

FINSKA SUOMEN
KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN
MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

REDAKTÖR — TOIMITTAJA

Harald Nyberg

INNEHÅLL — SISÄLTÖ

Ingvar Danielsson: Die Assoziation in wässrigen Lösungen von α,ω -Alkandioaten	89
Terje Enkvist und Christine Naupert: Einige Versuche über die Reaktion von Methylsulfoxyd mit Schwefelsäure oder Acetylchlorid	98
Yrjö Kauko und Selmin Eyubi: Über das Löslichkeitsprodukt des Kalziumdiphosphates	104
Helge Aspelund: Die Einwirkung von Phenylchloroessigester, Phenylchloracetamid und Phenylchloracetmethylamid auf Harnstoffe	123
Helge Aspelund: Die Einwirkung von Diphenylchloroessigester, Diphenylchloracetamid und Diphenylchloracetmethylamid auf Harnstoffe	133
Medlemsförteckning	150
Litteratur	158
Innehåll 1960 Sisältö	159
Harald Nyberg: Avskedsord	160



Universal Junior I S CHRIST- labororiecentrifug

- Effektiv centrifug i litet format.
- Strömbrytare, inställbar upptill 120 min.
- Varvtalsmätare och kontinuerlig hastighetsreglering från 1500 till 4500 varv/min.
- Bromsanordning som automatiskt träder i funktion när strömmen brytes. Bromseffekten avtar samtidigt med varvtalet.
- Fullständigt skydd mot plötsliga strömstötter i samband med t.ex. strömvavbrott.



Importör:

HAVULINNA Oy

Helsingfors, Bergg. 16, tel 61 451

martin christ Osterode/Harz

Finska Kemistsamfundets Meddelanden

Annonspris		Prenumerationspris	
på annonssidor	8.000: —	i Finland	800: —
på sidor mot text	8.000: —	till utlandet	1000: —
på bakpärmen	10.000: —		

Annonser och prenumerationsärenden

Fil.mag. Karin Sandelin

Universitetets Virologiska institution, Fabiansg. 24, tel. 34 803

Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja

Ilmoitushinnat		Tilauhintat	
ilmoitussivuilla	8.000: —	Suomessa	800: —
tekstin vastaisella sivulla	8.000: —	Ulkomailla	1000: —
takakannessa	10.000: —		

Ilmoitus- ja tilausasiat

Fil. maist. Karin Sandelin

Yliopiston Virusopin laitos, Fabianink. 24, puh. 34 803

FINSKA SUOMEN KEMISTSAMFUNDETS KEMISTISEURAN MEDDELANDEN TIEDONANTOJA

69 årg.

1960 N:o 3—4

69 vuosik.

Utgiven av — Julkalsija
Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura
Styrelse — Hallitus

ALBERT SUNDÖREN — MAGNUS ALFTHAN — TERJE ENKVIST
OLOF FORSANDER — CHARLEY GUSTAFSSON — GÖSTA SILÉN
TOR SMEDSLUND — JACOBUS SUNDMAN

Sekreterare — Sihteeri

TOR-MAGNUS ENARI Rönnvägen 30 Pihlajatie tel 53 902, 48 55 17 puh

Kassör — Rahastonhoitaja

KARIN SANDELIN, Universitetets Virologiska institution — Yliopiston Virusopin laitos,
Fabiansg. 24 Fabianink. tel 34 803 puh

Arkivarie — Arkistonhoitaja

ANNA GRÖNVIK, S. Hesperlagatan 4 E. Hesperiankatu tel 44 01 01, 44 73 99 puh

Redaktör — Toimittaja

HARALD NYBERG, Ädvägen 4 Haahkatie tel 61 768, 67 52 60 puh

Die Assoziation in wässrigen Lösungen von α,ω -Alkandioaten*

Ingvar Danielsson

Institut für Physikalische Chemie, Abo Akademi, Abo, Finnland

Sammanfattning: Associationen i vattenlösningar av tvåvärda dikarbonsyrors dikaliumsalter har studerats. Den osmotiska koefficienten för kaliumoxalat, kaliumbutandioat, kaliumhexandioat, kaliumoktandioat, kaliumnonandioat, kaliumdekandioat och kaliumtridekandioat har bestämts medelst isopiestic distillation vid 25°C. Kaliumoxalatets osmotiska koefficient antar låga värden tydande på en kraftig bindning av motjoner vid oxalatanjonerna. Kaliumbutandioatet och kaliumhexandioatet förhåller sig i osmotiskt avseende som normala icke-associerande paraffinkedjesalter. Hos homologerna från och med oktandioatet uppåt iaktas tydliga tecken på association. Denna

* Föredrag hållet vid III Internationella kongressen för ytaktiva ämnen, Köln 1960.

association vidtar ovanom relativt väl definierade koncentrationsgränser, men förefaller att leda till aggregat innehållande endast ett fåtal joner. Aggregatbildningen i lösningar av de undersökta lägre dioaterna ställes i relation till den tidigare iakttagna micellbildningen i lösningar av tridekandioat, hexadekandioat och oktadekandioat ^{1,2,3}.

Seit mehreren Jahren habe ich die Assoziation in wässrigen Lösungen von Dikaliumsalzen höherer zweiwertiger Paraffinkettenkarbonsäuren untersucht und bin bis zu den niedrigeren Homologen dieser Reihe vorgedrungen. Im folgenden gebe ich eine kurze Zusammenfassung unsrer bisherigen Ergebnisse ^{1,2,3}. Bis jetzt haben wir folgende Dioate untersucht:

Kaliumoxalat	KOOC COOK
Kaliumbutandioat	KOOC(CH ₂) ₂ COOK
Kaliumhexandioat	KOOC(CH ₂) ₄ COOK
Kaliumoktandioat	KOOC(CH ₂) ₆ COOK
Kaliumnonandioat	KOOC(CH ₂) ₇ COOK
Kaliumdekandioat	KOOC(CH ₂) ₈ COOK
Kaliumtridekandioat	KOOC(CH ₂) ₁₁ COOK
Kaliumhexadekandioat	KOOC(CH ₂) ₁₄ COOK
Kaliumoktadekandioat	KOOC(CH ₂) ₁₆ COOK

Ich teile zuerst unsre Resultate über die osmotischen Koeffizienten der Lösungen einiger dieser Salze mit. Bei unsren Versuchen haben wir die isopiestiche Destillationsmethode angewandt (25°C) ^{4,5,6,7,8}. Die erste Kurve, Abb. 1, gibt den osmotischen Koeffizienten des neutralen Kaliumoxalats als Funktion der Konzentration an. Man sieht: der osmotische Koeffizient ist von der Konzentration unabhängig und beinahe konstant (0.72). Zum Vergleich gibt Kurve 2 den osmotischen Koeffizienten des sauren Kaliumoxalats, wobei der Übersichtlichkeit wegen der osmotische Koeffizient unter der Voraussetzung einer Dissoziation in drei Ionen angegeben wurde, obgleich wir tatsächlich beinahe nur eine Dissoziation in zwei Ionen vor uns haben. Auch der in dieser Art angegebene osmotische Koeffizient des sauren Oxalats ist nahezu konstant, ca. 0.64. Die dritte Kurve, Abb. 1, gibt den osmotischen Koeffizienten des Kaliumbutandioats an. Bei niedrigen Konzentrationen liegt der osmotische Koeffizient etwas unter eins, bei höheren Konzentrationen steigt jedoch die Kurve kräftig an. Beim Hexandioat, Kurve 4, steigt der osmotische Koeffizient beinahe geradlinig mit der Konzentration und erreicht bei der Konzentration 3.15 m den extrem hohen Wert 1.77. Aus Abb. 1 geht hervor, dass beim neutralen Oxalat sehr starke interionische Kräfte tätig sind; der osmotische Koeffizient liegt viel niedriger als beim Butandioat und Hexandioat. Das Kaliumoxalat erinnert stark

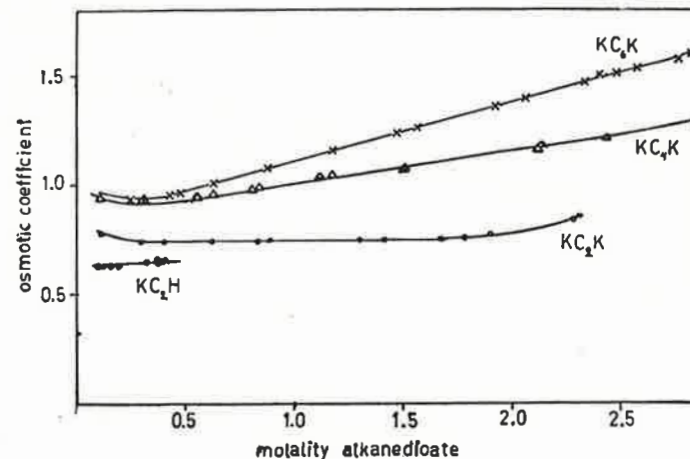


Abb. 1.

Der osmotische Koeffizient von Alkandioaten bei 25°C.
 K C₂ K Kaliumoxalat
 K C₂ H Saures Kaliumoxalat
 K C₄ K Kaliumbutandioat
 K C₆ K Kaliumhexandioat.

an saures Kaliumoxalat, das ja hauptsächlich in zwei Ionen dissoziiert. Es hat also den Anschein, als dürfte beim Oxalat durchschnittlich nur das eine Kalium-Ion als völlig frei angesehen werden, während das zweite Kalium-Ion an das negative Anion stark gebunden ist. Aus Abb. 2 geht weiter hervor, dass der osmotische Koeffizient bei Kaliumhexandioat mit der Konzentration viel schneller als bei Kaliumbutandioat ansteigt. Einen analogen Effekt konnten Robinson und Smith bei den ersten Gliedern der Reihe der fettsauren, nicht assoziierenden Kaliumsalze feststellen. Sie zeigten, dass der osmotische Koeffizient bei höheren Homologen mit der Konzentration etwas schneller steigt, jedenfalls können im ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet das Kaliumbutandioat und das Kaliumhexandioat als gewöhnliche, nicht assoziierende Paraffinkettensalze angesehen werden.

Die zweite Kurve, Abb. 2, gibt den osmotischen Koeffizienten des Kaliumoktandioats an. Bei mässigen Konzentrationen verhält sich das Kaliumoktandioat im Prinzip wie das Kaliumhexandioat, Kurve 1, Abb. 2. Der osmotische Koeffizient steigt mit der Konzentration. Im Konzentrationsgebiet oberhalb 2.3 m Kaliumoktandioat steigt jedoch der osmotische Koeffizient etwas langsamer als unterhalb dieser Konzentration. Die dritte Kurve, Abb. 2, gibt den osmotischen Koeffizienten des Kaliumnonandioats an. Im Prinzip verhält sich dieses Salz wie das Kalium-

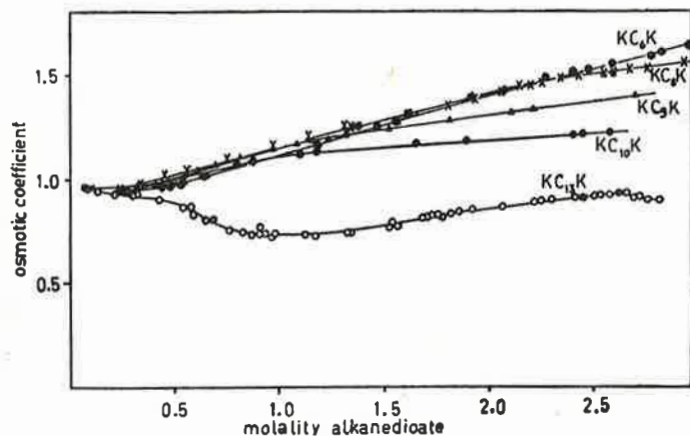


Abb. 2.

Der osmotische Koeffizient von Alkandioaten bei 25° C.

