p-tolyl-hydracrylsäure (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 264.
- $\beta,\beta$ -Di-p-tolyl-hydracrylsäureester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 263.

- Hädersche Lösung** — Über die — (F. Krauß u. Käthe Berge) 136, 257.
- $\beta$ -Elaöstearinsäure** (E. Eigenberger) 136, 82, 99.
- Essigester des C-Linalool** (Kowalew u. Illarionow) 135, 817.
- Essigsäure-cetylexer** (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 800, 803.
- Essigsäure-glykolester** (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 800.
- Essigsäure- $\alpha$ -naphthylester** (H. Lederer) 135, 52.
- Eudalpinikrat** (K. Fr. W. Hansen) 136, 177.
- Eugenol** (Kowalew u. Illarionow) 135, 321.
- Eukalyptusöl** (Kowalew u. Illarionow) 135, 323.
- Fenchon** (Kowalew u. Illarionow) 135, 323.
- Fenchon** (Kowalew u. Illarionow) 135, 308.
- Fettartige Substanzen** — Über die Molekulargröße — (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 299.
- 3-Fluor-4-amino-phenylalanin** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 106, 118.
- 3-Fluor-4-äthoxy-benzaldehyd** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 105, 116.
- 4-(3-Fluor-4-äthoxy-benzal)-2-phenyl-oxazolone** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 105, 116.
- m-Fluorbenzalchlorid** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 106.
- m-Fluorbenzaldehyd** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 106.
- m-Fluorbenzoesäure** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 106.
- p-Fluorbenzophenon** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 257.
- p-Fluorbenzophenon-oxim** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 257.
- p-Fluorbenzophenon-phenylhydrazon** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 257.
- m-Fluorbrombenzol** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 109.
- m-Fluorhydrozimtsäure** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 111, 125.
- 3-Fluor-hydrozimtsäure-amid** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 111.
- 6-Fluor-o-Kresolmethyläther** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 116.
- 4-(3-Fluor-4-methoxy-benzal)-2-phenyl-oxazolone** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 104, 113.
- 3-Fluor-4-methoxy-benzoesäure** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 115.
- 3-Fluor-4-methoxy- $\alpha$ -(benzoyl-amino)-zimtsäure** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 104, 114.
- 3-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 122.
- 3-Fluor-4-(2-methoxy-1-methylbenzol)** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 102, (104).
- 3-Fluor-4-methoxy-toluol** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 102.
- 3-Fluor-4-nitro-phenylalanin** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 104, 118.
- $\beta$ -[2-Fluor-4-(4'-oxy-phenoxy)-phenyl]- $\alpha$ -amino-propionsäure** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 120.
- 3-Fluor-4-oxy-phenylalanin** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 104, 119.
- $\beta$ -(3-Fluor-4-oxy-phenyl)- $\alpha$ -amino-propionsäure** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 114.
- $\beta$ -(3-Fluor-4-oxy-phenyl)-äthylamin** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 110, 124.
- o-Fluorphenetol** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 105.
- m-Fluorphenylalanin** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 106.
- $\beta$ -(3-Fluor-phenyl)-äthylamin** (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 110, 112, 126.



- $\beta$ -p-Fluorphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureester** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 259.
- $\beta$ -p-Fluorphenyl-zimtsäure-äthylester** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 260.
- 2-Fluorthyronin** (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 109.
- m-Fluortoluol** (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 106.
- Fluortyrosin** (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 101.
- m-Fluorzimtsäure** (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 111, 125.
- Formaldehyd-mercaptalessigsäure** (B. Holmberg) 135, 60.
- F-Säure** (H. Freytag) 136, 193.
- Furfurol-diacetat** (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 232.
- Furfurol-Halogensubstitutionsprodukte** (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 232.
- Furfurol-mercaptalessigsäure** (B. Holmberg) 135, 64.
- Geraniol** (Kowalew u. Illarionow) 135, 310.
- Glycin** (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 143.
- Glykokoll** (P. Pfeiffer u. E. Lübke) 136, 322.
- Glykoldiacetat** (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 309.
- Glykoldistearinat** (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 309.
- Glykose-diäthyl-mercaptopal** (B. Holmberg) 135, 75.
- Glyoxyl-mercaptalessigsäure** (B. Holmberg) 136, 60, 96.
- Guajacol** (Kowalew u. Illarionow) 135, 321.
- Halogensubstitutionsprodukte des Furfurols** (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 232.
- Helenin** (K. Fr. W. Hansen) 136, 176.
- 1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon** (K. Lauer) 135, 367.
- Hexafluorsalze zweiwertiger Metalle** (P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim u. K. Quehl) 136, 249.
- Homoneurine der Chinaalkaloide** (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 237.
- Homoneurinreihe — Synthesen in der —** (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 137. — E. Macovski u. A. Silberg) 135, 237.
- H-Säure** (H. Freytag) 136, 193.
- Hydantoine-Kondensationen mit Parabansäuren** (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 217.
- Hydrozimtaldehyd-mercaptalessigsäure** (B. Holmberg) 135, 63.
- Hydurilsäuren — Über substituierte —** (H. Aspelund) 136, 329.
- Hypnal** (P. Pfeiffer u. E. Ochiai) 136, 129.
- Inula Helenium** (K. Fr. W. Hansen) 136, 176.
- Isatol** (G. Heller) 135, 222.
- Isatyd** (G. Heller) 135, 222.
- I-Säure** (H. Freytag) 136, 193.
- Iso-alantolacton** (K. Fr. W. Hansen) 136, 176.
- Iso-allitursäure** (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 219.
- Isobutylbromid** (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 17.
- Isochinolinhomoneurin-jodid** (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140.
- Isocyclen** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 155.
- Isocyclenon** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157.
- Isomerieerscheinungen in der  $\beta$ -Reihe der Eläostearinreihe** (E. Eigenberger) 136, 75.
- Isopaeonol** (F. Mauthner) 136, 206, 208.
- p-Jodbenzophenon** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 258.
- Jod-furfurol** (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 240.
- $\beta$ -p-Jodphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureäthylester** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 263.
- $\beta$ -p-Jodphenyl-zimtsäureäthylester** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 263.

