

#### 40. C. Paal und Kurt Zahn: Über kolloidales Brom- und Jodkalium.

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

(Eingegangen am 7. Januar 1909.)

Analog der Gewinnung von Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Chlornatriums<sup>1)</sup> entstehen nach den Versuchen des einen von uns und Gustav Kühn durch Umsetzung organischer Bromderivate mit Natriummalonsäureester und ähnlichen Natriumverbindungen bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel die Organosole und Gele des Bromnatriums<sup>2)</sup>, deren Stabilität durch einen mehr oder minder hohen Gehalt an organischer Substanz bedingt ist. Letztere kann aus den der Reaktion entgangenen Natriumverbindungen bestehen; wesentlich handelt es sich aber hierbei um Natriumsalze höhermolekularer, organischer Säuren unbekannter Art, die bei der Umsetzung der Halogenderivate mit den Natriumverbindungen durch einen als Nebenreaktion verlaufenden Kondensationsprozeß entstehen. Im Vergleich zu den Chlornatrium-Solen zeigen die analogen Bromnatrium-Kolloide geringere Stabilität, die sich durch den schnelleren Übergang der Sole in die irreversiblen Gele bemerkbar macht.

Im Anschlusse an die vorstehende Untersuchung über kolloidales Chlorkalium haben wir uns auch mit der zu kolloidalem Brom- und Jodkalium führenden Einwirkung organischer Brom- und Jodderivate auf die Kaliumverbindungen des Malonsäureesters und seiner Substitutionsprodukte beschäftigt.

Zur Gewinnung der Adsorptionsverbindungen des kolloidalen Bromkaliums ließen wir Bromessigester, Bromacetophenon (Phenacylbromid), Bromaceton und Acetylbromid auf die Kaliumverbindungen des Malonsäureesters, des Äthyl- und Benzylmalonsäureesters einwirken. Dieselben Unterschiede in der Beständigkeit der Chlorkalium- und Bromnatrium-Sole zeigten sich auch bei den Bromkalium-Solen im Vergleich zu den in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Chlorkalium-Kolloiden. So konnte z. B. durch die Einwirkung von Bromessigester auf Kaliummalonester das Bromkalium nicht als Sol erhalten werden, sondern es schied sich sofort das Gel ab, während das analog dargestellte Bromnatrium-Sol wenigstens kurze Zeit haltbar war (l. c.). Als jedoch an Stelle des Malonesters Äthyl- und Benzylmalonester zur Anwendung kamen, gelang die Darstellung relativ beständiger Bromkalium-Organosole. Ähnliche Verhältnisse fanden sich auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1436, 2859 [1906]; **41**, 51 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2863 [1906]; **41**, 58 [1908].

bei der Wechselwirkung zwischen Bromaceton und Bromacetophenon und Kaliummalonester, wobei teils wenig beständige Organosole, teils direkt flüssige, oder irreversible, feste Gele entstanden. Bemerkenswerte Unterschiede zeigten sich auch, je nachdem man die Umsetzungen in Benzol- oder Äther-Lösung sich vollziehen ließ. In ersterem Falle entstanden entweder rasch vergängliche, flüssige Sole und Gele, in letzterem beständige Sole in fester Form, die, unter Äther aufbewahrt, manchmal mehrere Tage ihren Sol-Charakter bewahrten. Beim Trocknen verwandelten sich die Organosole ausnahmslos in die irreversiblen Gele.

Während die schon beschriebenen, flüssigen Organosole des Chlornatriums und Chlorkaliums im durchfallenden Licht als völlig klare Flüssigkeiten erscheinen, sind die Sole des Bromnatriums im durchfallenden Licht trübe infolge Suspension minimaler Mengen von äußerst fein verteilten, winzigen Bromnatrium-Kügelchen, die vom Filter nur unvollständig zurückgehalten werden (l. c.). Dieselbe Erscheinung fand sich auch bei den flüssigen Bromkalium-Solen. Das Auftreten dieser Trübungen dürfte auf Spuren von Wasser zurückzuführen sein, von dem sich die Glasgefäße und die verwendeten Reagenzien nur schwer vollständig befreien lassen. Aus den empfindlichen Solen des Kalium- und Natriumbromids werden, wie es scheint, durch diese Spuren anhängenden Wassers minimale Mengen des irreversiblen Gels gebildet, welches sich in feinsten Verteilung ausscheidet und dadurch die Trübung verursacht.