- K C₆ K Kaliumhexandioat
- K C₈ K Kaliumoktandioat
- K C₉ K Kaliumnonandioat
- K C₁₀ K Kaliumdekandioat
- K C₁₃ K Kaliumtridekandioat.

oktandioat, der Zuwachs des osmotischen Koeffizienten nimmt jedoch bereits bei der Konzentration 1.2 m ab. Analog verhält sich auch das Kaliumdekandioat; hier zeigt sich die Veränderung bei der Konzentration 0.9 m. Die vierte Kurve, Abb. 2, gibt den osmotischen Koeffizienten des Kaliumtridekandioats an. Bei den niedrigsten Konzentrationen verhält sich f_0 normal, oberhalb der Konzentrationsgrenze 0.45 m nimmt die Kurve jedoch kräftig ab. Hier beginnt also der osmotische Koeffizient abzunehmen, bevor wir ein Konzentrationsgebiet mit steigendem osmotischem Koeffizienten erreichen. Dieses Salz verhält sich grundsätzlich wie die typischen Assoziationskolloide, deren osmotischer Koeffizient plötzlich abnimmt, wenn die kritische Mizellenbildungskonzentration CMC überschritten wird.

Wegen der geringen Löslichkeit der höheren Kaliumalkandioate bei der von uns angewandten Temperatur von 25° C ist es unmöglich, diese mit isopiesterischer Technik zu untersuchen.

Die erhaltenen Abweichungen der osmotischen Eigenschaften der untersuchten Kaliumalkandioate können in zweierlei Weise erklärt werden: das Abnehmen des osmotischen Koeffizienten könnte entweder auf eine grössere Bindung von Gegenionen bei höheren Konzentrationen, oder aber auf eine Assoziation von Paraffinkettenionen zurückzuführen sein. In der Tat sieht es aus, als wäre die Ursache im Zusammenwirken dieser beiden Phänomene zu finden. Die Abweichung des osmotischen Koeffi-

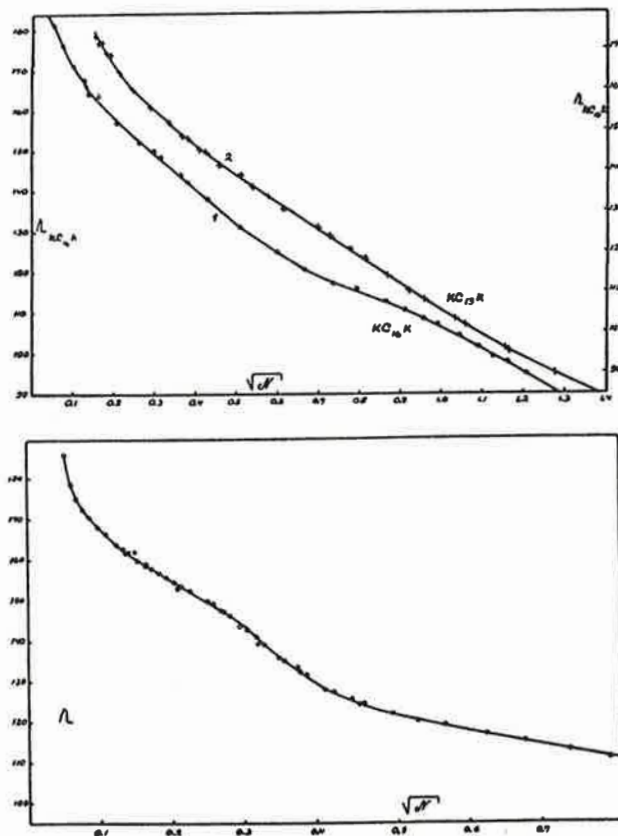


Abb. 3.

Die äquivalente Leitfähigkeit der Alkandioate bei 60° C.

- K C₁₃ K Kaliumtridekandioat
- K C₁₆ K Kaliumhexadekandioat
- K C₁₈ K Kaliumoktadekandioat.

zienten tritt bei geringerer Konzentration immer dann auf, wenn die Paraffinkette des Kaliumalkandioats länger wird. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Assoziation der Paraffinkettenionen, wie auch bei gewöhnlichen Seifenlösungen, der primäre Grund ist.

Wegen der geringen Löslichkeit der höheren Kaliumalkandioate bei Zimmertemperatur ist es zweckmässig, diese Salze mit anderen Methoden zu untersuchen. Beim Kaliumtridekandioat kann man mit Hilfe der Leitfähigkeit keine Assoziation spüren². Dagegen findet man konduktometrisch, dass das Kaliumhexadekandioat oberhalb der Konzentration 0.45 m eine deutliche Tendenz zur Assoziation zeigt, während das Kalium-

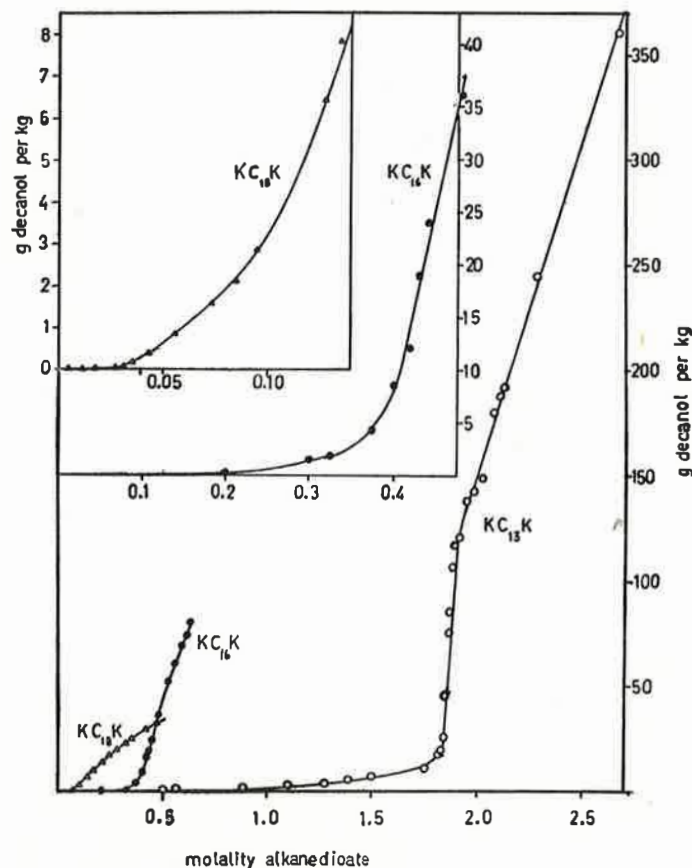


Abb. 4.

Die Löslichkeit von n-Dekanol in Alkandioatlösungen.

- K C₁₃K Kaliumtridekandioat 40° C
- K C₁₆K Kaliumhexadekandioat 40° C
- K C₁₈K Kaliumoktadekandioat 80° C.

oktadekandioat ein typisches Assoziationskolloid mit der kritischen Konzentration 0.045 m ist (Abb. 3). Ähnliche Ergebnisse liefert auch das Studium der Hydrolyse-Gleichgewichte².

Die vielleicht interessantesten Informationen über die Assoziation erhält man durch das Studium des Solubilizierungsvermögens. Die Kurve ganz rechts, Abb. 4, zeigt die Löslichkeit des n-Dekanol in Kaliumtridekandioatlösungen bei 40° C. In verdünnten Lösungen ist Dekanol beinahe unlöslich, oberhalb der Konzentration 0.4 m Kaliumtridekandioat steigt die Löslichkeit jedoch langsam an. Bemerkenswert ist, dass der osmotische

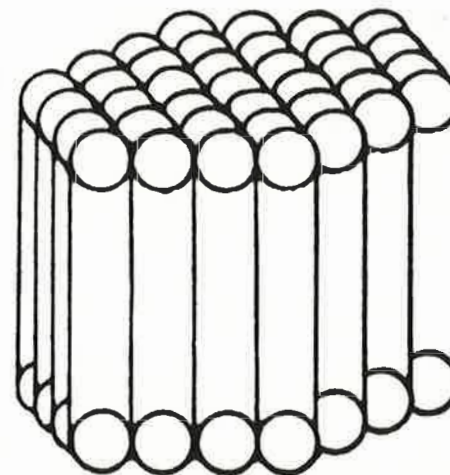


Abb. 5.

Schematische Struktur von Mizellen in Lösungen aus Alkandioaten.

Koeffizient bei derselben Konzentration abzunehmen beginnt, wie schon aus Abb. 2 erhellt. Bei der Konzentration 1.8 m Kaliumtridekandioat steigt die Löslichkeit des Dekanol plötzlich an, offenbar infolge einer umfassenden Mizellenbildung. An dieser Assoziation scheint das Dekanol aktiv teilzunehmen. Beim Kaliumhexadekandioat, Mittelkurve, Abb. 4, und Kaliumoktadekandioat, Kurve ganz links, Abb. 4, beginnt dagegen die Solubilizierung bei wohldefinierten kritischen Konzentrationen, die mit den konduktometrisch und potentiometrisch bestimmten CMC der additivfreien Lösungen zusammenfallen. Wir können also feststellen, dass die kritischen Konzentrationen von Kaliumhexadekandioat 0.45 m, und von Kaliumoktadekandioat 0.045 m sind. Wie bei gewöhnlichen Seifen kann man auch bei den Kaliumalkandioaten unterhalb CMC schwache Zeichen einer beginnenden Aggregatbildung feststellen. Abb. 4, oben, wurden die Solubilisierungskurven etwas vergrößert gezeichnet. Man kann besonders beim Kaliumhexadekandioat schon unterhalb der angegebenen Konzentration eine schwache, jedoch deutliche Zunahme der Löslichkeit des Dekanol beobachten.

Bemerkenswert ist, dass, während Kaliumalkandioatlösungen grosse Mengen polarer Paraffinkettenverbindungen wie n-Dekanol solubilisieren, unpolare Kohlenwasserstoffe in diesen beinahe unlöslich sind. Hieraus ziehen wir den Schluss, dass die Kaliumalkandioat-Mizellen aus einfachen Molekelschichten (Abb. 5) bestehen.

Wie bekannt, beruhen viele der anomalen Eigenschaften der Assoziationskolloide bei CMC auf einer kräftigen Bindung von Gegenionen, obgleich die Assoziation der Paraffinketten-Ionen das primäre Phänomen ist. Auch bei den Kaliumalkandioaten muss man das anomale Verhalten des osmotischen Koeffizienten sowie das des Leitvermögens auf die Bindung der Gegenionen zurückführen. Beim Kaliumoxalat, wo die geladenen Gruppen in derselben Molekel dicht aneinanderliegen, scheint die Wechselwirkung zwischen den Ionen zu bewirken, dass auch in verhältnismässig verdünnten Lösungen im Durchschnitt ein Alkali-Ion an die beiden Karboxylgruppen gebunden wird. Die Tatsache, dass man beim Kaliumbutandioat und Kaliumhexandioat keine grössere Gegenionenbindung beobachten kann, scheint darauf zu beruhen, dass die geladenen Karboxyle weit voneinanderliegen. Beim Kaliumoktandioat und den höheren Homologen finden wir wiederum eine deutliche Bindung von Gegenionen, jedoch erst oberhalb mehr oder weniger scharf definierter Konzentrationsgrenzen. Dies mag beim ersten Anblick überraschen, wird aber verständlich, wenn man beachtet, dass Kaliumhexadekandioat und Kaliumoktadekandioat Assoziationskolloide sind. Durch die Assoziation werden Mizellen mit dicht aneinander an die Oberfläche gepackten Karboxylen gebildet, welche Gegenionen in gleicher Weise wie beim Kaliumoxalat binden. Eine andere Erklärung wäre, dass die Paraffinkettenionen sich doppelt beugten, und dass zwei Karboxyle derselben Molekel ein Alkali-Ion bänden. Dies kommt uns jedoch unwahrscheinlich vor, da die Anomalien nur in konzentrierten Lösungen und nur oberhalb bestimmter Konzentrationsgrenzen auftreten. Die Abnahme des Zuwachses des osmotischen Koeffizienten oberhalb einer gewissen Konzentrationsgrenze bei Kaliumoktandioat, Kaliumnonandioat, Kaliumdekandioat und Kaliumtridekandioat muss also als das Ergebnis einer Assoziation der Paraffinkettenionen betrachtet werden, wobei die naheliegenden Karboxyle wiederum Gegenionen binden.

