

lich die schuppig rauhe, metallisch platin-glänzende Form des Retortengraphites an, er kann aber so frei von Graphit erhalten werden und bildet dann eine von der typischen Glanzkohle insofern verschiedene Form, als die glänzend glatte Oberflächenentwicklung fehlt. Für diese ist eben die Grundbedingung maßgebend, daß die Abscheidung des Methan-Kohlenstoffs an glatter, unveränderlicher Oberfläche bei (wenigstens bis zu 1400°) möglichst hoher Temperatur, gleichmäßig und mit einer der Ordnungsgeschwindigkeit angepaßten Häufungsgeschwindigkeit erfolgt.

Steigt die Temperatur im glatten Porzellantiegel über 1300°, so kann das zutretende Leuchtgas auf der mit Glanzkohle bedeckten inneren Tiegelfläche Kohlenstoff in so schnellem Tempo abscheiden, daß glänzende, perl-schnur-artige Fäden oder platinartig-metallische Dendriten aus der Fläche im Tiegelinnern emporwachsen, die chemisch und Röntgen-optisch der reinen graphitfreien Glanzkohle entsprechen.

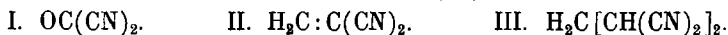
Diese ist demnach eine besondere Form des kristallisierten Kohlenstoffs, die je nach den örtlichen Bedingungen ihrer Abscheidung verschiedene Ausbildung ihrer Oberfläche erfahren kann, sich aber mit größter Sicherheit an glatten, unveränderlichen Flächen abscheidet.

### 347. Otto Diels und Bruno Conn: Über Methylen-bis-malonitril und Pentan-hexanitril und ihr Verhalten gegen Wasser in der Hitze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 8. August 1923.)

Bei Versuchen zur Gewinnung des Carbonylcyanids (I) haben sich O. Diels, H. Gärtner und R. Kaack<sup>1)</sup> auch mit der Darstellung des Methylen-malonitrils (II) beschäftigt. Statt dieser Verbindung erhielten sie indessen Methylen-bis-malonitril (III), dessen eigentümliches Ver-



halten gegen heißes Wasser<sup>2)</sup> ein genaueres Studium der bei der Reaktion zwischen Formaldehyd und Malonitril entstehenden Produkte wünschenswert erscheinen ließ.

Hierbei haben sich die Beobachtungen, die Knoevenagel<sup>3)</sup> und andere Forscher<sup>4)</sup> bei der Kondensation von Aldehyden mit Acetessigester und ähnlichen Verbindungen gemacht haben, insbesondere der überragende Einfluß der Temperatur während des Kondensationsvorganges und der Menge des Kondensationsmittels im großen und ganzen bestätigt. Nur bewirkt die durch die Anwesenheit der CN-Gruppen bedingte große Beweglichkeit der H-Atome gewisse graduelle, wenn auch nicht prinzipielle Unterschiede.

Es ist z. B. trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen, unter den Produkten der Kondensation von Formaldehyd mit Malonitril das einfache oder polymere Methylen-malonitril (II) zu fassen, obwohl das intermediäre Auftreten dieser Verbindung als höchst wahrscheinlich gefolgert werden muß. So wird zweifellos, wie dies für die Bildung von Benzyliden-bis-acetessigester schon früher angenommen worden ist, die Entstehung des

<sup>1)</sup> B. 55, 3439 [1922].      <sup>2)</sup> l. c., S. 3446.

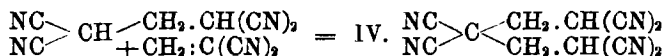
<sup>3)</sup> B. 29, 172 [1896], 31, 730, 740, 2588 [1898].

