

0.2444 g Sbst : 0.1930 g Ag Br.

$C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2$ . Ber. Br 33.1. Gef. Br 33.6.

*Benzoylierung des  $N_2$ -Önanthats.* Eine Reihe von Benzoylierungsversuchen bei denen Lösungen von Önanthat und Benzoylchlorid in Pyridin bei verschiedenen Temperaturen längere oder kürzere Zeit stehen gelassen wurden, ergab regelmäßig Produkte, die sich beim Eingießen in Schwefelsäure in amorphen weißen Flocken abschieden und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Auch blieben die Schmelzpunkte stets unscharf.

Als eines dieser Produkte, die sämtlich alkaliunlöslich waren, durch alkoholische Lauge verseift worden war, trat beim Ansäuern der Flüssigkeit der intensive Geruch der Önanthylsäure auf und der weiße Niederschlag erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als das bei 21° schmelzende  $N_2$ -Benzoat.

Da nach den bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen ist, daß etwa bereits bei der Benzoylierung in Pyridin der Benzoesäurerest das Önanthyl vom  $\alpha$ -ständigen Stickstoffatom verdrängt, auch das rohe Benzoylierungsprodukt keineswegs nach Önanthylsäure roch, so spricht jener Verseifungsversuch dafür, daß erst unter dem Einfluß des Alkalis die Wanderung des Benzoyls und die Verdrängung des Önanthylsäure-Restes stattgefunden hat.

Versuche, einige andere gemischte Ester mit schweren Radikalen, in erster Linie das  $O$ -Önanthat- $N_2$ -benzoat, darzustellen, sind vorläufig erfolglos geblieben.

Greifswald, Chemisches Institut.

### 39. C. Paal und Kurt Zahn: Über kolloidales Chlorkalium.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. Januar 1909.)

In drei von dem einen<sup>1)</sup> von uns z. T. in Gemeinschaft mit G. Kühn<sup>2)</sup> veröffentlichten Versuchsreihen wurde über Bildung und Eigenschaften des kolloidalen Chlornatriums berichtet, welches in Form mehr oder minder beständiger Organosole und Organogele bei der Umsetzung chlorsubstituierter Verbindungen (Chloreßigester, Chloraceton, Phenacylchlorid, Acetylchlorid, Sulfurylchlorid) auf die Natriumderivate des Malonsäureesters, Äthylmalonsäureesters und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1436 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 2859 [1906]: 41, 51 [1908].

Acetondicarbonsäureesters in indifferenten organischen Lösungsmitteln (Benzol, Nylol, Äther, Ligroin) entsteht. Je nach der Art des angewandten Lösungsmittels und der organischen Komponenten werden entweder Organosole oder Organogele des Kochsalzes erhalten, und zwar können erstere in flüssiger Form (bei Anwendung von Benzol oder Xylol), oder auch direkt als feste Sole (in Äther oder Ligroin) auftreten. Werden diese mit Benzol, Toluol oder Xylol übergossen, so gehen sie in die flüssigen Sole über und werden durch Äther, noch vollständiger durch Petroläther und Ligroin wieder in fester Form abgeschieden.

Im Anschluß an diese Versuche haben wir uns mit der Darstellung der analogen Chlorkalium-Organosole und -gele beschäftigt und sind dabei wesentlich zu ähnlichen Resultaten gelangt.

Die festen Organosole des Chlorkaliums, mögen sie nun durch Fällung aus ihren kolloidalen Lösungen abgeschieden oder direkt in fester Form entstanden sein, und ebenso die Chlorkaliumgele erwiesen sich ausnahmslos, wie die schon beschriebenen Chlornatrium-Kolloide, als sogenannte »Adsorptionsverbindungen«, und zwar enthalten sie die Kaliumsalze von bei der Umsetzung entstandenen, höhermolekularen, organischen Säuren unbekannter Art, deren Bildung auf einen als Nebenreaktion auftretenden Kondensationsprozeß zurückzuführen ist. Die Chlorkalium- und Chlornatrium-Kolloide sind somit Analoga der von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern unter Anwendung von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium dargestellten anorganischen Kolloide<sup>1)</sup>). Von der mehr oder minder vorhandenen Schutzwirkung der genannten, adsorbierten, organischen Alkalosalze hängt die Stabilität der Chlorkalium- und Chlornatriumsole ab.

Während sowohl die flüssigen, wie auch die in dem betreffenden Fällungsmittel suspendierten, festen Chlorkaliumsole meist lange Zeit haltbar sind, gehen letztere beim Trocknen rasch in die irreversiblen Gele über.

Die durch Einwirkung organischer Chlorverbindungen auf Kaliummalonsäureester und die Kaliumverbindungen des Äthyl- und Benzylmalonsäureesters erhaltenen Chlorkaliumorganosole erwiesen sich erheblich beständiger als die entsprechenden Sole des Chlornatriums, was sich darin äußerte, daß jene, trotz ihres hohen Chlorkaliumgehalts, weit langsamer in den Gelzustand übergingen wie diese. Während

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2195, 2206, 2219, 2224, 2236 [1902]: **37**, 124, 3862 [1904]: **38**, 526, 534, 1398 [1905]; **39**, 1545, 1550 [1906]: **40**, 1392 [1907].