Ich will das Gesagte noch kurz zusammenfassen: Die höchsten Homologen dieser Untersuchung, Kaliumoktadekandioat und Kaliumhexadekandioat, sind typische Assoziationskolloide. Kaliumtridekandioat bildet Mizellen mit Dekanol; die osmotischen Messungen zeigen jedoch, dass auch in additivfreien Lösungen eine Assoziation auftritt. Kaliumdekandioat, Kaliumnonandioat und Kaliumoktandioat assoziieren oberhalb definierter Konzentrationsgrenzen, wahrscheinlich zu Aggregaten, die nur einige Ionen enthalten. Die osmotischen Abweichungen sind mit denjenigen vergleichbar, die bei normalen fettsauren Salzen zwischen Butyrat und Caproat gefunden wurden⁴. Kaliumhexandioat und Kaliumbutandioat assoziieren im untersuchten Konzentrationsgebiet überhaupt nicht.

Schrifttum

1. Danielsson, I. and Ekwall, P., Acta Chem. Scand. **9** (1955) 1661.
2. Danielsson, I. Acta Acad. Aboensis Math. Phys. XX 15 1956.
3. Danielsson, I., Acta Acad. Aboensis Math. Phys. XX 18 1960.
4. Smith, E. R. and Robinson, R. A., Trans. Faraday Soc. **45** (1942) 74.
5. Stokes, R. H. and Robinson, R. A., Trans. Faraday Soc. **45** (1949) 612.
6. Sinclair, D. A., J. Phys. Chem. **37** (1933) 495.
7. Robinson, R. A. and Sinclair, D. A., J. Am. Chem. Soc. **56** (1934) 3830.
8. Brubaker, C. H., Johnson, C. R. and Betts, F., J. Chem. Educ. **34** (1957) 42.

Einige Versuche über die Reaktion von Methylsulfoxyd mit Schwefelsäure oder Acetylchlorid

Terje Enkvist und Christine Naupert

Mitteilung aus d. Chemischen Institut der Universität Helsingfors

Experiments carried out make it probable, that methylsulfoxide reacts with roughly equimolar amounts of concentrated sulfuric acid at about 190° with formation of formaldehyde, methylsulfide, methyldisulfide and water according to scheme II. Acetylchloride and methylsulfoxide seem to react at room temperature forming methyl thioacetate, formaldehyde, methyl sulfide, methyl disulfide, acetic acid and hydrogen chloride, probably according to scheme III. The formaldehyde is to a large extent polymerized to paraformaldehyde.

Methylsulfoxyd oder Dimethylsulfoxyd (CH₃)₂SO ist, besonders durch die Erfindung von Smedslund¹, in den letzten Jahren leicht zugänglich geworden. Der Körper ist ein hervorragendes^{1,2} und auch theoretisch interessantes³ Lösungsmittel, das u.a. sowohl Fett- und Harzsäuren als auch Zuckerarten löst. Seine Umwandlungsreaktionen sind dagegen ziemlich wenig untersucht worden. Im folgenden werden einige, zum Teil orientierende, Versuche über die Reaktionen des Methylsulfoxyds mit konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 200° bzw. mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur kurz beschrieben.

Methylsulfoxyd und Schwefelsäure

Nach einigen Vorversuchen wurden im Hauptversuch Anteile von 3,5 ml käuflichem Methylsulfoxyd (MSO) und 2,7 ml konzentrierter Schwefelsäure in einem im Ölbad auf 189° erhitzten Destillationskolben mit Vigreux-Kolonnen abwechselnd vorsichtig eingeführt (exotherme Reaktion) bis im Laufe von 7 Stunden insgesamt 341 ml (4.8 Mol) MSO und 263.4 ml (5.3 Mol) Schwefelsäure eingeführt worden waren. Ein weiterer Schwefelsäurezusatz verursachte keine Reaktion mehr. Bei der Reaktion bildeten sich weisse Dämpfe und 308 g flüssiges Destillat dessen Siedepunkt zwischen etwa 75—95° lag, wurde erhalten. Davon war 120 g ein gelbgrünes Öl und 188 g eine Wasserschicht. Im Destillierkolben verblieben 370 g eines halbfesten braunen Rückstands. Ein starker Schwefeldioxydgeruch wurde wahrgenommen.

Die Ölschicht des Destillats wurde zweimal mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation mit einer Vigreux-Kolonnen wurden folgende Fraktionen erhalten: Ö 1: Sdp. 33—110°, hauptsächlich 33—45°; Ö 2: Sdp. 110—120°, hauptsächlich 110—112°; Ö 3: Sdp. 120—145°; Ö 4: schwarzer, fester Rückstand.

Auch die Wasserschicht des Rohdestillats wurde in der Vigreux-Kolonnen destilliert und dabei wurden die folgenden Fraktionen aufgenommen: W 1 Sdp. 30—33°, gelbgrün; W 2, Sdp. 97—99°, d_4^{20} 1,132, farblos, Gewicht 100 g.

Die erhaltenen Fraktionen wurden erneut destilliert, wobei die in der Tabelle 1 genannten Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle 1. Erneute Destillation von den Fraktionen Ö 1 — Ö 3 sowie W 1,

Fraktionen:	Farbe	Sdp. °C	Menge, g	Spez.Gew. d_4^{20}
Aus Ö 1:				
Ö 1a	gelbgrün	37	21 ¹	0.846
Ö 1b	farblos	42		
Ö 1c	»	108,5—110,5		
Aus Ö 2:			61	1.066
Ö 2a	»	110,5		
Ö 2b	»	113,5		
Ö 3b	hellgelb	113,5—165	5,0	1.166
Ö 3c	gelb	165—171	6,1 ²	
Rückstand	braun		6,4	
Aus W 1:				
W 1a		36		
W 1b		39—99		
W 1c		99 ²		1.157
Rückstand W 1c				

¹ Nach Vereinigung von Ö 1a, Ö 1b und W 1a und Waschen mit Natronlauge und Wasser um nachgewiesene schweflige Säure zu entfernen, wurde das Öl erneut destilliert und zeigte darnach einen Sdp. von 37—39° und d_4^{20} 0,846.

² Verseifungszahl 480 mg KOH/g, Säurezahl 0.

» » 220 » » » 113 mg KOH/g.

Die in der Tabelle 1, Fussnote 1, genannten vereinigten Fraktionen Ö 1a, Ö 1b und W 1a bestanden, nach dem Siedepunkt und dem spez. Gewicht zu urteilen aus Methylsulfid (CH₃)₂S.

Eine Probe der vereinigten Fraktionen Ö 1c und Ö 2a wurde mit Zinkstoff und verdünnter Salzsäure reduziert und ergab danach einen gelben Niederschlag mit Bleiacetatlösung. Eine grössere Probe wurde in einem Destillierkolben mit Zink und Salzsäure reduziert und anschliessend destilliert, wobei das entstandene Merkaptan in Natronlauge aufgefangen wurde; das übrige Destillat zeigte einen Sdp. (korr.) von 110,5—111,5° und einen Schwefelgehalt von 68,1 % (Verbrennung nach Grote Krekeler).

Die beschriebenen Reaktionen machten es wahrscheinlich, dass die Fraktionen Ö 1c und Ö 2a aus Methyldisulfid bestanden. Der Siedepunkt dieses Stoffes wird aber in der Literatur ⁴ mit 116—118° bzw. 112,1° bei 748 mm angegeben. Zur Kontrolle stellten wir Methyldisulfid synthetisch in folgender Weise her:

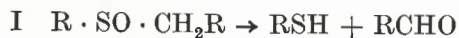
240 g (1 mol) kristallisiertes Natriumsulfid (Na₂S · 9H₂O) und 32 g (1 Gramatom) Schwefel wurden in 400 ml ausgekochtem Wasser gelöst. Zu der erhaltenen Natriumdisulfidlösung wurde bei 80° 187 ml (2 Mol) Dimethylsulfat langsam Zutropft. Als Nebenprodukt gebildetes Methylsulfid destillierte ab. Etwa 300 ml 2 n Natronlauge wurde hinzugefügt und damit zur Zerstörung des Dimethylsulfats 7 Stunden gerührt. Die in der Reaktionsmischung entstandene Ölschicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und Destilliert. Es wurde eine Hauptfraktion erhalten, die nach erneuter Destillation den Siedepunkt 110,5° (korr.) zeigte. Damit stimmen die Eigenschaften der Fraktionen Ö 1c und Ö 2a mit den von Methyldisulfid (CH₃)₂S₂ gut überein. Eine zweite Fraktion siedete bei etwa 140—190°. Die Fraktionen Ö 3b und Ö 3c könnten vielleicht etwas Dimethyltrisulfid (gelbes Öl, Sdp. 170°) enthalten haben.

Es wurde gefunden dass die Fraktion W 2 ein wenig (30 mg H₂SO₄ als BaSO₄ bestimmt) Schwefelsäure und 19 g Formaldehyd (gravimetrisch als 2,4-Dinitrophenylhydrazon abgeschieden) enthielt. Bei Extraktion mit Äther wurde kein Ätherextract erhalten.

Das Verhältnis zwischen der Mengen Methylsulfid und Methyl-disulfid in der Ölschicht des Rohdestillats erhalten durch Erhitzung von 0.01 Mol Methylsulfoxyd mit der äquimolaren Menge konzentrierter Schwefelsäure bei 189° wurde kolorimetrisch mit Nitroprussidnatrium bestimmt nach ⁵. Diese Bestimmung war schwierig, weil die erhaltene Farbe schnell verblasste und der Formaldehyd etwas störend wirkte. Durch Vergleich mit Gemischen bekannter Zusammensetzung wurden jedoch wenigstens annähernd reproduzierbare Werte von 59—62.5 % Methyl-disulfid erhalten.

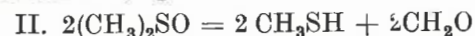
Bei anderen Versuchen wurde gefunden, dass sowohl das Methylsulfid als das Methyl-disulfid Niederschläge mit Sublimat-lösung ergaben, wobei jedoch der aus Methylsulfid erhaltene Niederschlag in 2 n Salzsäure löslich, der aus Methyl-disulfid erhaltene dagegen sehr schwerlöslich zu sein scheint.

Es ist früher bekannt ⁶ dass die Sulfoxyde mit Säuren oder Säurechloriden unter Bildung von Merkaptanen und Aldehyden nach dem Schema I



reagieren.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde Merkaptan kaum in grösseren Mengen gebildet, wohl aber Methyl-disulfid, was vermutlich auf einer Dehydrierung des Merkaptans durch überschüssigem Methylsulfoxyd beruht. Es scheint, dass die erhaltenen Ergebnisse vorläufig so zu deuten wären, dass die Reaktion zwischen Methylsulfoxid und Schwefelsäure bei 190° etwa nach Schema II verläuft, vgl. ^{7 u. 8}



Methylsulfoxyd und Acetylchlorid

Methylsulfoxyd und Acetylchlorid reagieren stürmisch schon bei Zimmertemperatur ². Nach einigen Vorversuchen wurde folgender Hauptversuch ausgeführt: Zu 385 g Methylsulfoxyd das sich in einem Destillierkolben mit abwärts gerichtetem Liebig-Kühler befand, wurde Acetylchlorid langsam unter Wasserkühlung zutropft, so dass die Temperatur im Kolben nie 38° überstieg. Der Vorlage war eine mittels Trockeneis in Alkohol gekühlte Kühlfalle angeschlossen sodass auch etwaige gasförmige Reaktionsprodukte erfasst werden konnten. Die Vorlage enthielt 42 g Substanz, u.a. Chlorwasserstoff und 2 g eines weissen Niederschlags. Dieser ergab bei gelindem Erwärmen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure gelöst einen gelben Niederschlag, der abfiltriert und mit Salzsäure gewaschen aus Alkohol umkristallisiert wurde und durch den Schmelzpunkt (164°) und den Mischschmelzpunkt als 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Formaldehyds charakterisiert wurde. Der Niederschlag in der Vorlage bestand offenbar aus Paraformaldehyd.

Das im Reaktionsgefäss gebliebene Gemisch (565 g) wurde im Ölbad unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne bei gewöhnlichem Druck destilliert. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2. Destillation von 565 g Reaktionsgemisch der Reaktion zwischen Acetylchlorid und Methylsulfoxyd.