- Kaliumcupribromojodid** (A. Ch. Vournazos) 136, 48.  
**Kaliummercuribromojodid** (A. Ch. Vournazos) 136, 48.  
**Kaliumtetrachloroplatat** (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 148.  
**Konstitution u. Reaktionsfähigkeit** (K. Lauer) 135, 164, 182; 136, 1, 5.  
**Kreosol** (Kowalew u. Illarionow) 135, 321.  
**K-Säure** (H. Freytag) 136, 198.
- Laurinaldehyd** (Kowalew u. Illarionow) 135, 314.  
**Laurinsäure** (P. Ekwall u. W. Mylius) 136, 198.  
**Lavendelöl** (Kowalew u. Illarionow) 135, 313.  
**Lävulin-mercaptoplessigsäure** (B. Holmberg) 135, 67.  
**Lichtabsorption konjugierter Systeme** (A. Burawoy) 135, 145.  
**Limonen** (Kowalew u. Illarionow) 135, 313.  
**Linalool** (Kowalew u. Illarionow) 135, 310, 313, 317.  
**Linaloolester der Essigsäure** (Kowalew u. Illarionow) 135, 313.
- Malaria** — Versuche zur Darstellung von Mitteln gegen — (I. N. Ray u. Mitarb.) 136, 117.  
**Melissenöl** (Kowalew u. Illarionow) 135, 310.  
**Menthol** (Kowalew u. Illarionow) 135, 312.  
**Menthon** (Kowalew u. Illarionow) 135, 312.  
**Mercaptal- u. Mercaptol-essigsäuren** — Aufspaltungen von — (B. Holmberg) 135, 57.  
**Mercuribromjodide** (A. Ch. Vournazos) 136, 41.  
**Metadioxybenzoesäure** (F. Mauthner) 136, 211.  
**Methin-trithioglykolsäure** (B. Holmberg) 135, 64.  
**p-Methoxy-N-dimethylanilin** (Slota u. Behnisch) 135, 229.  
**p-Methoxy-diphenyläther** (G. Schiemann u. W. Winkelmüller) 135, 121.
- 4-Methoxy-3-fluor-diphenyläther** (G. Schiemann u. W. Winkelmüller) 135, 109.  
**2- $\alpha$ -Methoxynaphthyl-chinolin** (I. N. Ray u. Mitarb.) 136, 119.  
**4-(4-Methoxyphenoxy)-benzophenon** (W. Dilthey) 136, 67.  
**4-(4'-Methoxy-phenoxy)-2-fluorbenzaldehyd** (G. Schiemann u. W. Winkelmüller) 135, 110.  
**2-Methoxy-5-phenoxy-phenyl-diazoniumborfluorid** (G. Schiemann u. W. Winkelmüller) 135, 122.  
**2-Methoxy-1-toluylen-8-diazoniumborfluorid** (G. Schiemann u. W. Winkelmüller) 135, 115.  
**1-Methylamido-anthrachinon** (K. Lauer) 135, 9.  
**Methyläthylketon-mercaptoplessigsäure** (B. Holmberg) 135, 65.  
**Methylcamphenon** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157, 162.  
**4-Methylcampher im Zusammenhang mit seiner Struktur** — Über einige Derivate des — (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 155.  
**Methylcampherchinon** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157, 161.  
**Methylcampherchinon-hydrason** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 161.  
**4-Methylcyclen** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 163.  
**Methyl-n-Decyläther** (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 198.  
**Methyldiazocampher** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157.  
**6,7-Methylendioxy-2- $\alpha$ -Hydroxynaphthylchinolin** (I. N. Ray u. Mitarb.) 136, 119.  
**O-Methyl- u. N-Methylgruppen** — Unterscheidung von — (F. Pfeiffer u. E. Ochiai) 136, 125.  
**Methylheptylketon** (Kowalew u. Illarionow) 135, 321.  
**1-(8-)Methyl-hydantoin** (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 217.  
**4-Methylisocyclen** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157, 163.  
**Methylisocyclenon** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 157, 162.  
**Methylisonitrosocampher** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 160.

- 8-Methyl-2-methoxy-phenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann u. W. Winkel müller) 135, 104.  
 Methylparabansäure (H. Bilitz u. F. Lachmann) 136, 217.  
 Methyl-1-phenyl-9-indophenazin (R. Stollé) 135, 357.  
 Methyl-n-undecylketon (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 193.  
 Molekulargröße fettartiger Substanzen (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 299.  
 Molekülbau-Änderungen bei chemischen Reaktionen (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 15.  
 $\beta$ -Mono-methyl-amino-äthanol (Slotta u. Behnisch) 135, 227, 234.  
 Monomethylorcin (F. Mauthner) 136, 209.  
 Monomethoxyhydrochinon (F. Mauthner) 136, 208.  
 Mononitrophenylcampher (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 137.  
 M-Säure (H. Freytag) 136, 193.  
 Mucobromsäure (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 232.
- Naphthionsäure (H. Freytag) 136, 193.  
 $\alpha$ -Naphtholester — Friessche Umlagerung von — (H. Lederer) 135, 49.  
 9- $\alpha$ -Naphthylacridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 280.  
 Naphthylamin-disulfosäuren (H. Freytag) 136, 193.  
 $\beta$ -Naphthyl-1-benzo-4,5-oxindol (R. Stollé) 135, 356.  
 $\alpha$ -Naphthyl-n-Decylharnstoff (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.  
 Natriumlaurat (P. Ekwall u. W. Mylius) 136, 136.  
 Natriumpalmitat (P. Ekwall u. W. Mylius) 136, 136.  
 Nebervalenzringe — Versuche zur Darstellung hochatomarer — (P. Pfeiffer u. E. Lübbecke) 136, 321.  
 Nelkenöl (Kowalew u. Illarionow) 135, 320.  
 Nitrierung und Bromierung der Amino-anthracinone (K. Lauer) 136, 1.
- p-Nitrobenzoesäure (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 137.  
 8-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthol-1 (I. N. Ray u. Mitarb.) 136, 117.  
 o-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther-1 (I. N. Ray u. Mitarbeiter) 136, 118.  
 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthol-1 (I. N. Ray u. Mitarb.) 136, 118.  
 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther (I. N. Ray u. Mitarb.) 136, 118.  
 Nitropiperidid (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 26.  
 3-Nitro-4-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann u. W. Winkel müller) 135, 108.  
 3-Nitro-4-methoxy-1-methylbenzol (G. Schiemann u. W. Winkel müller) 135, 102.  
 6-Nitro-3,4-methyldioxybenzylidenaceto-2-naphthol-1 (I. N. Ray u. Mitarb.) 136, 118.  
 4-Nitro-4'-phenylbenzophenon (W. Diltz u. Mitarb.) 135, 42.  
 4-p-Nitrophenylcampher (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 137.  
 Nitroschlorid des Isobutylens (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 25.  
 Nonylaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 314.  
 Normaldecylreihe — Studien in der — (S. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 193.
- Octadecamethylendiamin (P. Pfeiffer u. E. Lübbecke) 136, 324, 327.  
 Octadecandisäure (P. Pfeiffer u. E. Lübbecke) 136, 324, 325.  
 Octylaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 314.  
 Oxaldi-(äthyl- $\beta$ -naphthylamid) (R. Stollé) 135, 357.  
 Oxanilidimidhydrazid (R. Stollé u. Fr. Hanusch) 136, 14.  
 o-Oxyacetophenon (H. Lederer) 135, 53.  
 Oxyanthrapurpurin (K. Lauer) 135, 367.  
 Oxymethylen-3-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 350.

