

wicklung gleich zu Beginn der Bromierung einsetzte, so ist anzunehmen, daß in 1 Mol. Substanz 2 At. Brom unter Ersatz zweier Wasserstoffatome eingetreten sind.

Nach Vollendung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, dann mit verd. Sodalösung ausgeschüttelt, mit Magnesiumsulfat geklärt und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb ein Rückstand von 7.3 g, der nicht unzersetzt destillierbar war. Deshalb wurde er nach dem Erkalten mit Petroläther verrieben, worauf er krystallinisch erstarrte. Er wurde aus Petroläther und verd. Alkohol umkrystallisiert und hierbei als farbloses Krystallpulver erhalten. Schmp. 64—65°.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1746 g Subst.: 0.2238 g CO₂, 0.0753 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₃Br₂ (343.97). Ber. C 34.89, H 4.69.

Gef. • 34.96, • 4.82.

317. Friedrich Meyer, Gustav Bailleul und Gerhard Henkel: Über die Existenz des Schwefeltetroxyds. (1. Mitteilung.)

[Aus d. Berlin. Universitäts-Laborat.]

(Eingegangen am 17. August 1922.)

Die vorliegende Arbeit, deren Resultate wir zunächst als vorläufige bezeichnen wollen, hat ihren Ausgang in einer Untersuchung über Berthelots¹⁾ Schwefelheptoxyd genommen. Die Versuche hatten anfänglich den Zweck, das noch wenig bekannte Schwefelheptoxyd in größerem Maße darzustellen und seine Eigenschaften genau festzulegen.

Die Darstellung erfolgte nach der Arbeitsweise Berthelots durch die Behandlung von Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemischen im Entladungsrohr. Abweichend war die Anordnung nur insofern, als wir nicht mit einem abgeschlossenen Gasvolumen, sondern in der Absicht, größere Mengen der Substanz präparativ darzustellen, mit einem strömenden Gasgemisch arbeiteten. Die Zusammensetzung und Geschwindigkeit des Gasstromes konnten wir beliebig verändern. Zur Erzeugung der Glimmentladung benutzten wir einen modernen 500-periodigen Wechselstrom-Generator und transformierten den Strom auf die notwendige Spannung.

¹⁾ C. r. 86, 20, 288 [1878].

Die hohe Wechselzahl gestattet schon bei relativ kleinen Apparaten, große Energiemengen umzusetzen. Genaue elektrische Messungen am Rohr sind bei dieser vorläufigen Arbeit noch nicht ausgeführt worden. Die angelegten Spannungen betrugen zwischen 6500 und 8000 Volt. Die sonst für die Entladungsverhältnisse wichtigen Daten sind aus der später folgenden Beschreibung des Entladungsrohres zu entnehmen.

Die präparative Arbeit war aufgebaut auf eine Bemerkung Berthelots, daß das Schwefelheptoxyd bei Zimmertemperatur schon einen Druck von mehreren Zentimetern Quecksilber zeige. Mit dieser Eigenschaft der Substanz rechnend, hofften wir, das Heptoxyd bei tiefer Temperatur im Hochvakuum aus dem Entladungsraum heraus in geeignete Reaktionsgefäße sublimieren zu können. Hierbei zeigte sich die erste größere Abweichung von Berthelots Angaben. Das von Berthelot als »Schwefelheptoxyd« bezeichnete Produkt hat, wenn es bei 0° aufbewahrt wird, keinen merklichen Dampfdruck. Der Dampfdruck ist jedenfalls kleiner als $\frac{1}{100}$ mm Quecksilber, selbst wenn man die Temperatur auf +20° steigert. Bei längerem Aufbewahren der Substanz bei 20° oder bei weiterer Steigerung der Temperatur tritt Zersetzung unter Sauerstoff- und Ozon-Abspaltung ein.