aus den in Benzol- oder Xylolösung erzeugten flüssigen Kochsalzsoßen nur feste Sole, deren Chlornatriumgehalt meist 60—65 % und nur in einem Falle 78.79 % betrug, und in Äther- oder Ligroinlösung ebenfalls nur Sole mit einem Höchstgehalt von 65.29 % Chlornatrium resultierten und in allen jenen Versuchen, bei denen Kolloide mit höherem Chlornatriumgehalt entstanden, wie z. B. bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natrium-malonester und Natrium-acetondicarbonsäure-ester, diese Kolloide fast augenblicklich in die gallertigen Gele (mit 87.27 und 95.62 % Chlornatrium) übergingen (l. c.), gelang bei analogen Versuchen mit Kalium-malonester und substituierten Kalium-malonestern die Darstellung von festen Chlorkaliumsoßen mit 93.6 % Chlorkalium. Noch höherprozentige Chlorkaliumsole, und zwar direkt in festen Zustände, wurden erhalten, wenn die Reagenzien in ätherischer Lösung auf einander wirkten, wobei in einem Falle ein Sol mit 96.4 % Chlorkalium isoliert wurde.

Neben den flüssigen und festen Chlorkalium-Organosößen erhielten wir unter bestimmten Versuchsbedingungen auch die hochprozentigen, gallertigen, irreversiblen Gele.

Analog den schon von Paal und Kühn (l. c.) beschriebenen flüssigen Gele des Chlornatriums gelang uns auch die Darstellung der flüssigen Chlorkalium-Gele.

Diese merkwürdigen Zwischenformen des kolloidalen Chlorkaliums stellten, wie die des Chlornatriums, scheinbar homogene, mäßig konsistente Flüssigkeiten dar, die mittels Filtration durch Papier in gallertiges Gel und Lösungsmittel geschieden werden und in Berührung mit festen Flächen eigenartige Gerinnungerscheinungen zeigen.

Ferner beobachteten wir, daß diese flüssigen Gele des Chlorkaliums sich durch Petroläther in fester, reversibler Form abscheiden lassen, in welcher sie durch Zusatz von Benzol wieder in das flüssige Gel überführbar sind. Diese in fester Form abgeschiedenen, reversiblen Gele unterscheiden sich äußerlich nicht von den irreversiblen, zeigen aber nur geringe Haltbarkeit und gehen bald in letztere über.

Da möglicherweise die Anwendung substituierter Malonester infolge ihres größeren Moleküls zu noch beständigeren Formen des kolloidalen Chlorkaliums führen konnte, haben wir neben dem Malonsäureester auch dessen Äthyl- und Benzyllderivat und schließlich auch den *i*-Amyl-acetessigester in die Versuche mit einbezogen. Eine regelmäßige Zunahme der Beständigkeit der so erhaltenen Adsorptionskolloide mit steigendem Molekulargewicht der erwähnten Ester konnte nicht festgestellt werden. In manchen Fällen war eine solche

zu bemerken, in anderen wieder wurden mittels Malonsäureester beständigere Formen erhalten als bei seinen Derivaten. So zeigten z. B. die aus Kaliummalonester und Chloressigester gewonnenen Chlor-kaliumsole z. T. größere Stabilität wie die aus dem Äthylderivat analog dargestellten Sole.

Wie es scheint, haben Spuren von Wasser, die sich nicht leicht ganz ausschließen lassen, großen Einfluß auf die Beständigkeit der kolloidalen Alkalihalogenide, und das Auftreten extrem stabiler oder labiler Kolloid-Modifikationen dürfte wohl nicht nur auf die mehr oder minder große Schutzwirkung der adsorbierten organischen Komponente, sondern auch auf den mehr oder minder gelungenen Ausschluß des Wassers bei der Darstellung und Isolierung der betreffenden Halogenalkali-Kolloide zurückzuführen sein. Für die Gewinnung reiner, im durchfallenden Licht klar erscheinender, flüssiger Sole ist daher die Anwendung möglichst wasserfreier Reagenzien und Lösungsmittel und trockner Apparate von Wichtigkeit.

Die Umsetzung zwischen Halogen- und Kaliumverbindung führten wir in mit aufsteigendem Kühler versehenen, gut getrockneten Kolben aus. Das obere Ende des Kühlers wurde zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorecalcium-Röhr versehen. Die Filtrationen nahmen wir, ebenfalls um Luftfeuchtigkeit möglichst auszuschließen, unter Glasglocken vor.

### Versuche mit Malonsäureäthylester.

#### Kalium-malonsäureester und Chlor-essigester.

I. In Benzollösung: 5 g Malonester wurden in 100 ccm über Natrium destillierten Benzols gelöst und in die Lösung 1.2 g Kalium in Drahtform eingepreßt (etwas weniger als die auf 1 Atom Kalium berechnete Menge = 1.47 g).

Das Metall löste sich in der Kälte nur langsam, bei schwachem Erwärmen und häufigem Schütteln trat allmählich Lösung ein, wobei eine gelbe, ziemlich konsistente Flüssigkeit entstand. Nach Zugabe von 4 g Chloressigester (theoretische Menge 3.8 g), in 10 ccm Benzol gelöst, wurde auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde rückfließend erwärmt.