- p-Oxynaphthyl-benzylketon (H. Lederer) 135, 55.
- 1-Oxynaphthyl-2-(4-)propylketon (H. Lederer) 135, 54.
- 4-(4-Oxyphenoxy)-benzo-phenon (W. Dilthey) 136, 68.
- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Phenylpropionsäure (H. Aspelund) 136, 333.
- Paeonol (F. Mauthner) 136, 206, 208.
- Palmitinsäure und ihre Natriumsalze — Löslichkeit in Äthylalkohol (P. Ekwall u. W. Mylius) 136, 183.
- Pentamethylendiamin (P. Pfeiffer u. E. Lübke) 136, 323.
- 1,2,4,5,8-Pentaoxy-anthrachinon (K. Lauer) 135, 367.
- Pfefferminzöl, russisches (Kowalew u. Illarionow) 135, 312.
- $\alpha$ -Phenacylpyridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 278.
- 4'-Phenoxy-benzophenon-4-diazonium-chlorid (W. Dilthey u. Mitarb.) 135, 45.
- Phenoxy-Gruppen als Auxochrome in Triphenyl-carbeniumsalzen (W. Dilthey) 136, 49.
- 4-Phenoxytriphenyl-carbeniumperchlorat (W. Dilthey) 136, 70.
- 4-Phenoxytriphenyl-methan (W. Dilthey) 136, 70.
- Phenseleno-Gruppen als Auxochrome in Triphenylcarbeniumsalzen (W. Dilthey) 136, 49.
- 4-Phenseleno-phenyl-magnesiumbromid (W. Dilthey) 136, 73.
- 4-Phenseleno-triphenyl-carbeniumperchlorat (W. Dilthey) 136, 73.
- 4-Phenthiobenzo-phenon (W. Dilthey) 136, 72.
- Phenthio-Gruppen als Auxochrome in Triphenylcarbeniumsalzen (W. Dilthey) 136, 49.
- 4-Phenthio-benzophenon-4'-diazonium-chlorid (W. Dilthey u. Mitarb.) 135, 48.
- 4-Phenthiotriphenyl-carbeniumperchlorat (W. Dilthey) 136, 71.
- 4-Phenthiotriphenyl-methan (W. Dilthey) 136, 72.
- Phenylacetaldehyd-mercaptalessigsäure (B. Holmberg) 135, 63.
- $\beta$ -Phenyl-äthylamine (kernfluorierte) (G. Schisemann u. W. Winkel-müller) 135, 101.
- $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzyl-hydraacrylsäure-ester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 265.
- Phenyl-o-biphenylaminomethan (Bergmann u. Rosenthal) 135, 279.
- Phenylcampher und seine Derivate — Untersuchungen auf dem Gebiete des — (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 187.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäureamid (H. John u. G. Behmel) 135, 219.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäureäthylester (H. John u. G. Behmel) 135, 218.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure (H. John u. G. Behmel) 135, 215, 216.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-äthanolamid (H. John u. G. Behmel) 136, 120.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-benzylester (H. John u. G. Behmel) 135, 219.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure- $\beta$ -chloräthylester (H. John u. G. Behmel) 136, 122.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-chlorid (H. John u. G. Behmel) 136, 121.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure — Derivate der — (H. John u. G. Behmel) 136, 121.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-diäthylamid (H. John u. G. Behmel) 136, 123.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-isopropylester (H. John u. G. Behmel) 135, 219.
- 2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäuremethylester (H. John u. G. Behmel) 135, 218.
- 3-Phenyl-3-p-chlorphenyl-hydrindon-(1) (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 261.
- Phenyl-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 199.
- Phenyl-n-Decylharnstoff (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.
- m-Phenylen-diessigsäures Kalium (H. Waldmann) 135, 4.
- Phenyllessigsäure- $\alpha$ -naphthylester (H. Lederer) 135, 55.

- 3-Phenyl-3-p-fluorphenyl-hydrindon(1) (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 260.  
 Phenyl-1-indol (R. Stollé) 135, 359.  
 Phenyl-1-isatinphenylhydrazon-3 (R. Stollé) 135, 350.  
 Phenyl-1-isatin-semicarbazon-3 (R. Stollé) 135, 357.  
 1-Phenylisochinolin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 274.  
 2-Phenyl-4-methylamino-chinolin (H. John u. G. Behme) 135, 220.  
 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 273.  
 Phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 348.  
 Phenyl-1-oxo-2-bis (p-dimethylamino-3,8)-indolin (R. Stollé) 135, 358.  
 Phenylpyridomethylcarbinol (Bergmann u. Rosenthal) 135, 278.  
 Phenylurethan des sek. (Iso-)Butylalkohols (W. Hüchel u. P. Ackermann) 136, 23.  
 Photopyridin (H. Freytag u. W. Neudert) 135, 85.  
 Photopyridin-Reaktionen mit Naphthylamin- und Aminonaphtholsulfosäuren und mit Laugen (H. Freytag) 136, 193.  
 Photopyridinbildung im Spektrum (H. Freytag u. F. Hlůčka) 136, 288.  
 2,8-Phthaloyl-phenanthren-chinon (H. Waldmann) 135, 6.  
 Pinen ( $\alpha$ ,  $\beta$ , d, l, i) (Kowalew u. Illarionow) 135, 315.  
 Piperonal-mercaptalessigsäure (B. Holmberg) 135, 68.  
 trans-Plato-diammin-diglycin (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 152.  
 Platodiglycine — Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride der beiden — (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 148.  
 Platodiglycine — Einwirkung von Äthylendiammin auf die Chloride der beiden — (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 155.  
 Platodiglycine — Einwirkung von Salzsäure auf — (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 145.  
 Platodiglycine — Über die geometrisch-isomeren — (A. A. Grünberg u. B. W. Ptizyn) 136, 148.  
 Polysulfurierung des Anthrachinons — Die angebliche — (K. Laner) 135, 361.  
 Primäre aromatische Amine und Pyridin — ein neuer Nachweis einiger — (H. Freytag u. W. Neudert) 135, 15.  
 Propionaldehyd-mercaptalessigsäure (B. Holmberg) 135, 60.  
 Propionsaures Methyl (Kowalew u. Illarionow) 135, 313.  
 n-Propyl-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 199.  
 Protocatechu-mercaptalessigsäure (B. Holmberg) 135, 61.  
 Purpurechlorid (P. Pfeiffer u. E. Lübbe) 136, 325.  
 Putrescin (P. Pfeiffer u. E. Lübbe) 136, 323.  
 Pyramidon und Diallylbarbitursäure — Molekülverbindung aus — (P. Pfeiffer u. E. Ochiai) 136, 129.  
 Pyridin — Einwirkung ultravioletter Strahlen auf — (H. Freytag) 135, 15; 136, 198, 298.  
 Pyridinhomoneurin-jodid (Allylpyridinium-jodid) (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 138.  
 Quecksilbermercuribromjodid (A. Ch. Vournazos) 136, 46.  
 Salicylaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 320.  
 Sandelholzöl, ostindisches (Kowalew u. Illarionow) 135, 322.  
 Santalaldehyd (Kowalew u. Illarionow) 135, 323.  
 Santalan (Kowalew u. Illarionow) 135, 322.  
 $\alpha$ -( $\beta$ -)Santalol (Kowalew u. Illarionow) 135, 322.  
 Santalsäure (Kowalew u. Illarionow) 135, 323.  
 Santanon (Kowalew u. Illarionow) 135, 322.  
 Santen (Kowalew u. Illarionow) 135, 322.  
 Sebacinsäure (P. Pfeiffer u. E. Lübbe) 136, 324.  
 Sebacinsäure-diäthylester (P. Pfeiffer u. E. Lübbe) 136, 324.