Die nun zunächst an einem auseinandernehmbaren Ozonrohr fortgesetzten Versuche zeigten, daß die Substanz, wenn sie sich im Entladungsraum bildet, von der einen zur anderen Entladungsfläche hinüberwächst. Entladungsstörungen treten hierdurch merkwürdigerweise nicht auf. Nach 2—3 Stdn. ist der Entladungsraum mit einer verfilzten, an den Glasflächen festhaftenden Masse ausgefüllt. Das Auseinandernehmen gelingt sehr häufig nur mit sehr großer Kraftanstrengung. Die so gewonnene Substanz hält sich in gewöhnlicher Zimmerluft kurze Zeit scheinbar unverändert, verpufft aber dann plötzlich unter Ausstoßung dicker, weißer Nebel. Auf dem Spatel bleibt ein Tropfen hoch konzentrierter Säure, die stark oxydierende Eigenschaften zeigt. Bringt man die Substanz sofort in eine größere Menge Wasser oder hält sie auf dem Spatel in einen fließenden Wasserstrahl, so zeigt sich keine merkliche Reaktion: Die Substanz löst sich recht langsam auf. Die Verpuffung in feuchter Zimmerluft scheint durch Absorption von Wasserdampf hervorgerufen zu sein. Durch die geringe Wärmeabfuhr steigert sich die Temperatur bis zur Zersetzungstemperatur der Substanz, d. h. bis zum Auftreten von SO_3 , und zeigt dann die hierdurch bedingten Erscheinungen, starkes Wasseranziehen und Rauchentwicklung.

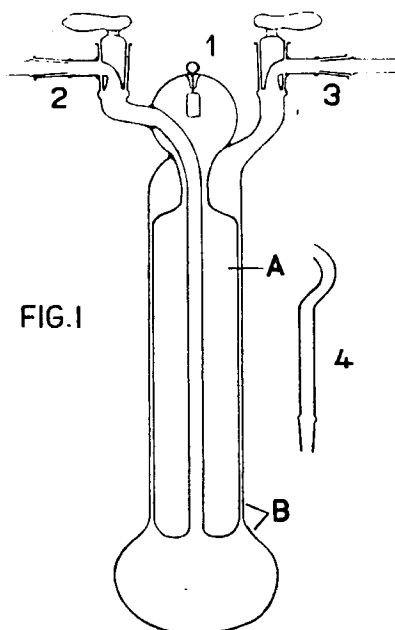
Die bei diesen präparativen Arbeiten ausgeführten Analysen zeigten, daß die krystallisierte Form, die Berthelot beobachtet haben will, nur dann auftritt, wenn die Analyse einen Überschuß von SO_3 anzeigt. Bemerkenswerter waren jedoch die Analysenergebnisse der amorphen Substanz. Sie zeigten zum Teil die Zusammensetzung S_2O_7 , zum Teil jedoch wurde mehr Sauerstoff darin gefunden, als dieser Formel entsprach. Wir haben uns daher bemüht, unter Verzicht auf die Darstellung größerer Mengen von Substanz, die Erscheinungen bei der Durchladung von Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemischen genauer durchzuprüfen. Der bei den folgenden Versuchen benutzte Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Natronlauge an einer Nickel-Anode entwickelt, über Platin-Asbest vom Wasserstoff vollständig befreit und sorgfältig über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Das Schwefeldioxyd wurde durch Umdestillieren gereinigt und vor dem Gebrauch ebenfalls durch eine sorgfältig durchgegebildete Trockenbatterie geleitet. Die Geschwindigkeiten beider Gase ließen sich an eingeschalteten Differentialmanometern ablesen.

Die Erfahrungen an unseren bisher benutzten Entladungsrohren und bei der Analyse veranlaßten uns, ein neues, nicht auseinandernehmbares Entladungsrohr zu konstruieren. Das Rohr mußte möglichst leicht und seine Dimensionen so bemessen sein, daß es bequem auf einer analytischen Wage gewogen werden konnte. Das Rohr mußte sich außerdem evakuieren lassen und das Vakuum möglichst vollkommen halten; dabei sollten gleichzeitig die Zu- und Abführung für die Reagensflüssigkeiten so geführt werden, daß keine toten Räume entstanden. Wir mußten nämlich unsere Analyse im Vakuum ausführen, weil sich gezeigt hat, daß bei nicht ganz sorgfältiger Kühlung beim Zusammentreffen der Substanz mit der Reagensflüssigkeit (Jodkalium-Lösung) merkliche Mengen Sauerstoff abgespalten werden und somit der normalen Analyse entgegen.

