

Nach dem Trocknen seiner ätherischen Lösung und dem Abdestillieren des Äthers erhält man das β -Isomere beim Abkühlen mit Schneewasser in krystallinischer Form. Aus trocknem Äther umgelöst, stellt es lange Nadeln vom Schmp. 31° dar.

0.1003 g Sbst.: 0.1846 g CO₂, 0.04883 g H₂O.

C₈H₉N₃O₂. Ber. C 50.26, H 5.38. Gef. C 50.21, H 5.41.

Die Ausbeute an β -Nitro- α -dimethylamino-pyridin beträgt unter den in der früheren Abhandlung beschriebenen Bedingungen ungefähr 10% der Theorie.

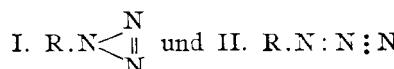
Bei dieser Gelegenheit möchten wir mitteilen, daß wir beim Methylieren des α -Amino-pyridins mit Methyljodid, anstatt Dimethylsulfat, das α -Dimethylamino-pyridin mit einer Ausbeute von 65% erhalten haben.

484. W. Perschke: Über die Struktur der dreiatomigen Radikale der Rhodanwasserstoff- und Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 5. November 1929.)

Mit dem Problem der Struktur-Gleichheit der Radikale (Ionen) CNO, N₃ und CNS haben sich bereits verschiedene Autoren beschäftigt. Cranston und Livingstone¹⁾, die die physikalischen Konstanten von Salzen der Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure bestimmten, sind zu der Annahme gelangt, daß CNO und N₃ gleiche Struktur besitzen dürften. Günther und Perschke²⁾, die nach derselben Methode die Salze der Rhodanwasserstoffsäure und Stickstoffwasserstoffsäure untersuchten, konnten dagegen die Struktur-Gleichheit von CNS- und N₃-Radikalen nicht bestätigen. Da aus diesen Untersuchungen folgen würde, daß auch die CNO- und CNS-Radikale nicht gleich gebaut seien, was an sich unwahrscheinlich ist, so war es interessant, die Struktur dieser beiden Radikale auch nach einer anderen Methode zu vergleichen.

Vor kurzem haben nun Lindemann und Thiele³⁾ zur Aufklärung der Konstitution des Radikals N₃, dem man entweder eine ringförmige oder eine lineare Struktur zuschreiben kann, den von Sugden⁴⁾ in die Chemie eingeführten Begriff des Parachors P herangezogen, der sich nach der Formel $P = M/D - d \cdot \gamma^{0.25}$ berechnet, in welcher M = Molekulargewicht, D = Dichte der Flüssigkeit, d = Dichte ihres Dampfes (kann bei hochsiedenden Flüssigkeiten, die man bei gewöhnlicher Temperatur untersucht, vernachlässigt werden), γ = Oberflächenspannung bei derselben Temperatur, P = Molekular-Parachor ist. P ist eine additive Größe, die man als Summe der Atom-Parachore darstellen kann; letztere sind von Sugden in einer Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden. Durch Vergleich der berechneten und gefundenen Parachor-Werte für verschiedene flüssige Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure (bzw. ihrer Ester) haben Lindemann und Thiele bewiesen, daß von den beiden möglichen Formeln:



die Ringformel die richtige ist.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **129**, 501 [1926].

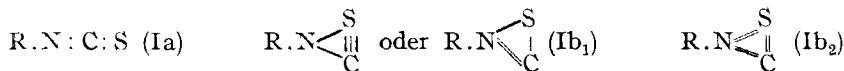
²⁾ Die Arbeit befindet sich im Druck.

³⁾ B. **61**, 1529 [1928].

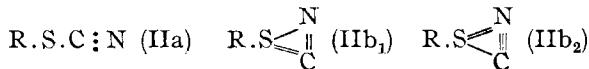
⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1180 [1924].

Es war nun interessant, nach der Parachor-Methode auch die Konstitution des CNS-Radikals unter Verwendung der flüssigen organischen Derivate dieses Radikals zu untersuchen. Organische Verbindungen, die dieses Radikal enthalten, existieren bekanntlich in zwei isomeren Formen: I. den Senfölen, bei denen das organische Radikal an N gebunden ist, II. den eigentlichen Rhodaniden, bei denen das organische Radikal an S gebunden ist.

Für jedes der beiden Isomeren könnte man wie beim N_3 -Radikal Ring-Struktur oder lineare Struktur annehmen. Für die Senföle kämen dann folgende Formeln in Betracht:



Für die Rhodanide sind folgende Formeln möglich:



Zur Berechnung des Molekular-Parachors wurden die von Sugden bestimmten Werte für Atom-Parachore ($C = 4.8$, $N = 12.5$, $S = 48.2$, $H = 17.1$), sowie die Werte für die doppelte und die dreifache Bindung, den Benzolring (75.7) und den Dreiring benutzt. Die Parachore für die doppelte und die dreifache Bindung sind nach Sugden, sowie Lindemann und Thiele gleich 23.2 bzw. 46.2, unabhängig von der Art der Atome, die sich miteinander verbinden. Der Parachor für den Dreiring ist nach den genannten Autoren, unabhängig von der Art der Atome, gleich 16.7. In Analogie mit dem für die doppelte und dreifache Bindung Bestätigten kann man annehmen, daß auch der Dreiring, der aus C, S und N besteht, denselben Wert, 16.7, für seinen Parachor ergeben wird. In der Tabellen-Literatur konnte ich die für die Berechnung des Molekular-Parachors nötigen Daten⁵⁾ für Oberflächenspannung und Dichten nur für drei flüssige Verbindungen mit CNS-Radikal finden: Äthyl-, Isobutyl- und Allylsenföl. Doch sind auch für diese Stoffe die physikalischen Konstanten bei ungleichen Temperaturen angegeben, so daß man die eine von ihnen interpolieren muß, was die Genauigkeit beeinträchtigt.

