

erwarten war. Außerdem führten wir in diesem Benzol Reihen von wiederholten Polymerisationen aus, indem nach Polymerisation zu etwa 35% Umsatz das Lösungsmittel und nichtumgesetzte Monomere durch Destillation vom Polymeren getrennt, die Lösung mit Monomerem und Starter auf die Anfangszusammensetzung ergänzt und wieder zu 35% Umsatz polymerisiert wurde. Schon das bei der zweiten und dritten Wiederholung erhaltene Polymere zeigte eine konstante Radioaktivität, die daher als von Benzol herrührend betrachtet werden konnte. Für ein Polyvinylacetat, das durch Polymerisation bei 60°C durch 54 Stdn. (Molverhältnis Benzol zu Vinylacetat = 10:1, mit 0,02 Mol/l Benzoylperoxyd) zu einem Umsatz von 36,8% dargestellt worden war, wurde bei einer mittleren Kettenlänge von 100 ein mittlerer Gehalt von 0,9 Molekeln Benzol pro Kette bestimmt. Das liegt in der gleichen Größenordnung wie die aus der Chlorbestimmung an den Polymeren bei den Chloraromaten erhaltenen Werte. Es läßt sich daher, im Gegensatz zu den Befunden von *Stockmayer* und *Peebles*, die vielleicht auf ähnliche Weise wie unsere ersten Ergebnisse zu erklären sind, auch das Verhalten von Benzol als eine Kettenübertragung verstehen, wenn natürlich auch zunächst die Möglichkeit noch nicht völlig ausgeschlossen werden kann, daß auch ein so niedriger Gehalt an Benzol durch Copolymerisation hervorgerufen wird. Kinetische Versuche in dieser Richtung sind im Gange. Eine ausführliche Mitteilung wird später erfolgen.

und *S. Olivé* [Makromol. Chemie, **48**, 237 (1961)] bei der Polymerisation von Styrol in ^{14}C -markiertem Benzol ein Polystyrol von $\bar{P} = 1350$ erhalten, das, aus der Radioaktivität berechnet, 17 Moleküle Benzol pro Polymermolekül enthalten soll. Auch dieses Ergebnis, das zu allen bisherigen Erfahrungen im Widerspruch steht, bedarf wohl noch einer Nachprüfung.

Über die aus Methylisocolumbin durch Alkalieinwirkung entstehende Dicarbonsäure

Kurze Mitteilung

Von

J. Swoboda

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. September 1961)

Der aus Methylisocolumbin durch Alkalieinwirkung entstehenden Dicarbonsäure wird die Formel III zugeschrieben.

wird aber die um ein H_2O ärmere Verbindung III ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7$) gebildet. Deren Dimethylester IIIa enthält kein aktives H (*Zerewitinoff*)⁸ und zeigt in Übereinstimmung damit im IR-Spektrum keine OH-Bande.

c) Die Zahl der C=C ändert sich beim Übergang von II zu III nicht. III nimmt bei der katalytischen Hydrierung 3 Mol H_2 auf⁸.

IIIa ist dimorph. *Wessely* und *Jentzsch* geben den Schmp. 119° an, ich erhielt die Verbindung in Form von watteartigen Nadelchen vom Schmp. $135\text{--}136^\circ$. Beim Mischschmp. dieser Kristalle mit der tieferschmelzenden Modifikation traten bei 119° stellenweise flüssige Zonen auf, die innerhalb weniger Grade wieder erstarrten. Das Gemisch schmolz dann scharf bei $135\text{--}136^\circ$.

Eine chromatographische Reinigung des Columbins ist im experimentellen Teil beschrieben.