In der schon erwähnten Mitteilung von Paal und Kühn »über kolloidales Brom- und Jodnatrium« wurde über die Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäureester auf Natrium-äthylmalonsäureester berichtet, die zu einer Adsorptionsverbindung des höchst labilen Jodnatrium-Sols führte. In der Annahme, daß der Benzylmalonsäureester infolge seines höheren Molekulargewichts vielleicht eine etwas größere Schutzwirkung ausüben und das Jodkalium-Sol an sich etwas beständiger als das des Jodnatriums sein würde, ließen wir  $\beta$ -Jod-propionsäureester auf in Benzol und Äther erzeugten Kalium-benzylmalonsäureester einwirken. In beiden Versuchen entstand neben dem labilen Organosol des Jodkaliums auch dessen irreversibles Gel, in welches auch das Sol in kurzer Zeit überging.

Dasselbe Verhalten beobachteten wir auch bei der Umsetzung des  $\beta$ -Jodpropionsäureesters mit Kalium-*i*-amylacetessigester.

Erheblichere Unterschiede in der Beständigkeit des Jodkalium-Sols im Vergleich zu dem des Jodnatriums konnten nicht festgestellt werden, doch schien ersteres ein wenig beständiger zu sein.

Die Stabilität der Organosole der Alkalihalogenide nimmt mit steigendem Atomgewicht der Halogene ab, dagegen scheint sie mit

steigendem Atomgewicht der Alkalimetalle zuzunehmen. Eine sichere Entscheidung, ob letztere Annahme allgemein zutrifft, könnte sich erst ergeben, wenn einerseits Lithium, andererseits Rubidium (und Caesium) in den Kreis der Untersuchung gezogen würden.

### Kolloidales Bromkalium.

#### *Versuche mit Malonsäureester.*

#### Kalium-malonsäureester und Brom-essigester.

I. In Benzol: Die Ausführung aller Versuche geschah, wie in der voranstehenden Mitteilung »über kolloidales Chlorkalium« angegeben wurde.

5 g Malonester in 50 ccm Benzol wurden durch 1.1 g Kalium in die Kaliumverbindung übergeführt und 5.4 g Bromessigester (theoretisch 5.2 g), mit etwas Benzol verdünnt, hinzugefügt. Da die Umsetzung bei Zimmertemperatur nur langsam vorstatten ging, wurde auf dem Wasserbade einige Zeit gelinde erwärmt, wobei jedoch bald die Ausscheidung der Adsorptionsverbindung als irreversibles Gel in Form eines weißen, pulvrigen Niederschlages eintrat. Unter dem Mikroskop bei 450-facher Vergrößerung erwies sich das Gel aus winzigen, durchscheinenden Kügelchen zusammengesetzt, die keine Krystallstruktur zeigten. Da bei dem Versuch längere Zeit erwärmt worden war, wurde ein zweiter angesetzt, bei dem das Gemisch der Komponenten nur eine Minute zum Sieden des Lösungsmittel erhitzt wurde. Auch in diesem Falle entstand das Gel mit den oben angegebenen Eigenschaften. Beide Gele wurden für die Analyse in der in der voranstehenden Mitteilung angegebenen Art durch Waschen mit Benzol und Petroläther gereinigt und getrocknet.

a) 0.3027 g Sbst : 0.4252 g AgBr. Gef. KBr 89.1.

b) 0.4811 g Sbst.: 0.6868 g AgBr. Gef. KBr 89.9.

Beide Versuche hatten somit zu Adsorptionsverbindungen mit fast gleichem KBr-Gehalt geführt.