<sup>4)</sup> vergl. z. B. Meerwein und Schürmann, A. 398, 215 [1913].

als erstes faßbares Produkt auftretenden Methylene-bis-malonitrils (III) so zu deuten sein, daß an zunächst gebildetes Methylene-malonitril 1 Mol. unverändertes Malonitril angelagert wird:



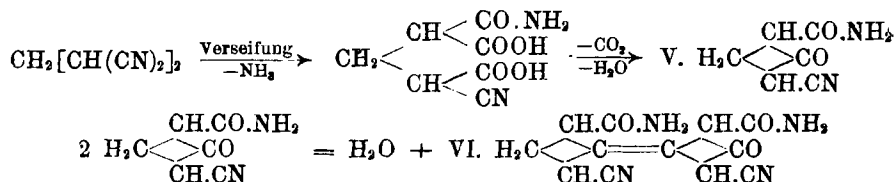
Auch bei der Bildung eines zweiten Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Malonitril, nämlich des Pentan-1.1.3.3.5.5-hexanitrils (IV), wird Methylene-malonitril als Zwischenprodukt eine Rolle spielen und das Pentan-hexanitril durch Anlagerung von Methylene-bis-malonitril an diese Verbindung entstehen:



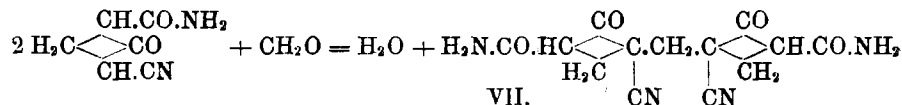
Die Richtigkeit dieser Auffassung dürfte daraus zu schließen sein, daß sich Pentan-hexanitril 1. aus reinem Methylene-bis-malonitril beim Erhitzen mit Wasser unter bestimmten Bedingungen, 2. durch Umwandlung von Methylene-bis-malonitril freiwillig beim mehrtägigen Stehen seiner alkoholischen Mutterlauge bei Zimmertemperatur bildet.

Hieraus folgt aber außerdem, daß Methylene-bis-malonitril (III) in wäßriger und auch in alkoholischer Lösung leicht zu zerfallen vermag, wie sich dies auch beim Pentan-hexanitril (IV) gezeigt hat. Offenbar wird die Leichtigkeit des Zerfalls bei diesen Polynitrilen durch die Anhäufung von CN-Gruppen sehr befördert.

Recht eigenartig ist das Verhalten der beiden Nitrile gegen heißes Wasser: Behandelt man Methylene-bis-malonitril (III) auf dem Wasserbade eine gewisse Zeit mit heißem Wasser, so spielt sich eine ganze Reihe von Vorgängen ab, die zur Bildung zweier voneinander verschiedener Ammoniumsalse führen. Von den zugehörigen Säuren entspricht die eine der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$  (VI), die andere, mit dieser offenbar nahe verwandte, besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$  (VII). Vermutlich verdankt die erstere (VI) ihre Entstehung folgenden Umsetzungen:



Bei der Entstehung der zweiten Verbindung (VII) spielt offenbar 1 Mol. Formaldehyd, das beim Zerfall des Methylene-bis-malonitrils (III) intermediär auftritt, eine Rolle, indem es 2 Mol. der bei der Verseifung des letzteren auftretenden Zwischenproduktes V durch eine Methylengruppe verknüpft:



Bei der bereits angedeuteten Neigung des Pentan-1.1.3.3.5.5-hexanitrils (IV) zum Zerfall läßt sich die Beobachtung verstehen, daß auch bei der Behandlung dieses Nitrils mit heißem Wasser die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$  (VI) entsteht.

Interessant ist ein Vergleich der sauren Eigenschaften der beiden komplizierten Nitrile mit Acetonitril, Malonitril und Cyanoform: Acetonitril,  $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$ , ist als indifferent zu bezeichnen, sofern man ihm nicht wegen seiner Fähigkeit, mit komplexen Säuren Salze zu bilden, den Charakter einer ganz schwachen Base zuerkennen will. Malonitril,  $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ , ist zwar durch eine «saure Methylen-Gruppe» ausgezeichnet, vermag aber die Farbe von Indicatoren nicht zu verändern. Cyanoform,  $\text{HC}(\text{CN})_3$ , ist dagegen eine starke, mit Alkali titrierbare Säure. Auch Methylen-bis-malonitril,  $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CN})_2]_2$ , besitzt einen ausgesprochen sauren Charakter und vermag auf Indicatoren einzuwirken. Es steht in seiner Acidität in der Mitte zwischen Malonitril und Cyanoform. Pentan-hexanitril,  $(\text{CN})_2\text{C}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CN})_2]_2$ , scheint dagegen schwächer saure Eigenschaften zu besitzen. Erst nach längerem Stehen mit Wasser färbt es Lackmus, wobei aber dahingestellt bleiben muß, ob dieses Verhalten nicht auf eine vorhergehende Spaltung in Methylen-bis-malonitril zurückzuführen ist. Worauf die geringere Acidität des Pentan-hexanitrils im Gegensatz zum Methylen-bis-malonitril beruht, läßt sich aus der Strukturformel kaum ablesen.