- Sorbrol (Kowalew u. Illarionow) 136, 316.  
 SS-Säure (H. Freytag) 136, 193.  
 Stannimercuribromjodid (A. Ch. Vournazos) 136, 48.  
 Stannomercuribromjodid (A. Ch. Vournazos) 136, 48.  
 Stearinsäure-äthylester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 300, 304.  
 Stearinsäure-glykolester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 300.  
 Sulfogruppe in den Chloranthrachinonsulfosäuren — Austausch gegen Chlor (K. Lauer) 136, 5.  
 Sulfogruppen im Anthrachinon — Ersatz der ... gegen die Amino-gruppe (K. Lauer) 135, 204.  
 Teresantalsäure (Kowalew und Illarionow) 135, 322.  
 Terpentinöl, russisches (Kowalew u. Illarionow) 135, 316.  
 Terpeneol (Kowalew u. Illarionow) 135, 316.  
 Tetrahydro-alantolacton (K. Fr. W. Hansen) 136, 176.  
 Tetrahydro-furfuroldiacetat (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 232.  
 Tetrahydrofuran (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 237.  
 Tetramethyl-1, 3, 1', 8'-Dihydantyliden-5, 5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 226.  
 Tetramethyl-1, 3-1', 8'-dimethoxy-5, 5'-Dihydantyl-5, 5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 228.  
 Tetramethylen-diamin (P. Pfeiffer u. E. Lübke) 136, 323.  
 1, 3, 5, 7-(1, 2, 4, 7-)Tetraoxy-anthrachinon (K. Lauer) 136, 365, 367).  
 Tetraphenylallen — synthetische Versuche in der Reihe des — (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 245.  
 Tetraphenylcyclopentadienon (W. Dilthey u. W. Schommer) 136, 295.  
 Tetrazolo-1, 2-amino-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 134.  
 Tetrazolo-1, 2-äthoxy-4-chinazolidihydrid-1, 2 (R. Stollé u. Fr. Hanusch) 136, 120.  
 Tetrazolo-1, 2-äthoxy-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 133.  
 Tetrazolo-azido-chinazolidihydrid (R. Stollé und Fr. Hanusch) 136, 12.  
 Tetrazolo-1, 2-azido-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 131; — R. Stollé u. Fr. Hanusch 136, 11.  
 Tetrazolo-1, 2-chlor-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 133, 134.  
 Tetrazolo-1, 2-diacetylamino-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 135.  
 Tetrazolo-1, 2-hydrazino-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. Fr. Hanusch) 136, 11.  
 Tetrazolo-1, 2-methoxy-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 133.  
 Tetrazolo-1, 2-oxy-4-phtalazindihydrid-1, 2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 132.  
 Tobiansche Säure (H. Freytag) 136, 193.  
 $\beta$ -(p-Toluolsulfamido-äthyl)-pyridinium-p-toluolsulfonat (Slotta u. Behnisch) 135, 227, 232.  
 p-Toluolsulfonsäure- $\beta$ -chloräthylamid (Slotta u. Behnisch) 135, 230.  
 p-Toluolsulfonsäure-p-dimethylamino-phenylester (Slotta und Behnisch) 135, 236.  
 p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-( $\beta$ -acetoxy-äthyl)-amid (Slotta u. Behnisch) 135, 235.  
 p-Toluolsulfonsäure-methylamid (Slotta u. Behnisch) 135, 228.  
 p-Toluolsulfonsäure-methylamino-äthylester (Slotta u. Behnisch) 135, 228.  
 p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-( $\beta$ -oxyäthyl)-amid (Slotta und Behnisch) 135, 234.  
 p-Toluol-sulfonsäure-p-oxy-anilid (Slotta u. Behnisch) 135, 228.  
 p-Toluolsulfonsäure- $\beta$ -oxyäthylamid (Slotta u. Behnisch) 135, 230.  
 p-Toluolsulfonsäure- $\beta$ -oxyäthyl-methylamid (Slotta u. Behnisch) 135, 228.

- p-Toluolsulfonsäure**-(p-toluolsulfamido)-phenylester (Slotta und Behnisch) 136, 228.
- 9-o-(m-)Tolylacridin** (Bergmann u. Rosenthal) 136, 281.
- $\beta$ -p-Tolyl-p-methyl-zimtsäureäthylester** (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 136, 266.
- Triacetin** (P. Pfeiffer und W. Goyert) 136, 300, 310.
- Triacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5'** (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 224.
- Triacetyloxyhydrochinon** (F. Mauthner) 136, 218.
- Tricarballesäure-triäthylester** (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 300, 306.
- Tricarballesäure-triacetylestere** (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 300, 307.
- Tricyclen** (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 136, 155.
- Trigemin** (P. Pfeiffer u. E. Ochiai) 136, 129.
- Trimethyl-3,1',3'-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5'** (H. Biltz und F. Lachmann) 136, 223.
- Trimethylen-diamin** (P. Pfeiffer u. E. Lübbe) 136, 323.
- 4,4',4''-Triphenoxytriphenylcarbeniumperchlorat** (W. Dilthey) 136, 71.
- 4,4',4''-Triphenylseleno-triphenylcarbeniumperchlorat** (W. Dilthey) 136, 74.
- 4,4',4''-Triphenthio-triphenylcarbeniumchlorat** (W. Dilthey) 136, 72.
- 4,4',4''-Triphenthio-triphenylmethan** (W. Dilthey) 136, 73.
- 1,1,2-Triphenyl-2-anilinoäthan** (Bergmann u. Rosenthal) 136, 280.
- 2,3,5-Triphenylcyclopentadien** (W. Dilthey und W. Schommer) 136, 297.
- 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon** (W. Dilthey u. W. Schommer) 136, 294, 297, 298.
- Tristearin** (P. Pfeiffer und W. Goyert) 136, 300, 311.
- Ultraviolette Strahlen-Einwirkung auf Pyridin** (H. Freytag u. F. Hlučka) 136, 238.
- Valeraldehyd** (Kowalew u. Illarionow) 136, 323.
- Valeriansaures Isoamyl** (Kowalew u. Illarionow) 136, 313.
- Valeriansaures Methyl** (Kowalew u. Illarionow) 136, 313.
- Vanillin** (Kowalew u. Illarionow) 136, 321.
- Vanillin-mercaptolessigsäure** (B. Holmberg) 136, 62.
- Vanillinsäure** (Kowalew u. Illarionow) 136, 321.
- Veramon** (P. Pfeiffer u. E. Ochiai) 136, 129.
- Veratrum-mercaptolessigsäure** (B. Holmberg) 136, 62.
- Violechlorid** (P. Pfeiffer u. E. Lübbe) 136, 325.
- Wismutmercuribromjodid** (A. Ch. Vournazos) 136, 47.
- Zimtaldehyd-mercaptolessigsäure** (B. Holmberg) 136, 64.
- Zinkbenzoat (saures)** (P. Pfeiffer u. Y. Nakatsuka) 136, 243.
- Zinkmercuribromjodid** (A. Ch. Vournazos) 136, 45.





## Formelregister

### C<sub>2</sub>-Gruppe

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SCd Cadmiumthioglykolat (B. Holmberg) 135, 79.

### C<sub>3</sub>-Gruppe

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON Monomethylaminoäthanol (Slotta u. Behnisch) 135, 284.

### C<sub>5</sub>-Gruppe

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> Äthyltartronsäure (H. Aspelund) 136, 336.

— 5 III —

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S Brenztrauben-thioglykolsäure (B. Holmberg) 135, 64.

— 5 IV —

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NBr Bromfurfuroloxim (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 285.

### C<sub>6</sub>-Gruppe

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> Glykoldiacetat (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 309.

— 6 III —

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br 2-Brom-5-formyl-furan (H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser) 136, 234.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 220.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Dibrom-1,4-phtalazin (R. Stollé u. H. Storch) 135, 180.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 5-Äthyl-dialursäure, 5-Äthylbarbitursäure (H. Aspelund) 136, 335.

— 6 IV —

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Dibrompikrinsäure (H. Willataedt u. F. Reuter) 135, 214.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br 5-Brom-5-äthyl-barbitursäure (H. Aspelund) 136, 337.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Br α-Bromisovalerianylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 319.

### C<sub>7</sub>-Gruppe

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> Brenztrauben-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 66.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub> α-Äthylcrotonylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 318.



- $C_7H_{11}O_4S_2$  Propionaldehyd-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 60.  
 $C_7H_{11}ON$  Diäthylacetyl-aminotetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 317.

## — 7 IV —

- $C_7H_{11}ON_2Br$  Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol (R. Stollé u. O. Roser) 136, 318.  
 $C_7H_{11}ON_2Na$  Diäthylacetyl-aminotetrazol-natrium (R. Stollé u. O. Roser) 136, 317.

## — 7 V —

- $C_7H_{11}ON_2BrNa$  Diäthylbromacetylamino-5-tetrazolnatrium (R. Stollé u. O. Roser) 136, 318.

**C<sub>8</sub>-Gruppe**

- $C_8H_4N_2$  Tetrazolo-1,2-azido-4-phtalazindihydrid-1,2 (R. Stolle u. H. Storch) 135, 131.  
 $C_8H_6N_2$  Tetrazolo-1,2-amino-4-phtalazindihydrid (R. Stollé u. H. Storch) 135, 134.  
 $C_8H_9O_2$  Aceto-oxyhydrochinon (F. Mauthner) 136, 214.  
 $C_8H_{11}N$  Conyryn (Bergmann u. Rosenthal) 135, 277.  
 $C_8H_{14}O_4$  Bernsteinsäurediäthylester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 306.