II. In Xylol: Für den Versuch kamen die vorstehend angegebenen Mengen der Reagenzien in Anwendung. Die Kaliumverbindung wurde in 40 ccm Xylol erzeugt. Die Umsetzung begann in der Kälte und war nach kurzem Erwärmen beendet. Wiederum schied sich das Kolloid als Gel in Gestalt käsiger Flocken und Klümpchen ab, die in angegebener Weise isoliert und getrocknet wurden. Das Präparat bildete eine graugelbliche, amorphe, in Wasser mit neutraler Reaktion lösliche Masse.

0.512 g Sbst.: 0.726 g AgBr. Gef. KBr 89.9.

#### Kalium-malonsäureester und Phenacylbromid.

III. In Benzol: Die aus 5 g Malonester in 50 ccm Benzol und 1.1 g Kalium dargestellte Kaliumverbindung wurde mit 6.6 g Bromacetophenon, ebenfalls in 10 ccm Benzol gelöst, zusammengebracht, wobei sofort Reaktion

unter Bildung einer durch etwas festes Bromkalium getrüben orangefarbenen Flüssigkeit eintrat, die das KBr-Organosol enthielt. Es wurde durch Petroläther in orangegelben, käsigen Flocken gefällt, die sich in Benzol zu einer kolloidalen, trüben Flüssigkeit lösten. Die Fällung ging langsam in das Gel über, das in getrocknetem Zustande eine gelbe, zerreibliche Masse bildete.

0.2532 g Sbst.: 0.2604 g AgBr. — 0.4718 g Sbst.: 0.3264 g  $K_2SO_4$ .

Gef. KBr 65.2, K 31.1.

Dem aus der Brombestimmung ermittelten KBr-Gehalt entsprechen 21.4% Kalium. 9.7% Kalium sind somit in dem adsorbierten organischen Kondensationsprodukt enthalten. Durch Behandlung mit Benzol ließen sich dem festen Gel reichliche Mengen organischer Substanz entziehen. Der KBr-Gehalt des so behandelten Produkts stieg auf 90.8%.

IV. In Äther: Die angewandten Substanzmengen waren die des vorstehenden Versuchs.

Statt Benzol wurde über Natrium getrockneter Äther benutzt. Auf portionsweisen Zusatz der ätherischen Lösung des Phenacylbromids trat Reaktion unter Aufsieden des Äthers ein. Das als äußerst feine Suspension abgeschiedene Kolloid löste sich in Benzol bis auf eine schwache Trübung. Nach 12-stündigem Stehen des Sols unter Äther hatte eine partielle Umwandlung in das irreversible Gel stattgefunden. Das durch Dekantieren gereinigte Sol-Gel-Gemisch ging beim Trocknen vollständig in die Gelform über. Hellgraue, in Wasser klar lösliche, amorphe Substanz.

0.881 g Sbst.: 1.287 g AgBr. — 0.6634 g Sbst.: 0.4626 g  $K_2SO_4$ .

Gef. KBr 92.6, K 31.3.

Davon sind 0.9% des Kaliumgehalts als organisches Salz im Präparat enthalten.

#### Kalium-malonsäureester und Brom-aceton.

V. In Benzol: Wurde wie Versuch II ausgeführt. Auf Zusatz von 5 g Bromaceton, das vorher durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt und in 10 ccm Benzol gelöst worden war, trat beim Schütteln ohne äußere Wärmezufuhr Reaktion ein, wobei sich die Lösung trübte und rotbraune Farbe annahm. Das primär entstandene Organosol des Bromkaliums ging rasch in das flüssige und dann in das irreversible Gel über, das sich als bräunliches Pulver abschied. Auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, stellte es eine graue, etwas hygroskopische Substanz dar, die sich in Wasser mit gelber Farbe und neutraler Reaktion löste.

0.479 g Sbst.: 0.709 g AgBr. Gef. KBr 93.8.