### Beschreibung der Versuche. Methylen-bis-malonitril<sup>5)</sup>.

Zur Kenntnis dieser Verbindung ist nachzutragen, daß der mit 136—137° angegebene Schmelzpunkt sich bei genauerer Betrachtung nicht als Schmelzpunkt sondern als Sinterungspunkt herausgestellt hat, der allerdings so scharf ist, daß er als bestes Charakteristikum dienen kann. Die bei 136—137° zusammengesinterte und milchig trübe gewordene Substanz schmilzt erst zwischen 160—180° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Der Bildungsprozeß des Methylen-bis-malonitrils ist ganz außerordentlich empfindlich nicht nur gegen ganz geringfügige Temperaturunterschiede, sondern auch gegen katalytische Einflüsse.

Mol.-Gew.-Bestimmungen (nach Landsberger): 3.0913, 0.4074, 0.4570 g Subst. gaben in 11.35, 8.42, 13.74 g Aceton eine Erhöhung von 3.10, 0.55, 0.40°.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4$ . Ber. M 144.1. Gef. M 149.3, 149.6, 141.3.

Verhalten des Methylen-bis-malonitrils beim Erwärmen mit Wasser: Das von O. Diels, H. Gärtner und R. Kaack<sup>5)</sup> angegebene, sehr merkwürdige und zunächst nicht erklärliche Verhalten des Methylen-bis-malonitrils gegen kochendes Wasser gab Veranlassung, den damit zusammenhängenden Komplex von Erscheinungen systematisch zu untersuchen. Dabei hat sich Folgendes herausgestellt:

1. Verreibt man etwas Methylen-bis-malonitril mit kaltem Wasser, worin es fast unlöslich ist, so reagiert das Filtrat stark sauer auf Lackmus.
2. Dementsprechend löst sich Methylen-bis-malonitril leicht in kalter Soda-Lösung, ohne daß sich die Lösung zunächst färbt. Erst allmählich tritt dann Gelbfärbung ein.
3. Bringt man eine Probe Methylen-bis-malonitril in mäßig viel kochendem Wasser über freier Flamme schnell in Lösung und läßt abkühlen, so kristallisiert durch Nebenprodukte nur wenig verunreinigtes Methylen-bis-malonitril wieder aus.
4. Verfäht man ebenso, kocht aber nach eingetretener Lösung noch etwas länger, so scheiden sich Krystalle ab, die sich durch ihr Aussehen, ihren Schmelzpunkt und die Reaktion gegen Lackmus und gerötetes Phenolphthalein als Pentan-hexanitril erweisen.
5. Löst man etwas Methylen-bis-malonitril in der eben ausreichenden Menge kochenden Wassers und erhitzt auf freier Flamme

<sup>5)</sup> l. c.: versehentlich ist dort das Kondensationsmittel — 3 bis 4 Tropfen Piperidin — nicht angegeben worden.

weiter, so trübt sich die Lösung nach einiger Zeit, und es scheiden sich die von O. Diels, H. Gärtner und R. Kaack als I und II bezeichneten Substanzen aus. 6. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbade reagiert das Methylen-bis-malonitril in höchst charakteristischer Art, die sich jedoch von den vorstehenden Reaktionen beim Erhitzen mit freier Flamme in grundsätzlicher Weise unterscheidet.

5 g reines Methylen-bis-malonitril werden in einem Kolben mit eingeschlifftem Rückflußkühler mit 250 ccm kaltem Wasser übergossen und auf das kalte Wasserbad gebracht. Die Größe des Kolbens wurde so gewählt, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit den Wasserbadringen abschneidet. Wird nunmehr das Wasserbad zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich deutlich gelb, und die Krystallmasse geht langsam in Lösung. Nach insgesamt etwa 35 Min. vermehrt sich die noch ungelöste, geringfügige Krystallmenge vorübergehend ein wenig, jedoch ohne daß die Flüssigkeit sich trübt. Nach weiteren 25 Min. ist alles in Lösung gegangen. Etwa 40 Min. später erfolgt in der ganzen, sich infolgedessen trübenden Flüssigkeit die Bildung flimmernder Krystalle, die höchstens 5 Min. anhält. Bis kurz vor Abscheidung der Krystalle wird der Vorgang zeitweise von einer gelinden Gasentwicklung begleitet. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Kohlendioxyd, daneben um sehr wenig Blausäure. Erhitzt man nach Abscheidung der Krystalle weiter, so wird auch Ammoniak entwickelt.