So wurde eine im durchfallenden Licht klare, im reflektierten Licht opalisierende Lösung erhalten, die sich durch Papier filtrieren ließ und daher frei von flüssigem Gel war. Zur Abscheidung des Chlorkalium-Organosols in fester Form versetzten wir die Lösung mit dem 4—5-fachen Volumen Petroläther, wodurch die Adsorptionsverbindung in amorphen, weißen Flocken ausfiel. Den Niederschlag dekantierten wir dreimal mit Petroläther, worauf er abfiltriert und mit Petroläther gewaschen wurde. Eine Probe der petroläther-

feuchten Fällung löste sich vollständig in Benzol, bestand also ausschließlich aus dem festen Organosol. Sie wurde wieder mit Petroläther abgeschieden und war dann abermals in Benzol kolloidal löslich. Das auf dem Filter gesammelte, feste Sol ging beim Trocknen in vacuo in das in Benzol unlösliche, irreversible Gel über, das eine gelbliche, amorphe Masse bildete, die sich in Wasser mit neutraler Reaktion löste.

0.2096 g Sbst.: 0.2758 g AgCl. — 0.2187 g Sbst.: 0.2071 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. Cl 32.8, K 42.5.

Aus der gefundenen Chlormenge berechnet sich der Gehalt des Präparats an kolloidalem Chlorkalium zu 68.6 %. Sein Kaliumgehalt beträgt 35.8 %. Tatsächlich gefunden wurden 42.5 %, somit sind 6.5 % Kalium als Kaliumsalz der adsorbierten organischen Komponente vorhanden.

II. 11 g Malonester, in 250 ccm Benzol gelöst, wurden in der vorstehend angegebenen Weise durch 2.4 g Kaliumdraht in die Kaliumverbindung übergeführt und durch zweistündiges Erwärmen mit 8 g Chloressigester auf dem Wasserbade umgesetzt. Das so erhaltene Sol war klar und schied erst nach 24-stündigem Erwärmen eine Spur gallertiger Klümpechen von Chlorkalium-Gel ab. Die Flüssigkeit wurde in 2 Hälften a) und b) geteilt.

a) Aus dieser Hälfte wurde das feste Sol, wie oben angeführt, durch Petroläther abgeschieden. Beim Trocknen ging es in das in Benzol unlösliche Gel, ein leicht zerreibliches, amorphes, weißes Produkt, über.

0.241 g Sbst.: 0.355 g AgCl. — 0.3002 g Sbst.: 0.2886 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. Cl 36.4, K 43.1.

Aus dem gefundenen Chlorsilber ergibt sich der Chlorkaliumgehalt der Adsorptionsverbindung zu 76.6 %, in welchem 40.2 % Kalium enthalten sind. Der analytisch gefundene Kaliumwert weist ein Mehr von 2.9 % auf, die als organisches Salz in dem Präparat vorhanden sind.

b) Die zweite Hälfte des Sols wurde zur Überführung in das Gel noch weiter 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das flüssige Gel des Chlorkaliums entstanden, denn eine kleine Probe, durch Papier filtriert, hinterließ auf dem Filter das gallertige Gel, während im Filtrat wässriges Silbernitrat keine Trübung hervorrief.

Eine andere Probe wurde in ein Proberöhrchen gegossen, wobei jedoch die bei flüssigen Gele des Chlornatriums von Paal und Kühn beobachteten charakteristischen Gerinnungsscheinungen (Ausscheidungen von Gerinnsel an den Glaswandungen) ausblieben.

Die Hauptmenge der das flüssige Gel enthaltenden Lösung wurde nun abermals 4 Stunden rückfließend erhitzt, wobei noch immer kein Gel ausfiel. Erst nach längerem Stehen begann die Ausscheidung gallertiger Klümpechen, doch enthielt die überstehende Flüssigkeit noch reichlich flüssiges Gel. Flüssi-

ges und festes Gel schieden wir durch Petroläther ab. Die Masse wurde in angegebener Weise gereinigt und getrocknet.

0.4321 g Sbst.: 0.6851 g AgCl. Gef. KCl 82.5.

Durch die Überführung in das Gel war, ähnlich wie bei den Chlornatrium-Solen, eine Anreicherung der anorganischen Komponente eingetreten.

III. Die Darstellung des Chlorkalium-Sols geschah wie bei Versuch I. Es wurde mit dem 5-fachen Volum Petroläther ausgefällt, 15 Stunden stehen gelassen, die überstehende, chlorkaliumfreie Lösung abgegossen, der Rückstand wieder in Benzol zum flüssigen Sol gelöst und das Fällen mit Petroläther und Lösen in Benzol noch zweimal wiederholt.

Das zum vierten Male gefällte, feste Sol, von dem eine Probe vollständig in Benzol löslich war, wurde abfiltriert und getrocknet.

0.5382 g Sbst.: 0.759 g AgCl. Gef. KCl 73.4.

Durch das wiederholte Lösen und Wiederfällen war somit eine Anreicherung an Chlorkalium-Sol erzielt worden.

IV In Xylol: 5 g Malonester in 40 ccm Xylol wurden durch 12 g Kalium in die Kaliumverbindung übergeführt und dazu 5.5 g Chloressigester, mit 10 ccm Xylol verdünnt, gegeben. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war eine orange gefärbte, kolloidale Lösung entstanden, aus der das feste Chlorkalium-Sol durch Petroläther ausgefällt wurde. Eine Probe löste sich wieder in Benzol, aus welchem nach 15-stündigem Stehen das Organogel als orangefarbige Gallerte ausfiel. Das ursprüngliche Sol wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, wobei es sich in das Gel umwandte, das eine hellgelbe, amorphe Masse bildete.

0.4294 g Sbst.: 0.6435 g AgCl. — 0.248 g Sbst.: 0.2149 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. Cl 37.1, K 44.4, KCl 78.0.