Den vorgeschriebenen Bedingungen genügt das abgebildete Rohr: Die Innenbelegung A des Rohres ist als Geißlersches Rohr ausgebildet, es ist mit Luft von 3–4 mm Druck gefüllt. Die Stromzuführung erfolgt von 1 aus mit Hilfe eines durchgeschmolzenen Platindrahtes, der im Innern zur Verminderung der Verstäubung ein Stückchen Aluminium trägt. Die Außenelektrode bildete in der Regel Eiswasser.

Die wichtigsten Maße des Entladungsrohres sind folgende: Außendurchmesser des Rohres 31.0 mm, Durchmesser des Innenrohres (Geißler-Rohr) 27.1 mm, Wandstärke des Glases 1.0–0.9 mm. Die Breite der Entladungszone schwankt also zwischen 1.0–0.95 mm. Länge der Entladungszone 95 mm.

Die Ausführungsform ist im übrigen aus der Abbildung zu entnehmen. Schliff (2) und (3) dienen zum Einsetzen des Rohres in die Apparatur. Das kleine, in den Schliff (3) passende Gasentbindungsrohr (4) dient zur



nachträglichen Bestimmung des bei der Reaktion abgespaltenen Sauerstoffs. Besondere Sorgfalt ist auf die Ausführung der Hähne gelegt. Alle Schliffe werden mit einer Spur Fett optisch. Das Rohr zeigt, auf $\frac{1}{1000}$ mm Hg ausgepumpt, einen Tag an der Wage hängend, keine merkliche Gewichtszunahme.

Die Vakuum-Dichtigkeit wurde bei jedem Versuch sorgfältigst geprüft. Die Versuche mit dem Rohr zeigten, daß bei genügend zugestrahlter Energie wesentlich höheroxydierte Präparate als S_2O_7 hergestellt werden können. Bei der Durchladung ist es notwendig, daß ein relativ großer Sauerstoff- resp. Ozon-Überschuß vorhanden ist, und daß die Temperatur bei der Entladung niedrig gehalten wird. Wir haben bei allen unseren Versuchen, auch bei denen in dem neuen Rohr, wie wir jetzt wissen, für die zugestrahlte Energiemenge zu große Geschwindigkeiten, oder was dasselbe ist, zu große Gasvolumina benutzt. Das höchst erreichbare Oxydationsprodukt des Schwefels haben wir deshalb noch nicht erhalten können. Bei dem Versuch, in unserem Rohr mehr Energie umzusetzen, zeigten sich zwei Übelstände, die zerstörende Spannung für die Apparatur selbst und die sowohl für Apparatur

wie auch für die Substanz gleich verderbliche Wärmewirkung. Erhöhte Temperatur und erhöhte Spannung haben schließlich zur Zerstörung der Apparatur geführt. Die Resultate sind trotzdem bemerkenswert. Im Folgenden sind von unseren etwa 25 Versuchen, die wir mit dem Rohr ausgeführt haben, die wichtigsten angegeben.

| Gasgeschwindigkeit l/Stdn. | | Mischungs- verhältnis O ₂ : SO ₂ | Dauer der O ₂ - Nachbeh. Min. | Ein- gewogene Substanz mg | SO ₂ (grav.) mg |
|-------------------------------|-----------------|--|---|------------------------------------|----------------------------------|
| O ₂ | SO ₂ | | | | |
| 4.5 | 1.0 | 4.5 : 1 | 360 | 606.6 | 530.2 |
| 5.0 | 0.2 | 25 : 1 | 60 | 647.2 | 555.2 |
| 5.0 | 0.1 | 50 : 1 | 90 | 459.6 | 390.9 |
| 2.5 | 0.05 | 50 : 1 | 60 | 719.0 | 634.6 |
| 5.0 | 0.017 | 300 : 1 | 60 | 93.7 | 88.7 |