VI. In Äther: Ausführung wie bei Versuch IV unter Anwendung von 5 g frisch destilliertem Bromaceton. Im Gegensatz zum vorstehenden Versuch, der zu einem rasch in das Gel übergehenden Organosol führte, entsteht bei der Umsetzung in ätherischer Lösung ein sehr beständiges Organosol. Beim Zufließen der ätherischen Bromacetonlösung trat Reaktion ein unter Freiwerden von Wärme und Ausscheidung der Adsorptionsverbindung des

KBr-Sols als feiner Niederschlag. Seiner feinen Verteilung wegen wurde das Sol durch Dekantieren mit Äther von der braunen Mutterlauge befreit und dann erst auf dem Filter gesammelt und mit Petroläther gewaschen. Unter Äther aufbewahrt, war das Sol noch nach 12 Stunden in Benzol kolloidal löslich und ging erst beim Trocknen in die Gelform über.

0.5504 g Sbst.: 0.7752 g AgBr. — 0.3300 g Sbst.: 0.2207 g  $K_2SO_4$ .

Gef. KBr 89.3, K 30.0.

89.3 % KBr entsprechen 29.4 % Kalium. 0.6 % Kalium sind daher als organisches Salz im Organosol-adsorbiert enthalten.

### Kalium-malonsäureester und Acetylbromid.

VII. In Benzol: Versetzt man den in Benzollösung in den schon angegebenen Mengenverhältnissen dargestellten Kaliummalonester mit einer Lösung von 5.5 g Acetylbromid in 10 cm Benzol, so tritt sofort unter Erwärmung Umsetzung ein, wobei das irreversible Gel des Bromkaliums in käsigen Flocken ausfällt. Das Filtrat davon ist frei von KBr. Das Gel wurde in angegebener Art gereinigt und getrocknet. Weißes, amorphes Produkt.

0.4992 g Sbst.: 0.734 g AgBr. Gef. KBr 93.2.

VIII. In Äther: Während sich unter den Bedingungen des vorstehenden Versuches das KBr sofort als irreversibles Gel abscheidet, gelingt es bei Anwendung von Äther, das sehr labile, nur kurze Zeit haltbare Sol in fester Form zu gewinnen.

Beim Eingießen der ätherischen Acetylbromidlösung in die des Kaliummalonesters (angewandte Mengen der Reagenzien wie bei Versuch VII) färbt sich die Mischung vorübergehend gelb, wird aber beim Schütteln farblos und der Äther gerät ins Sieden unter Ausscheidung eines feinen, weißen Niederschlages. Eine sofort herausgenommene, in der ätherischen Mutterlauge suspendierte Fällung löste sich nur zum Teil in überschüssigem Benzol, aus welchem das feste Sol durch Petroläther in weißen Flocken wieder gefällt wird. Ein Teil des primär entstandenen Sols hatte sich also schon nach kurzer Zeit gelisiert. Das in der ätherischen Mutterlauge suspendierte Gemisch von Sol und Gel wurde abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Nach dem Filtrieren war die Umwandlung in das Gel eine vollständige. Das getrocknete Gel und auch das Sol bestanden aus fast reinem Bromkalium, woraus sich auch die geringe Beständigkeit des intermediär entstandenen, nur ungefähr 10 Minuten als solches haltbaren, festen Sols erklärt.

0.4795 g Sbst.: 0.747 g AgBr. Gef. KBr 98.9.

### Versuche mit Äthyl-malonsäureester.

#### Kalium-äthylmalonsäureester und Brom-essigester.

IX. In Benzol: Aus 5 g Äthylmalonester in 30 cm Benzol und 0.9 g Kalium wurde die Kaliumverbindung dargestellt und zu dieser 5.3 g Bromessigester (theoret. 4.6 g), in 10 cm Benzol gelöst, gegeben. Die Reaktion beginnt in der Kälte und wird durch kurzes Erwärmen vollendet. Man er-

hält so eine gelbe, durch eine feine Suspension getrübbte Flüssigkeit, welche Bromkalium als Organosol enthält. Die darin enthaltene Trübung ist so fein verteilt, daß sie durch Filtration nicht ganz beseitigt werden kann.