Der gefundenen Chlorkaliummenge entsprechen 40.9 % Kalium, so daß also ein Überschuß von 3.5 % Kalium organisch gebunden in der Adsorptionsverbindung enthalten ist.

#### Kalium-malonsäureester und Phenacylchlorid.

V. In Benzol: Aus 5 g Ester, 50 ccm Benzol und 1.2 g Kalium wurde die Kaliumverbindung dargestellt und in die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung 5 g in wenig Benzol gelöstes Phenacylchlorid (theoret. 4.83 g) unter Umschütteln portionsweise eingetragen. Die Mischung blieb bei gewöhnlicher Temperatur 16 Stunden sich selbst überlassen. Sie färbte sich dunkelrot, zeigte geringe Opalescenz und hatte eine sehr geringe Menge gallertiger Klümpchen ausgeschieden.

Aus der davon abgegossenen Lösung wurde das Chlorkalium-Sol mit Petroläther ausgefällt. Eine Probe war unlöslich in Äther, leicht und vollständig löslich in Benzol. Aus dieser Lösung wurde das Sol wieder mittels Petroläther gefällt. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden war es nunmehr in Benzol unlöslich geworden, demnach in das Gel übergegangen. Dagegen war die mit Äther

digerierte Probe des festen Sols noch nach 1 Stunde als solches in Benzol löslich.

Die Hauptmenge des durch Petroläther abgeschiedenen Sols wurde in bekannter Weise für die Analyse in das irreversible Gel übergeführt, das eine gelbe, zerreibliche Masse darstellte.

0.3904 g Sbst.: 0.4606 g AgCl. Gef. KCl 61.4.

Der relativ geringe Chlorkaliumgehalt des Präparats erklärt sich daraus, daß durch den Petroläther auch ein Teil des darin unlöslichen, organischen Reaktionsprodukts — Phenacylmalonester — mitgefällt wurde. Durch Digestion mit Benzol konnte ein erheblicher Teil des organischen Esters entfernt werden, denn das Gel besaß nach dieser Behandlung einen Gehalt von 77.9 % Chlorkalium und von 46.6 % Kalium, während dem Chlorkaliumgehalt 40.9 % Kalium entsprechen. 5.7 % Kalium sind somit als adsorbiertes organisches Kaliumsalz vorhanden.

#### Kalium-malonsäureester und Chlor-aceton.

VI. In Benzol: Die Kaliumverbindung aus 5 g Malonester und 1.1 g Kalium in 60 ccm Benzol wurde in der Kälte mit 3.3 g Chloraceton (theoretisch 2.98 g) portionsweise versetzt, wobei sofort unter Erwärmung und Rottfärbung die Reaktion eintrat. Nach  $\frac{3}{4}$ -ständigem Stehen begann die Ausscheidung von etwas Gel, von welchem abgegossen wurde. Das mittels Petroläther abgeschiedene, feste Chlorkalium-Sol, orangefarbige, amorphe Flocken, löste sich frisch gefällt in Benzol, doch nahm die Löslichkeit bei längerem Stehen infolge Umwandlung in das Gel allmählich ab.

0.4378 g Sbst.: 0.5646 g AgCl. — 0.3774 g Sbst.: 0.3428 g  $K_2SO_4$ .

Gef. KCl 67.1, K 40.8.

Der gefundenen Chlorkaliummenge entsprechen 35.2 % Kalium. 5.6 % Kalium sind demnach organisch gebunden im Präparat vorhanden.

VII. In Äther: Wurde wie der vorstehende Versuch ausgeführt. An Stelle des Benzols trat Äther. Die Umsetzung beginnt bei Zimmertemperatur und wird durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Während der Reaktion trübt sich die Flüssigkeit unter Gelbfärbung und Abscheidung des festen Chlorkalium-Sols in Gestalt eines weißen, äußerst feinpulverigen Niederschlages, der durch Dekantieren mit Äther von der Mutterlauge befreit wurde. Das auf dem Filter gesammelte Organosol erwies sich trotz seines hohen Chlorkaliumgehalts als recht stabil. Es löste sich in Benzol vollständig zu einer kolloidalen Flüssigkeit und ging erst beim Trocknen in *vacuo* in das Gel, ein gelbliches, amorphes Produkt, über.

0.4045 g Sbst.: 0.6445 g AgCl. — 0.4888 g Sbst.: 0.4996 g  $K_2SO_4$ .

Gef. KCl 82.9, K 45.9.

Dem im Präparat enthaltenen Chlorkalium entsprechen 43.5 % Kalium: es sind also 2.4 % Kalium organisch gebunden in der Adsorptionsverbindung enthalten.

## Kalium-malonsäureester und Acetylchlorid.

VIII. In Benzol. Die erheblich größere Stabilität der Chlor-kalium-Organosole im Vergleich zu denen des Chlornatriums tritt besonders bei den durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kalium- bzw. Natriummalonester entstehenden Produkten in Erscheinung. Während Natriummalonester in Benzol auf Zusatz von Acetylchlorid nach Versuchen von Paal und Kühn (l. c.) fast augenblicklich das irreversible, gallertige Kochsalz-Organogel und zwar quantitativ ausscheidet, entsteht zwar bei der Einwirkung des Säurechlorids auf Kaliummalon-ester auch etwas Chlorkalium-Organogel, die Hauptmenge des Chlor-kaliums bleibt aber als sehr hochprozentiges Organosol in Lö-sung, das allerdings nur kurze Zeit beständig ist und sich dann in jene auch beim kolloidalen Kochsalz gelegentlich anderer Versuche beobachtete (l. c.), eigentümliche Modifikation des flüssigen Gels verwandelt. Das so erhaltene flüssige Chlorkalium-Gel zeigte die bemerkenswerte Eigenschaft, daß es, mit Petroläther gefällt, durch Benzol wieder zum flüssigen Gel gelöst wurde. Neben dem irreversiblen Chlorkalium-Gel existiert also auch ein in fester Form existenzfähiges, reversibles Gel.