Fraktion	Sdp. °C	Ausbeute g
1	33— 55	53,5
2	55— 64	27,6
3	64— 78	57,5
4	81— 97	144
5	98	49 ¹
6	98—110,5 ²	10,0
7	120—147 ³	60
Rückstand (schwarzes Teor)		52

¹ Enthielt 17 g eines weissen Niederschlags.

² Die Hauptmenge siedete bei 108,5—110,5°.

³ — — — 137—147°.

Beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoffdämpfen wurden am Anfang der Destillation entwickelt.

Der Niederschlag (Tabelle 1, Bemerkung 1) aus der Fraktion 5 wurde durch die Bestimmung des Schmelzpunkts und des Mischschmelzpunkts des 2,4-Dinitrophenylhydrazons in der obenbeschriebenen Weise als Paraformaldehyd charakterisiert.

Die Fraktionen 1—5 wurden 2—3 mal mit Wasser gewaschen, wobei ein Teil der niedrig siedenden Anteile verdampfte. Die Ölschicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann erneut unter Verwendung einer Vigreux-Kolonne destilliert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Erneute Destillation von in der Tabelle 2 angegebenen Fraktionen

Fraktion in Tabelle 2	Neue Fraktion	Sdp. °C	Ausbeute g
1	1 a	33—55	24,3
»	1 b	etwa 92	2
2	2 a	37—39	4
»	2 b	95—100	
3	3 a	37—39	2,8
»	3 b	39—100	
»	3 c	etwa 108,5	7,3 ¹
4	4 a	91—110,5	
»	4 b	etwa 110,5	
»	4 c	110,5—151	1
5	5 a	88—110,5	1
7	7 a	37—39	
»	7 b	100—106	2,5 ²
»	7 c	117—119,5	35,4 ²
»	7 d	Rückstand	10

¹ Ferner etwas weisses Sublimat, wahrscheinlich Paraformaldehyd, im Kühler.

² Enthielt etwas Niederschlag, wahrscheinlich Paraformaldehyd.

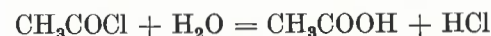
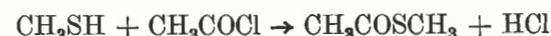
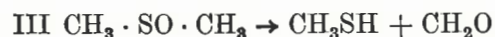
Die Fraktion 7 c kristallisierte im Kochsalz-Eis-Kältegemisch, zeigte einen Schmelzpunkt von +16°, d_4^{17} 1.057, die Säurezahl 1012 mg KOH/g, und den Geruch von Essigsäure.

Eine Probe der Fraktion 4 a wurde durch Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge unter Rückfluss verseift, wonach destilliert wurde. Der Siedepunkt war zunächst 85—86° und stieg später auf etwa 100°. Das Destillat zerfiel in zwei Schichten. Die Ölschicht wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dann erneut destilliert. Das Waschwasser ergab mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag, wahrscheinlich Silbermerkaptid. Der Siedepunkt des Destillats war 107,5—112,5° und die Verseifungszahl mg KOH/g. Das Destillat wurde dann erneut verseift, diesmal durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge. Nach erneuter Behandlung analog der nach der früheren Verseifung ausgeführten wurde eine Ölschicht im Destillat erhalten, die bei erneuter Destillation bei 110,5° siedete.

Der alkalische Rückstand, der bei der oben beschriebenen Verseifung mit konzentrierter Natronlauge und darauffolgender Destillation zurückblieb, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt zeigte einen Sdp. von 117° und einen Geruch von Essigsäure.

Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass die Fraktionen 1a, 2a, 3a und 7a aus Methylsulfid bestehen, die Fraktion 7c aus konzentrierter Essigsäure, und die Fraktion 4b aus Methyldisulfid. Der letztgenannte Körper kommt offenbar auch in den Fraktionen 4c, 5a und 7b neben anderen Stoffen vor. Die Fraktion 4a scheint grossenteils aus Thioessigsäuremethylester (Sdp. 95°) zu bestehen, die bei der Verseifung in Acetat und Methylmerkaptan zerfällt.

Die Reaktion des Methylsulfoxyds mit Acetylchlorid scheint also etwa nach folgenden Formeln zu verlaufen:



Als Nebenprodukt werden auch Fraktionen mit Siedepunkten über 135°, z.B. die Fraktion 7, die möglicherweise Methyltrisulfid enthält, erhalten.

Das Formaldehyd wird weitgehend zu Paraformaldehyd polymerisiert.

Literatur

1. *T. Smedslund*: Svenska pat. 121576, Chem. Abstr. 43 (1949) 3438; Svenska Tekn. Vet. akad. i Finland Acta 16 (1955) 7; jfr Nitroglycerin A.B., Finska pat. 27322.
2. Nitroglycerin A.B., Gytterp, Teknisk information DMSO 3/57; *T. Smedslund*: Finska Kem. samf. medd. 59 (1950) 40.
3. *H. L. Schläfer* u. *W. Schaffernicht*: Angew. Chem. 72 (1960) 618; *J. J. Lindberg* u. *J. Kenttämää*, Suomen Kem. lehti B 33 (1960) 104.
4. *A. Cahours*: Lieb. Ann. 61 (1847) 92; *J. Pierre*: Lieb. Ann. 80 (1851) 128.
5. *E. Hanschke*: Diss. München 1935; *E. Müller*: Meth. der organ. Chemie (Houben-Weyl) 2 (1953) 586.
6. *R. Pummerer*: Ber. 42 (1909) 2282; 43 (1910) 1401; *J. A. Smythe*: J. Chem. Soc. London 93 (1909) 349; *T. P. Hilditch*: Ber. 44 (1911) 3583.
7. *R. B. Baker* u. *E. E. Reid*: Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 1567; *F. Wenzel jr* u. *E. E. Reid*: J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1089; *R. Schiller* u. *R. Otto*: Ber. 9 (1876) 1634.
8. *J. Obermeyer*: Ber. 20 (1887) 2921; *O. Wallach* u. *H. Bleibtreu*: Ber. 12 (1879) 1062.

Über das Löslichkeitsprodukt des Kalziumdiphosphates

Yrjö Kauko und Selmin Eyubi

1. *Kurze Übersicht:* Über die Löslichkeit der Kalziumphosphate gehen die Angaben der Literatur auseinander. Die Phosphate nehmen Kalziumhydroxyd aus der Lösung auf und bilden mit diesem und miteinander feste Lösungen, die variierende Löslichkeiten in Wasser haben. Die Sorptionsgleichgewichte stellen sich langsam ein.

Diese Untersuchung baut sich auf der Anwendung des Löslichkeitsproduktes auf. Es werden an Hand der Literatur zuerst kritisch wählend die thermodynamischen Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und dann die Molenbrüche der Dissoziationskomponenten der Phosphorsäure als Funktion des Säuregrades (pH) errechnet. Es werden der Kontrolle halber aber auch aus den Bildungsarbeiten der Dissoziationskomponenten bzw. aus der Dissoziationsenthalpie und -entropie der Komponenten die Dissoziationskonstanten errechnet und als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Das Resultat fällt wesentlich mit dem vorigen zusammen.

Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt von Kalziumdiphosphat wird aus den Versuchsergebnissen von *Rindell* ebenso wie aus den thermodynamischen Daten des Kalziumdiphosphates errechnet, wozu noch andere Bestimmungen der Literatur und von uns herangezogen werden. Es ergibt sich, dass bei 25°C $L = \bar{Ca} \cdot \times \bar{HPO}_4$ für $CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$ zwischen den Werten 10^{-8} und $10^{-6} \text{ Mol}^2 \text{ l}^{-2}$ liegt; der hier angewandte Wert ist: $L_1 \sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ Mol}^2 \text{ l}^{-2}$ und für $CaHPO_4$ $L_2 \sim 10^{-7}$.

Unter der Anwendung der obigen thermodynamischen Löslichkeitsprodukte werden die Löslichkeiten der Kalziumphosphate graphisch dargestellt und deren Umwandlungspunkte ineinander ermittelt. Anschliessend werden die Angaben der Literatur diskutiert.

Die Aufnahme des Kalziumhydroxydes aus der Lösung durch das Kalziumdiphosphat lässt sich durch Hydroxyl-Ionenadsorption unter der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen erklären. Durch die Bildung der festen Lösungen von Kalziumhydroxyd an dem Kalziumhydrophosphat wird die Löslichkeit bzw. das Löslichkeitsprodukt von diesem im Wasser abgesetzt. Diese Anhänglichkeit wird quantitativ verfolgt.

Die Verteilung des sorbierten Stoffes zwischen den festen und flüssigen Phasen geschieht nach dem Gesetz von Nernst. Bei grosser Flüssigkeitsmenge im Vergleich zu der festen Phase ist $\log L = -7,1$ und $pH = 6,06$ und bei kleiner Flüssigkeitsmenge ist $L = -6,6$ und $pH = 5,45$.

Beim Digerieren von Kalziumphosphaten allein oder mit kleinen Zusätzen von Kalziumhydroxyd oder Kalziumchlorid entstehen Lösungen von $pH \sim 5,8$ und $\bar{Ca} \cdot \times \bar{HPO}_4 \sim 10^{-7}$. Es entstehen zwei feste Phasen, von denen die eine Kalziumdiphosphat $CaHPO_4$ und die andere wahrscheinlich Hydroxylapatit ($3 Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$) ist. Durch diese wird die konstante Zusammensetzung der Lösung bedingt.

2. Wegen der Wichtigkeit der *Phosphate des Kalziums* in der Landwirtschaft, Technik und Medizin sind die *Löslichkeiten* von diesen in vielen Arbeiten studiert worden. Die ältere Literatur (bis 1899) ist von *Rindell* (1) und die neuere (bis 1940) von *Eisenberger—Lehrmann—Turner* (2) eingehend behandelt worden.

An Hand der umfangreichen Literatur erhalten wir über die Löslichkeiten der Kalziumphosphate das folgende Bild:

- a) Das Kalziummonophosphat ist nur in Lösungen von Konzentrationen $< \sim 20 \text{ m Mol/l}$ beständig. Bei grösseren Konzentrationen zerfällt es in festes Kalziumhydrophosphat und Phosphorsäure (1, 3, 4).
- b) Das feste Kalziumhydrophosphat reagiert nach *Bassett* (5, 2, 6) mit dem zugesetzten $Ca(OH)_2$ von $pH \sim 5,8$ ¹⁾ an, zuerst beim konstanten pH bis zu der Zusammensetzung von $Ca_3(PO_4)_2$ des Bodenkörpers und dann unter der Bildung der festen Lösungen bis zum Hydroxylapatit und $pH \sim 11,3$ ¹⁾. Das Hydroxylapatit sorbiert, nach *Bassett*, kein $Ca(OH)_2$. Nach *Jolibois* (7) bilden das $CaHPO_4$ und das Hydroxylapatit beim Zusetzen von $Ca(OH)_2$ feste Lösungen.

3. Die Ermittlung der Löslichkeitsprodukte der Kalziumphosphate setzt die *Kenntnis der Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure* voraus.

¹⁾ Berechnet von uns.

Die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure ist von vielen Autoren (8, 9, 10, 11, 12, 13) bestimmt worden. Die älteren Werte sind sogenannte Konzentrationskonstanten $K_c = \frac{\bar{H} \cdot \overline{H_2PO'_4}}{\overline{H_3PO_4}}$, in denen die \bar{H} , $\overline{H_2PO'_4}$ usw. die Konzentrationen bezeichnen. Die neueren sogen. thermodynamischen Konstanten der Literatur $K_a = \frac{\bar{H} \cdot \overline{H_2PO'_4}}{\overline{H_3PO_4}}$, in denen die \bar{H} , $\overline{H_2PO'_4}$,

usw. die Aktivitäten bedeuten, haben wir graphisch in den $\log K - 1/T$ Koordinaten zusammengestellt und daraus die Abhängigkeit der ersten Dissoziations-Konstante der Phosphorsäure von der Temperatur durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$1) \quad \log K_1 = \frac{467}{T} - 3,69, \text{ (Mol. l}^{-1}\text{)},$$

entsprechend der Dissoziationsenthalpie $\bar{H}_{\text{ber.}} = 2150 \text{ cal/Mol}$ (Gl.1.). Der experimentelle Wert ist $\bar{H}_{\text{exp.}} = -\frac{2340 \text{ cal}}{\text{Mol}}$ (8)

Die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure:

$$K_2 = \frac{\bar{H} \cdot \overline{HPO''_4}}{\overline{H_2PO'_4}}$$
 lässt sich ermitteln

auf Grund der Literaturangaben (14, 15, 16)

$$2) \quad \log K_2 = -\frac{275}{T} - 6,284, \text{ (Mol. l}^{-1}\text{)}$$

Daraus lässt sich die Enthalpie der zweiten Phosphorsäure-dissoziation berechnen auf:

$$\bar{H}_{\text{ber.}} = 1260, \text{ der experimentelle Wert} = 1350 \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$$

(Bjerrum-Unmack 1.c.)

