

wiederholtes Umkristallisieren nicht änderte. Analyse¹⁾, Schmelzpunkt und direkter Vergleich ergab ihre Identität mit 9,10-Diphenyl-anthracen, welchem eine Spur durch Umkristallisieren nicht zu entfernenden gelben Körpers beigemengt ist.

Die letzten verbleibenden Mutterlaugen sind intensiv orangerot und fluorescieren gelblichgrün, jedoch konnte die darin enthaltene farbige Substanz noch nicht rein erhalten werden.

Die Nitrierungs- und Reduktions-Versuche, welche wir ange stellt haben, sollen nach ihrer Vervollständigung veröffentlicht werden.

Lausanne, Juni 1922, Organisches Laborat. d. Universität.

22. Richard Lorenz und Elisabeth Brehmer: Einige Molekulargewichts-Bestimmungen in der Arsinsäure-Reihe.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. November 1922.)

Die Verbindungen der Arsinsäure-Reihe, deren physiko-chemische Untersuchungen von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Erika Schmidt²⁾ vor einiger Zeit begonnen wurde, erweisen sich immer mehr als eine sehr geeignete Gruppe von Stoffen, um die Zusammenhänge zwischen Raumerfüllung und Ionen-Beweglichkeit³⁾ praktisch auf dem Gebiete der organischen Chemie fruchtbar zu gestalten. Bekanntlich gelang es bereits auf diesem Wege, Aussagen über die absolute Größe des Benzolkerns zu erhalten und sie den röntgenometrischen Untersuchungen an die Seite zu stellen⁴⁾.

Es besaß daher einige Wichtigkeit, die Grundlagen dieser Untersuchungen, die sich bisher im wesentlichen lediglich auf dem Gebiete des Leitvermögens und der Dichte-Bestimmungen bewegt hatten, durch Feststellung einiger Molekulargewichte zu ergänzen und sicher zu stellen. Die Bestimmungen wurden in der üblichen Weise durch Siedepunktserhöhung in wäßriger Lösung durchgeführt.

¹⁾ siehe oben.

²⁾ Richard Lorenz und Erika Schmidt, Z. a. Ch. 111, 175 [1920]; 112, 209 [1920], 112, 269 [1920].

³⁾ Richard Lorenz, Raumerfüllung und Ionen-Beweglichkeit, Leipzig 1922.

⁴⁾ Richard Lorenz, Z. a. Ch. 113, 131 [1920].

Je nach der Löslichkeit wurde eine Konzentration von $\frac{1}{12}-\frac{1}{15}$ -molar gewählt. Der Dissoziationsgrad wurde nach der Formel: $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v} = K$

berechnet, woraus sich ergibt: $\gamma = -\frac{Kv}{2} \pm \sqrt{K + \left(\frac{Kv}{2}\right)^2}$.

Praktisch genügt es, nach der Formel: $\gamma = -\frac{Kv}{2} + \sqrt{Kv}$ zu rechnen, da $\left(\frac{Kv}{2}\right)^2$ eine sehr kleine Größe ist. γ bedeutet hier den Dissoziationsgrad, v die Anzahl Liter, in denen ein Mol gelöst ist und K die bei der Leitfähigkeitsmessung ermittelte Dissoziationskonstante. Mit Hilfe des so gefundenen Dissoziationsgrades γ wurde dann der van't Hoff'sche Faktor berechnet: $\gamma = \frac{i-1}{z-1}$, worin z die Zahl der Spaltungsteilchen ist, und mittels desselben das experimentell gefundene Molekulargewicht M nach der Formel $M_0 = iM$ auf das zu ermittelnde Molekulargewicht M korrigiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Molekulargewichte der meisten hier aufgeführten Säuren entsprechen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ihrer Ableitung von der einfachen (nicht polymerisierten) Formel: $\left[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2 \right]_n$. Bei der *o*-Phenyldiamin-arsinsäure dagegen liegt offensichtlich Polymerisation vor, die sich bis zum doppelten Molekulargewicht erstrecken kann. Doch ergaben, wie die Tabelle zeigt, verschiedene Präparate voneinander abweichende Ergebnisse.

