

Die Fortschritte in der organischen Chemie seit dem Jahre 1924.

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule.

(Eingeg. 15. Mai 1929.)

(Fortsetzung aus Heft 31, S. 807.)

A. Allgemeiner Teil.

Inhaltsübersicht:

II. Konstitution. 1. Analysenmethoden. 2. Messungsergebnisse. a) Mechanische Messungen. b) Thermische Messungen. c) Elektrische Messungen. d) Optische Messungen.

II. Konstitution.

1. Analysenmethoden.

Die Methoden zur Analyse organischer Verbindungen wurden durch mehrere Verfahren bereichert, schon bekannte Analysenvorschriften nachgeprüft und verfeinert. J. Boeseken und E. Th. Geller³⁴⁾ konnten in eingehenden Untersuchungen über die Jodzahlbestimmung nachweisen, daß in der Wijischen Lösung Chlorjod das addierende Agens ist, und daß die Addition durch negative Gruppen verlangsamt wird. Zur Bestimmung der Jodzahl von Verbindungen mit solchen Gruppen wird die Verwendung Marschällscher Lösung (JCl in CCl_4) empfohlen. E. G. R. Ardagh und J. G. Wilhams³⁵⁾ beschreiben eine genaue Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbonylgruppe mit Hilfe von Phenylhydrazin. Einen Weg zur quantitativen Bestimmung der Nitramin- und Nitrimingruppe fanden K. Lehmsdorf und O. Zumstein³⁶⁾. N-Nitrogruppen werden von FeCl_2 und Salzsäure oder Quecksilber und Schwefelsäure zu Amin- und Stickoxyd reduziert, das gasvolumetrisch gemessen wird. Denigès³⁷⁾ beschreibt ein Verfahren zum Nachweis geringer Mengen Cyanwasserstoff, das auf der katalytischen Wirkung der Blausäure bei der Bildung von Oxaluramid aus Alloxan beruht.

2. Messungsergebnisse.

a) Mechanische Messungen: Einen neuen Weg zur Konstitutionsermittlung schlägt S. Sugden³⁸⁾ ein. Er geht von der Macleod'schen Gleichung³⁹⁾ $\gamma = C(D-d)^4$ aus, worin γ die Oberflächenspannung, D und d die Dichten von Flüssigkeit und Dampf bei gleicher Temperatur, C eine Konstante bedeuten. Durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht geht daraus die Gleichung

$$P = \frac{M}{(D-d)} \cdot \gamma^{1/4}$$

hervor. Der Ausdruck für P wird als „Parachor“ bezeichnet. Da bei niedriger Temperatur d sehr klein wird, ist

$$\frac{M}{(D-d)}$$

gleich dem Molekularvolumen, so daß bei gleichen Oberflächenspannungen P ein Maß für das Molekularvolumen ist. Ferner ist P eine Funktion der chemischen Konstitution, da sich aus den molekularen Parachoren die Atomparachore ableiten lassen. Sugden und Mitarbeiter⁴⁰⁾

³⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 158; Chem. Ztbl. 27, I, 2453.

³⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2983; Chem. Ztbl. 26, I, 1677.

³⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2024; Chem. Ztbl. 26, I, 182.

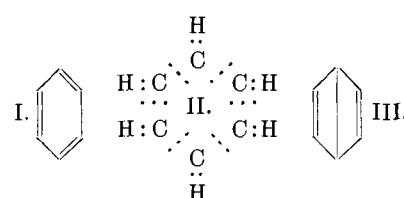
³⁷⁾ Mikrochemie 4, 149; Chem. Ztbl. 27, I, 153.

³⁸⁾ Chem. Ztbl. 24, II, 1899.

³⁹⁾ Trans. Faraday Soc. 23, 19, 38.

⁴⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 127, 1525; Chem. Ztbl. 25, II, 1742; Journ. chem. Soc. London 127, 1868; Chem. Ztbl. 26, I, 640; Journ. chem. Soc. London 127, 2517; Chem. Ztbl. 26, I, 1528; Journ. chem. Soc. London 1927, 139; Chem. Ztbl. 27, I, 2075; Journ. chem. Soc. London 1927, 2877; 1928, 263, 410; Chem. Ztbl. 28, I, 1033, 2158, 2602.

bestimmten den Parachor von polaren und nichtpolaren ungesättigten Verbindungen und fanden, daß die nichtpolare Bindung den Parachor um 23,2 erhöht, die semipolare ihn aber um 1,6 erniedrigt. Fünf Paare geometrischer Isomere zeigten Erhöhung des Parachors um 1,6: sie enthalten demnach eine nichtpolare Doppelbindung. In der aromatischen Reihe besitzen o-, m- und p-Verbindungen denselben Parachor. Die für das Benzol selbst ermittelten Werte lassen auf ein Gleichgewicht zwischen der Kekuléschen Formel I bzw. der Elektronenstrukturformel II und der Dewarschen Formel III



schließen. Dieselben Autoren bestimmten den strukturellen Parachor für drei- und viergliedrige Ringe, er ergab sich zu 17 bzw. 11,6 (vgl. Kap. Valenz). Der Übergang von Phoronderivaten in die Ringstruktur ist erwartungsgemäß mit einem Abfall des Parachors verbunden.