## — 8 III —

- $C_8H_4N_2Cl$  Tetrazolo-1,2-chlor-4-phtalazindihydrid-1,2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 134.  
 $C_8H_6ON_2$  Tetrazolo-1,2-oxy-4-phtalazindihydrid-1,2 (R. Stollé u. H. Storch) 135, 132.  
 $C_8H_8O_4N_4$  Dimethyl-Dihydantyliden-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 226.  
 $C_8H_9OF$  6-Fluor-o-kresolmethyläther (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 116.  
 $C_8H_{10}O_2N_2$  5-Acetyl-dialursäure (H. Aspelund) 136, 336.  
 $C_8H_{10}NF$   $\beta$ -(8-Fluor-phenyl)-äthylamin (G. Schiemann u. W. Winkel-müller) 135, 126, 127.  
 $C_8H_{10}NJ$  Pyridinhomoneurin-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 139.  
 Allyl-pyridinium-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 139.  
 $C_8H_{13}C_2S_2$  Acetessig-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 67.  
 $C_8H_{13}O_2N_2$  Diäthylmalon-tetrazolyl-5-amidsäure (R. Stollé u. O. Roser) 136, 320.  
 $C_8H_{14}O_4S_2$  Methyläthylketon-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 65.

## — 8 IV —

- $C_8H_9ON_2Br$  Brom-1-oxy-4-phtalazin (R. Stollé u. H. Storch) 135, 131.  
 $C_8H_{11}O_2NS$  Benzolsulfonsäure- $\beta$ -oxyäthylamid (Slotta u. Behnisch) 135, 231.

## — 8 V —

- $C_8H_9ON_2BF_4$  2-Methoxy-1-toluylen-3-diazoniumborfluorid (G. Schiemann u. W. Winkelmüller) 135, 115.

C<sub>9</sub>-Gruppe

- C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> Paeonol (F. Mauthner) 136, 208.  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 2,5-Dioxy-4-methoxy-1-acetophenon (F. Mauthner) 136, 210.  
 C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> Triacetin (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 311.  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> Tricarballysäuretriäthylester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 307.

— 9 III —

- C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> Tetrazolo-1,2-methoxy-4-phthalazindihydrid-1,2 (E. Stollé u. H. Storch) 135, 133.  
 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>F m-Fluor-simtsäure (G. Schiemann u. W. Waldmüller) 135, 125.  
 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NCl 1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydro-isochinolin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 273.  
 C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>F m-Fluor-hydroximsäure (G. Schiemann u. W. Winkel-  
 müller) 135, 125, 126.  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Trimethyl-8,1',8'-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 223.  
 C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>10</sub> Diäthylmalon-di-(tetrazolyl-5)-amid 136, 320.  
 C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub> Nitropiperidid (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 26.

— 9 IV —

- C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F 3-Fluor-4-nitro-phenylalanin (G. Schiemann u. W. Winkel-  
 müller) 135, 118.  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NF β-(3-Fluor-4-oxy-phenyl)-α-amino-propionsäure (G. Schie-  
 mann u. W. Winkelmüller) 135, 114, 115.  
 C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F 3-Fluor-4-amino-phenylalanin (G. Schiemann u. W.  
 Winkelmüller) 135, 118, 119.  
 C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS p-Toluolsulfonsäure-β-oxyäthylamid (Slotta u. Behnisch)  
 135, 230.

— 9 V —

- C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NSCl p-Toluolsulfonsäure-β-chloräthylamid (Slotta u. Behnisch)  
 135, 230.

C<sub>10</sub>-Gruppe

- C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> Benzyl-tartronsäure (H. Aspelund) 136, 342.  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> Acetovernon (F. Mauthner) 136, 204.  
 Acetylmonomethyl-orcin (F. Mauthner) 136, 209.  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub> Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol; 3,4-Dimethoxy-gallacetophe-  
 non (F. Mauthner) 136, 207.  
 4,5-Dimethoxy-2-oxy-1-acetophenon (F. Mauthner) 136, 211.  
 C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Cl 1-Chlor-Decan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 196.  
 C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>Br 1-Brom-Decan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 197.

— 10 III —

- C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> Diacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' (H. Biltz u. F. Lach-  
 mann) 136, 225.  
 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> Tetrazolo-1,2-äthoxy-4-chinazolindihydrid-1,2 (E. Stollé u.  
 Fr. Hanusch) 136, 120.  
 Tetrazolo-1,2-äthoxy-4-phthalazindihydrid-1,2 (E. Stollé u.  
 H. Storch) 135, 133.

- $C_{10}H_{10}O_2N_2$  Acetyl-dimethyl-1,3'-Dihydantyliden-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 229.  
 $C_{10}H_{10}O_4N_2$  Tetramethyl-1,3,1',3'-Dihydantyliden-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 226.  
 $C_{10}H_{10}O_2S_2$  Cyclohexanon-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 67.  
 $C_{10}H_{10}O_4S_2$  Acetessigester-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 67.

## — 10 IV —

- $C_{10}H_{10}O_2NS$  p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-( $\beta$ -oxyäthyl)-amid (Slotta u. Behnisch) 135, 234.

 $C_{11}$ -Gruppe

- $C_{11}H_{10}O_6$  Diacetylmetadioxybenzoesäure (F. Mauthner) 136, 212.  
 $C_{11}H_{10}O_8$  Diacetylmethoxyhydrochinon (F. Mauthner) 136, 210.  
 $C_{11}H_{14}O_4$  Acetotrimethoxyhydrochinon (F. Mauthner) 136, 211.  
 $C_{11}H_{16}O$  Methylisocyclenon (Methylcamphenon) (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 162.  
 $C_{11}H_{16}O_2$  Methylcampherchinon (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 161.  
 $C_{11}H_{22}O_2$  n-Decylformiat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 $C_{11}H_{24}O$  Methyl-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 198.

## — 11 III —

- $C_{11}H_{10}O_4N_2$  5-Benzyl-dialursäure (H. Aspelund) 136, 341.  
 $C_{11}H_{10}O_6S_2$  Protocatechu-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 61.  
 $C_{11}H_{16}O_4N$  Phenylurethan des sek.-(Iso-)Butylalkohols (W. Hückel u. P. Ackermann) 136, 23.  
 $C_{11}O_6ON_2$  Methyl Diazocampher (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 162.  
 $C_{11}H_{17}OBr$  Brom-methylcampher (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 159.  
 $C_{11}H_{17}O_2N$  Methylisonitrosocampher (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 160.  
 $C_{11}H_{16}ON_2$  Methylcampherchinon-hydrazone (S. Nametkin u. L. Brüssoff) 135, 161.

## — 11 IV —

- $C_{11}H_9O_2N_2Br$  5-Brom-5-benzyl-barbitursäure (H. Aspelund) 136, 342.

 $C_{12}$ -Gruppe

- $C_{12}H_{11}N$   $\alpha$ -Benzylpyridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 274.  
 $C_{12}H_{24}O_2$  n-Decylacetat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 $C_{12}H_{26}O$  Äthyl-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 198.

## — 12 III —

- $C_{12}H_{10}O_4N_4$  Triacetyl-dehydro-1,5-Dihydantyl-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 224.  
 $O_{12}H_{13}NJ$  (Iso-)Chinolinhomoneurin-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140, 141.  
 Allyl-chinolinium-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140.  
 $C_{12}H_{14}O_4S_2$  Phenylacetaldehyd-mercaptolessigsäure (B. Holmberg) 135, 63.

