

– 74° C sehr gut verifiziert werden. Die Größe der Polarisation entspricht nach vorläufigen provisorischen Messungen ungefähr derjenigen von KH_2PO_4 . Bei Erwärmung über Zimmertemperatur werden die Hysteresiskurven immer weniger ausgeprägt und nehmen ellipsenförmige Gestalt an. Am Umwandlungspunkt, bei 80° C, scheint die Hysteresis zu verschwinden, doch ist die genaue Feststellung dieses Vorganges wegen der starken Zunahme der Verluste im Kristall erschwert.

Es darf angenommen werden, daß Bariumtitanat-Einkristalle ferroelektrische Eigenschaften zeigen (Verlauf der DK und der Resonanzfrequenz, Hysteresis). Andererseits ist aber eine Ähnlichkeit zu den Halbleitern nicht abzusprechen (Leitfähigkeit, Farbänderung der Kristalle beim Tempern). Genauere Untersuchungen der erwähnten Eigenschaften der Einkristalle, unter anderem auch ihre Richtungsabhängigkeit, sind im Gange.

H. BLATTNER, B. MATTHIAS, W. MERZ, P. SCHERRER

Physikalisches Institut der ETH., Zürich, den 7. März 1947.

Summary

It was possible to produce bariumtitanate monocrystals with ferroelectric qualities, which is shown in the temperature curve of the dielectric constant, in the resonance frequency, and also in hysteresis phenomena.

Die Kristallstruktur von $\text{K}(\text{CdCl}_3)$

Nach H. BRAND¹ läßt sich aus dem Schmelzfluß ein Doppelchlorid $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$ in Form feiner Nadeln von vermutlich orthorhombischer Symmetrie gewinnen. In Anlehnung an diesen Befund gelang die Herstellung nadeliger Kristalle von einigen Millimetern Länge, welche die Bestimmung von Symmetrie und Kristallstruktur des $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 = \text{K}(\text{CdCl}_3)$ gestatteten. $\text{K}(\text{CdCl}_3)$ besitzt in der Tat orthorhombische Symmetrie und gehört zum Strukturtyp $\text{E}_2 2_1^2$, ist also isotyp mit dem entsprechenden Doppelchlorid des Ammoniums. Die Gitterkonstanten des $\text{K}(\text{CdCl}_3)$ betragen

$$a = 8,78 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 14,56 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad c = 3,99 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

$a:b:c$ somit 0,603:1:0,274 bzw. 0,603:1:0,822. Röntgenometrische Dichte 3,33. Bemerkenswert und in voller Übereinstimmung mit der Kristallstruktur dieser Doppelchloride ist die Tatsache, daß das $(\text{NH}_4)(\text{CdCl}_3)$ verglichen mit dem $\text{K}(\text{CdCl}_3)$ nur in den Richtungen a und b eine Gitteraufweitung zeigt (in beiden Gitterkonstanten eine Vergrößerung um etwas mehr als 2%), während die Gitterkonstanten c bei den beiden Doppelchloriden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

E. BRANDENBERGER

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung am Mineralogischen Institut der ETH. und an der EMPA., Zürich, den 3. März 1947.

Summary

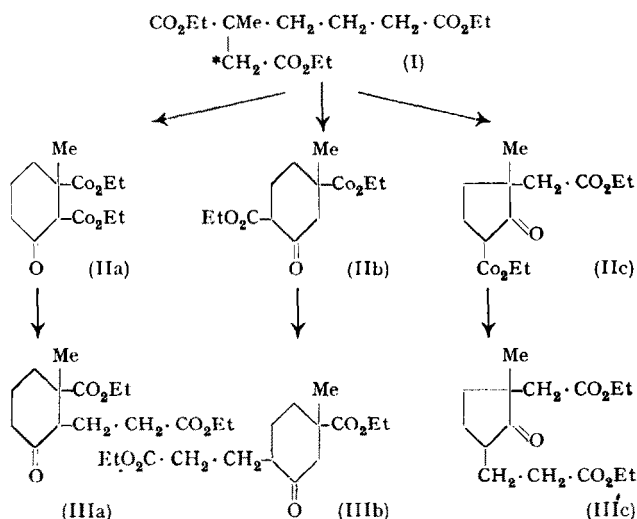
$\text{K}(\text{CdCl}_3)$ has a structure of the $\text{E}_2 2_1^2$ -type. In comparison with the isotype $(\text{NH}_4)(\text{CdCl}_3)$ only two of the three lattice constants have noticeably different values. They are a and b which show a contraction of about 2%, whereas the constant c is about the same for both salts.