Die dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure

$$K_3 = \frac{\bar{H} \cdot \overline{PO'''_4}}{\overline{HPO''_4}}$$
 ist unsicher. Die Werte von

Bjerrum-Unmack (1.c.) liegen gut auf einer geraden Linie ($\log K_3 - 1/T$), die unseres Wissens die einzigen thermodynamischen dritten Dissoziationskonstanten der Literatur darstellen.

3) $\log K_3 = -\frac{1400}{T} - 7,65$, woraus sich die dritte Dissoziationswärme mit 6.450 cal/Mol. ergibt. Von Bjerrum-Unmack 1.c. ist der Wert 6.200 cal/Mol kalorimetrisch gefunden worden.

Bei unseren Vorkalkülen, die im Folgenden vorkommen, haben wir bei 25°C auch folgende Werte der Konstanten angewandt:

$$K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}; K_2 = 6,22 \cdot 10^{-8}; K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

Die Werte aus den Gleichungen wären:

$$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}; K_2 = 6,22 \cdot 10^{-8}; K_3 = 4,66 \cdot 10^{-13}$$

Diese Differenz wird das Endergebnis nicht wesentlich verändern.

4. Bekanntlich hängt die Verteilung der Gesamtphosphorsäure (t):

$$4) t = \overline{PO'''_4} + \overline{HPO''_4} + \overline{H_2PO'_4} + \overline{H_3PO_4}$$

unter den verschiedenen Komponenten von dem Säuregrad pH der Lösung ab. Da man die Gesamtphosphorsäure (t) leicht analytisch ermitteln kann, so berechnet man die Dissoziationskomponenten der Phosphorsäure mit Hilfe der Molenbrüche (x):

$$5) \overline{PO'''_4} = x_1 \cdot t \quad 6) \overline{HPO''_4} = x_2 \cdot t$$

$$7) \overline{H_2PO'_4} = x_3 \cdot t \quad 8) \overline{H_3PO_4} = x_4 \cdot t$$

Die x-Werte erhalten wir:

$$9) x_1 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{F(\bar{H}) \cdot \bar{H}^3 \cdot f_{PO'''_4}} \quad 10) x_2 = \frac{K_2 \cdot K_1}{F(\bar{H}) \cdot \bar{H} \cdot f_{HPO''_4}}$$

$$11) x_3 = \frac{K_1}{F(\bar{H}) \cdot \bar{H} \cdot f_{H_2PO'_4}} \quad 12) x_4 = \frac{1}{F(\bar{H})}$$

$$13) F(\bar{H}) = \frac{K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}{\bar{H}^3 \cdot f_{PO'''_4}} + \frac{K_1 \cdot K_2}{\bar{H}^2 \cdot f_{HPO''_4}} + \frac{K_1}{\bar{H} \cdot f_{H_2PO'_4}} + 1$$

$$14) \log f_i = -0,509 Z_i^2 \sqrt{\mu} \text{ bei } 25^\circ$$

$$15) \mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 \cdot C_i \quad (17)$$

Die Bezeichnungen haben die folgenden Bedeutungen:

- $\overline{PO'''_4}$ bzw. $\overline{PO'''_4}$ sind die Konzentrationen bzw. Aktivitäten der Ionen f_i der Aktivitätskoeffizient des betreffenden Ions
- μ die ionale Konzentration
- Z_i die Valenz des Ions
- C_i die Konzentration des Ions.

Mit Hilfe dieser Ausdrücke haben wir in der Tabelle 1 die $F(\bar{H})$ -, x_1 -, x_2 -, x_3 - und x_4 - Werte für die verschiedenen pH-Werte und bei 25°C. zusammengestellt.

Tabelle 1

$$x_1 = \frac{\overline{\text{PO}_4'''}}{t}; x_2 = \frac{\overline{\text{HPO}_4''}}{t}; x_3 = \frac{\overline{\text{H}_2\text{PO}_4'}}{t}; x_4 = \frac{\overline{\text{H}_3\text{PO}_4}}{t}$$

$$t = \overline{\text{PO}_4'''} + \overline{\text{HPO}_4''} + \overline{\text{H}_2\text{PO}_4'} + \overline{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$F(\overline{\text{H}}) = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot f_{\text{PO}_4'''}^{-1} \cdot \overline{\text{H}}^{-3} + K_1 \cdot K_2 \cdot \overline{\text{H}}^{-2} \cdot f_{\text{HPO}_4''}^{-1} + K_1 \cdot \overline{\text{H}}^{-1} \cdot f_{\text{H}_2\text{PO}_4'}^{-1} + 1$$

pH	(H)	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
3	8,59	2,55.10 ⁻¹⁴	5,33.10 ⁻⁵	8,84 ₂ .10 ⁻¹	1,16.10 ⁻¹
4	7,69.10 ¹	2,85.10 ⁻¹²	5,96.10 ⁻⁴	9,87.10 ⁻¹	1,3 .10 ⁻²
5	7,65.10 ²	2,86.10 ⁻¹⁰	5,99.10 ⁻³	9,92.10 ⁻¹	1,31.10 ⁻³
6	8,05.10 ³	2,72.10 ⁻⁸	5,69.10 ⁻²	9,43.10 ⁻¹	1,24.10 ⁻⁴
7	1,22.10 ⁵	1,79.10 ⁻⁶	3,75.10 ⁻¹	6,22.10 ⁻¹	8,2 .10 ⁻⁶
8	5,34.10 ⁶	4,1 .10 ⁻⁵	8,58.10 ⁻¹	1,42.10 ⁻¹	1;87.10 ⁻⁷
9	4,66.10 ⁸	4,7 .10 ⁻⁴	9,83.10 ⁻¹	1,63.10 ⁻²	2,14.10 ⁻⁹
10	4,61.10 ¹⁰	4,75.10 ⁻³	9,93.10 ⁻¹	1,65.10 ⁻³	2,17.10 ⁻¹¹

5. Für das Löslichkeitsprodukt: $L = \overline{\text{Ca}^{2+}} \cdot \overline{\text{HPO}_4''}$ finden sich verschiedene Angaben in der Literatur. Einige von ihnen haben wir unten zusammengestellt, die teils von uns auf Grund der Löslichkeitsmessungen der Literatur berechnet worden sind. Die Werte sind nicht sicher; aber es lassen sich doch die Grenzen der Schwankungen des Löslichkeitsproduktes ziehen.

Die Löslichkeit des Kalziumdiphosphates hat eine grosse praktische Bedeutung. Das Löslichkeitsprodukt scheint jedoch variierende Werte in verschiedenen Verhältnissen zu haben. Aus diesem Grunde gibt man das Löslichkeitsprodukt in den in Frage kommenden Verhältnissen an. In anderen Verhältnissen gelten diese Werte nicht.

Doch hat *Britton*²⁰⁾ (1927) aus den Messungen von *Bassett*⁵⁾ (1917) das Löslichkeitsprodukt $L_{1c} = \overline{\text{Ca}^{2+}} \cdot \overline{\text{HPO}_4''}$ von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu $L_{1c} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}^2 \text{ l}^{-2}$ bei 25°C. und bei der ionalen Konzentration = 0.1 Mol/l berechnet. Und *Shear-Washburn-Kramer* (1929)²¹⁾ haben aus eigenen Messungen den Wert $L_{1c} = 3.2 \cdot 10^{-6}$ bei 25°C ermittelt.

Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $L_1 = \overline{\text{Ca}^{2+}} \times \overline{\text{HPO}_4''}$ ist von den Versuchen von *Bassett* (l.c.) mit $\mu = 0,4 \text{ Mol/l}$ bei 25°C von *Elmore—Farr*²²⁾ (1946) zu $L_1 = 3,3 \cdot 10^{-7}$ berechnet worden, und *Domontowitsch—Sarrubina*¹⁸⁾ (1925) haben aus eigenen Messungen den Wert $L_1 = 5, 6 \cdot 10^{-7}$ bei 19—22°C ebenso wie *Holt—La Mer—Chow*¹⁹⁾ (1925) $L_1 =$

$4 \cdot 10^{-7}$ gefunden. Wir haben wieder aus den Löslichkeitsversuchen von *Rindell* (1899) l.c. den Wert $L_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ berechnet.

Wir haben diese Kalkülen in folgender Weise durchgeführt: Aus den zuverlässigen Versuchen von *Rindell* l.c. nehmen wir aus den analytisch ermittelten Löslichkeitswerten von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 24°,5 C nach 12 Std. schütteln die Konzentration für das Kalzium und das Gesamtphosphor heraus:

$$\overline{\text{Ca}^{2+}} = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol. l}^{-1} \text{ und } t = 2,36 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$$

Aus diesen Werten und mit Hilfe der Gleichung der Elektroneutralität erhalten wir den pH — Wert und daraus den x_2 — Wert. Da sich der Aktivitätskoeffizient f_i (Gl. 14) berechnen lässt, so finden wir:

$$L_1 = 4 \cdot 10^{-7} \text{ Mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Bassett (2, 20) hat also beim Titrieren von CaHPO_4 mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gefunden, dass während der Neutralisation die Zusammensetzung der Lösung konstant bleibt:

$\overline{\text{Ca}^{2+}} = 7,68 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$; $t = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}^{(1)}$ und daraus $\text{pH} = 5,8$ und $L_c \sim 10^{-6} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2}$ gefunden.

Rindell (1899) l.c. hat die Löslichkeit von Kalziumdiphosphat ohne Kristallwasser CaHPO_4 studiert. Auf Grund der ermittelten Löslichkeit von CaHPO_4 haben wir das Löslichkeitsprodukt mit

$$L_2 = \overline{\text{Ca}^{2+}} \cdot \overline{\text{HPO}_4''} = 10^{-7} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2}$$

festgestellt.

Rindell l.c. hat weiter experimentell gefunden, dass beim Verdünnen der $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ das Kalziumdiphosphat bei der Konzentration $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ ausfällt. Daraus lässt sich das thermodynamische Löslichkeitsprodukt von CaHPO_4 zu

$$L_2 = 10^{-7} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2} \text{ berechnen.}$$

Und wir haben $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 25°C sechs Monate lang digeriert, wobei das Salz das Kristallwasser abgab, und es wurde das Löslichkeitsprodukt

$$L_2 = 10^{-7} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2} \text{ für } \text{CaHPO}_4 \text{ gefunden.}$$

Thermodynamisch aus der Bildungs-Enthalpie und -entropie haben wir den Wert

$$L_2 = 3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2}$$

ermittelt.

In unseren Kalkülen bei 25°C haben wir für $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $L_1 = 5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2}$ und für CaHPO_4 $L_2 = 10^{-7} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2}$ angewandt.

Um die Zuverlässigkeit der gewonnenen Werte einigermaßen beurteilen zu können, haben wir die sehr sorgfältig ausgeführten und in der Literatur auch noch häufig referierten Messungen von *Rindell* i.c. an Kalziumdiphosphat kritisch studiert. Das Digerieren des festen Salzes mit und ohne Kristallwasser dauerte bei ihm 12 Stunden, wonach die Lösungen auf Ca- und P-Gehalt analysiert wurden. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 24,5°C und 100°C ausgeführt. Wir haben nun aus den Löslichkeitsdaten und mit Hilfe der Gleichung der Elektro-neutralität und derjenigen von den Gleichungen (5—15) das pH und dann x_2 , L und die Sorption von CaO an den Bodenkörpern bei verschiedenen Temperaturen berechnet (Tab. 2).