- $C_{13}H_{14}O_6N_4$  5,5'-Diäthyl-hydurilsäure (H. Aspelund) 136, 138.  
 $C_{13}H_{14}O_6S_2$  Vanillin-mercaptalessigsäure (B. Holmberg) 135, 62.  
 $C_{13}H_{16}O_4N_4$  Dimethyl-diäthyl-Dihydantyliden-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 223.  
 $C_{13}H_{10}O_4N_4$  1-Benzylisochinolinpikrat (Bergmann u. Rosenthal) 135, 276.  
 $C_{13}H_{18}O_6N_4$  Tetramethyl-1,3-1',3'-dimethoxy-5,5'-Dihydantyl-5,5' (H. Biltz u. F. Lachmann) 136, 223.

## — 12 IV —

- $C_{13}H_{10}O_6S_2Be \cdot 6H_2O$  Berylliumoxybenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širáček) 136, 171.  
 $C_{13}H_{17}O_4NS$  p-Toluolsulfonsäure-N-methyl-N-(β-acetoxy-äthyl)-amid (Stotta u. Behnisch) 135, 235.

## — 12 V —

- $C_{13}H_{10}O_6S_2Be \cdot 6H_2O$  Berylliumbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širáček) 136, 169.  
 $C_{13}H_9O_6S_2ClBe \cdot 6H_2O$  Berylliumchlorbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širáček) 136, 170.  
 $C_{13}H_9O_6S_2BrBe \cdot 6H_2O$  Berylliumbrombenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širáček) 136, 170.

 $C_{13}$ -Gruppe

- $C_{13}H_{26}O_2$  n-Decylpropionat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 $C_{13}H_{26}O$  n-Propyl-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 199.

## — 13 III —

- $C_{13}H_9OF_2$  p,p'-Difluorbenzophenon (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 259.  
 $C_{13}H_9OF$  p-Fluorbenzophenon (E. Bergmann, H. Hoffmann und H. Meyer) 135, 257.  
 $C_{13}H_{11}O_2F$  3-Fluor-4'-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 122, 123.  
 $C_{13}H_{13}ON$  Phenylpyridomethylcarbinol (Bergmann u. Rosenthal) 135, 278.  
 $C_{13}H_{14}NJ$  Chinaldinomoneurin-jodid (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 141.  
 $C_{13}H_{14}O_4S_2$  Hydrozimaldehyd-mercaptalessigsäure (B. Holmberg) 135, 63.  
 $C_{13}H_{16}O_6S_2$  Veratrum-mercaptalessigsäure (B. Holmberg) 135, 62.

## — 13 IV —

- $C_{13}H_{10}ONF$  p-Fluorbenzophenonoxim (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 257.  
 Benzoesäure-p-fluoranilid (E. Bergmann, E. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 258.

## — 13 V —

- $C_{13}H_{11}O_4N_2BF_4$  2-Methoxy-5-phenoxy-phenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 122.

**C<sub>14</sub>-Gruppe**

- C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N** Phenyl-1-indol (R. Stollé) 135, 359.  
**C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O** n-Decyl-butyrat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 200.  
 — 14 III —  
**C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N** Äthyl-1-benzo-4,5-isatin (R. Stollé) 135, 356.  
**C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** n-Decyl-pyruvinat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 — 14 IV —  
**C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>F** β-(3-Fluor-4-oxy-phenyl)-äthylamin (G. Schiemann u. W. Winkelmüller) 135, 124, 125.  
**C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Be·6H<sub>2</sub>O** Berylliummethylbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůšek) 136, 170.

**C<sub>16</sub>-Gruppe**

- C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub>** p-Brombenzal-p-bromacetophenon (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 252.  
**C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N** Oxymethylen-3-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 351.  
**C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Phenyl-1-isatin-semicarbazon-3 (R. Stollé) 135, 357.  
 — 15 IV —  
**C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS** p-Toluolsulfonsäure-p-dimethylamino-phenylester (Slotta u. Behnisch) 135, 236.

**C<sub>18</sub>-Gruppe**

- C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>** 2-Phenyl-4-methylamino-chinolin (H. John u. G. Behmel) 135, 220.  
**C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N** 1-Benzyl-1,2-dihydro-isochinolin (Bergmann und Rosenthal) 135, 276.  
**C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>** Dihydro-iso-alantolacton-carbonsäure (K. Fr. W. Hansen) 136, 190.  
**C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O** Phenyl-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 199.  
**C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>** Decyl-acetessigester (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 198.  
 — 16 III —  
**C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N** 4-p-Nitrophenylcampher (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 139.  
**C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ON** 4-p-Aminophenylcampher (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 140.  
 — 16 IV —  
**C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Be·6H<sub>2</sub>O** Berylliumäthylbenzolsulfonat (V. Čupr u. J. Širůšek) 136, 170.  
**C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>** Di-pyridinhomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140.

**C<sub>17</sub>-Gruppe**

- C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>** β,β-Di-p-tolyl-acrylsäure (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 263.  
**C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>** β,β-Di-p-tolyl-hydracrylsäure (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 264.  
**C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>** n-Decyl-benzoat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.

## — 17 III —

- $C_{17}H_{14}O_2Cl_2$   $\beta$ -p-Chlorphenyl-p-chlor-zimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 $C_{17}H_{14}O_2Br_2$   $\beta$ -p-Bromphenyl-p-brom-zimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 $C_{17}H_{14}O_2N_2$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure (H. John und G. Behmel) 135, 217.  
 $C_{17}H_{14}ON_2$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäureamid (H. John u. G. Behmel) 135, 219.  
 $C_{17}H_{14}O_2F$   $\beta$ -p-Fluorphenyl-zimtsäure-äthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 260.  
 $C_{17}H_{14}O_2Cl$   $\beta$ -p-Chlorphenyl-zimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 261.  
 $C_{17}H_{14}O_2Br$   $\beta$ -p-Bromphenyl-zimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 $C_{17}H_{14}O_2J$   $\beta$ -p-Jodphenyl-zimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 263.  
 $C_{17}H_{16}O_2Cl_2$   $\beta,\beta$ -Di-p-chlorphenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 261.  
 $C_{17}H_{16}O_2Br_2$   $\beta,\beta$ -Di-p-bromphenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 $C_{17}H_{16}O_2F$   $\beta$ -p-Fluorphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 259.  
 $C_{17}H_{16}O_2Cl$   $\beta$ -p-Chlorphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 261.  
 $C_{17}H_{16}O_2Br$   $\beta$ -p-Bromphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 262.  
 $C_{17}H_{16}O_2J$   $\beta$ -p-Jodphenyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 263.  
 $C_{17}H_{25}O_2N$  n-Decyl-Nitrobenzoat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.  
 $C_{17}H_{27}O_2N$  n-Decylphenylurethan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.  
 $C_{17}H_{25}ON_2$  Phenyl-n-Decylharnstoff (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 202.

## — 17 IV —

- $C_{17}H_{15}O_2NF$  4-(3-Fluor-4-methoxy-benzal)-2-phenyl-oxazolon-(5) (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 113.  
 $C_{17}H_{15}ON_2Cl$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-chlorid (H. John u. G. Behmel) 136, 122.  
 $C_{17}H_{14}O_2NF$  3-Fluor-4-methoxy- $\alpha$ -(benzylamino)-zimtsäure (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 135, 114.  
 $C_{17}H_{25}O_2NCl$  n-Decyl-amidobenzoat-chlorhydrat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.

**C<sub>18</sub>-Gruppe**

- $C_{18}H_{16}O_2$   $\beta$ -Benzal- $\beta$ -phenyl-propionsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 265.  
 $C_{18}H_{16}O_2$   $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -benzyl-hydracrylsäureester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 265.  
 $C_{18}H_{24}O_2$  Octadecandisäure (P. Pfeiffer u. E. Lübke) 136, 325.