Zur Anwendung gelangten 5 g Malonester, 50 ccm Benzol und 1.1 g Kalium. Zu der so erhaltenen Kaliumverbindung ließen wir 3.5 g mit etwas Benzol verdünntes Acetylchlorid (theoretisch 2.45 g) ließen, wobei sofort Reaktion unter Erwärmung eintrat und sich ein Teil des entstandenen Chlor-kaliums als irreversibles, gallertiges Gel abschied. Die überstehende, zuerst dünnflüssige Lösung (Organosol) nahm rasch eine etwas konsistenteren Be-schaffenheit an und zeigte, als sie vom Gel in einen anderen Kolben abge-gossen wurde, die charakteristischen Gerinnungerscheinungen, wobei sich gallertige Gerinnel an den Kolbenwänden absetzten, über welche die übrige Lösung unverändert wegfloß. Das in dem flüssigen Gel vorhandene Kolloid wurde mit Petroläther in weißen, käsig-flockigen Massen abgeschieden, die sich, frisch gefällt, wieder in Benzol zum flüssigen Gel lösten. Die so erhaltene Modifikation war jedoch nicht sehr beständig. Sie verwan-delte sich nach einigem Stehen in das irreversible Gel, das sich aus der Benzollösung in gallertigen Massen abschied.

Die Hauptmenge des durch Petroläther gefällten reversiblen Chlorkalium-Gels wurde für die Analyse in *vacuo* getrocknet, wobei es in die irreversible Form überging.

0.3085 g Sbst.: 0.555 g AgCl. (gef. KCl 93.6.

Das bei der Reaktion zwischen Acetylchlorid und Kaliummalonester pri-mär entstandene irreversible Gel (s. o.) wurde durch Dekantieren mit Benzol von anhängendem Sol resp. flüssigem Gel befreit, abfiltriert, das Benzol durch Petroläther verdrängt und der Filterrückstand in *vacuo* getrocknet.

0.2609 g Sbst.: 0.4814 g AgCl. Gef. KCl 96.0.

IX. In Äther: Der Versuch wurde wie der vorstehende unter Anwendung von 35 ccm Äther angestellt.

Das mit wasserfreiem Äther verdünnte Acetylchlorid setzte sich rasch unter Aufsieden des Lösungsmittels (Kühlung durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser) mit der Kaliumverbindung um, wobei sich die Lösung vorübergehend gelb färbte. Nach beendigter Reaktion wurde die Flüssigkeit farblos, und das entstandene Chlorkalium setzte sich als weißer pulvriger Niederschlag ab, der sich als ungewöhnlich hochprozentiges KCl-Kolloid erwies.

Eine Probe löste sich in Benzol vollständig zu einer farblosen, im durchfallenden Licht klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit. Somit liegt in dem Reaktionsprodukt das feste Organosol des Chlorkaliums in sehr reiner Form vor. Dementsprechend erwies sich das flüssige Benzolsol nur wenig haltbar. Nach kurzem Stehen verwandelte sich das Sol in das irreversible Gel, das als farblose Gallerte ausfiel.

Die Hauptmenge des festen Sols wurde mit Äther dekantiert und auf dem Filter mit diesem Lösungsmittel ausgewaschen. Während dieser längere Zeit in Anspruch nehmenden Prozeduren hatte sich das Sol allmählich vollständig in das Gel umgewandelt. In *vacuo* getrocknet, bildete es eine weiße amorphe Masse, die sich farblos mit neutraler Reaktion in Wasser löste.

0.4032 g Sbst.: 0.747 g AgCl. Gef. KCl 96.4.

### Versuche mit Äthyl-malonsäureester.

#### Kalium-äthylmalonsäureester und Chlor-essigester.

X. In Benzol: 3 g Äthylmalonester wurden in 30 ccm Benzol gelöst und 0.5 g Kaliumdraht (theoretisch 0.6 g) eingetragen. Die Kaliumverbindung entsteht im Gegensatz zu der des Malonsäureesters sehr schnell. Schon nach 2 Minuten ist das Metall gelöst und eine konsistente, gelbliche Flüssigkeit gebildet worden. Dazu wurden 2 g Chloressigester (theoretisch 1.9 g) gegeben und eine halbe Stunde rückfließend erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit war eine im durchfallenden Licht klare, opalisierende, orangefarbige Flüssigkeit entstanden, die das Chlorkalium-Organosol enthält. Nach einstündigem Stehen wurde es durch Petroläther gefällt. Es wurde in der schon beschriebenen Weise gereinigt und war nach 5 Stunden, petrolätherfeucht, in Benzol noch vollständig mit den ursprünglichen Eigenschaften löslich. Beim Trocknen ging das Sol in das gelbe, amorphe Gel über.

0.2369 g Sbst.: 0.3248 g AgCl. Gef. KCl 71.3.