| O ₂ Titrl. | O ₂ Gasf. | Summe | analyt. gefund. Substanz mg | Genauig- keit der Analyse | Verhältnis Substanz: O-aktiv | Wahr- scheinl. Verbindung SO ₃ : SO ₄ | Ausbeute an SO ₂ % |
|--------------------------|-------------------------|-------|--------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|
| mg | mg | | mg | | | | |
| 66.6 | 2.1 | 68.7 | 598.9 | 98.7 | 8.72 | 5 : 9 | 8.5 |
| 79.0 | 3.9 | 82.9 | 638.2 | 98.6 | 8.08 | 1 : 2 | 25.2 |
| 49.1 | 1.2 | 50.3 | 441.2 | 96.0 | 8.77 | 5 : 9 | 26.7 |
| 77.1 | 4.7 | 81.8 | 716.4 | 99.6 | 8.76 | 5 : 9 | 86.3 |
| 10.3 | 0.3 | 10.6 | 93.3 | 99.6 | 8.80 | 5 : 9 | 41.5 |

Das günstigste Resultat zeigt der zweite hier angegebene Versuch. Die Ausführung erfolgt wie üblich so, daß unter konstantem Durchleiten von Sauerstoff das Entladungsgefäß durch starke Durchladung (ca. 2 Stdn.) von der anhaftenden Wasserhaut befreit wird. Das von der Wasserhaut befreite Gefäß wird an der Hochvakuum-Pumpe evakuiert und gewogen, wieder an den Apparat gebracht und mit Sauerstoff vorsichtig gefüllt. Der Sauerstoff-Schwefeldioxyd-Strom wird nun einreguliert, das Gemisch 4 Stdn. mit der aus der Tabelle ersichtlichen Geschwindigkeit durch den Apparat geschickt und durchladen. Nach dieser Zeit wird der Schwefeldioxyd-Strom abgestellt, wohingegen der Sauerstoff-Strom noch 1 Stde. mit Entladung und eine weitere 1/2 Stde. ohne Entladung durch den Apparat geschickt wird. Unter Kühlung in einem Alkoholbade von ca. -20° wird jetzt das Rohr auf etwa 0.05 mm ausgepumpt. Man bringt es in den Wägeraum zum Temperaturausgleich und wägt. Die Gewichtskonstanz ist gleichzeitig ein Zeichen für die Dichtigkeit des Rohres.

Zur Analyse wird die Substanz wiederum auf 0° gekühlt und von Luft befreite, gekühlte Jodkalium-Lösung eingesaugt. Bei hinreichender Kühlung

verläuft die Reaktion außerordentlich ruhig, ja so langsam, daß man mit der im Rohr befindlichen Flüssigkeit das an der Wand haftende Oxyd lospülen kann. Die Substanz schwimmt dann in großen Fetzen in der Jodkalium-Lösung und reagiert langsam weg. Ist die Reaktion beendet, füllt man mit ausgekochtem Wasser auf. Wenn der Versuch vorschriftsmäßig verlaufen ist und vor allem gut gekühlt war, so ist dann nicht mehr als 1 ccm Sauerstoff während der Reaktion abgespalten worden und im Gefäß vorhanden. Man treibt diese kleine Gasmenge mit Hilfe des Gasentbindungsrohres in ein kleines Meßrohr und bestimmt die Menge. Das Gewicht des so gefundenen Sauerstoffs fügt man dem titrierten zu. Das Gefäß wird ausgespült und die Lösung mit der beim Überdrücken des Sauerstoffs ausgeflossenen Menge Jodkalium-Lösung in einem Meßkolben vereinigt. Die Lösung bleibt zur Vervollständigung der Reaktion 2-mal 24 Stdn. stehen. In aliquoten Teilen wird das ausgeschiedene Jod titriert resp. nach Fortkochen des ausgeschiedenen Jods die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