¹ H. BRAND, N. Jb. Mineral., B. B. 32, 627 (1911).

² Strukturbericht 6, 13 und 79 (1938), und H. BRASSEUR und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 60, 2886 (1938).

Alkyl Substituents and the Cyclisation of Esters

In a recent paper (awaiting publication elsewhere) the effect of alkyl substituents on the course of cyclisation of esters has been discussed in detail with the conclusion that the sodium condensation of a substituted β -alkyl adipic or pimelic ester leads to a ketonic ester in which the reactive methylene group adjacent to the alkyl radical remains unaffected when there is an alternative way of ring formation. The recent unsuccessful attempt for the synthesis of 8-methyl-0:3:4-bicyclononan-1:4-dione by GOLDBERG and his collaborators¹ deserves comment in this respect.



According to the above postulation the methylene group marked (*) in (I) can be expected to remain unchanged during cyclisation so that the cyclised product is either (IIb) or (IIc) but not (IIa). This is supported by the failure in cyclising their final product, since (IIIb) and (IIIc) are not suitable for DIECKMANN condensation.

BANERJEE'S synthesis of 7-methyl-0:3:3-bicyclo-octanone² was based on the erroneous findings³ of BAKER, and it has been proved beyond doubt that his ketone should be correctly represented as 6-methyl-1:3:2-bicycloheptane-1-one⁴.

R. N. CHAKRAVARTI

Dyson Perrins Laboratory, Oxford, February 15, 1947.

Zusammenfassung

Die kürzlich von GOLDBERG und Mitarbeitern erhaltenen Resultate bei einer Esterkondensation nach DIECKMANN zeigen erneut, daß bei dieser Reaktion die einer Alkylgruppe benachbarte aktive Methylengruppe nicht in Reaktion tritt, falls anderweitige Ringbildungsmöglichkeiten vorliegen.

¹ GOLDBERG, HUNZIKER, BILLETER and ROSENBERG, Helv. chim. acta 30, 200 (1947).

² BANERJEE, Indian chem. Soc. 17, 423 (1940).

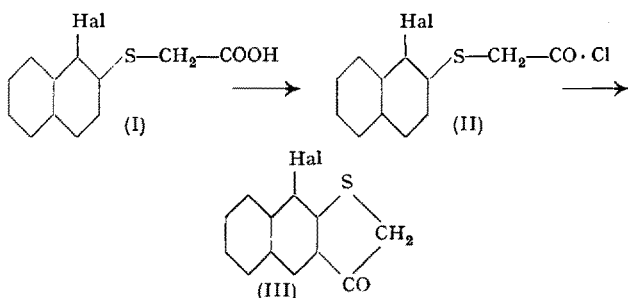
³ BAKER, J. chem. Soc. London 1548 (1931). – CHAKRAVARTI, Indian chem. Soc. 20, 173, 189, 243, 399 (1943).

⁴ CHAKRAVARTI, Indian chem. Soc. 20, 248 (1943).

Ringschlußversuche mit halogenierten Naphthalinthioglykolsäuren

Es ist bekannt, daß sich α -halogensubstituierte Naphthalin-2-thioglykolsäuren vom Typus I nach Überführung in das Säurechlorid II mit Aluminiumchlorid

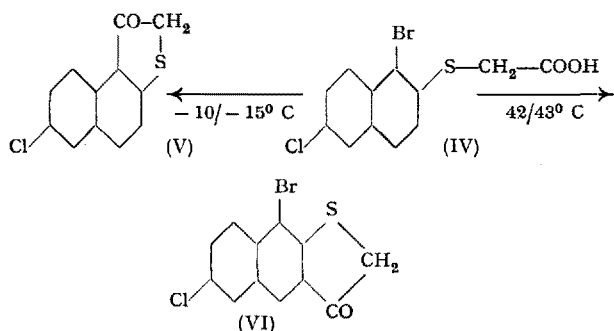
zum entsprechenden 2,3-Naphth-thio-indoxyl (III) cyclisieren lassen.



So ist in einem Patent¹ die Überführung der 1-Chlor- und der 1-Brom-naphthalin-2-thioglykolsäure in die entsprechenden Naphth-thio-indoxyle beschrieben. Die Ringschlußreaktion mit Aluminiumchlorid wurde in diesen Fällen bei 50–70° C vorgenommen.