Die Filtrierbarkeit der Lösung weist mit Sicherheit darauf hin, daß das echte Sol und nicht etwa das flüssige KBr-Gel vorliegt. Durch überschüssigen Petroläther fiel die Adsorptionsverbindung des KBr-Sols in weißen, amorphen Flocken aus, von denen sich eine Probe mit den ursprünglichen Eigenschaften in Benzol löste. Eine andere Probe der Fällung blieb zwei Tage unter Petroläther stehen und war erst nach Verlauf dieser Zeit in das irreversible Gel übergegangen. Die Hauptmenge des gefällten, festen Sols wurde abfiltriert, gewaschen und durch Trocknen in das Gel verwandelt, das eine gelbliche, amorphe, mit neutraler Reaktion in Wasser klar lösliche Masse bildete.

0.2384 g Sbst.: 0.2905 g AgBr. Gef. KBr 74.3.

X. In Äther: Unter Anwendung der im voranstehenden Versuch angegebenen Mengenverhältnisse, wobei an Stelle von Benzol Äther trat, ließen wir die Komponenten ohne Wärmezufuhr auf einander wirken. Die Mischung erwärmte sich von selbst, wobei die ursprünglich dickflüssige Lösung sich in eine dünnflüssige Milch verwandelte. Eine Probe derselben löste sich bis auf eine schwache Trübung in Benzol, enthält also das feste Organosol, das sich aus seiner Lösung durch Petroläther weißflockig abschied. Das in Äther suspendierte Organosol setzte sich erst nach eintägigem Stehen als weißer Schlamm ab, der durch Dekantieren mit Äther gereinigt wurde, was wieder zwei Tage beanspruchte. Ein kleiner Teil des Bromkaliums war auch in der ätherischen Mutterlauge als Äthersol gelöst und konnte daraus durch Petroläther gefällt werden. Die durch Dekantieren mit Äther gereinigte Hauptmenge des festen Sols wurde mit Petroläther auf das Filter gebracht. Petrolätherfeucht war das Sol drei Tage nach seiner Darstellung immer noch mit den ursprünglichen Eigenschaften in Benzol löslich. Die Lösung war durch Papier filtrierbar, enthielt also das echte Sol, das sich auch in flüssigem Zustande als recht beständig erwies, denn erst nach drei Tagen begann die Ausscheidung einiger Flocken des irreversiblen Gels. Das beim Trocknen entstehende Gel war eine weiße, amorphe, in Wasser neutral lösliche Substanz.

0.5283 g Sbst.: 0.736 g AgBr. Gef. KBr 88.3.

Während die Einwirkung von Bromessigester auf Kaliummalonester sofort zum KBr-Gel führte (s. o.), ergab die Anwendung des Äthylmalonesters unter sonst gleichen Bedingungen beständige und hochprozentige KBr-Organosole.

Kalium-äthylmalonsäureester und Phenacylbromid.

XI. In Benzol: Versuchsausführung wie bei IX. Auf Zusatz von 6 g Bromacetophenon in 10 ccm Benzol trat sofort Reaktion ein, die Lösung wurde erst dünnflüssig, färbte sich rot und ging dann rasch aus dem Zustand des flüssigen Sols in den des flüssigen

Gels über, wobei die Flüssigkeit stark opalisierend und konsistenter wurde. Schon nach ein paar Minuten begann die Umwandlung des flüssigen in das irreversible Gel, das sich in Form amorpher Flocken und Klümpchen absetzte, die durch Dekantieren mit Benzol von der Mutterlauge befreit und mit Petroläther auf das Filter gebracht wurden.

Beim Trocknen entstand eine amorphe, zerreibliche, in Wasser neutral lösliche Substanz.

0.3488 g Sbst.: 0.463 g AgBr. — 0.5272 g Sbst.: 0.356 g  $K_2SO_4$ .  
Gef. KBr 84.2, K 30.3.