Daß in dem vorstehend beschriebenen Versuch tatsächlich das Sol entstanden war, ergibt sich aus der Filtrierbarkeit seiner Benzollösungen. Bei einem weiteren Versuche wurde, statt wie vorstehend  $\frac{1}{2}$  Stunde,  $4\frac{1}{2}$  Stunden rückfließend erhitzt. Die Lösung war äußerlich nicht von der des Versuchs X zu unterscheiden, nur war sie etwas weniger leicht beweglich. Als jedoch eine Probe dieser Flüssigkeit filtriert wurde, blieb das Kolloid als gelbe Gallerte vollständig auf dem Filter zurück.

Demnach war durch das längere Erhitzen das ursprüngliche Organosol in das flüssige Gel übergegangen, das jedoch beim Übergießen in ein Proberöhrchen keine Gerinnsel des festen Gels absetzte und sich dadurch von den bisher beschriebenen, flüssigen Gelen des Chlornatriums und Chlorkaliums unterscheidet.

Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob dieses flüssige Chlorkalium-Gel als eine den echten Solen etwas näher stehende Zwischenform aufzufassen ist, oder ob es uns zufällig gelungen ist, das für den Versuch verwendete Proberöhrchen vollständiger als gewöhnlich von auf der Glasoberfläche adsorbiertem Wasser zu befreien, auf dessen Anwesenheit wir die bei den flüssigen Gelen beobachteten Gerinnungerscheinungen zurückführen.

XI. In Äther: Zur Anwendung kamen 5 g Äthylmalonester, 35 ccm Äther und 0.9 g Kalium. Auch in ätherischer Lösung ging die Einwirkung des Kaliums rasch vor sich. Die Kaliumverbindung bildete eine grauweiße, milchige Gallerte, zu der wir 4 g mit etwas Äther verdünnten Chloressigester (theoretisch 3.2 g) gaben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Mischung dünnflüssig, doch war eine vollständige Umsetzung auch bei längerem Erwärmen nur schwer zu erzielen.

Dabei schied sich nicht, wie wir erwarteten, das feste Sol, sondern das irreversible Gel als gelber Niederschlag aus, der noch beträchtliche Mengen unveränderten Kaliumäthylmalonsäureester und nur 48.3% Chlorkalium enthielt.

#### Kalium-äthylmalonsäureester und Phenacylchlorid.

XII. In Benzol: Aus 5 g Äthylmalonester in 35 ccm Benzol und 0.9 g Kalium wurde die Kaliumverbindung dargestellt und dazu 5 g in etwas Benzol gelöstes Phenacylchlorid (theoretisch 4 g) gegeben. Die Reaktion ging bei Zimmertemperatur unter Erwärmung rasch vor sich, wobei eine im durchfallenden Licht klare, kolloidale Flüssigkeit von der Farbe einer Kaliumdichromatlösung entstand, die auch nach mehrstündigem Stehen kein Gel abschied. Um das Mitauftreten des organischen Reaktionsproduktes möglichst zu verhindern, wurde das feste Sol nur mit der eben zu seiner Fällung ausreichenden Menge Petroläther niedergeschlagen. Trotzdem enthielt die Fällung beträchtliche Mengen organischer Substanz. Das feste Sol war in Benzol mit Orangefarbe vollständig löslich. Die Hauptmenge der Fällung wurde in bekannter Weise von der Mutterlauge befreit und in *vacuo* getrocknet, wobei die Umwandlung in das Gel stattfand. Es bildete eine rotbraune, amorphe Masse, die, in Wasser gelöst, viel organische Substanz — Phenacyl-äthylmalonester — hinterließ, der bei der Fällung mit Petroläther mit niedergeschlagen worden war. Dementsprechend war auch der Chlorkaliumgehalt relativ niedrig.

0.3195 g Sbst.: 0.3983 g AgCl. — 0.2635 g Sbst.: 0.2319 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
Gef. KCl 64.9, K 39.5.

Dem gefundenen Chlorkalium entsprechen 34.0% Kalium.

Es sind also 5.5% Kalium im Präparat als organisches Salz vorhanden.

XIII. In Äther: Es wurden dieselben Mengen der Reagenzien und statt Benzol Äther verwendet. Das in Äther gelöste Chloracetophenon reagierte mit der Kaliumverbindung unter Freiwerden von Wärme, wobei sich das kolloidale Chlorkalium als äußerst fein verteilter, grauweißer Niederschlag absetzte.

Nach sechsstündigem Stehen war das Kolloid noch vollständig in Benzol löslich, bestand also aus dem Organosol

Es wurde in bekannter Art isoliert und gereinigt. Getrocknet bildete es als Gel ein gelbes, amorphes Produkt, das sich in Wasser unter Abscheidung von etwas organischer Substanz löste.

0.1916 g Sbst.: 0.276 g AgCl. — 0.2985 g Sbst.: 0.2816 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. KCl 74.9, K 42.4.

Dem gefundenen Chlorkaliumgehalt entsprechen 39.3% Kalium. 3.1% Kalium sind mithin als organisches Salz in dem Präparat adsorbiert enthalten.

