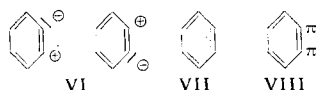
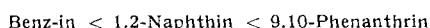


nicht die einer echten π -Bindung sind, scheint uns die exzentrische Orbital-Überlappung das Benz-in-Symbol VIII mit den beiden π wohl zu rechtfertigen.



Die polaren Grenzformeln VI dürften in untergeordnetem Maß am Grundzustand des Benz-ins beteiligt sein. Nur im spingekoppelten Zustand können die Extra-Elektronen zur Bindungsenergie beitragen; ein Triplett-Zustand⁹⁹⁾ ist daher wenig wahrscheinlich. Möglicherweise nimmt die Extrabindung in der Kernebene auch Einfluß auf die aromatische π -Wolke; jedenfalls weisen quantenmechanische Rechnungen auf die Bevorzugung einer *Kekulé*-Formel¹⁰⁰⁾.

Eine nur schwache Überlappung der Orbitals in der Extrabindung des Benz-ins sollte von einer Abstandsverkürzung der beteiligten C-Atome mächtig profitieren. Die steigende Selektivität in der Folge



(S. 104) bietet eine treffliche Bestätigung dieser Erwartung. Bekanntlich kommt der Benzolbindung, der 1.2-Bindung des Naphthalins und der 9.10-Bindung des Phenanthrens steigender Doppelbindungscharakter (bzw. Bindungsordnung¹⁰¹⁾ zu. Dieser führt zu abnehmender Bindungslänge, wie die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Dem schrump-

⁹⁹⁾ Vgl. die Diskussion bei E. Müller u. G. Röscheisen, *Chemiker-Ztg.* 80, 101 [1956].

¹⁰⁰⁾ C. A. Coulson, *Special Publ. der Chem. Soc. [London]* 12, 85 [1958].

¹⁰¹⁾ C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc. [London]* Ser. A 169, 413 [1938]; H. O. Pritchard u. F. H. Sumner, ebenda Ser. A 226, 128 [1954]. Vgl. H. A. Staab: *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 91.

fenden Bindungsabstand entspricht somit im Arin eine zunehmende Stärke der Extrabindung; diese successive Stabilisierung hat wachsende Auswahlmöglichkeit zur Folge. Angesichts der bekannten Schwierigkeit, aus der chemischen Reaktivität auf den Bindungszustand zu schließen, ist dieser Zusammenhang bemerkenswert.

Die Beschäftigung mit Arinen, diesem bedeutungsvollen Novum der aromatischen Substitution, währt erst sechs Jahre. Schon heute beginnt sich das Ende des „heroischen Zeitalters“ der Arin-Chemie abzuzeichnen, in welchem jeder Tag neue Reaktionsmöglichkeiten bescherte. Es folgen die ruhigeren Jahre der Sicherung der Reaktionsmechanismen und der quantitativen Aspekte sowie der Absteckung der Anwendungsbreite. Man darf sagen, daß der Eliminierungs-Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution nicht länger eine nebelhafte Idee ist, sondern sich zu einem handfesten mechanistischen Konzept verdichtet hat. Die rasche Entwicklung, die sich unter Beteiligung mehrerer Laboratorien vollzog, ist nicht zuletzt als Erfolg der modernen theoretisch-organischen Chemie zu werten.

Die Untersuchungen unseres Laboratoriums wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle aufrichtig danken. Die vortreffliche Mitarbeit der Herren Dr. A. Hauser, D. Jung, K. Herbig, Dr. H. König, Dr. W. Mack, L. Möbius, Dr. H. Rist, Dr. L. Zirngibl sowie der techn. Assistentinnen I. Ziegler, N. Ott, K. Rüchardt, E. Anneser und des techn. Assistenten H. Huber sei mit Dank und Anerkennung vermerkt.