84.2 Teile KBr enthalten 27.6 Teile Kalium. 2.7 % Kalium sind im Gel als organisches Salz enthalten.

XII. In Äther: Wurde, wie Versuch X ausgeführt, unter Anwendung von Äther als Lösungsmittel. Beim Zusammenbringen der Komponenten trat Reaktion ein unter Bildung einer milchigen Flüssigkeit, von der sich eine Probe auf Zusatz von Benzol nicht aufhellte. Es war also Gelbildung eingetreten. Durch Absetzenlassen der feinen Suspension, Dekantieren mit Äther und Petroläther und Trocknen wurde das Gel als amorphe Masse erhalten.

0.3173 g Sbst.: 0.442 g AgBr. Gef. KBr 88.3.

Kalium-äthylmalonsäureester und Brom-aceton.

XIII. In Benzol: Versuchsausführung wie bei XI. Das Bromaceton (4.1 g statt der berechneten Menge von 3.8 g) reagierte mit der Kaliumverbindung bei Zimmertemperatur. Auch bei diesem Versuche war das KBr-Sol nur für Augenblicke existenzfähig und verwandelte sich in das Gel, das in Gestalt amorpher, gelber Flocken aus der rotbraunen Lösung ausfiel. In der schon beschriebenen Weise von der Mutterlauge befreit, bildete es getrocknet ein bräunliches, mit gelber Farbe in Wasser lösliches, amorphes Produkt.

0.4711 g Sbst.: 0.63 g AgBr. Gef. KBr 84.4.

XIV. In Äther: Im Gegensatz zum Ergebnis des voranstehenden Versuches entstand bei Anwendung von Äther statt Benzol unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ein sehr beständiges Organosol des Bromkaliums, das sich bei der Umsetzung aus der dunkelrotbraun gewordenen Lösung als sehr feine Suspension abschied, welche nur langsam sedimentierte. Dieses schwach bräunlichgelbe Sediment wurde durch wiederholtes Dekantieren mit Äther und Petroläther gereinigt, was fünf Tage in Anspruch nahm. Nach Verlauf dieser Zeit löste sich eine Probe der Substanz noch unverändert bis auf eine minimale Trübung in Benzol zu einer filtrierbaren, kolloidalen Flüssigkeit. Demnach mußte in dem ausgeschiedenen Reaktionsprodukt das feste Organosol des Bromkaliums und in seiner Benzollösung das feste Sol, frei von flüssigem Gel, vorliegen.

Erst beim Trocknen verwandelte sich das feste Sol in das irreversible Gel, ein bräunliches, amorphes Produkt mit sehr hohem KBr-Gehalt.

0.4182 g Sbst.: 0.5942 g AgBr. Gef. KBr 90.1.

*Versuche mit Benzyl-malonsäureester.*

**Kalium-benzylmalonsäureester und Brom-essigester.**

XV. In Benzol: Die Kaliumverbindung aus 5 g Benzylmalonester in 30 ccm Benzol (s. d. voranstehende Mitteilung) wurde mit 4 g Bromessigester in 10 ccm desselben Lösungsmittels zusammengebracht, wobei sofort Umsetzung unter Freiwerden von Wärme und Bildung einer schwach getrübbten, gelben, leicht beweglichen, das KBr-Organosol enthaltenden Flüssigkeit stattfand. Das Sol wurde durch Zusatz des doppelten Volumens Petroläther in weißen, käsigen Flocken abgeschieden, die wir fünfmal mit Petroläther dekantierten. Nach 2 Tagen war die petrolätherfeuchte Fällung in Benzol bis auf die schon erwähnte, schwache Trübung löslich, enthielt also das feste Organosol. Das nach dem Trocknen entstandene Gel war eine gelbliche amorphe Masse, in Wasser bis auf einen geringen organischen Rückstand neutral löslich.

0.2465 g Sbst.: 0.3147 g AgBr. Gef. KBr 80.9.