Beim Übertragen dieser Reaktion auf dihalogenierte Naphthalin-2-thioglykolsäuren, die außer in der 1-Stellung noch Halogen im zweiten Kern besitzen, wurden einige überraschende Resultate erhalten, indem je nach der Temperatur, bei der die Ringschlußreaktion vorgenommen wurde, verschiedene Endprodukte isoliert werden konnten.

Beispielsweise führte die Umsetzung von Aluminiumchlorid mit dem Säurechlorid der 1-Brom-6-chlor-naphthalin-2-thioglykolsäure (IV) (Smp. 164–165° C) bei tiefer Temperatur (–10 bis –15° C) unter Abspaltung des α -ständigen Broms zum 6-Chlor-2,1-naphth-thio-indoxyl (V), während bei erhöhter Temperatur (42–43° C) der Ringschluß wie oben vorwiegend nach der 3-Stellung unter Bildung des 1-Brom-6-chlor-2,3-naphth-thio-indoxyls (VI) eintrat.

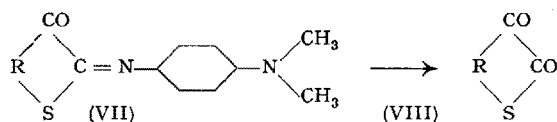


Es zeigte sich weiter, daß auch bei anderen dihalogenierten Naphthalin-2-thioglykolsäuren, auf die die Untersuchungen ausgedehnt wurden, nämlich bei der 1,5-Dichlor-naphthalin-2-thioglykolsäure (Smp. 187 bis 187,5° C), der 1,6-Dichlor-naphthalin-2-thioglykolsäure (Smp. 165–166° C) und der 1,8-Dichlor-naphthalin-2-thioglykolsäure (Smp. 173–174° C) prinzipiell dieselben Verhältnisse anzutreffen sind, d. h. der Ringschluß bei tiefer Temperatur führt unter Eliminierung des Halogens in der 1-Stellung vorwiegend zu einem monohalogenierten 2,1-Naphth-thio-indoxyl, während bei höherer Temperatur zur Hauptsache dihalogenierte 2,3-Naphth-thio-indoxyle gebildet werden.

Es ist dazu zu bemerken, daß sich die Temperatur, bei der der Ringschluß nach der 3-Stellung erzwungen werden soll, von Fall zu Fall ändert und in Serienversuchen ermittelt werden muß. Es ist aber in keinem der er-

wähnten Fälle gelungen, die Bedingungen so zu wählen, daß nur die 2,3-Naphth-thio-indoxyle gebildet wurden, stets waren sie von mehr oder weniger 2,1-Verbindung verunreinigt.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Thioglykolsäuren in Chlorbenzol mit Phosphortrichlorid bei 90–95° C in das Säurechlorid übergeführt und die Lösung im Verlaufe von 20 bis 30 Minuten in eine Suspension von Aluminiumchlorid in Chlorbenzol bei der gewünschten Temperatur eingetropft wurde. Durch Nachrühren bei der gleichen Temperatur (beim Arbeiten in der Kälte während ca. einer Stunde, bei erhöhter Temperatur während 10–20 Minuten) läßt sich die Reaktion vervollständigen. Es zeigt sich dabei, daß bei der Bildung der 2,1-Verbindung der Aluminiumchloridkomplex braun bis rotbraun ist, während sich das Auftreten von 2,3-Thioindoxyl durch die tief rotviolette Färbung der Reaktionsmasse zu erkennen gibt. In den Fällen, in denen das gebildete Thio-indoxyl durch Umkristallisation nicht gereinigt werden konnte, wurde dasselbe mit *p*-Nitrosodimethylanilin direkt in das 4'-Dimethylamino-anil (VII) übergeführt und dieses durch Umkristallisieren gereinigt. Aus den Anilen ließen sich durch Verseifen mit 60prozentiger Schwefelsäure die entsprechenden Thio-naphthisatine (VIII) herstellen.