- $C_{18}H_{16}O_2$  Essigsäurecetyl ester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 186, 308.  
 $C_{18}H_{20}N_2$  Octadecamethylendiamin (P. Pfeiffer u. E. Lübke) 186, 327.

— 18 III —

- $C_{18}H_{18}O_2N_2$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-methyl-ester (H. John u. G. Behmel) 185, 218.  
 $C_{18}H_{22}O_2N$  n-Decylphthalimid (G. Komppa u. Y. Talvitie) 185, 202.

— 18 IV —

- $C_{18}H_{11}ONCl$  Chloracetyl- $\beta$ -naphthylanilid (R. Stollé) 185, 355.  
 $C_{18}H_{11}O_2NF$  4-(8-Fluor-4-äthoxy-benzal)-2-phenyl-oxazol-(5) (G. Schiemann u. W. Winkel Müller) 185, 116, 117.

 $C_{19}$ -Gruppe

- $C_{19}H_{14}O_2$  4-(4-Oxyphenoxy)-benzo-phenon (W. Dilthey) 186, 68.  
 $C_{19}H_{20}O_2$   $\beta$ -p-Tolyl-p-methyl-zimtsäureäthylester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 265.  
 $C_{19}H_{18}O_2$   $\beta$ , $\beta$ -Di-p-tolyl-hydraacrylsäureester (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 268.  
 $C_{19}H_{22}O_2$  n-Decylcinnamat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 185, 202.

— 19 III —

- $C_{19}H_{13}O_2N$  8-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthol-1 (I. N. Ray u. Mitarb.) 186, 118.  
 $C_{19}H_{15}ON$  4-Amino-4'-phenylbenzophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 185, 48.  
 $C_{19}H_{15}O_2N$  4-Amino-4'-phenoxy-benzophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 185, 45.  
 $C_{19}H_{15}N_2F$  p-Fluorbenzophenon-phenylhydrazon (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 257.  
 $C_{19}H_{15}O_2N_2$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäureäthylester (H. John u. G. Behmel) 185, 218.  
 $C_{19}H_{15}O_2N_2$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-äthanolamid (H. John u. G. Behmel) 186, 124.

— 19 IV —

- $C_{19}H_{13}ONS$  4-Amino-4'-phenthio-benzophenon (W. Dilthey u. Mitarb.) 185, 47.  
 $C_{19}H_{17}O_2N_2Cl$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure- $\beta$ -chloräthylester (H. John u. G. Behmel) 186, 122.  
 $C_{19}H_{20}O_2N_2S_2$   $\beta$ -Benzolsulfamido-äthyl-pyridinium-benzolsulfonat (Slotta u. Behnisch) 185, 235.

— 19 V —

- $C_{19}H_{11}OSN_2Cl$  4-Phenthio-benzophenon-4'-diazonium-chlorid (W. Dilthey u. Mitarb.) 185, 48.

 $C_{20}$ -Gruppe

- $C_{20}H_{15}N$  9-o-(m-)Tolylacridin (Bergmann u. Rosenthal) 185, 281.  
 $C_{20}H_{16}O_2$  4-(4-Methoxyphenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 186, 67.  
 24<sup>7</sup>

- $C_{20}H_{17}N$  9-Benzyl-9,10-dihydro-acridin (Bergmann u. Rosenthal) 185, 276.  
 $C_{20}H_{40}O_2$  Stearinsäureäthylester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 186, 305.  
 $C_{20}H_{41}O_2$  Di-n-Decyläther (G. Komppa u. Y. Talvitie) 185, 199.

## — 20 III —

- $C_{20}H_{16}ON$  9-Anisylacridin (Bergmann u. Rosenthal) 185, 280. —  
 2- $\alpha$ -Methoxynaphthyl-chinolin (I. N. Ráy u. Mitarb.) 186, 119.  
 $C_{20}H_{16}O_4N$  o-Nitrobenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther (I. N. Ráy u. Mitarb.) 186, 118.  
 $C_{20}H_{16}O_6N$  6-Nitro-3,4-methylendioxybenzylidenaceto-2-naphthol-1 (I. N. Ráy u. Mitarb.) 186, 118.  
 $C_{20}H_{20}O_2N_2$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-isopropylester (H. John u. G. Behmel) 185, 219.

 $C_{21}$ -Gruppe

- $C_{21}H_{16}N_2$  Methyl-1-phenyl-9-indophenazin (R. Stollé) 185, 357.  
 $C_{21}H_{21}N$  2,6-Di- $\beta$ -phenäthylpyridin (Bergmann u. Rosenthal) 185, 270.

## — 21 III —

- $C_{21}H_{16}O_3N$  6,7-Methylendioxy-2- $\alpha$ -Hydroxynaphthylchinolin (I. N. Ráy u. Mitarb.) 186, 119.  
 $C_{21}H_{16}O_6N$  6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthol-1 (I. N. Ráy u. Mitarb.) 186, 118.  
 $C_{21}H_{17}OBr$  1,1-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)-propanen (8) (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 185, 252.  
 $C_{21}H_{18}ON_2$  2-Phenyl-4-chinoly- $\beta$ -aminoessigsäure-diäthylamid (H. John u. G. Behmel) 186, 123.  
 $C_{21}H_{20}O_2N$  Decyl-naphthylurethan (G. Komppa u. Y. Talvitie) 185, 202.  
 $C_{21}H_{20}ON_2$   $\alpha$ -Naphthyl-n-Decylharnstoff (G. Komppa u. Y. Talvitie) 185, 202.

## — 21 IV —

- $C_{21}H_{16}O_5N_2S_2$   $\beta$ -(p-Toluolsulfamido)-äthyl-pyridinium-p-toluol-sulfonat (Slotta u. Behnisch) 185, 232.

 $C_{22}$ -Gruppe

- $C_{22}H_{14}$  1,2,7,8-Dibenzanthrazen (H. Waldmann) 185, 5.

## — 22 II —

- $C_{22}H_{18}O_2$  1,2,7,8-Dibenzanthrachinon (H. Waldmann) 185, 5.

## — 22 III —

- $C_{22}H_{16}O_7N_4$   $\alpha$ -Benzylehinolinpikrat (Bergmann u. Rosenthal) 185, 275.  
 $C_{22}H_{17}O_3N$  Anisal-3-phenyl-1-oxindol (E. Stollé) 185, 351.  
 $C_{22}H_{17}O_6N$  6-Nitro-3,4-dimethoxybenzylidenaceto-2-naphthylmethyläther (I. N. Ráy u. Mitarb.) 186, 118.  
 $C_{22}H_{18}O_2N_4$  C, C'-Dibenzyl-hydurilsäure (H. Aspelund) 186, 343.  
 $C_{22}H_{20}O_6N$  6,7-Dimethoxy-2- $\alpha$ -methoxy-naphthylchinolin (I. N. Ráy u. Mitarb.) 186, 119.



## — 22 IV —

- $C_{17}H_{16}ONCl$  Chloracetyl-di- $\beta$ -naphthyl-amin (R. Stollé) 135, 355.  
 $C_{21}H_{27}ON_2Br$  Cinchonin-monohomoneurin-bromid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 248.

 $C_{23}$ -Gruppe

- $C_{23}H_{18}$  2,3,5-Triphenylcyclopentadien (W. Dilthey u. W. Schommer) 136, 297.

## — 23 II —

- $C_{23}H_{16}N$  9- $\alpha$ -Naphthylacridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 280.  
 $C_{23}H_{16}O$  2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (W. Dilthey u. W. Schommer) 136, 298.  
 $C_{23}H_{20}O_2$  Benzoesäurecetylcyster (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 136, 305.