Tabelle I.

| Stoff | Mol.-Gewicht | t^o | γ_t | d_t^t | P gef. | P ber. nach der Formel | | |
|-------------------|--------------|-------|------------|--|-------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | | | Ia | Ib ₁ | Ib ₂ |
| $C_2H_5.NCS$ | 87.12 | 18.4 | 35.02 | 1.002 | 211.5 | 207.0 | 223.5 | 246.9 |
| $C_4H_9.NCS$ | 115.10 | 11.2 | 31.34 | 0.967 | 281.6 | 285.0 | 301.5 | 324.9 |
| $C_3H_5.NCS$ | 99.12 | 18.4 | 31.53 | { 1.011 ⁶⁾ 1.019 ⁷⁾ | { 232.3 230.5} | 235.0 | 251.5 | 274.9 |

Die Zahlen dieser Tabelle sprechen ohne Zweifel dafür, daß die Senföle die lineare Formel Ia besitzen.

⁵⁾ Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Critical Tables.

⁶⁾ Nach den Tabellen.

⁷⁾ Trifonoff und Ssamarina, Ber. d. Biolog. Forschungs-Instituts d. Universität Perm 6, 291 [1929].

Um genauere Resultate zu erhalten, wurde der Parachor auch für zwei Rhodanide: CH_3SCN und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$ und für Phenylsenföl bestimmt.

CH_3SCN wurde nach Walden⁸⁾ aus KCNS und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ hergestellt; Sdp. 130^0 bis 132^0 , $n_D^{25} = 1.46633$. Phenylrhodanid, nach Gattermann und Hausknecht⁹⁾ dargestellt, zeigte Sdp. $230-231^0$, $n_D^{25} = 1.57164$. Phenylsenföl war auf die übliche Weise aus Thio-carbanilid gewonnen; Sdp. $218-220^0$. Alle drei Verbindungen wurden unmittelbar vor der Bestimmung frisch destilliert; die Oberflächenspannungen wurden nach der Methode des maximalen Bläschen-Drucks, die Dichten mittels Pyknometers bestimmt. Für die Versuche wurde ein Thermostat benutzt, dessen Temperatur innerhalb 0.1^0 konstant gehalten wurde.

Tabelle II.

| Stoff | Mol.-Gewicht | t^0 | γ_t | d_4^t | P gef. | P ber. nach der Formel | | |
|---|--------------|-------|------------|---------|--------|------------------------|------------------|------------------|
| | | | | | | IIa | IIb ₁ | IIb ₂ |
| $\text{CH}_3\text{SCN} \dots\dots$ | 73.1 | 24.0 | 38.18 | 1.0675 | 170.2 | 167.8 | 184.7 | 207.7 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN} \dots\dots$ | 135.12 | 23.6 | 42.51 | 1.1228 | 307.3 | 301.7 | 318.6 | 341.6 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS} \dots\dots$ | 135.12 | 23.5 | 42.51 | 1.1297 | 305.4 | 301.9 | 318.4 | 341.8 |

Aus den Werten von Tabelle II kann man den Schluß ziehen, daß das CNS-Radikal in beiden isomeren Formen lineare Struktur besitzt. Ferner läßt sich aus dem oben Dargelegten folgern, daß die Radikale N_3^- und CNS verschiedene Konstitution haben.

Swerdłowsk, Laborat. für physikal. Chemie d. Polytechn. Instituts am Ural.

485. Hans Kroeplin: Über Zähigkeits-Messungen an Kolloiden. Methodische Bemerkungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 14. November 1929.)

I.

Die Untersuchung der Zähigkeit reiner Stoffe vermag dem Chemiker bei der Konstitutions-Ermittlung wertvolle Hinweise zu geben. Noch wertvoller sind Zähigkeits-Messungen für den Untersucher lyophiler Kolloide, der im Vergleich zum Organiker über verschwindend wenig Hilfsmittel verfügt. Umso peinlicher muß es empfunden werden, wenn die Zähigkeit vieler kolloider Lösungen keine Konstante zu sein scheint, sondern vom angewandten Meßverfahren abhängt.

Das Auftreten einer solchen Anomalie ist in vielen Fällen beobachtet worden, die man im wesentlichen in 3 Gruppen einteilen kann: 1. Die Kolloidteilchen sind kugelförmig, und ihre gegenseitigen Abstände sind vergleichbar mit ihrem Durchmesser. (Ein Beispiel bilden die Stärke-Suspensionen in organischen Zerteilungsmitteln von Hatschek und Jane¹⁾). 2. Die Kolloidteilchen sind sehr stark nicht-kugelig (sog. Stäbchensole, wie V_2O_5 ,

⁸⁾ B. 40, 3215 [1907].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 27, 499 [1883].

¹⁾ Hatschek u. Jane, Kolloid-Ztschr. 40, 53 [1923].