

0.2093 g Sbst.: 0.3833 g CO₂, 0.0466 g H₂O, 0.1001 g Br.

C₁₄H₈Br₂. Ber. C 50.0, H 2.4, Br 47.6.

Gef. » 49.9, » 2.5, » 47.8.

Ob dieses 3.9-Dibrom-phenanthren mit dem von Schmidt¹⁾ beschriebenen, durch direktes Bromieren erhaltenen 3.9(10)-Dibrom-phenanthren vom Schmp. 146° identisch ist oder nicht, kann ich nicht entscheiden, da diese Substanz mir nicht zugänglich ist. Da aber das 3.10-Dichlor-phenanthren erheblich niedriger schmilzt als das 3.9-Dichlor-phenanthren, dürfte dasselbe Verhalten auch bei den Brom-derivaten obwalten; es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch Schmidts Dibrom-phenanthren die Konstitution 3.9 besitzt.

Das 3.9-Dibrom phenanthren gibt bei der Oxydation mit Chrom-säure das 3-Brom-phenanthrenchinon, das ebenso wie das 3-Chlor-phenanthrenchinon²⁾ in Natriumbisulfit - Lösung fast unlöslich ist.

Upsala, Universitätslaboratorium.

23. H. Sandqvist und E. Mohlin: Ammoniumtetraoxalat, ein Zersetzungspprodukt des Isoamylnitrits.

(Eingegangen am 2. Dezember 1919.)

An den Wänden einer Flasche, die etwa ein Kilogramm weitgehend zersetzes käufliches Amylnitrit enthielt, nahmen wir zahlreiche glänzende Krystallchen wahr, die teils als unregelmäßig sechsseitige, teils als rhombenähnliche Tafeln erschienen und bei 127° schmolzen. Die untere Flüssigkeitschicht (etwa 300 ccm) gab als Rückstand bei der Destillation noch eine kleine Menge derselben Substanz. Sie wurde aus Wasser umkristallisiert, bis sie konstant bei 129.5—130.5° unter Zersetzung schmolz. Sie trat dabei in Nadeln oder Stäbchen auf, und ihre Menge betrug dann 1.8 g. In Eisessig ist sie schwer löslich, in Äther und Benzol unlöslich. An der Luft und über Schwefelsäure blieb ihr Gewicht unverändert.

0.1742 g Sbst.: 0.1330 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1758 g Sbst.: 0.1352 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1759 g Sbst.: 9.30 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1862 g Sbst.: 9.40 ccm N (17°, 777 mm).

C₄H₁₁O₁₀N. Ber. C 20.59, H 4.76, N 6.01.

Gef. » 20.82, 20.97, » 5.18, 4.84, » 6.16, 6.08.

¹⁾ B. 37, 3571, 3577 [1904].

²⁾ Sandqvist und Hagelin, B. 51, 1523 [1918].

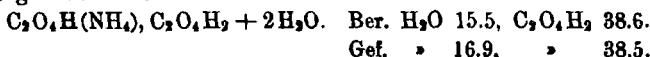
Die empirische Formel ist somit $C_4H_{11}O_{10}N$. Da die Substanz in wässriger Lösung stark sauer reagiert, wurde sie mit Phenolphthalein titriert:

0.0686 g Sbst. verbrauchten 10.40 ccm 0.0906-n. Natronlauge, was einem Äquivalentgewicht von 72.8 entspricht. Das stimmt einigermaßen mit der Annahme überein, daß eine dreibasische Säure vorliegt, denn das aus der empirischen Formel berechnete Äquivalentgewicht wird dann 77.7.

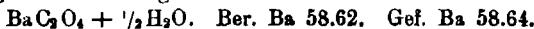
Weiter wurde gefunden, daß die Substanz beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak abgab, und da wir auch mit Platinchlorid die sehr charakteristischen Krystallchen von Platinsalmiak erhielten, kann der Stickstoff nur als Ammonium gebunden sein.

Beim Erhitzen der Substanz im Glasrohre auf 100° treten Wasserdropschen auf, weshalb sie Krystallwasser enthält. Bei höherer Temperatur bemerkte man die Sublimation von feinen Nadeln, die wir durch den Schmelzpunkt und das Calciumsalz als Oxalsäure erkannten.