Eingegangen am 30. Oktober 1959 [A 5]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Analyse der Chlorsulfonsäure

Von Dr. E. KORINTH

Farbwerke Hoechst AG., vorm. Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt/Main-Höchst

Die Methode beruht auf der Entfernung freier Salzsäure bei mäßigem Vakuum und Zimmertemperatur. Die Löslichkeit von HCl in Chlorsulfonsäure unter diesen Bedingungen wird durch Korrekturwerte berücksichtigt.

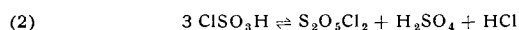
Technische Chlorsulfonsäure kann neben ClSO_3H noch H_2SO_4 , SO_2Cl_2 , $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ sowie entweder freie HCl oder freies SO_3 enthalten. Die Erfassung sämtlicher Komponenten ist praktisch nicht möglich und auch nicht erforderlich, da eine einwandfreie Chlorsulfonsäure nur H_2SO_4 und HCl als Nebenbestandteile enthält.

Die herkömmliche Analyse der Chlorsulfonsäure beruht auf der Bestimmung der Prozentgehalte an SO_3 und HCl. Dabei wird die Annahme gemacht, daß der an 100% fehlende Betrag dem an SO_3 gebundenen Wassergehalt der Schwefelsäure entspricht („Monohydrat“-Gehalt). Hieraus errechnen sich die Gesamtgehalte an H_2SO_4 , ClSO_3H und freier HCl bzw. freiem SO_3 ¹⁾. Wegen der Schwierigkeit, den Monohydrat-Gehalt (als Differenz zweier großer Werte) genau zu erfassen, erhält man nur bei präzisester gravimetrischer Ausführung näherungsweise zutreffende Werte. Über die beträchtlichen Unzulänglichkeiten titrimetrischer Bestimmungen haben R. Nádovnik und V. Batora ausführlich berichtet²⁾. Wegen der großen Streuungen her-

kömmlicher Analysen haben sie eine Methode ausgearbeitet, bei der HCl und ClSO_3H im Vakuum abdestilliert werden; der verbliebene Rest wird dem Gehalt an Monohydrat gleichgesetzt. Diese Methode liefert gut reproduzierbare Werte, aber die Voraussetzung, daß Chlorsulfonsäure im Vakuum praktisch unzersetzt abdestilliert werden kann, trifft nach Ch. R. Sanger und E. Riegel³⁾ nicht zu. Sowohl nach



als auch besonders nach



bewirkt die Entfernung der leicht flüchtigen Komponente (SO_2Cl_2 oder HCl) nach dem Massenwirkungsgesetz eine Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts, begünstigt also die Zersetzung. Schonendere Bedingungen können bei der Destillation infolge des hohen Siedepunktes der Chlorsulfonsäure nicht eingehalten werden.

Die von uns ausgearbeitete Methode beruht darauf, daß die freie Salzsäure im Vakuum bei Zimmertemperatur ent-

¹⁾ E. Berl u. G. Lunge: *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, Springer-Verlag, Berlin 1932, Band II, 1. Teil, S. 667.

²⁾ R. Nádovnik u. V. Batora, *Chemické Zvesti* 7, 217 [1953] (C. A. 48, 9867b [1954]).

³⁾ Ch. R. Sanger u. E. Riegel, *Z. anorg. allg. Chem.* 76, 79 [1912].

fernt wird. Aber selbst hier würde man bei Anwendung eines zu hohen Vakuums fehlerhafte Resultate erhalten, weil nach Gl. (2) ständig HCl durch Zersetzung nachgeliefert würde. Zusätzlich zu der Bestimmung der freien Salzsäure wird in einer anderen Probe der Gesamtgehalt an Salzsäure in bekannter Weise gravimetrisch bestimmt. Die Differenz der beiden HCl-Werte entspricht der in Chlorsulfonsäure gebundenen Salzsäure; der Gehalt an H_2SO_4 ergibt sich aus der Differenz von 100 und der Summe der Prozentsätze von freier HCl und ClSO_3H . Voraussetzung für diese Methode ist, daß die Chlorsulfonsäure neben ClSO_3H nur H_2SO_4 und freie HCl enthält.