b) Thermische Messungen: J. F. T. Berliner und O. E. May⁴¹⁾ messen die Dampfdrucke der drei isomeren Nitraniline und bestimmen ihre latenten Verdampfungswärmen und Entropien. Da die Entropien von dem von Hildebrand⁴²⁾ für normale Flüssigkeiten berechneten Werten 13,7 beträchtlich abweichen, sind die geschmolzenen Nitraniline keine normalen Flüssigkeiten. Aus den Dampfdrucken der drei isomeren Nitrotoluole werden die latenten Verdampfungswärmen und daraus die Verdampfungsentropien berechnet. Die Entropiewerte zeigen, daß die geschmolzenen Mononitrotoluole normale Flüssigkeiten sind. — J. H. Mattews⁴³⁾ beschreibt eine neue Methode und einen neuen Apparat zur direkten elektrischen Messung der Verdampfungswärmen von Flüssigkeiten.

c) Elektrische Messungen: P. Walden und Mitarbeiter⁴⁴⁾ bestimmen die Leitfähigkeit von Salzen verschiedener organischer Ammoniumbasen. Für die gleiche Base nimmt die Leitfähigkeit der Acetonlösung in der Reihenfolge Pikrat, Perchlorat>Jodid>Rhodanid>Bromid>Chlorid ab. Es besteht also ein Einfluß der Ionengröße.

d) Optische Messungen: D. Vorländer und Mitarbeiter⁴⁵⁾ untersuchten den Einfluß der Konstitution der Moleküle auf die mechanisch durch rotierende Zylinder erzwungene Doppelbrechung von amorphen

⁴¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 3350; 48, 2630; Chem. Ztbl. 26, I, 31; 27, I, 248.

⁴²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 37, 970.

⁴³⁾ Ebenda 48, 562; Chem. Ztbl. 26, I, 2887.

⁴⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 123, 429; Chem. Ztbl. 27, I, 28.

⁴⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 118, 1; Chem. Ztbl. 26, I, 1111; Ztschr. physikal. Chem. 126, 449; 129, 435; Chem. Ztbl. 27, II, 2644; 28, I, 287.

Flüssigkeiten. Die Berechnungen geschahen nach der Formel:

$$[D] = \frac{D}{n \cdot z},$$

worin D die beobachtete Doppelbrechung, n die Umdrehungszahl des inneren Zylinders, z die Zähigkeit der Flüssigkeit bedeuten. Der Wert für [D] war zwar nicht immer konstant, jedoch wurden für einheitliche, amorphe Öle deutliche Beziehungen zu der Gestalt der Moleküle gefunden. Die Anordnung der Moleküle durch die mechanische Beeinflussung erfolgt anscheinend in dem Sinne, daß die Moleküle sich parallel zur Zug- und senkrecht zur Druckrichtung anordnen wollen. Diese Anordnung würde um so leichter erreicht werden, je mehr das Molekül Stäbchenform annimmt. Dementsprechend ergaben die Versuche, daß die lineare Gestalt der Moleküle oder der Molekülbestandteile die Anisotropie der amorphen Öle begünstigt, und daß sämtliche erzwungen anisotropen Öle positiv doppelbrechend sind in bezug auf die Zugrichtung, d. h. sie zeigen normale Doppelbrechung oder Stäbchendoppelbrechung. — Aus den Kurven der 1. und 2. Schmelzpunkte der Fettsäureester des p-Anisolazophenols und des p-Phenetolazophenols (vgl. Original) ist zu entnehmen, daß die unverzweigten, aliphatischen Kohlenstoffketten in ihrer bevorzugten Richtung beweglich linear und zickzackförmig, nicht kreisförmig oder spiralförmig gebaut sind. Die Untersuchung der Derivate von paraverknüpften Benzolkernen zeigt eine Steigerung des kristallin-flüssigen Zustandes mit der Zahl der Phenylkerne, jedoch ohne Oszillation, woraus zu schließen ist, daß die Valenzrichtungen der p-Stellung in einer Linie und in der Ebene des Benzolkernes liegen. Über die röntgenographische Untersuchung von Flüssigkeiten und die aus den Spektrogrammen für die Form und Gruppierung der Moleküle im flüssigen Zustand zu ziehenden Folgerungen hat kürzlich J. R. Katz⁴⁶⁾ in dieser Zeitschrift berichtet. In dasselbe Gebiet fallen die Untersuchungen von G. W. Stewart, R. M. Morrow⁴⁷⁾ und P. Krishnamurti⁴⁸⁾. O. Stelling⁴⁹⁾ untersucht die K-Röntgenabsorptionsspektren einer Reihe von organischen Verbindungen der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure und findet, daß in allen diesen Verbindungen O, C, N, S, Cl oder H direkt an fünfwerti-

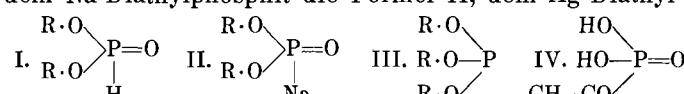
⁴⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 329; Chem. Ztbl. 28, I, 216.