Die Werte sind approximativ von der graphischen Darstellung der Arbeit von *Eisenberger—Lehrmann—Turner* i.c. entnommen worden. Die Temperaturabhängigkeit der L — Werte haben wir in der Figur 1. graphisch wiedergegeben.

Tabelle 2

Löslichkeitsversuche von *Rindell* i.c. an $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und CaHPO_4 und daraus die berechneten pH-Werte und die thermodynamische Sorption des CaO an dem Bodenkörper ebenso wie das Löslichkeitsprodukt L

Temperatur ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	24,5°	30°	40°	50°	60°	68°	72,9°	100°
CaO m.mol/l	1,44	1,73	2,78	4,67	7,76	6,09	5,63	5,55
$\text{H}_2\text{PO}_4(t)$ m.mol/l	2,36	2,91	4,84	8,70	14,83	11,61	10,73	10,69
pH	6,66		6,05	5,52	5,10		4,83	4,20
$10^7 \cdot L$	3,96		7,7	3,68	11,5		8,6	4,42
—log L	6,40		6,11	6,44	5,94		6,07	6,35
1 mol $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sorbiert CaO in 10^{-2} Molen (CaHPO_4)	1,6	2,4	3,4	7,0	12,	9,5	8,8	8,8
CaO m.mol/l	0,74	1,05	1,19	1,29	1,76	1,84	1,84	1,87
$\text{H}_2\text{PO}_4(t)$ m.mol/l	1,22	1,92	2,30	2,46	3,15	3,49	3,49	3,47
pH	6,53	5,85	5,15	5,12		4,86	4,55	
$10^7 \cdot L$	1,65	0,98	0,51	0,88		1,65	2,41	
—log L	6,78	7,01	7,29	7,06		6,78	6,62	
1 mol CaHPO_4 sorbiert CaO in 10^{-2} Molen		0,7	1,2	1,5	1,6	1,9	2,2	1,9

Die Löslichkeitskurven von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) und CaHPO_4 (b) schneiden sich bei 18°C, so dass der Dampfdruck von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 18°C 15,5 mm ist. *Rindell* i.c. hat diesen approximativ zu 14,6 mm bei 25° experimentell ermittelt.

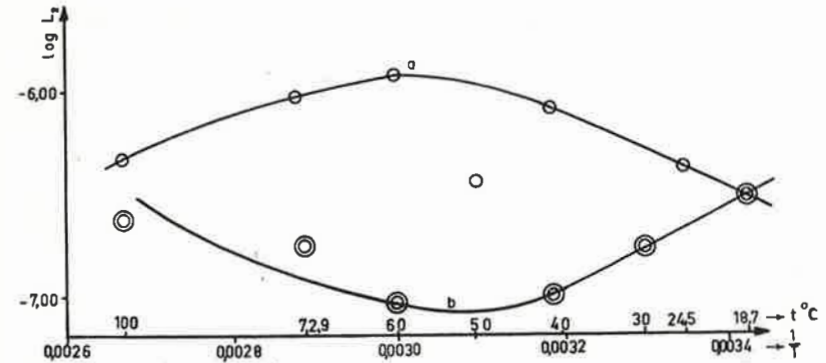


Fig. 1. Die Löslichkeit von Calciumhydrophosphate bei verschiedenen Temperaturen nach *Rindell* i.c.
Kurve a für $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Kurve b für CaHPO_4 . T ist die Temperatur, $L_2 = \overline{\text{Ca}} \cdot \overline{\text{HPO}}_4$ das Löslichkeitsprodukt des Calciumhydrophosphates aus den Versuchen von *Rindell* i.c.

Rindell i.c. hat kalorimetrisch die Hydratationswärme des CaHPO_4 zu $-4350 \text{ cal}/2 \text{ Mol H}_2\text{O}$ bestimmt, woraus die Verdampfungswärme des Kristallwassers zu $25 \cdot 350 \frac{\text{cal}}{2 \text{ Mol H}_2\text{O}}$ berechnet wird.

$$\text{Auf Grund der Gleichung 16) } \frac{\ln P_{\text{H}_2\text{O}}}{1/T} = -\frac{H_0}{R}$$

wo $P_{\text{H}_2\text{O}}$ den Dampfdruck, H_0 die Verdampfungswärme des Kristallwassers und T die Temperatur und R die Gaskonstante bedeuten, haben wir $P_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 30°C berechnet und tensimetric denselben Wert gefunden.

Schon *Rindell* i.c. weist auf Grund seiner Untersuchungen und derjenigen von anderen Forschern auf die Sorption von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ an das Kalziumdiphosphat hin. Diese Erscheinung wird dann von vielen Verfassern (2) beobachtet und das Kalziumtriphosphat und Hydroxylapatit ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$) von *Lorah—Tartar—Wood* (25) quantitativ untersucht. Es stellt sich heraus, dass die Sorption von der OH' -Ionenkonzentration nach der Freundlich'schen Gleichung abhängig ist. Doch nähert sich der Exponent der Konzentration mit der Zeit dem Wert 0, welches vielleicht so auszulegen sei, dass die anfängliche Oberflächen-Adsorption mit der Zeit zur Bildung einer gesättigten festen Lösung bzw. einer Additionsverbindung mit sehr kleinen Gleichgewichts-Konzentrationen der Ca'' - bzw. OH' -Ionen übergeht.

Es kann weiter an Hand der *Rindell*'schen Versuche (Tab 2) festgestellt werden, dass die Sorption bei Kalziumdiphosphat mit Kristallwasser grösser als ohne Kristallwasser ist. In beiden

Fällen steigt die Adsorption mit der Temperatur. Zwischen 60° und 68° erreicht die Sorption ihren Maximalwert: Etwa 0,1 Mol CaO auf 1 Mol CaHPO₄ · 2 H₂O und 0,02 Molen ohne Kristallwasser. Zum Neutralisieren des Diphosphates hätte man 0,5 Mol CaO pro 1 Mol Diphosphat nötig gehabt.

Die Angaben der Literatur, dass pH = 6,9⁹⁾ von den Ca··HPO₄" — H₂O — Mischungen sei, stimmen mit den Versuchen von Rindell i.c. nicht überein (Tab. 3). Die Lösungen sind viel saurer, wie auch Lugg²⁶⁾ pH = 5,36 — 6,06 bei 40°C findet. Weiter kann man feststellen, dass mit der zunehmenden CaO-Absorption pH abnimmt, wie zu erwarten war. Auch sieht man, dass der pH — Wert von Kalziumdiphosphat mit und ohne Kristallwasser trotz den recht verschiedenen Löslichkeiten der Phosphate nahezu gleich ist.

Zusammenfassend können wir festlegen, dass das thermodynamische Löslichkeitsprodukt L₁ für CaHPO₄ · 2 H₂O zwischen den Werten

$$L_1 = 10^{-6} \text{ und } 10^{-8} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2} \text{ und für}$$

Ca HPO₄ etwa 10⁻⁷ = L₂ liegt.

Die Unsicherheit der Werte der Löslichkeitsprodukte hängt in erster Linie mit der Bildung der festen Lösungen zusammen. Dessenungeachtet kann man mit Hilfe des Ionenproduktes (L) beurteilen, ob der betreffende Stoff überhaupt als Bodenkörper auftritt.

6. Das System CaO-H₂O-P₂O₅ in verdünnten Lösungen

Elmore—Farr (1940) i.c. haben das System CaO-H₂O-P₂O₅ in konzentrierten Lösungen (c = 0,45 $\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$) studiert. In der

Landwirtschaft und Medizin handelt es sich aber um sehr verdünnte Lösungen, die durch die Arbeit von dem genannten Forscher nicht aufgeschlossen werden.

Bassett (1917) i.c. und Jolibois (1925) i.c. haben allerdings das System auch in den verdünnten Lösungen experimentell studiert, aber die experimentellen Ergebnisse stimmen nur teilweise miteinander überein.

Das System CaO-H₂O-P₂O₅ mit einer festen Phase ist monovariant und die genannten Forscher haben in der Gleichgewichtslage die Zusammensetzung der flüssigen und festen Phase experimentell bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind so graphisch wiedergegeben, dass man auf der einen Achse z.B. das Verhältnis Phosphor zu Kalzium in der festen Phase und auf die andere Achse Kalziumhydroxydgehalt bzw. das Verhältnis Phosphor/Kalzium der Lösung aufträgt. Diese Art der Wiedergabe der

Versuchsergebnisse ist insofern übersichtlich, dass man die Werte der Experimente ziemlich so anwendet, wie man sie erhalten hat. Nach unserer Auffassung ist das Resultat der Darstellung der experimentellen Daten übersichtlicher, wenn man das pH und den Phosphorgehalt der Lösung graphisch wiedergibt, weil man das pH ebenso wie den Phosphorgehalt leicht experimentell ermitteln kann und weil diese Werte für die Anwendung der Kalziumphosphate wichtig sind. Die Zusammensetzung der festen Phase bleibt dabei unberücksichtigt, aber sie hat auch keine grosse Bedeutung, wenn man nicht die Molekülgehaltungen der Stoffe, die im Bodenkörper vorkommen, kennt.

Unter allen Umständen gilt die Gleichung der Elektroneutralität

$$17) 2 \bar{\text{Ca}}\cdot\cdot + \bar{\text{H}}\cdot = \bar{\text{OH}}' + 2 \bar{\text{PO}}''_4 + \bar{\text{HPO}}''_4 - \bar{\text{H}_3\text{PO}_4} + t$$

und zwischen pH = 5 und 10 können $\bar{\text{H}_3\text{PO}_4}$ und $\bar{\text{PO}}''_4$ unberücksichtigt bleiben (Tab. 1). Also die Gleichungen (4—8) berücksichtigend erhalten wir:

$$18) 2 \bar{\text{Ca}}\cdot\cdot + \bar{\text{H}}\cdot = \bar{\text{OH}}' + t (x_2 + 1).]$$

a) Haben wir nun die Lösung von Kalziummonophosphat, so gilt:

$$19) \bar{\text{Ca}}\cdot\cdot = \frac{t}{2}, \text{ und wir erhalten:}$$

$$20) \bar{\text{H}}\cdot = \bar{\text{OH}}' + x_2 t$$

Diese Gleichung gibt die Abhängigkeit der Wasserstoffionenaktivität von der Verdünnung einer Ca (H₂PO₄)₂ — Lösung wieder.

b) Wenn das Kalziumdiphosphat als Bodenkörper auftritt, so kommt zu der Gl. 17 der Elektroneutralität diejenige des Löslichkeitsproduktes:

$$21) \bar{\text{Ca}}\cdot\cdot \cdot \bar{\text{HPO}}''_4 = L$$

Das System ist wieder monovariant und wir erhalten:

$$22) t_1 = \frac{2 L}{f \bar{\text{Ca}}\cdot\cdot \cdot f \bar{\text{HPO}}''_4 \cdot x_2 \cdot (1+x_2)}$$

weil $\bar{\text{H}}\cdot$ und $\bar{\text{OH}}'$ neben den anderen Summanden unberücksichtigt bleiben können. x₂ ist die Funktion der Wasserstoffionenaktivität, wir haben hier die Löslichkeit des CaHPO₄ (t) in der Abhängigkeit von der Wasserstoffionenaktivität zum Ausdruck gebracht.

Beim Konzentrieren der Ca(H₂PO₄)₂ — Lösung kommen wir zu der Zusammensetzung, in der $\bar{\text{Ca}}\cdot\cdot \cdot \bar{\text{HPO}}''_4 = L$ ist, und das

CaHPO₄ fällt aus. In diesem Punkt gelten die Gleichungen 20 und 22, und wir haben gefunden:

$$t = 10 \text{ m.Mol/l}$$

Experimentell hat *Bassett l.c.* $t = 14.4 \text{ m.Mol/l}$ und *Stoklasa—Rindell:* $t = 40 \text{ m.Mol/l}$ gefunden.