#### Kalium-äthylmalonsäureester und Chlor-aceton.

XIV. In Benzol: Zur Reaktion gebracht wurden 5 g Äthylmalonester in 35 ccm Benzol und 0.9 g Kalium mit 3 g Chloraceton (theoretisch 2.5 g), in wenig Benzol gelöst. Unter Erwärmung entstand eine kolloidale, tief orange gefärbte Flüssigkeit, aus der die Adsorptionsverbindung mit Petroläther gefällt wurde. Der Niederschlag löste sich frisch gefällt in Benzol, ging aber rasch in das flüssige Gel über, das bei der Filtration als orangerote Gallerte zurückgehalten wurde, während die Lösung farblos und frei von Chlorkalium abließ. Dasselbe Verhalten zeigte auch die ursprüngliche Lösung, nachdem sie einige Zeit gestanden hatte. Es hatte sich also auch in diesem Falle das primär entstandene Organosol in das flüssige Gel umgewandelt. Nach dem Trocknen bildete das Gel eine amorphe, rotbraune Masse, die sich in Wasser mit gelber Farbe und neutraler Reaktion löste.

0.2675 g Sbst.: 0.3122 g AgCl. (Gef. KCl 60.7.

XV. In Äther: Wurde wie der vorstehende Versuch ausgeführt, nur trat an Stelle des Benzols Äther. Die Einwirkung der Komponenten vollzog sich rasch unter Aufsieden des Äthers. Die entstandene Lösung färbte sich gelb und trübte sich durch Ausscheidung des feinpulvriegen Chlorkalium-Organosols, das sich vollständig in Benzol löste, aber nur geringe Stabilität besaß, denn es schied sich bald das irreversible Gel als gelbliche Gallerte ab.

Die Hauptmenge des bei der Umsetzung entstandenen festen Organosols wurde mit Äther und Petroläther dekantiert und bildete nach dem Trocknen als Gel amorphe, gelbbraune Klümpchen.

0.3011 g Sbst.: 0.4292 g AgCl. — 0.3461 g Sbst.: 0.3312 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. KCl 74.2, K 43.0.

4% des analytisch gefundenen Kaliumgehalts sind als organisches Salz im Präparat vorhanden.

### Kalium-äthylmalonester und Acetylchlorid.

XVI. In Benzol: In die aus 5 g Äthylmalonester dargestellte Kaliumverbindung wurden 2.5 g mit etwas Benzol verdünntes Acetylchlorid (theoret. 1.9 g) gegeben, worauf sofort Reaktion unter Bildung einer Gallerte stattfand, die sich beim Schütteln verflüssigte.

Die so resultierende Flüssigkeit von der Konsistenz einer verdünnten, wässrigen Gelatinelösung zeigte alle Eigenschaften eines flüssigen Gels. Nach 24-stündigem Stehen war nicht die geringste Sedimentation eingetreten. Durch Filtration konnte die Flüssigkeit in das gallertige Gel und eine farblose, das organische Reaktionsprodukt enthaltende Benzollösung getrennt werden. Als eine Probe des flüssigen Gels in ein anderes Gefäß umgegossen wurde, setzten sich an der Gefäßwand farblose Gerinnsel ab, über welche die nachfolgende Flüssigkeit unverändert hinwegfloß.

Diese Gerinnungs-Erscheinung dürfte durch Spuren an der Glasswand adsorbierten Wassers verursacht werden. Um das flüssige Gel in fester Form zu gewinnen, haben wir es mit etwas Petroläther vermischt, wodurch es in Form grauweißer, käsiger Flocken gefällt wurde. Eine Probe der Fällung löste sich wieder in Benzol mit den ursprünglichen Eigenschaften zum flüssigen Gel, das aber nach einiger Zeit sedimentierte. Es liegt also in der Petroläther-Fällung ein reversibles Gel vor, das sich erst allmählich in die irreversible Modifikation verwandelt (s. auch Versuch VIII).

Die Hauptmenge der Petroläther-Fällung wurde abfiltriert, gewaschen und in *vacuo* getrocknet. Das so erhaltene irreversible Gel war eine weiße, zerreibliche, amorphe Masse, die sich farblos mit neutraler Reaktion in Wasser löste.

0.3499 g Sbst.: 0.6474 g AgCl. Gef. KCl 96.3.

XVII. In Äther: Bei Anwendung der im vorstehenden Versuch angegebenen Mengenverhältnisse, wobei an Stelle des Benzols Äther trat, vollzog sich die Einwirkung des Acetylchlorids unter Aufsieden und Trübung der Lösung. Nach einem Stehen setzte sich ein fast weißer, sehr fein verteilter Niederschlag ab, der sich in Benzol vollständig zu einer leicht beweglichen, kolloidalen Flüssigkeit löste und durch Petroläther als farblose Gallerte wieder abgeschieden wurde. Die Benzollösung des festen Chlorkalium-Organosols schied selbst nach langem Stehen kein Gel ab. Es lag somit eine sehr beständige Organosolform vor. Das von der Mutterlauge befreite und in *vacuo* getrocknete Präparat war weiß, amorph und in Wasser klar löslich.

0.3063 g Sbst.: 0.552 g AgCl. Gef. KCl 93.8.