0.2567 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 105° in 5 Stdn. 0.0472 g an Gewicht. Dann trat ein (nach 30 Stdn. noch konstanter) Gewichtsverlust von 0.00076 g pro Stunde ein. Korrigiert man den Gewichtsverlust während der fünf ersten Stunden durch Abziehen von 0.0038 g, so wird er 0.0434 g. Dann wurde die Probe auf 138° erhitzt. Das Gewicht nahm anfangs schnell ab, war aber nach 18 Stdn. konstant, indem Erhitzen während noch 7 Stdn. eine Abnahme von nur 0.0002 g bewirkte. Der gesamte Gewichtsverlust war dann 0.1419 g. Zieht man davon das Wasser mit 0.0434 g ab, so hat die Substanz 0.0985 g Oxalsäure verloren.



Durch Fällen der Substanz in wässriger Lösung mit Barytwasser bekamen wir einen feinkörnigen Niederschlag von Bariumoxalat: 0.1523 g Sbst.: 0.1517 g BaSO₄.



Nach sehr langem Erhitzen schmilzt die rückständige Substanz bei etwa 209° unter Zersetzung; es hat sich dann offenbar Oxamidsäure gebildet.

Es kann somit kein Zweifel daran bestehen, daß die Substanz das Ammonium-tetraoxalat, $C_2O_4H(NH_4)$, $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ ist, das beim Erhitzen zuerst Wasser und dann Oxalsäure abgibt, wonach schließlich das saure Ammonium-oxalat Oxamidsäure geht. Wir stellten deshalb das Ammonium-tetraoxalat synthetisch dar und fanden seinen Schmelzpunkt, sowie den der Mischung beider Substanzen mit dem der Krystalle aus Amylnitrit übereinstimmend.

Wir haben dieses schlichte Resultat deshalb hier so eingehend begründet, weil wir — glücklicherweise können wir sagen, denn sonst wäre wohl die Untersuchung unterblieben — erst gegen Abschluß unserer Versuche fanden, daß diese Krystalle aus Amylnitrit schon von Bödtger¹⁾ untersucht worden sind. Er hat indessen den Stickstoffgehalt übersiehen und ist so zu dem falschen Resultat gekommen, daß eine Methan-tetracarbonsäure mit 5 Mol. Krystallwasser vorliege. Auch seine Deutung der Zersetzung der Substanz durch die Wärme ist dadurch teilweise fehlerhaft geworden. Daß Bödtger tatsächlich dieselbe Substanz in den Händen gehabt hat, haben wir durch sein gütiges Entgegenkommen, uns eine Probe davon zu senden, bestätigen können.

Die »Methan-tetracarbonsäure«, deren Existenzfähigkeit wohl überhaupt sehr zweifelhaft sein dürfte, ist somit aus der Literatur zu streichen.

Upsala, Universitätslaboratorium.

24. Erich Krause und Reinhard Becker:
Zweiwertiges Zinn als Chromophor in aromatischen Stanno-verbindungen und die Gewinnung von Hexaaryl-distannanen.
 [Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1919.)

Von organischen Verbindungen des zweiwertigen Zinns war bisher nur das Zinndiäthyl bekannt, das zuerst von Löwig²⁾ durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Natrium-Zinn-Legierung dargestellt wurde. Frankland³⁾ erhielt es durch Behandlung von Diäthyl-zinn-dihalogenid mit Reduktionsmitteln oder durch Umsetzung von Zinn-chlortür mit Zinkäthyl. Letzteres wurde später von Pfeiffer⁴⁾ durch Äthylmagnesiumbromid ersetzt.

Eine nähere Untersuchung weiterer, möglichst rein darstellbarer Vertreter von Organoverbindungen des zweiwertigen Zinns war erwünscht, weil Zinndiäthyl ein wenig charakteristisches, nicht destillierbares und auch nicht krystallisierbares Öl darstellt.

Wir haben die organischen Verbindungen des zweiwertigen Zinns in der aromatischen Reihe bearbeitet, weil hier feste, gut zu reinigende Körper zu erwarten waren, und weil wir vermuteten, daß die

¹⁾ Bl. [4] 17, 371 [1915]. ²⁾ A. 84, 320 [1852].

³⁾ A. 85, 329, 338 [1858]; Soc. 35, 130 [1879].

⁴⁾ B. 44, 1269 [1911].