Im weiteren interessierte hier noch das Verhalten der schon erwähnten 1-Chlor-naphthalin-2-thioglykolsäure und der 1-Brom-naphthalin-2-thioglykolsäure¹ unter den zu einem 2,1-Ringschluß führenden Versuchsbedingungen von –15° C. Während die Chlorverbindung bei dieser Temperatur äußerst langsam in Reaktion trat und in Spuren nur 1-Chlor-2,3-naphth-thio-indoxyl lieferte, konnte bei der Bromverbindung, die schneller reagierte, neben 1-Brom-2,3-naphth-thio-indoxyl auch das unter Abspaltung von Brom gebildete 2,1-Naphth-thio-indoxyl nachgewiesen werden.

Diese Versuche zeigen, daß sich hier zwei Reaktionen nebeneinander abspielen, die durch die verschiedene Temperaturabhängigkeit ihrer Reaktionskonstanten ausgezeichnet sind.

Die Tendenz, den Thioindoxylring nach der 1-Stellung, sogar unter Verdrängung eines Substituenten, zu schließen, lassen erneut die gegenüber der β -Stellung erhöhte Reaktionsfähigkeit der α -Stellung im Naphthalin erkennen. Für das unsubstituierte Naphthalin selbst haben erst kürzlich A. und B. PULLMANN² als Resultat einer quantenmechanischen Behandlung die Elektronenkonzentrationen an jedem C-Atom in Form eines «diagramme moléculaire» angegeben, das die erhöhte Konzentration an π -Elektronen und damit die größere chemische Reaktionsfähigkeit an den α -Stellungen zeigt.

Diese Elektronenverteilung im Naphthalin wird durch Einführung von Substituenten beeinflusst. So wird, wie verschiedene Autoren³ gezeigt haben, ein α -ständiges, relativ bewegliches Halogenatom, durch weitere Substitution im zweiten Kern mit Halogen-, Nitro-, Methoxy-, Äthoxy- oder Nitrilgruppen noch reaktionsfähiger.

¹ DRP. 403 053; Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr. 14, 930.

² A. und B. PULLMANN, Exper. 2, 364 (1946).

³ K. POSTHUMUS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53 ([4]15), 63 (1934). – G. HAMFSON, A. WEISSBERGER, Soc. 393 (1936).

¹ DRP. 403 053; Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr. 14, 930.

Damit ist die Erklärung dafür gegeben, daß die 1-Chlornaphthalin-2-thioglykolsäure wegen der noch ungenügenden Reaktionsfähigkeit des Chlors bei der Ringschlußreaktion bei tiefer Temperatur, im Gegensatz zu den angeführten dichlorierten Verbindungen, nicht nach der 1-Stellung reagieren kann. Hingegen ist die 1-Brom-naphthalin-2-thioglykolsäure wegen der erhöhten Beweglichkeit des Broms¹ fähig, wenigstens zum Teil den 2,1-Ring zu schließen.

Aus den angeführten Gründen wird durch die besondere Reaktionsfähigkeit des Halogens in 1-Stellung die normale Ringschlußreaktion nach der 3-Stellung derart konkurrenziert, daß bei tiefer Temperatur, wohl infolge der fehlenden Aktivierungsenergie für die 3-Stellung, der Ringschluß praktisch ausschließlich zu 2,1-Naphth-thio-indoxylen führt. Erst bei Zufuhr von weiterer Energie in Form von Wärme geht der Ringschluß normal, d. h. ohne Abspaltung von Halogen, und bei geeigneter Temperatur mit genügend großer Geschwindigkeit, vor sich.

K. HÖLZLE

Wissenschaftliche Abteilung des Farbendepartements der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, den 29. Januar 1947.

Summary

It has been found that cyclisation of α -halogenated β -naphthalene-thioglycolic acids can occur in α -position with the elimination of the halogen. The influence of the temperature and of a further substituent (halogen) in the second nucleus are discussed.

¹ K. POSTHUMUS, *l. c.*

Über Ester der Polygalakturonsäure

(19. Mitteilung über Pektinstoffe)

Die Pektine der Pflanze sind partielle Methylester der Polygalakturonsäure (= Pektinsäure). Es wurden deshalb wiederholt Versuche zur Gewinnung «künstlichen» Pektins aus Pektinsäure durch Veresterung mit Methanol¹ unternommen. Eine völlige Veresterung ohne Abbau der Makromoleküle ist schwierig. – Über die Veresterung der Carboxyle der Pektinsäure mit anderen Alkoholen finden sich keine Angaben in der Literatur.