XVI. In Äther: Wurde wie vorstehender Versuch ausgeführt. Aus der ätherischen Reaktionsflüssigkeit schied sich das feste KBr-Organosol in Form einer weißen Milch ab, von dem sich eine Probe in Benzol bis auf die in allen Versuchen auftretende, geringe Suspension löste. Das so erhaltene, flüssige Sol war ohne merklichen Rückstand filtrierbar. Das aus der ätherischen Lösung abgesetzte Sol wurde durch mehrmaliges Dekantieren mit Äther und Petroläther gereinigt. Unter Petroläther aufbewahrt, löste sich eine Probe nach 24 Stunden mit den ursprünglichen Eigenschaften in Benzol, aus dem es durch Petroläther weißflockig gefällt und nun abermals durch Benzol in das flüssige Sol übergeführt werden konnte. Es war somit eine recht beständige Sol-Modifikation entstanden. Das durch Trocknen aus dem festen Sol erhaltene Gel besaß die im vorstehenden Versuch angegebenen Eigenschaften.

0.343 g Sbst.: 0.4637 g AgBr. — 0.3422 g Sbst.: 0.2232 g  $K_2SO_4$ .

Gef. KBr 85.7, K 29.3,

Dem gefundenen KBr-Gehalt entsprechen 28.2% Kalium, mithin sind 1.1% Kalium als organisches Salz in der Substanz vorhanden.

**Kalium-benzylmalonsäureester und Brom-aceton.**

XVII. In Äther: Der Versuch wurde in bekannter Weise mit 5 g Benzylmalonester und 3.2 g Bromaceton (geringer Überschuß) ausgeführt. Beim Eingießen der ätherischen Bromaceton-Lösung trat sofort Reaktion unter Aufsieden des Äthers und Bildung einer lehmgelben Milch ein. Eine Probe derselben löste sich mit gelbbraunlicher Farbe in Benzol bis auf eine minimale Trübung, enthielt also das KBr-Organosol. Nach ungefähr 12-stündigem Stehen hatte



sich aus dem milchigen Reaktionsprodukt das feste Sol abgesetzt. Es wurde mehrmals mit Äther und dann mit Petroläther dekantiert, was 2 Tage dauerte. Nach dieser Zeit besaß das Sol noch die ursprünglichen Eigenschaften und ging erst nach dem Trocknen in das irreversible Gel, eine bräunliche, amorphe, neutral in Wasser lösliche Masse über.

0.3707 g Sbst.: 0.4638 g AgBr. Gef. KBr 79.3.

### Kolloidales Jodkalium.

Kalium-benzylmalonsäureester  
und  $\beta$ -Jod-propionsäureester.

XVIII. In Benzol: Die Kaliumverbindung, aus 5 g Benzylmalonester dargestellt (s. Versuch XV), wurde mit 7 g  $\beta$ -Jodpropionester (theoret. 6 g) in 10 ccm Benzol versetzt. Beim Schütteln der Mischung trat Umsetzung ein, und es entstand eine das Organosol des Jodkaliums enthaltende Lösung, die im reflektierten Licht als gelbliche Milch, im durchfallenden Licht sofort nach der Reaktion als klare, gelbe Flüssigkeit erschien. Schon nach ein paar Minuten begann aber unter zunehmender Trübung der Lösung die Umwandlung in das Gel, das sich als feine Suspension abschied und nur langsam sedimentierte. Eine Probe des Sediments war in Benzol unlöslich. Es wurde damit und darauf mit Petroläther ausgewaschen und getrocknet. Bei starker Vergrößerung erwies sich das Gel als aus feinsten, durchscheinenden, amorphen, weißen Kügelchen zusammengesetzt. Getrocknet bildete es eine zerreibliche, in Wasser neutral lösliche Substanz von gelblicher Farbe.

0.3099 g Sbst.: 0.3874 g AgJ. Gef. KJ 88.4.