## — 23 III —

- $C_{23}H_{20}O_2N$  4-p-Aminophenylbenzoylcampher (S. Nametkin u. A. Kitschkin) 136, 142.  
 $C_{23}H_{20}N_2O_4$  Molekülverbindung aus Pyramidon + Diallylbarbitursäure 1:1 (P. Pfeiffer u. E. Ochiai) 136, 130.

 $C_{24}$ -Gruppe

- $C_{24}H_{16}O_2N_2$  Di-o-nitro-benzal-m-phenylen-diessigsäure (H. Waldmann) 135, 4.  
 $C_{24}H_{20}O_2N_2$  2-Phenyl-4-chinoyl- $\beta$ -aminoessigsäure-benzylester (H. John u. G. Behmel) 135, 219.  
 $C_{24}H_{20}O_4N_2$  Di-o-amino-benzal-m-phenylen-diessigsäure (H. Waldmann) 135, 4.

## — 24 IV —

- $C_{24}H_{24}N_2PtCl_6$  Di-(iso)chinolinhomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. E. Ramontianu) 135, 140, 141.

 $C_{25}$ -Gruppe

- $C_{25}H_{18}O_2$  4,4'-Diphenoxybenzophenon (W. Dilthey) 136, 68.  
 $C_{25}H_{18}O_3$  4,4'-Di-(4-oxy-phenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 69.  
 $C_{25}H_{20}S$  4-Phenthio-triphenylmethan (W. Dilthey) 136, 72.

## — 25 III —

- $C_{25}H_{16}O_2N_2$  4,4'-Di-(4-nitro-phenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 70.  
 $C_{25}H_{18}OS_2$  4,4'-Diphenthio-benzophenon (W. Dilthey) 136, 68.

## — 25 IV —

- $C_{25}H_{22}ON_2Cl$  p-Diäthylamino-o-chlorbenzal-3-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 354.  
 $C_{25}H_{22}ON_2Br$  Cinchonidin-dihomoneurin-bromid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 244.  
 $C_{25}H_{22}ON_2J$  Cinchonin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 242.  
 Cinchonidin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 243.

## — 25 V —

- $C_{21}H_{27}ON_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$  Cinchonin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 242.  
Cinchonidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 248.

 $C_{26}$ -Gruppe

- $C_{26}H_{21}N$  9-Benzhydryl-9,10-dihydroacridin (Bergmann u. Rosenthal) 135, 277.  
 $C_{26}H_{23}N$  1,1,2-Triphenyl-2-anilinoäthan (Bergmann u. Rosenthal) 135, 280.  
 $C_{26}H_{51}O_2$  n-Decyl-palmitat (G. Komppa u. Y. Talvitie) 135, 201.

## — 26 III —

- $C_{26}H_{24}O_2N_2$  Oxaldi-(äthyl- $\beta$ -naphthylamid) (R. Stollé) 135, 357.

## — 26 IV —

- $C_{26}H_{23}N_2PtCl_6$  Di-chinaldinomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. Ramontianu) 135, 141.  
 $C_{26}H_{24}O_2N_2Br_2$  Chinin-dihomoneurin-bromid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinidin-dihomoneurin-bromid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 242.  
 $C_{26}H_{24}O_2N_2J_2$  Chinin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinidin-dihomoneurin-jodid (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 241.

## — 26 V —

- $C_{26}H_{24}O_2N_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$  Chinin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 240.  
Chinidin-dihomoneurin-hexachloroplatinat (E. Macovski u. A. Silberg) 135, 242.

 $C_{27}$ -Gruppe

- $C_{27}H_{18}Cl_2$  1,1-Di-p-chlorphenyl-3,3-diphenyl-allen (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 255.  
 $C_{27}H_{20}O$  1-Biphenylen-3,3-diphenyl-allylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 253.  
 $C_{27}H_{22}O_2$  4,4'-Di-(4-methoxyphenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 67.

## — 27 III —

- $C_{27}H_{20}OCl_2$  3,3-Diphenyl-1,1-di-p-chlorphenyl-allylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 255.  
 $C_{27}H_{20}OBr_2$  3,3-Diphenyl-1,1-di-p-bromphenyl-allylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 254.  
 $C_{27}H_{22}O_2S_2$  4,4'-Di-(4-methoxy-phenthio)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 69.  
 $C_{27}H_{24}ON_2$  p-Dimethylaminobenzyl-3-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 135, 353.  
 $C_{27}H_{22}N_2O_2$  Benzal-bis-(äthyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 348.

**C<sub>28</sub>-Gruppe**

**C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Anisal-bis-(äthyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 343.

**C<sub>29</sub>-Gruppe**

**C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O** 1,1-Di-tolyl-3,3-diphenyl-allylalkohol (E. Bergmann, H. Hoffmann u. H. Meyer) 135, 252.

**C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>** 4,4'-Di-(4-äthoxyphenoxy)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 67.

— 29 III —

**C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>** 2,4-Dibenzyl-chinolinpyktrat (Bergmann u. Rosenthal) 135, 275.

**C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>** 4,4'-Di-(4-äthoxy-phenthio)-benzophenon (W. Dilthey) 136, 69.

**C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Dimethylaminobenzal-bis-(äthyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 349.

**C<sub>30</sub>-Gruppe**

**C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>ON** Phenyl-1-oxo-2-bis(p-dimethylanilino-3,3)-indolin (R. Stollé) 135, 358.

**C<sub>31</sub>-Gruppe**

**C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>** 4-Dimethylaminophenylimin des 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (W. Dilthey u. W. Schommer) 136, 298.

— 31 III —

**C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>Cl** 4,4'-Diphenoxy-triphenyl-carbeniumperchlorat (W. Dilthey) 136, 70.

— 31 IV —

**C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl** 4,4'-Di-phenthio-triphenylcarbeniumperchlorat (W. Dilthey) 136, 72.

**C<sub>35</sub>-Gruppe**

**C<sub>35</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Benzyliden-3,3'-bis-(phenyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 351.

**C<sub>36</sub>-Gruppe**

**C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>** Bernsteinsäuredicylester (P. Pfeiffer u. W. Woyert) 136, 306.

— 36 III —

**C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** Anisal-3,3'-bis-(phenyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 352.

**C<sub>37</sub>-Gruppe**

**C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>** 4,4',4''-Triphenthio-triphenylmethan (W. Dilthey) 136, 73.

— 37 III —

**C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>** p-Dimethylamidobenzal-3,3'-bis-(phenyl-1-oxindol) (R. Stollé) 135, 353.

**C<sub>37</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Cl** 4,4',4''-Triphenoxytriphenylcarbeniumperchlorat (W. Dilthey) 136, 71.

— 37 IV —

$C_{37}H_{27}O_2S_2Cl$  4,4',4''-Triphenthio-triphenylcarbeniumperchlorat (W. Dillthey) 186, 72.

**C<sub>38</sub>-Gruppe**

$C_{38}H_{74}O_2$  Glykoldistearinat (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 186, 810.

**C<sub>39</sub>-Gruppe**

$C_{39}H_{78}O_2$   $\alpha,\alpha'$ -Distearin (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 186, 818.

**C<sub>42</sub>-Gruppe**

$C_{42}H_{78}O_2N_2$  Di-(phenyl-1-oxindolyl)-3,3'-phenyl-1-oxindol (R. Stollé) 186, 854.

**C<sub>54</sub>-Gruppe**

$C_{54}H_{104}O_2$  Tricarballylsäuretricycylester (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 186, 808.

**C<sub>57</sub>-Gruppe**

$C_{57}H_{110}O_2$  Tristearin (P. Pfeiffer u. W. Goyert) 186, 812.