⁴⁷⁾ Physical Rev. 30, 232; Chem. Ztbl. 27, II, 2437.

⁴⁸⁾ Indian Journ. Physics 2, 485, 501; Chem. Ztbl. 28, II, 2098.

⁴⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 117, 161, 175, 194; Chem. Ztbl. 26, I, 833.

gen Phosphor gebunden sind. Aus der Lage der Absorptionskante ist zu schließen, daß phosphorige Säure, ihre Salze und Diester die Konstitution I besitzen, während dem Na-Diäthylphosphit die Formel II, dem Ag-Diäthyl-



phosphit die Formel III und der monoacetylphosphorigen Säure die Formel IV zukommt. F. Eisenlohr⁵⁰⁾ bestimmt den molekularen Brechungskoeffizienten von Verbindungen der Cyclopantan- und Cyclohexanreihe mit besonderer Berücksichtigung der dabei auftretenden cis-trans-Isomeren und des Einflusses der Substituenten CH_3 , C_2H_5 usw. Besonderer Untersuchung werden die Verhältnisse der E-Werte (Überschußwerte der gefundenen Zahlengrößen für den Ausdruck $M \cdot n_D^{20}$ gegenüber den durch Summation errechneten) unterzogen, und die Änderung der E-Werte bei der Substitution und ihre Beziehungen bei o, m, p, cis-trans, vicinaler, symmetrischer und asymmetrischer Isomerie ermittelt. — G. Scheibe⁵¹⁾ berichtet über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren in Lösungen. Symmetrisch gebaute Moleküle werden im allgemeinen durch Lösungsmittel in ihrem Absorptionsspektrum nicht beeinflußt. Durch Einbau der Carbonylgruppe in Benzol werden dessen Banden verschieblich. Bei der Ähnlichkeit der Spektren von Benzol und Hexamethylbenzol ist festzustellen, daß weder Band I und noch Band II des Benzols den C-H-Bindungen angehören. Die Ähnlichkeit des Chinonspektrums mit dem Benzolspektrum ist merkwürdig groß. Die Untersuchung von Benzolderivaten lehrt, 1. daß die Gruppen NO_2 , COOR , COR , CN die Bande I des Benzols nach langen Wellen, 2. daß die Gruppen $\text{CH}_2\text{-COOR}$ und NH_2 nach kurzen Wellen verschieblich machen, von denen Gruppe I Substituenten enthält, die vorwiegend in m-Stellung lenken, während die Substituenten der Gruppe II vorwiegend in o- und p-Stellung dirigieren. Die in der Arbeit entwickelte Vorstellung über die Ursache der Bandenverschiebung läßt ersehen, daß eine erhebliche Verschiebung der Bande nur beim Vorhandensein von zwischenmolekularen Kräften zwischen Chromophor und Lösungsmittelmolekülen eintreten kann.

⁵⁰⁾ Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem., Serie B, 18, Nr. 9, S. 1; Chem. Ztbl. 26, I, 73.

⁵¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2617; 60, 1406; Chem. Ztbl. 27, I, 980; 27, II, 1002. (Fortsetzung folgt.)

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten.

Von Prof. Dr. JOSEF LINDNER und Dr. FRITZ HASLWANTER, Innsbruck.

(Eingeg. 23. April 1929.)

Wie jedes auf Ausguß geeichte Meßgerät soll auch die Bürette das Volumen der ausgetretenen Flüssigkeit, also das Volumen der aufgenommenen Flüssigkeit vermindert um den zurückgebliebenen Benetzungsrest anzeigen. Richtige und mit der Eichung übereinstimmende Messungen setzen daher eine bestimmte und stets gleiche Menge der benetzenden Flüssigkeit voraus. Unter den Faktoren, die die Menge der Benetzungsflüssigkeit bestimmen und dadurch für die Exaktheit der Maßanalyse allgemeine Bedeutung gewinnen, steht die Dauer der Entleerung, die „Ablaufzeit“ und das Zeitintervall zwischen Entleerung und Ablesung, die „Nachlaufzeit“ oder „Wartezeit“ im Vordergrund. Der Benetzungsreststand ist um so geringer, je langsamer entleert wurde; nach der Entleerung setzt der „Nachlauf“

ein, der in einem allmäßlichen Nachsickern, also wieder in einer Verminderung, der benetzenden Flüssigkeit besteht. Lange Ablaufzeiten sind bemerkenswerter Weise für die Verminderung des Benetzungsreststandes wirksamer als gleich lange Nachlaufzeiten.

Zur Erzielung genauer und übereinstimmender Messungen ist demnach die Einhaltung und Normierung bestimmter Ablauf- und Nachlaufzeiten erforderlich. Übereinstimmung wird ferner um so besser zu erreichen sein, je längere Nachlauf- und besonders Ablaufzeiten festgestellt wurden, weil infolge Verminderung der gesamten Benetzung auch die noch möglichen Schwankungen eine Einschränkung erfahren und Ungenauigkeiten in der Einhaltung gleicher Zeiten um so mehr an Bedeutung verlieren müssen. Der Einführung