XIX. In Äther: Wurde wie der voranstehende Versuch angestellt. Beim Mischen der ätherischen Lösungen der Komponenten trübte sich die Flüssigkeit milchig. Eine Probe davon löste sich trüb in Benzol. Die filtrierte Benzollösung gab auf Zusatz von Petroläther eine weiße, käsige-flockige Fällung des KJ-Organosols. Demnach war bei der Umsetzung ein Gemisch von festem Sol und Gel entstanden. Nach 1½ Stunden war eine vollständige Umwandlung des ursprünglichen Gemisches in das in Benzol unlösliche Gel eingetreten, das, in bekannter Weise isoliert, die im voranstehenden Versuch angegebenen Eigenschaften besaß.

0.2973 g Sbst.: 0.3795 g AgJ. Gef. KJ 90.3.

Kalium-*i*-amylacetessigester und  $\beta$ -Jod-propionsäureester.

Die Einwirkung der Komponenten geschah in der angegebenen Art, sowohl in Benzol- als in Ätherlösung. Die Reaktion trat in der Kälte langsamer und unvollständiger ein als beim Kalium-benzylmalonester. Die bei beiden Versuchen auftretenden Erscheinungen waren die der Versuche XVIII bzw. XIX. Unterschiede in der Haltbarkeit der primär entstehenden KJ-Organosole gegenüber denen der beiden voranstehenden Versuche waren nicht nachzuweisen.

Die isolierten Adsorptionsverbindungen der KJ-Gele enthielten, in Benzol erzeugt, 54.4% KJ, in Ätherlösung 67.0% KJ. Trotz des hohen Gehaltes an adsorbierter organischer Substanz war, wie erwähnt, die Stabilität der Sole, gegenüber den jodkaliumreicheren Präparaten der beiden vorhergehenden Versuche nicht vermehrt.

#### 41. E. Wedekind: Einseitige Addition einer Tertiärbase an ein Dihalogenid.

(35. Mitteilung<sup>1)</sup> über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Januar 1909.)

Nachdem Verbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom nunmehr eingehend untersucht sind, habe ich mich wieder den mehrsäurigen Ammoniumsalzen<sup>2)</sup> zugewandt und zunächst die Bildungsmöglichkeiten von Verbindungen mit zwei asymmetrischen Stickstoffatomen untersucht. Daß eine direkte Verknüpfung zweier quaritärer Ammoniumkomplexe, also eine vollkommene Analogie mit den Weinsäuren, kaum durchführbar ist, kann man schon aus älteren Beobachtungen von Harries und Haga<sup>3)</sup> entnehmen. Relativ leicht zugänglich sind dagegen zweisäurige Ammoniumsalze, in denen die beiden Stickstoffkomplexe durch eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen getrennt sind. Ich habe schon früher gezeigt<sup>4)</sup>, daß derartige Salze in der Äthylenreihe nur durch Einwirkung von 2 Mol. Halogenalkyl auf ditertiäre Basen zugänglich zu sein scheinen, denn die Einwirkung von Äthylenjodid bzw. -bromid auf einwertige Basen vom Typus des *N*-Methyl-tetrahydrochinolins führt lediglich zu einer Halogenwasserstoff-Abspaltung. Dieses negative Ergebnis konnte event. mit dem relativ schwachen Additionsvermögen der betreffenden Basen in Zusammenhang stehen. Da es aber wichtig war, festzustellen, ob auch bei den zweisäurigen Salzen auf allen denkbaren Wegen identische Produkte entstehen, so habe ich zur Beantwortung dieser Frage eine relativ starke Tertiärbase, das *N*-Methyl-tetrahydroisochinolin (Isokairolin), auf ihr Verhalten gegen Äthylenbromid untersucht. Es

<sup>1)</sup> Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte **41**, 2659 und 2802 ff. [1908].

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte **36**, 1165, 3796 ff. [1903] und **38**, 1840 ff. [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **31**, 57 [1896]; vergl. auch E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes, 2. Auflage, 1907, S. 12.

<sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte **36**, 3798 [1903].