Setzen wir diese t — Werte in die Gleichung 20 ein, so erhalten wir den pH — Wert (Tab. 4), und aus der Gleichung 22 lassen sich die L — Werte der Tabelle 4 berechnen.

Tabelle 4

	—log t	pH	—log L
Kauko—Eyubi aus den Gl. 20 u. 22	2	4,65	6,3
Bassett (5) exper.	1,842	4,55	6,1
Stoklasa—Rindell (1) exper.	1,4	4,35	5,3

In den Versuchen von *Rindell—Stoklasa* ist der Auflösungspunkt des CaHPO₄ schwer genau experimentell festzustellen, weil eine Übersättigung möglich ist.

Die Werte von *Bassett l.c.* und von uns stimmen leidlich überein, weil beim Entstehen der festen Lösungen des Bodenkörpers die Löslichkeit bzw. das Löslichkeitsprodukt abnimmt. Das Löslichkeitsprodukt L kann kleiner oder grösser sein als $5 \cdot 10^{-7}$, womit wir berechnet haben.

Wenn die festen Phasen CaHPO₄ · 2 H₂O und Ca₃(PO₄)₂ nebeneinander vorhanden sein sollten, so würde man wie oben finden:

$$\text{pH} = 6 \text{ für } L = 10^{-26}$$

Es hat sich nun weiter herausgestellt, dass auch Ca₃(PO₄)₂ unbeständig ist und dass eine langsame Zersetzung desselben vor sich geht.

7. Dauerversuche mit Kalziumhydrophosphat und Wasser

Die Löslichkeit von Kalziumhydrophosphat ist in Versuchen, die einige Stunden gedauert haben, studiert worden. Das Lösungsgleichgewicht dürfte sich in dieser Zeit eingestellt haben, so dass die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt richtige Werte bekommen haben, aber die dabei entstehenden möglichen chemischen Vorgänge dürften mehr Zeit in Anspruch nehmen. Aus diesem Grunde haben wir Mischungen von CaHPO₄ · 2 H₂O bzw. von CaHPO₄ und Wasser in Glastuben bei 25°C in der Schüttelmaschine 3—6 Monate behandelt, die Leitfähigkeit und pH der Lösung bestimmt und manchmal den Phosphor analytisch ermittelt. Aus den Phosphor- und Leitfähigkeitsbestimmungen haben wir auch den pH-Wert der Lösung berechnet und der Versuchsgenauigkeit entsprechende Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten pH — Wert festgestellt.

Die pH-Messungen wurden mit den Chinhydron- und H₂-Elektroden ausgeführt (Leeds Northrup Co. 630 656 tipe potentiometer and saturated calomel electrode). Die Messgenauigkeit war $\pm 0,5 \text{ mV}$. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit der Genauigkeit $\pm 0,1 \%$ ausgeführt.

Aus den pH- und Leitfähigkeits-Werten werden die Phosphor- und Kalzium-Gehalte (t und $\bar{Ca} \cdot$) der Lösung berechnet:

$$23) t = \frac{\lambda - 120 \bar{Ca} \cdot - 350 \bar{H} \cdot}{114 x_2 + 36 x_3}$$

$$24) \bar{Ca} \cdot = \frac{(\lambda - 350 \bar{H} \cdot) (2 x_2 + x_3) - \bar{H} \cdot (114 x_2 + 36 x_3)}{468 x_2 + 192 x_3}$$

wobei λ die Sp-Leitfähigkeit der Lösung bedeutet und u_1 — (Ionen-Leitfähigkeiten) folgende Werte haben:

$$u_{\text{H}} \cdot = 350, \frac{1}{2} u_{\text{Ca} \cdot} = 60, u_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 36 \text{ und } \frac{1}{2} u_{\text{HPO}_4} = 57 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ bei } 25^\circ\text{C}.$$

Mit Hilfe der gemessenen pH-Werte haben wir die x_2 - und x_3 - und f_1 -Werte ermittelt (Gl. 10, 11, 13, 14, 15). Und zum Schluss haben wir dann L berechnet.

Nach der Auffassung vieler Autoren dürfte man die so gemessenen pH-Werte zu thermodynamischen Kalkülen nicht anwenden, weil diese nur einen mehr oder weniger konventionellen Charakter haben (29, 30). Es kommen aber in der Literatur auch andere Ansichten vor (31, 32). Ausserdem haben wir zur Kontrolle die pH-Werte von den CaO — P₂O₅ — Analysen der Lösung berechnet und dabei festgestellt, dass die Übereinstimmung zwischen den beiden pH-Werten befriedigend war.

Wir sind von CaHPO₄ · 2 H₂O ausgegangen, aber wir erhalten das Löslichkeitsprodukt von CaHPO₄ (ohne Kristallwasser), d.h. $10^{-7} \left(\frac{\text{Mol}}{\text{l}}\right)^2$. Es ist vorhin gezeigt worden, dass der Dampf-

druck des Kristallwassers bei einer Temperatur von $> 18^\circ$ grösser als derjenige des reinen Wassers ist. Bei 25° hat sich das CaHPO₄ · 2 H₂O anhydratisiert, wenn auch langsam. Bei höheren Temperaturen geht der Vorgang schneller vonstatten.

In einer Reihe von Versuchen haben wir die *Glastuben paraffiniert* und die Proben 6 Monate lang bei 25°C in der Schüttelmaschine behandelt. Die bewegliche Flüssigkeit hat das Paraffin mürbe gemacht, und es entstanden an dem Paraffin Risse, die bis zum Glas reichen konnten. Um diese festzustellen, haben wir eine Reihe von Parallelversuchen angestellt, wobei auch die Reproduzierbarkeit der Versuche klargestellt wurde. In der Tabelle 5 werden die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 5

Mischungen von Kalziumphosphat und Wasser bzw. + Ca(OH)₂ wurden in paraffinierten Glasstuben bei 25°C in der Schüttelmaschine 6 Monate lang behandelt, das pH, die Leitfähigkeit und der Phosphorgehalt t der Lösung bestimmt und daraus der Phosphor- und Kalzium-Gehalt und weiter das Löslichkeitsprodukt L berechnet.

1 Nr.	2 Bodenkörper Ausgangsstoff		3 g/25 ccm H ₂ O	3a	4 pH		5 t · 10 ⁺³		6 Ca ^{..} · 10 ³		7 L · 10 ⁺⁷		8 Zusatz in Mol per 1 Mol CaHPO ₄
	Formel				gemess.	Mittelwert	Mol/l	Mittelwert	Mol/l ²	Mittelwert	Mol/l ²	Mittelwert	
11	CaHPO ₄ ·2H ₂ O		0,1	2,10	6,16	2,02	1,09	1,06	1,1	1,06	0	0	
18	»	»	0,1	2,16	6,02	2,08	1,10	0,77	1,1	0,77	0	0	
1	»	»	0,1	2,7	6,25	2,55	1,38	1,88	1,38	1,88	10 ⁻³	10 ⁻³	
5	»	»	0,1	2,67	5,77	2,64	1,37	0,71	1,38	0,71	1,29	10 ⁻³	
6	»	»	0,2	3,33	5,68	3,3	1,71	1	1,60	1	10 ⁻²	10 ⁻²	
26	»	»	0,2	2,93	5,73	2,9	1,50	0,84	1,60	0,84	0,92	10 ⁻²	

Sehen wir von den Versuchen 1 und 5 ab, in denen der pH-Wert offensichtlich fehlerhaft ist, kann man an Hand der Mittelwerte (Kolonnen 4a, 5a, 6a und 7a) feststellen, dass die Reproduzierbarkeit der Versuche zwischen folgenden Grenzen liegt:

$$\text{pH} = \pm 0,04, \quad t = \pm 2 \%, \quad \text{Ca}^{..} \pm 2 \%, \quad L = \pm 8 \%$$

Wenn man die sehr differierenden Angaben der Literatur (1, 2) berücksichtigt, so ist dieses Ergebnis befriedigend. Es ist aber auffällig, dass sich der pH-Wert durch den Zusatz von Ca(OH)₂ praktisch gar nicht verändert und doch würden die Zusätze von Ca(OH)₂ im reinen Wasser allein die pH-Werte von 10 bis 11 in der Lösung hervorrufen.

In einem anderen Zusammenhange²⁵⁾ haben wir gezeigt, dass CaHPO₄ im Wasser den Wert pH = 7,2 hervorrufen sollte. In der Tat stellt sich der Wert pH ~ 5,8 ein. Das aufgelöste Diphosphat hydratisiert sich nämlich:



wobei als zweite feste Phase Kalziumhydroxylphosphat und pH ~ 5,8 entstehen. Das System ist non-variant, und die Reaktion läuft nach rechts beim Zusetzen von Kalziumhydroxyd und umgekehrt. Diesen Gedanken entsprechend setzten wir 10⁻³ bzw. 10⁻² Mol Ca(OH)₂ der Mischung zu (Versuche 5, 6, 25, Tab. 6), aber pH wurde ebenso gross als ob nichts zugesetzt worden wäre (vergl. 11, 18), d.h. das zugesetzte Ca(OH)₂ neutralisierte tatsächlich einen Teil des CaHPO₄. Das Verhältnis des überschüssigen CaHPO₄ · 2H₂O zu dem Wasser und folglich die Sorption und das pH bleiben im wesentlichen unverändert.

Tabelle 6

Der Einfluss der Zusätze

Nr.	Bodenkörper		pH	t Mol l 10 ⁻³	Ca ^{..} Mol l 10 ⁻³	L (Mol) ² l ² 10 ⁻⁷	Zusatz Mol Ca x ₂ per 1 Mol Bodenkörper
	Formel	g/l					
11,18	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	0,1	6,09	2,5	1,20	0,92	0
2	»	0,1	6,03	2,27	1,20	0,92	10 ⁻³ (CaCl ₂)
5	»	0,1	6,01	2,64	1,38	0,71	10 ⁻³ Ca(OH) ₂
6,25	»	0,2	5,7	3,1	1,60	0,92	10 ⁻² *

Das System mit zwei festen Phasen ist non-variant, entsprechend einer bestimmten Zusammensetzung, also auch einem bestimmten pH — Wert der Lösung, falls die chemischen Potentiale der festen Phasen konstant bleiben. Die festen Phasen aber bilden wegen der Sorption feste Lösungen mit veränderlichen Löslichkeiten, wodurch sich der non-variante Punkt den obwaltenden Löslichkeiten entsprechend etwas verschiebt. Aus diesem Grunde schwankt pH zwischen etwa 5,5 und 6,1 und das Löslichkeitsprodukt (L) zwischen 2,3·10⁻⁷ bis 0,9·10⁻⁷ (Tab. 5—7).

8. Um die Sorption des Kalziumhydroxydes an das Kalziumdiphosphat klarzulegen, haben wir folgende Versuche angestellt:

Tabelle 7

Proben von n-Grammen des Bodenkörpers pro 25 ccm Wasser wurden 6 Monate bei 25° inparaffinierten Tuben geschüttelt. Durch pH- und Leitfähigkeits- (λ_{sp}) messungen sind $t = 2 \cdot \overline{P_2O_5}$, $y = \frac{\overline{Ca_{ad.}}}{m}$, wobei $\overline{Ca_{ad.}}$ die adsorbierte Ca-Menge in Molen per Liter, m die Masse des Bodenkörpers in Molen per Liter bedeuten und weiter $L = \overline{Ca} \cdot \overline{HPO_4}$ ist. ($\overline{Ca}_{ad.} = t - \overline{Ca}$)

Nr	Bodenkörper			λ_{sp}	pH	t	Ca ^{..}	y	L
	Formel im Anfange	g/25 ccm	$\frac{m}{Mol}$ 1	λ_{sp} 10 ⁴	pH	$\frac{Mol}{l}$	$\frac{Mol}{l}$	$\frac{Mol}{Mol}$	$\frac{Mol^2}{l^2}$
18	CaHPO ₄ · 2H ₂ O	0,1	2,32	2,16	6,02	2,05	1,1	4,00	0,92
10	»	0,2	4,64	3,23	5,88	3,15	1,65	3,24	1,25
24	»	0,5	11,60	4,13	5,79	4,06	2,11	1,68	1,60
21	»	1,0	23,20	5,29	5,62	5,28	2,72	1,1	1,82
der Fehler der einzelnen Bestimmungen									
					±0,04	±2 %			±10%

a) Die feste Lösung und die Wasserlöslichkeit

In der Tabelle 7 haben wir den bereits bekannten Einfluss (1, 2) der Menge des Bodenkörpers im Vergleich zur Flüssigkeitsmenge studiert. Aus den Werten der Kolonnen 8 und 4 einerseits und derjenigen von Kolonnen 5 und 9 andererseits ersehen wir, dass bei der zunehmenden Menge des Bodenkörpers (m) pro Volumeneinheit die Lösung saurer und die Absorption (y) kleiner wird. Es besteht im Rahmen der Genauigkeit der Messergebnisse eine geradlinige Beziehung zwischen den Konzentrationen der entstandenen festen Lösung (y) und log L, ebenso wie zwischen dem Logarithmus der Konzentration der festen Lösung (log y) und dem pH, und zwischen m und y (Kol. 4 und 8) Fig. 2. In unseren graphischen Darstellungen (Fig. 2) haben wir eingesetzt:

bei y, 1 mm = $2 \cdot 10^{-4} \frac{Mol}{Mol}$, bei pH, 1 mm = 0,01, bei log L,

1 mm = 0,01

Die Skala der graphischen Darstellung übersteigt die Genauigkeit der Messungen. Doch weicht nur ein Punkt von den Geraden ab.