Es zeigte sich, daß Pektinsäure in Gegenwart von Wasser mit Epoxyden² (Äthylenoxyd, Glyzid, Epichlorhydrin usw.) unter Esterbildung reagiert. Bei Zimmertemperatur tritt innerhalb weniger Tage vollständige Veresterung ein. Durch Temperaturerhöhung wird die Reaktion beschleunigt, zugleich aber auch die Degradation der Makromoleküle begünstigt. Unter schonenden Bedingungen ist jedoch dieser Abbau nur gering. – Wasserunlösliche, hochpolymere Polygalakturonsäure wird bereits nach partieller Veresterung (z. B. mit Äthylenoxyd zum Glykolester) wasserlöslich. Enthält das Reaktionssystem genügend Wasser, so tritt bereits nach kurzer Einwirkung des Epoxyds Auflösung des Esters ein. Es empfiehlt sich jedoch, in Gegenwart von nur wenig Wasser zu arbeiten, um die Hydrolyse des

Epoxyds zum Glykol herabzusetzen. Dann erfolgt die Veresterung im heterogenen System, und die Isolierung und Reinigung des Esters sind bedeutend vereinfacht.

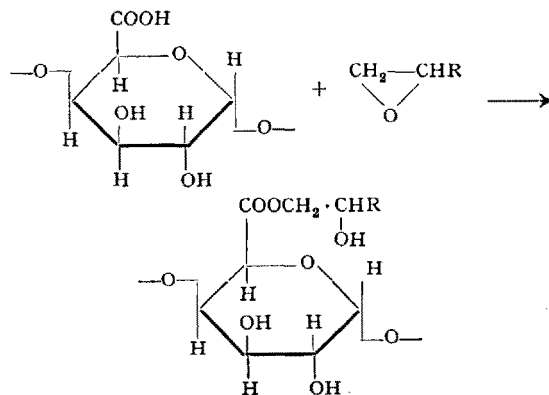


Tabelle I

Veresterung von Polygalakturonsäure mit Äthylenoxyd in Gegenwart verschiedener Mengen Wasser.

Je 0,500 g Polyuronsäure (1,8 Milliäqu.) und 5,0 cm³ Äthylenoxyd. 23 Stunden bei 15° C.

g Wasser	Veresterungsgrad %
0,1 (ca.)	27 (Suspension)
1	88 „
3	89 „
5	88 (Lösung)
10	83 „
15	78 „

Die genaue Verfolgung der Veresterung zeigte, daß die Polygalakturonsäure deutlich rascher verestert wird als die monomere *D*-Galakturonsäure.

Die Elementaranalysen einer gründlich gereinigten Polygalakturonsäure und ihres Glykolesters stimmten gut mit den berechneten Werten überein. Die bei der Verseifung des Esters mit Natronlauge im Überschuß verbrauchte Base entsprach genau der mit Perjodsäure¹ bestimmten Menge an abgespaltenem Glykol.

Je höher die Pektinsäure mit Glykol verestert ist, desto geringer ist die Elektrolytempfindlichkeit. – Mit abnehmendem Veresterungsgrad nimmt bei gleichem Polymerisationsgrad die Viskosität der wäßrigen Lösungen ab. Die Zähigkeitszahl *Z* (spezifische Viskosität/*m*) ist für völlig mit Glykol veresterte Pektinsäure von der Esterkonzentration *m* (Milliäqu. Ester in 100 cm³ wäßriger Lösung) weitgehend unabhängig.

Tabelle II

Viskosität wäßriger Lösungen eines Glykolesters der Polygalakturonsäure Veresterungsgrad 100%. 20,00° C. Höppler-Präzisionsviskosimeter

Milliäqu. Ester pro 100 cm ³ Lösung (<i>m</i>)	Zähigkeitszahl (<i>Z</i>)
0,26	1,49
0,52	1,37
0,78	1,33
1,04	1,38
1,30	1,35

¹ BUSTON und NANJİ, *Biochem. J.* 26, 2090 (1932). – JANSEN und JANG, *Amer. chem. Soc.* 68, 1475 (1946) etc.

² Reaktion mit niedermolekularen Säuren: BODFORSS, *Samml. chem. techn. Vorträge* 26, 145 (1920). – BRÖNSTED etc., *Amer. chem. Soc.* 51, 428 (1929). Mit Karboxylen von Proteinen: FRAENKEL-CONRAT, *J. biol. Chem.* 154, 227 (1944).

¹ HOEPE und TREADWELL, *Helv. chim. acta* 25, 353 (1942).