Von der [*p*-Dimethylamino-phenyl]-arsinsäure und der Dibromphenol-arsinsäure ließ sich infolge geringer Löslichkeit das Molekulargewicht nicht bestimmen.

Es sei an dieser Stelle gestattet, die auf die Strukturformelgebung der bisher physikochemisch untersuchten Stoffe der Arsin-säure-Reihe bezüglichen Hinweise zusammenzustellen.

Arsanilsäure, $(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot AsO_2)H_2$, verhält sich völlig einbasisch, dürfte also besser mit innerer Salzbildung nach: $(C_6H_4(NH_3) \cdot O \cdot AsO \cdot O)H$ zu schreiben sein. Die gleiche Erscheinung gilt bei *o*-Toluidin-arsinsäure, [*p*-Dimethylamino-phenyl]-arsinsäure und *o*-Phenylendiamin-arsinsäure. Letztere Säure ist ausgesprochen einbasisch, mithin kann nur eine der beiden Aminogruppen durch innere Salzbildung neutralisiert sein. Dimethylamino-phenyl-arsinsäure scheint, wie oben gezeigt, weitgehend zu polymerisieren, ist also bei doppeltem Molekulargewicht als zweibasisch zu betrachten. Alle übrigen untersuchten: Resorcin-arsinsäure, [3-Nitro-4-amino-phenyl]-arsinsäure. Dichlor-phenyl-arsinsäure, Dibrom-phenol-arsinsäure, [3-Nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure, [*p*-Jod-phenyl]-arsinsäure, [4-Amino-3-carboxy-phenyl]-arsinsäure.

nyl]-arsenoxyd verhielten sich dem Leitvermögen gegenüber im wesentlichen normal, und ergeben, soweit untersucht, wie aus der hier mitgeteilten Tabelle hervorgeht, auch normale Molekulargewichte.

Tabelle I. Molekulargewichte.

| | Ber. | Gef. | Korr. | γ |
|---|------|----------------------------|-------------------|----------|
| Arsanilsäure | 217 | 215 204 214 | 217 206 216 | 0.0103 |
| <i>o</i> -Toluidin-arsinsäure | 231 | 220 | 221.2 | 0.0101 |
| Resorcin-arsinsäure | 234 | 212 200 | 217 205 | 0.025 |
| [3-Nitro-4-amino-phenyl]-arsinsäure . | 260 | 230 | 244 | 0.060 |
| [3-Nitro-4-oxy-phenyl]-arsinsäure . | 263 | 228 | 237 | 0.0399 |
| [3-Nitro-phenyl]-arsinsäure | 250 | 212 | 223 | 0.051 |
| <i>p</i> -Phenylen-diarsinsäure | 326 | 291 | 319 | 0.097 |
| <i>o</i> -Phenyldiamin-arsinsäure | 232 | I. Präparat: 426 420 | — | — |
| | | II. Präparat: 354.6 | | |

23. Paul Schorin: Über die Zersetzung von Äthern durch metallisches Natrium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 15. November 1922.)

In ihrem chemischen Verhalten sind die einfachen Äther bekanntlich durch ziemlich große Beständigkeit ausgezeichnet. Am leichtesten werden sie noch von Jodwasserstoffsäure gespalten; auf Diphenyläther wirkt jedoch auch dieses Reagens nicht ein. Bamberger¹⁾ hat gefunden, daß die fett-aromatischen Äther durch 24-stündiges starkes Erhitzen bis auf 300—400° in zugeschmolzenen Röhren zersetzt werden; Phenetol z. B. nach folgender Gleichung:



Infolge ihrer Beständigkeit und chemischen Passivität wandte man deshalb die einfachen Äther unbedenklich als bequemes Lösungsmittel bei der Darstellung verschiedener metallorganischer Verbindungen an;

¹⁾ Bamberger, B. 19, 1819 [1886].