Die Direktbestimmung der freien Salzsäure geschieht mit wesentlich größerer Genauigkeit als die indirekte H_2O -Bestimmung; die gravimetrische Bestimmung der Gesamt-Salzsäure gehört zu den genauesten Methoden der analytischen Chemie. Zudem beträgt der Umrechnungsfaktor von HCl in ClSO_3H nur 3,1955, während nach der herkömmlichen Methode ein Fehler in der indirekten H_2O -Bestimmung sich mit einem Faktor 6,4678 im ClSO_3H -Wert auswirkt.

Arbeitsvorschrift:

In ein trockenes 50 ml-Schliffkölbchen mit Glashahn wird eine Spatelspitze Quarzsand p.a. eingebracht und anschließend das Leergewicht festgestellt. Nach Einpipettieren von 25 ml Chlorsulfonsäure wird abermals gewogen. Das Kölbchen wird 2 h bei 20°C auf ca. 40 Torr (zweckmäßig in Verbindung mit einem Manostaten) evakuiert und anschließend verschlossen. Man belüftet über ein Chlorealcium-Röhrchen und wägt zurück. Die Gewichtsabnahme ($y\%$) ist nicht identisch mit dem Gesamtgehalt an freier Salzsäure, weil eine dem angewendeten Partialdruck entsprechende Salzsäure-Menge in der Chlorsulfonsäure verblieben ist.

Evakuiert man auf z Torr, so verbleiben, unter der Voraussetzung, daß der Henrysche Koeffizient bis zur Sättigung konstant ist, $\frac{z}{760}$ der bei 760 Torr HCl-Druck gelösten HCl-Menge in der Chlorsulfonsäure. Dieser Betrag muß zu dem durch Gewichtsabnahme festgestellten Wert ($y\%$) addiert werden.

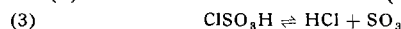
Bei einer Chlorsulfonsäure mit 1,16% Schwefelsäure-Gehalt bestimmten wir die Gesamtlöslichkeit an Salzsäure zu 0,51%. Wenn zu 96 g der gleichen Säure 4 g Monohydrat zugesetzt wurden, ergab sich eine Gesamtlöslichkeit von 0,53%. Für die Praxis ist es also hinreichend genau, mit einem Wert von 0,51% zu rechnen.

Berechnung (Beispiel)

1. Freie Salzsäure
 - a) Evakuierung bei 20°C auf 45 Torr $\rightarrow y\%$... 0,10 %
 - b) Korrekturwert $x = \frac{45}{760} \cdot 0,51$... 0,03 %
- Freie HCl ... 0,13 %

2. Zusammensetzung der Chlorsulfonsäure	
Gesamt-HCl-Gehalt (gravimetrisch)	31,02 %
Freie HCl	— 0,13 %
An SO_3 gebundenes HCl	30,89 %
% Chlorsulfonsäure ($30,89\% \cdot 3,1955$)	98,71 %
Gehalt an freier HCl	+ 0,13 %
Summe	98,84 %
Gehalt an H_2SO_4	1,16 %

Zur Kontrolle wurden 25 ml Chlorsulfonsäure in einer Frittenflasche mit trockener, kohlensäure-freier Luft ausgeblasen, die mit HCl beladene Luft in einer mit H_2O beschickten Spiralwaschflasche mit nachgeschalteter Frittenwaschflasche gewaschen und titriert. Bei Zimmertemperatur beobachtet man mit fortschreitender Entfernung der Salzsäure eine Zersetzung der Chlorsulfonsäure gemäß Gl. (2) und offenbar auch nach Gl. (3).