### Versuche mit Benzyl-malonsäureester.

#### Kalium-benzylmalonsäureester und Chlor-essigester.

XVIII. In Benzol: Die Kaliumverbindung wurde aus 5 g Ester, in 35 ccm Benzol gelöst, und 0.6 g Kalium (theoret. 0.78 g) dargestellt. Das Metall reagierte unter Wärmeentwicklung und war in 2 Minuten gelöst. In die gelbliche, etwas gelatinöse Flüssigkeit gab man 3 g Chloressigester (theoret. 2.44 g), mit 10 ccm Benzol verdünnt. Die Mischung wurde unter zeitweiligem Umschütteln nach  $\frac{3}{4}$  Stunden dünnflüssig. Die Umsetzung hatte ohne äußere Wärmezufuhr stattgefunden. Eine Probe der Lösung war klar filtrierbar, enthielt somit das Organosol des Chlorkaliums, das sich sowohl durch Petroläther als durch Äther in flockiger Form ausfällen ließ. Nach  $3\frac{1}{2}$ -ständigem Stehen wurde das gesamte Reaktionsprodukt mit dem mehrfachen Volumen Äther versetzt und so das feste Organosol erhalten. Wir wählten Äther als Fällungsmittel, um das Ausfallen des bei der Reaktion entstandenen Benzyl-äthenyltricarbonsäureesters nach Möglichkeit zu vermeiden. Die Fällung wurde mit Äther und dann mit Petroläther dekantiert, filtriert und getrocknet. Petrolätherfeucht war das Produkt in Benzol vollständig kolloidal löslich. Das getrocknete, in das Gel übergegangene Präparat war weiß, amorph, leicht zerreiblich und in Wasser klar löslich.

0.221 g Sbst.: 0.3126 g AgCl. — 0.2288 g Sbst.: 0.2228 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Gef. KCl 73.6, K 43.7.

Die gefundene Kaliummenge entspricht einem Überschuß von 5.1 % Kalium, welches als organisches Salz vom Kolloid adsorbiert wurde.

XIX. In Äther: Der Versuch wurde unter Anwendung von Äther wie der vorstehende ausgeführt. Die Kaliumverbindung war im Äther farblos gelöst. Die Einwirkung des Chloressigesters vollzog sich bei Zimmertemperatur, wobei sich die Lösung trübe und schließlich einen weißen Niederschlag des Organosols absetzte, das zuerst mit Äther, dann mit Petroläther dekantiert und unter letzterem 12 Stunden stehen blieb. Nach dieser Zeit war das feste Sol noch vollständig in Benzol löslich. Getrocknet war das Produkt hellgelb, amorph und in Wasser klar löslich.

0.2103 g Sbst.: 0.3045 g AgCl. Gef. KCl 75.3.

#### Kalium-benzylmalonsäureester und Chlor-aceton.

XX. In Benzol: Aus 3.5 g Ester in 35 ccm Benzol und 0.4 g Kalium wurde die Kaliumverbindung dargestellt und 1.6 g Chloraceton, mit etwas Benzol verdünnt, zugegeben. Die Umsetzung trat sofort unter Rotfärbung ein. Die im durchfallenden Licht klare Flüssigkeit war filtrierbar, enthielt also das Organosol des Chlorkaliums. Es wurde mit Petroläther gefällt. Das feste Organosol war nach 16-stündigem Stehen unter Petroläther noch vollständig in Benzol löslich. Das gereinigte, in das Gel übergegangene, trockne Präparat war dunkelbraun, amorph und klar in Wasser löslich. Es enthielt der Analyse zufolge viel adsorbiertes organisches Salz.

0.2243 g Sbst.: 0.2405 g AgCl. Gef. KCl 55.8.

XXI. In Äther: Die Kaliumverbindung aus 5 g Ester in 35 ccm Äther wurde mit 2.3 g Chloraceton umgesetzt, wobei sich die Lösung rot färbte und sich das feste Organosol des Chlorkaliums als orangeroter Niederschlag absetzte, der durch Dekantieren mit Äther gereinigt wurde. Ätherfeucht löste sich die Adsorptionsverbindung nach 16-stündigem Stehen noch vollständig in Benzol. Aus der ätherischen Mutterlauge konnte durch Petroläther ebenfalls noch etwas Organosol abgeschieden werden.

Das beim Trocknen in das Gel übergegangene Produkt war amorph, von rotbrauner Farbe, etwas hygroskopisch und in Wasser klar löslich.

0.1268 g Sbst.: 0.1667 g AgCl. Gef. KCl 68.4.

#### Versuche mit *i*-Amyl-acetessigester.

XXII. Im Anschlusse an obige Versuche haben wir auch den *i*-Amyl-acetessigester in Benzol- und Ätherlösung in die Kaliumverbindung übergeführt und Chlor-essigester und Chlor-aceton in der angegebenen Art darauf einwirken lassen. Wie zu erwarten, verliefen die Reaktionen unter Bildung von Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Chlorkaliums. Da die Versuche nichts wesentlich Neues ergaben, so sei nur angeführt, daß in benzolischer Lösung sich die Kolloide zum großen Teil als Gele von gallertiger Beschaffenheit ausschieden, während es in ätherischer Lösung gelang, die festen Organosole als feinpulvige Niederschläge zu erhalten, die sich in Benzol kolloidal lösten, aus dem aber bald die irreversiblen Gele gallertig ausfielen.

Wie die vorstehenden Versuche lehren, existieren die Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Chlorkaliums in fünf verschiedenen Modifikationen: Als flüssiges und festes Organosol, als flüssiges Gel, als festes, reversibles Gel, löslich in Benzol (s. Versuch VIII und XVI) und als festes, irreversibles Gel.

Die zuweilen gebrauchte Bezeichnung der festen Sole als »reversible Gele« ist demnach auf die kolloidalen Alkalihalogenide nicht anwendbar, da bei diesen das reversible Gel sich vom festen Sol scharf unterscheidet. Das flüssige Organogel und das feste, reversible Organogel sind als Übergangsformen von den Solen zu den irreversiblen Gelen aufzufassen.