Zu Anfang des Erhitzens ist die Reaktion der Flüssigkeit sauer auf Lackmus. Mit der Zeit läßt aber die Acidität nach und ist, wenigstens mit Lackmus, nicht mehr nachweisbar, sobald alles in Lösung gegangen ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, wobei man die Mutterlauge direkt in ein eisgekühltes Gefäß laufen läßt, um eine weitere Einwirkung des heißen Wassers auf das noch in Lösung Befindliche nach Möglichkeit zu verhindern. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er bildet dann ein aus unregelmäßigen Blättchen bestehendes Krystallpulver von goldbronze-artigem Glanz.

Beim Erhitzen bis auf 300° färbt sich die Verbindung allmählich dunkel, ohne daß eine sonstige Veränderung eintritt. Auf dem Platinspatel erhitzt, hinterläßt sie eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Die Substanz ist nahezu in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, läßt sich dagegen aus heißer verd. Ameisensäure umlösen, wobei sich große, glasglänzende, deutlich gelbe Prismen abscheiden, die mit Alkohol gewaschen werden. Die Ameisensäure-Mutterlauge entwickelt beim Übersättigen mit Natronlauge Ammoniak.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich die Verbindung bei 289—290° unter starker Ausdehnung. Dieser Punkt ist mit aller Schärfe zu beobachten. Aus dem Zersetzungspunkt und dem Vorhandensein von Ammoniak in der Mutterlauge ergibt sich, daß die ursprüngliche, in gelben Blättchen krystallisierende Substanz durch das Umkrystallisieren aus kochender Ameisensäure verändert wird. Da man beim Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure zu demselben Produkte gelangt, so ist die Ameisensäure selbst an der Reaktion nicht beteiligt.

Das aus Ameisensäure auskrystallisierte Produkt wird zur völligen Reinigung aus heißem Acetamid umgelöst, aus dem es in schwach gelbstichigen, einheitlichen, kleinen Prismen vom Zersetzungspunkt 290° wieder

herauskommt. Die so aus 40 g Malonitril erzielte Ausbeute an reinem Material ist nur äußerst gering.

0.1861, 0.0770 g Sbst.: 0.3786, 0.1578 g CO<sub>2</sub>, 0.0665, 0.0289 g H<sub>2</sub>O. — 0.1004, 0.0698 g Sbst.: 18.75 ccm N (17°, 750 mm), 13.1 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.8, H 3.9, N 21.7. Gef. C 55.5, 55.8, H 4.0, 4.2, N 21.7 21.9.

Die Verbindung ist in einer größeren Zahl von Lösungsmitteln, u. a. in Wasser, Alkohol und Aceton, so gut wie unlöslich. Die kalte wäßrige Lösung reagiert zunächst neutral. Nach längerem Stehen wird jedoch blaues Lackmuspapier deutlich gerötet, gerötetes Phenolphthalein schnell entfärbt.

Aus der oben erwähnten, eisgekühlten, wäßrigen Mutterlauge, die bei der Darstellung der Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erhalten wird, fällt eine gelbe, krystallinische Masse aus, die mindestens 2 Substanzen enthält. Da auch in diesem Falle andere Lösungsmittel versagen, wird die krystallinische Masse 2-mal aus heißer, 90-proz. Ameisensäure umkrystallisiert, jedesmal auf dem Filter mit absol. Alkohol gut ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Nach dem ersten Umkrystallisieren besteht die Substanz aus gelben Prismen und schiefen, verzerrten Blöcken, die sich bei 283° unter starker Ausdehnung zersetzen. Nach dem zweiten Umkrystallisieren sind es hellgelbe, einheitliche, lange, dünne Prismen vom scharfen Zers.-Pkt. 293°. Die erste Ameisensäure-Mutterlauge entwickelt beim Übersättigen mit Natronlauge ebenfalls Ammoniak.