Da die Zersetzung nach Gl. (2) beträchtlich endotherm ist und die Bildung von Pyrosulfurylchlorid demnach um so unwahrscheinlicher wird, je tiefer die Temperatur ist, bei der die Säure ausgeblasen wird, setzten wir die Temperatur schrittweise bis auf -50°C herab. In dem Wassser bestimmten wir einerseits die Gesamtacidität und andererseits den HCl-Gehalt. Bei der Chlorsulfonsäure beträgt der Quotient aus

$$\frac{\text{HCl-Gehalt}}{\text{Gesamtacidität}} = \frac{1}{3}$$

Nach jeweils 18,5 l durchgesaugter Luft wurde der Quotient bestimmt. Er betrug beim ersten Mal 0,977, d. h. es ging im wesentlichen nur Salzsäure über. Nach weiteren 18,5 l sank der Quotient auf 0,680, in der dritten Stufe auf 0,480. Erst beim vierten Durchsaugen ergab sich ein Quotient von 0,33, woraus zu schließen ist, daß nunmehr keine freie Salzsäure mehr vorhanden war. Nach Abzug der Salzsäuremenge, die der gleichzeitig ausgeblasenen Chlorsulfonsäure entsprach, errechnet sich der Salzsäuregehalt der so behandelten Chlorsulfonsäure zu 0,136%. Wenn in der gleichen Chlorsulfonsäure HCl durch Evakuieren auf 45 Torr bei 20°C bestimmt wurde, so fanden wir 0,131%. Zusätzlich führten wir gravimetrische Analysen aus. Tabelle 1 gibt einen Vergleich der Resultate.

Methode	% ClSO_3H	% H_2SO_4	% freie HCl
Titration	95,64	3,59	0,74
Gravimetrisch	98,34	1,41	0,24
45 Torr/ 20°C	98,71	1,16	0,13
Durch Ausblasen	98,68	1,18	0,14
Nach Nádovnik und Batora	95,57	3,33	1,10

Tabelle 1. Analyse technischer Chlorsulfonsäure nach verschiedenen Methoden

Eingegangen am 19. Oktober 1959 [A 8]

Zuschriften

Ein neuer kristallisierter Dicarboxyl-Zucker (6-Aldo-D-fructose)

Von Prof. Dr. R. WEIDENHAGEN
und Dipl.-Zf.-Ing. G. BERNSEE

Zentrallaboratorium der Süddeutschen Zucker-A.G., Neuoffstein

Ein von uns aus einer wild infizierten Saccharose-Lösung isolierter Stamm von *Acetobacter suboxydans* var. *muciparum* erzeugt beim Wachsen in fructose-haltigem Medium ein Stoffwechselprodukt, das sich bei papierchromatographischer Analyse in einem Fleck oberhalb Fructose anzeigt. Wir konnten die zugehörige Substanz in einer Ausbeute von ca. 15% (bezogen auf Fructose) in schön kristallisierter Form ($\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20}(\text{H}_2\text{O}) = -86,6^\circ$ (keine Mutarotation)) isolieren und ihr die Konstitution einer 6-Aldo-D-fructose zuordnen. Der überraschend beständige Dicarboxylzucker ist nicht gärfähig, reduziert aber bereits in der Kälte Fehlingsche Lösung stark. Partielle katalytische Reduktion liefert unter Aufnahme von 2 H-Atomen Fructose zurück, der

Verbrauch an alkalischer Jod-Lösung entspricht etwa der Oxydation der Aldehyd-Gruppe. Der Zucker bildet bei Zimmertemperatur ein in Wasser unlösliches, kristallisiertes Bis-phenylhydrazon, Fp 123 bis 124°C .

Eingegangen am 8. Januar 1960 [Z 871]

Zum Mechanismus der elektrochemischen Fluorierung und über die Bildung von Jod-monofluorid

Von Prof. Dr. HANS SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. MEINERT

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Zur Klärung der elektrochemischen Fluorierung¹⁾ wurde Silberfluorid in Acetonitril an unangreifbaren Platinelektroden unter Zusatz organischer Verbindungen (Verhältnis zum CH_3CN etwa 1:1 bis 1:2) elektrolysiert. Die Anwesenheit von festem AgF sorgte für die Sättigung der Lösung an Ag^+ - und F^- -Ionen. Bei 4 bis