Die Analyse ergibt ein dem Formelverhältnis $\text{SO}_3:2\text{SO}_4$ entsprechendes Resultat als höchsten bisher von uns erreichten Wert.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die durch die Wirkung der elektrischen Entladungen auf Schwefeldioxyd-Sauerstoff-Gemische entstehenden Produkte ein Gemenge mehrerer Substanzen darstellen. Sie enthalten mit großer Wahrscheinlichkeit das von Baeyer¹⁾ in diesen Entladungsprodukten vermutete Anhydrid der Caroschen Säure $(\text{SO}_4)_x$. Es muß zunächst dahingestellt bleiben, ob das Berthelotsche S_2O_7 nur ein Gemenge von dem ebenfalls dampfdrucklosen $\beta\text{-SO}_3$ mit SO_4 darstellt, oder ob es sich um eine Verbindung handelt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen bilden sich bei dunklen Entladungen Produkte mit möglichst geringem Dampfdruck. Sie fallen aus der Gasphase aus und werden dann entweder gar nicht oder nur sehr schwer nach Maßgabe des vorhandenen kleinen Dampfdruckes bei weiterer Durchladung verändert. Tritt neben viel SO_2 im Entladungsraum nur eine kleine Ozon-Konzentration auf, so ist es sehr leicht möglich, daß sich aus diesem Gemisch gerade SO_4 und $\beta\text{-SO}_3$, die beide dampfdrucklos sind, im Mengenverhältnis $\text{SO}_3:\text{SO}_4$, entsprechend dem Berthelotschen S_2O_7 , bildet. Sind die Bedingungen für die Ozonbildung günstiger, so entsteht mehr SO_4 , indem nämlich das noch nicht polymerisierte SO_3 , wie es schon Berthelot nachgewiesen hat, mit ozonisiertem Sauerstoff reagiert.

Wir sind damit beschäftigt, unseren Apparat so umzustruieren, daß auch die Innen-Elektrode gekühlt werden kann. Durch Steigerung der pro Volumeneinheit zugestrahlten Energie,

¹⁾ B. 33, 124 [1900]; 34, 853 [1901].

eventuell durch Vorozonisieren des Sauerstoffs, hoffen wir, dem SO_4 näher zu kommen. Mit diesen Untersuchungen sind wir zurzeit beschäftigt und werden in einiger Zeit über den Erfolg berichten.

318. Ernst Thielepape und Otto Spreckelsen: Erweiterung und Ausbau der Kishner-Wolffschen Reduktionsmethode (II. Mittellung).

(Eingegangen am 12. August 1922.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns über einen Arbeitsplan zur Reduktion beliebiger CO-Gruppierungen mittels Hydrazins¹⁾ berichtet. Anschließend ist eine solche Reduktion in der Chinolin-Reihe, nämlich die des 2-Lepidons zu Lepidin mitgeteilt worden. Heute soll, wie angekündigt²⁾, von entsprechenden Versuchen in der Pyridin- und in der Pyrazol-Reihe die Rede sein³⁾.

I. Pyridin-Reihe.

Um die Anwendbarkeit der Hydrazin-Reduktion auf 2-Pyridone⁴⁾ in einem einfachen Falle zu prüfen, haben wir die Hydrazino-Verbindung des 2-Pyridons (I.) untersucht. Dieses Hydrazin-Derivat ist zum ersten Male von Fargher und Furness⁵⁾ aus dem 2-Chlor-pyridin dargestellt worden. Die englischen Autoren beschreiben es als zersetzlich und erwähnen, daß es nach mehrtägigem Stehen stark nach Pyridin riecht.

Wir haben gefunden, daß Ätzkali den an der Luft sehr langsam verlaufenden Zerfall des 2-Hydrazino-pyridins (I.) unter Stickstoff-Abspaltung und Oxydation beschleunigt. Immerhin ist, wie ein Versuch gezeigt hat, die anfänglich starke Gasentwicklung und Bildung von Pyridin selbst nach 14-stündigem Erhitzen mit Kali noch nicht beendet.

¹⁾ Thielepape, B. 55, 136 [1922]. Bei der Beschaffung ausreichender Hydrazin-Mengen hat mich Hr. Dr. F. Raschig-Ludwigshafen in freundlicher Weise unterstützt.

Thielepape.

²⁾ a. a. O.

³⁾ Mit Hydrazin-Reduktionen in der Pyrimidin- und Zucker-Reihe ist der erste von uns zurzeit beschäftigt.

⁴⁾ Über die Reduktion anderer 2-Pyridone soll später berichtet werden.

⁵⁾ Soc. 107, 688 [1915]; C. 1915, II 412.