Zur Analyse wurde die aus Ameisensäure umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

0.1998, 0.0944 g Sbst.: 0.3956, 0.1875 g CO<sub>2</sub>, 0.0795, 0.0310 g H<sub>2</sub>O. — 0.0935, 0.0733 g Sbst.: 16.1 ccm N (19°, 747 mm), 12.55 ccm N (23°, 768 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 54.15, H 4.19, N 19.45. Gef. C 54.02, 54.2, H 4.45, 3.7, N 19.8, 19.9.

Bei der Titration verbrauchten 0.0992 g Sbst. 6.84 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-KOH. Dies stimmt genau überein mit dem der angenommenen Struktur entsprechenden Mol.-Gew. von 288 und der Annahme, daß die beiden Methin-Wasserstoffatome durch Metall ersetzt werden.

#### Pentan-1.1.3.3.5.5-hexanitril.

1. 8 g Malonitril werden in 50 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit 5.1 g 40-proz. wäßrigem Formalin vermischt. Dazu werden in schneller Folge 0.5 ccm reines Piperidin hinzugesetzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit sofort etwas dunkler und erwärmt sich um wenige Grade. Daher wird das verschlossene Reaktionsgefäß sofort etwa 15 Min. in Eiswasser gekühlt. Nachdem man dann die Reaktionsmasse eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen hat, beginnt die Krystallabscheidung, die dann schnell vor sich geht. Nach insgesamt etwa 1½-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Man erhält so in einer Rohausbeute von 5.3 g rein weiße, durchsichtige Blättchen, die in Benzol, Äther und Chloroform sehr schwer, in Eisessig ziemlich schwer löslich sind. Methylalkohol löst ziemlich leicht, Aceton sehr leicht, doch kommt die Substanz aus diesen Lösungsmitteln nicht wieder heraus. Am besten läßt sie sich aus siedendem Äthylalkohol umkrystallisieren, von dem man etwa 250 ccm für 5 g Substanz gebraucht. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz bei etwa 180° braun, schmilzt scharf bei 226° und zersetzt sich bei etwa 275° unter starker Ausdehnung.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

0.1881 g Sbst.: 0.4126 g CO<sub>2</sub>, 0.0537 g H<sub>2</sub>O. — 0.1189 g Sbst.: 39.0 ccm N (21<sup>0</sup>, 765 mm).  
C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 59.44, H 2.7, N 37.84. Gef. C 59.8, H 3.2, N 38.2.

Mol.-Gew.-Bestimmung (nach Landsberger): 0.4539, 0.4322 g Sbst. gaben in 8.24, 7.79 g Aceton 0.59, 0.58<sup>0</sup> Sdp.-Erhöhung.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Ber. M 222.2. Gef. M 238.2, 243.9<sup>6</sup>).

2. Theoretisch interessant ist eine zweite Darstellungsmethode des Pentan-1.1.3.3.5.5-hexanitriils, die auch noch den Vorzug hat, eine bessere Beherrschung der Versuchsbedingungen zu gewährleisten und daher mit größerer Sicherheit ein reines Produkt zu liefern.

40 g Malonitril werden in 250 ccm 95-proz. Alkohol gelöst, filtriert und auf 0<sup>0</sup> abgekühlt. Hierzu gibt man 25.21 g 40-proz., eiskalte, wäßrige Formalin-Lösung. Nach dem freiwilligen Vermischen der Flüssigkeiten werden dann 10 Tropfen Piperidin im Laufe von 30 Min. zugetropft. Hierauf läßt man 48 Stdn. verschlossen bei 0<sup>0</sup> stehen, wobei nach bekannter Reaktion Methylen-bis-malonitril gebildet wird. Nach Verlauf dieser Zeit versetzt man die neutral reagierende Mutterlauge mit dem darin befindlichen Niederschlage unter kräftigem Umschütteln allmählich mit weiteren 3 Tropfen Piperidin und läßt das Reaktionsgemisch in einem verschlossenen Gefäß 9—10 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen. Durch Entnahme kleiner Krystallproben läßt sich das Fortschreiten der Reaktion genau verfolgen. Das zunächst vorhandene Krystallgemisch geht allmählich in einheitliche Form über; entsprechend steigt der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Substanzproben. Sobald man einheitliche, kleine, längliche, dünne Prismen vom Schmp. 228<sup>0</sup> erhält, wird abgesaugt, die Krystallmasse wie beim Methylen-bis-malonitril mit verd. Schwefelsäure behandelt und weiter verfahren, wie dort<sup>7</sup>) angegeben ist. Die Rohausbeute beträgt 25 g eines Produktes, das nach zweimaliger Umkrystallisation aus etwa 1 l Alkohol rein weiß wird. Schmelzpunkt, Eigenschaften und das Ergebnis der Analyse beweisen die Identität der Verbindung mit Pentan-1.1.3.3.5.5-hexanitriil.