Experimenteller Teil

Reinigung des Columbins

Ca. 2 g Rohcolumbin (welches ca. 8% thermisch abspaltbares CO_2 ⁵ ergab) wurden auf den Kopf einer Chromatographiesäule (30—40 cm lang, 5 cm Durchmesser), gefüllt mit Cellulosepulver (Schleicher und Schüll Nr. 123, getränkt mit Formamid-Aceton 1:3, Aceton im Vak., eventuell bei etwas erhöhter Temp. vertrieben), aufgebracht. Beim Eluieren mit Benzol (gesättigt mit Formamid) erhält man zuerst etwas braunen Vorlauf (wird verworfen), die nächsten Fraktionen enthalten zuerst steigende, dann wieder abnehmende Mengen an Columbin (Maximum bei ca. 1 l Eluat, nicht genau reproduzierbar, da von Vorbehandlung des Cellulosepulvers und Stopfung der Säule stark abhängig). Die Benzollösung liefert nach Eindampfen und Umfällen des Rückstands aus Methanol-Wasser Columbin mit 11,8—12,1% CO_2 -Verlust (ber. 12,3% abspaltbares CO_2).

Darstellung von IIIa:

Bei Raumtemp. über CaCl_2 getrocknetes III (schmilzt bei ca. 130° , erstarrt bei Temperatursteigerung wieder teilweise und zersetzt sich dann bei $200\text{--}210^\circ$) wurde in methanol. Lösung mit überschüssiger äther. Diazomethanolösung behandelt. Nach Zerstörung des CH_2N_2 -Überschusses mit Essigsäure, Abdampfen des Äthers und Umfällen des Rückstands aus Methanol-Wasser zeigt das erhaltene IIIa den Schmp. $135\text{--}136^\circ$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7$. Ber. C 66,0, H 7,2, OCH_3 22,2. Gef. C 66,0, H 7,2, OCH_3 21,9.

Umsetzung von IIIa mit Acetylendicarbonsäurediäthylester:

250 mg IIIa, Schmp. $116\text{--}119^\circ$ (eine analoge Umsetzung mit der bei $135\text{--}136^\circ$ schmelzenden Form nahm den gleichen Verlauf), wurde mit 400 mg Acetylendicarbonsäurediäthylester 6 Stdn. auf 120° erwärmt, dann die bis $110^\circ/0,5$ Torr flüchtigen Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Der rote, ölige Rückstand wurde in Äthanol mit 10proz. Pd/C als Katalysator hydriert (H_2 -Aufnahme 26 ml, entspricht ca. 2 Mol). Das

⁸ Dissertation *K. Jentzsch*, Universität Wien 1938.

gelbe, ölige Hydrierungsprodukt wurde bei 10 Torr im Kugelrohr erhitzt. Ab 140° Badtemp. traten Zersetzungserscheinungen auf, dann ging bei 150 bis 200° eine geringe Menge eines Öls über. Aus diesem konnten nach Verseifung mit alkohol. KOH und Sublimation des Reaktionsproduktes bei 0,3 Torr nach etwas öligem Vorlauf bei 190—210° 10 mg Furan-3,4-dicarbonsäure mit Schmp. 213—217° erhalten werden, die durch Mischschmp. identifiziert wurde.

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, der diese Arbeit anregte, ist der Autor für tatkräftige Unterstützung und fruchtbare Diskussion zu besonderem Dank verpflichtet.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 18. Mitt.¹

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsäurem Methanol

Kurze Mitteilung

Von

Hermann Schmid und Gustav Muhr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 12. Oktober 1961)

Wie der eine von uns (*H. Schmid*) beim „Chemikertreffen Wien 1961“ am 12. Oktober 1961 berichtete, können alle unsere kinetischen Er-

¹ I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937); II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. *H. Schmid*, Atti X. Congr. internat. Chim. Roma **2**, 484 (1938); IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V. und VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829, 842 (1953); VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); zusammenfassender Ber.: *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 565, 683 (1954); VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955); IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. **86**, 904 (1955); X. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); XI. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **88**, 411 (1957); *H. Schmid*, Mh. Chem. **88**, 161, 344 (1957); XII. *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 631 (1957); *H. Schmid*, Österr. Pat. 191 399, Kl. 12 e₂ (Juni 1957); *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **81**, 603 (1957); XIII. und XIV. *H. Schmid* und *Ch. Essler*, Mh. Chem. **88**, 1110 (1957); **90**, 222 (1959); XV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **90**, 903 (1959); XVI. *H. Schmid* und *Ch. Essler*, Mh. Chem. **91**, 484 (1960); XVII. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Mh. Chem. **91**, 1198 (1960); *H. Schmid*, Mh. Chem. **92**, 174 (1961).