0.2735 g Sbst.: 0.5918 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O. — 0.0851 g Sbst.: 27.3 ccm N (17<sup>0</sup>, 767 mm).  
C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 59.44, H 2.7, N 37.84. Gef. C 59.03, H 2.9, N 38.1.

Verhalten des Pentan-1.1.3.3.5.5-hexanitriils gegen Wasser und Alkalien: Verreibt man eine Probe Pentan-hexanitriil mit wenig Wasser, worin es fast unlöslich ist, so beobachtet man keinerlei Reaktion gegen Lackmus. Gerötetes Phenolphthalein wird jedoch alsbald entfärbt. Läßt man dagegen das Nitril längere Zeit mit Wasser in Berührung, so tritt deutlich erkennbare, saure Reaktion gegen Lackmus auf. In kochendem Wasser gelöst, reagiert das Pentan-hexanitriil bereits nach kurzer Zeit gegen Lackmus. Daher löst sich Pentan-hexanitriil in kalter Soda-Lösung auf, aber — seiner anscheinend geringeren Acidität entsprechend — langsamer als Methylen-bis-malonitril und, abweichend von diesem, unter gleichzeitiger Gelbfärbung.

Werden 3 g Pentan-hexanitriil mit 150 ccm Wasser in genau der gleichen Weise auf dem Wasserbade behandelt, wie dies beim Methylen-bis-malonitril beschrieben worden ist, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelb, und die Substanz geht schließlich in Lösung. Die Gasentwicklung ist etwas stärker als beim Methylen-bis-malonitril. Nach 1 Stde. ist alles gelöst. Gleichzeitig setzt schnelle Krystallabscheidung in der ganzen, sich infolge-

<sup>6</sup>) Aus den Zahlen errechnen sich die Werte: 158.8 und 162.7. Die Zahlen 238.2 und 243.9 sind daraus durch Multiplikation mit  $\frac{3}{2}$  entstanden, unter der Annahme, daß das Molekül des Pentan-hexanitriils in der Wärme in Methylen-bis-malonitril und sich vorübergehend polymerisierendes Methylen-malonitril zerfällt.

<sup>7</sup>) l. c., S. 3445.

dessen trübenden Flüssigkeit ein. Der gebildete Niederschlag muß alsbald abfiltriert werden, da bei weiterem Erwärmen aufs neue eine Gasentwicklung stattfindet. Der Niederschlag hat das gleiche, sehr charakteristische Aussehen, wie der aus Methylen-bis-malonitril gewonnene. Auch der Zersetzungspunkt der aus 96-proz. Ameisensäure umkrystallisierten Substanz stimmt mit dem entsprechenden des Methylen-bis-malonitril-Produktes überein, so daß an der Identität der beiden Verbindungen nicht zu zweifeln ist.

---

**348. A. Thiel und A. Daßler: Berichtigung.**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 21. Juli 1923.)

Unsere Mitteilung über den Zustand von Methylorange und Methylrot im Umschlagsintervall<sup>1)</sup> enthält einen sinnstörenden Irrtum, den wir hiermit berichtigen. Die Absorptionskurve des Methylrots verschiebt sich bei stärkerer Zunahme der H<sup>+</sup>-Konzentration um etwa 10  $\mu$  nicht nach längeren, sondern nach kürzeren Wellen, d. h. die Umwandlung des Zwitter-Ions (der Neutralform) in das Kation ergibt nicht einen bathochromen, sondern einen hypsochromen Effekt. Das ist das Normale für heterocyclischen Ringschluß.

Die aus dem Verhalten des Methylrots gezogenen Schlüsse werden von dieser Richtigstellung nicht berührt. Die Vorstellung, daß das Kation Ringstruktur besitzt, bleibt also in Geltung.

---

<sup>1)</sup> B. 56, 1667 [1923].

---

**Berichtigung.**

Jahrg. 56, Heft 7, S. 1600, 33 mm v. o. lies: »Tetrazane« statt »Tetrazone«.