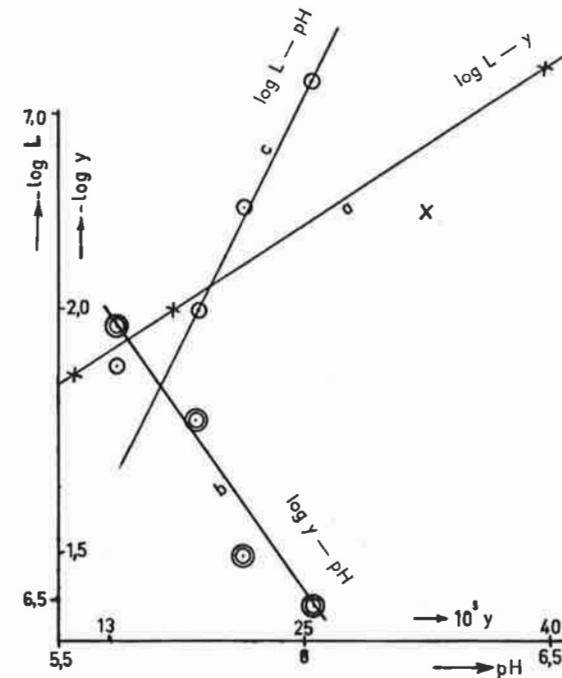


Fig. 2. Die Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes (L), des Säuregrades (pH) und der Konzentration der festen Lösung (y) voneinander im Systeme CaHPO₄ · 2H₂O - H₂O auf Grund der Experimente Tab. 6.

Die Grenzen der Reproduzierbarkeit:

$\Delta \log L = \pm 0,04$; $\Delta y = \pm 15 \%$; $\Delta \log y = \pm 0,06$; $\Delta pH = \pm 0,04$.
Kurve a: $\log L - y$; Kurve b: $\log y - pH$; Kurve c: $\log L - pH$.

Diese empirischen Funde lassen sich auch theoretisch verständlich machen: Das Löslichkeitsprodukt des CaHPO₄ lässt sich thermodynamisch bei 25°C berechnen:

$$26) \log L = \Sigma \frac{\nu_i \cdot \mu_i}{2,3 RT}$$

$\bar{\mu}_i$ bedeutet die Bildungsarbeiten und ν_i die Molekülzahlen der Komponenten der Gleichgewichtsgleichung.

Die Bildungsarbeit $\bar{\mu}_{CaHPO_4}$ hat verschiedene Werte in reinem Zustand und in der Mischung. Wenn $\bar{\mu}_i$ und $\bar{\mu}_i$, L_0 , L die Bildungsarbeiten bzw. die Löslichkeitsprodukte des Kalziumdiphosphates in reinem Zustand und in einer Mischung bedeuten, so erhalten wir aus der Gleichung 26:

$$27) \log \frac{L_0}{L} = \frac{\bar{\mu}_0 - \bar{\mu}}{2,3 \cdot RT}$$

Andererseits unterscheiden sich $\bar{\mu}_0$ und $\bar{\mu}$ um die Mischungsarbeit von 1 Mol CaHPO_4 in die feste Lösung, d.h.:

$$28) \bar{\mu}_0 - \bar{\mu} = RT \ln y_1 - RT \ln y_2$$

wenn y_1 bzw. y_2 die Konzentrationen der festen Mischung an CaHPO_4 (y_1) bzw. an dem gemischten Stoff (y_2) in Molenbrüchen bedeuten. Folglich:

$$29) \log L = -\frac{y_2}{2,3} + \log L_0$$

Diese Gleichung entspricht der empirischen Linie a der Fig. 2.

Dieses lässt sich auch kürzer abfassen, indem wir die Löslichkeit bzw. das Löslichkeitsprodukt L als Aktivität des festen Körpers auffassen. Dann kann man auch schreiben:

$$30) L = y_1 \cdot L_0$$

b) Die *Abhängigkeit der Sorption von dem Säuregrad* lässt sich folgenderweise verstehen:

An Hand der Tabelle 6 Versuche 11, 18 und 2 lässt sich feststellen, dass das Zusetzen von CaCl_2 in keiner Weise das Endergebnis verändert, also weder Ca^{++} - noch Cl^- -Ionen werden sorbiert. Es werden folglich OH-Ionen und erst mit diesen die äquiv. Menge der Ca^{++} -Ionen sorbiert. Unter Anwendung der Freundlich'schen Adsorptionsgleichung schreiben wir:

$$31) \log y_2 = n \log \overline{\text{OH}} + k, \text{ bzw.} \\ \log y_2 = -n \log \overline{\text{H}} + k'$$

An Hand der Tabelle 7, Kol. 5, 8 stellen wir fest, dass die Linie $\log y_2 - \text{pH}$ tatsächlich eine Gerade ist (Fig. 2a).

c. Die *Löslichkeit des CaHPO_4 und pH*

Aus den Gleichungen 30 u. 31 kann man das y eliminieren, und wir erhalten eine Gleichung zwischen $\log L$ und dem pH. Diese Gleichung wird durch Fig. 2 c im Bereich der Versuchsdaten als eine gerade Linie dargestellt.

An Hand der graphischen Darstellung Fig. 2 a ermittelt man extrapolierend für

$$y_2 = 0, \text{ d.h. dass die feste Phase gross, die flüssige klein ist} \\ L_0 = 2,3 \cdot 10^{-7}. \text{ Und aus der Fig. 2 c } \log L - \text{pH} \text{ erhalten wir:} \\ \text{pH} = 5,61$$

Wenn m sehr klein, d.h. die feste Phase klein, die flüssige gross ist, so erhalten wir graphisch extrapolierend aus der Tabelle 7, Kolonnen 4 und 8:

für $m = 0$:

$$y_2 \sim 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ und aus der Figur 2a: } \log L - y_1 \\ L \sim 8 \cdot 10^{-8} \text{ und aus der Figur 2b: } \log y - \text{pH} \\ \text{pH} \sim 6,06 \text{ ist.}$$

Zusammenfassend haben wir also:

$$y_2 = 0, \quad \text{pH} = 5,6, \quad L = 2,3 \cdot 10^{-7}, \text{ wenn sehr}$$

wenig Wasser,

und $y_2 = 4,6 \cdot 10^{-2}$, $\text{pH} = 6,06$, $L = 0,8 \cdot 10^{-7}$, wenn sehr viel Wasser vorhanden ist. (Vergl. Tab. 6 u. 7; nach Lugg l.c. variiert pH von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Wasser zwischen 5,36 und 6,06).

d. *Zusammenfassend* können wir feststellen:

Vom löslichen Kalziummonophosphat ausgehend haben wir hervorgehoben, dass bei der Phosphorkonzentration $> \sim 15$ m Mol/l Kalziumdiphosphat ausfällt.

Kalziumdiphosphat hat das thermodynamische Löslichkeitsprodukt für $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $L_1 = \sim 5 \cdot 10^{-7}$ und für CaHPO_4 : $L_2 = \sim 10^{-7}$.

Das aufgelöste Kalziumdiphosphat hydratisiert sich, wobei eine neue feste Phase — wahrscheinlich das Hydroxyapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ entsteht. Das System ist non-variant mit $\text{pH} = \sim 5,8$.

Über die Hydratationsreaktion superponiert sich die Sorption der Hydroxylionen nach dem Freundlich'schen Adsorptionsgesetz an das feste Diphosphat (CaO — Sorption). Durch die graphische Extrapolation (Fig. 2) findet man, dass die entstandene feste Lösung von CaO in CaHPO_4 sich ideal verhält und dass die Höchstkonzentration den Wert $y_2 = 4,6 \cdot 10^{-2}$ Mol/Mol bekommt.

Der reine feste Körper CaHPO_4 ($y_2 = 0$) hat das Löslichkeitsprodukt $L = 2,3 \cdot 10^{-7}$. Die gesättigte feste Mischung hat $y_2 = 4,6 \cdot 10^{-2}$ Mol/Mol und $L = \cdot 10^{-7} \text{ Mol}^2 \text{ l}^{-2}$.

Durch die Sorption der OH' — Ionen wird die Lösung sauer. Es lässt sich berechnen, dass für die Höchstkonzentration der festen Lösung ($y_2 = 4,6 \cdot 10^{-2}$ und $L = 8 \cdot 10^{-8}$) $\text{pH} = 5,6$ wird, wogegen für ($y_2 = 0$ und $L = 2,3 \cdot 10^{-7}$) das pH 6,06 ist. Dieses findet man durch die Arbeiten von Lugg l.c. bestätigt.

Ohne Sorption wäre die Zusammensetzung der flüssigen Phase von dem Mengenverhältnis der Phasen unabhängig. Jetzt aber verändert sich die Zusammensetzung und diesem entsprechend die Löslichkeit der festen Phase. Wenn die Lösung gross und die feste Phase klein ist, so bleibt die Zusammensetzung der Lösung bei der Sorption praktisch konstant, und wir finden die grösste Sorption und die kleinste Löslichkeit und die höchste OH' — Konzentration vor. Wenn die Menge der Flüssigkeit klein wird, so verändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase wegen der Sorption. Die in diesem Fall sehr klein ist, so dass die Löslichkeit und das pH ihre grössten bzw. kleinsten

Werte: $L = \sim 2,3 \cdot 10^{-7}$ und $\text{pH} = \sim 5,6$ bekommen. Das Mengenverhältnis zwischen der festen und flüssigen Phase bedingt also neben der Löslichkeit im System Diphosphat-Wasser die Zusammensetzung der beiden Phasen.

Literaturverzeichnis

1. *Rindell*, A. Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Kalkphosphate, Akad. Abh. Helsingfors, 1899.
2. *Eisenberger—Lehrmann—Turner*, Chem. Rev. 26, 257, 1940.
3. *Joly*, Compt. rend. XCVII, 1480, ref. n. *Rindell* l.c.
4. *Stoklasa*, Landw. Versuchszt., XXXVIII, 197, 401, XXXIX, 439, XL0, 161 Ref. n. *Rindell* l.c.
5. *Bassett*, J. Chem. Soc. III, 620; 1917.
6. *Miller—Kenriah*, Z. f. Phys. Chem. 259, (1903).
7. *Jolibois*, Compt. rend. 169, 1095; 1919; 469, 1161; 1919.
8. *Bjerrum—Unmack*, Det Kgl. Dansk Vidensk. Selsk. 9,1, 1929.
9. *Nims*, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1110; 1934.
10. *Lugg*, J., Amer. Chem. Soc. 53, 1, 1931.
11. *Jowett—Price*, Trans. Farad. Soc. 28, 668.
12. *Scherill—Noyes*, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1861; 1926.
13. *Landolt—Börnstein*, Phys. Chem., Tabellen. E. I 649, 1027, E. II, b 1080, 1931; E III, c. 2104, 1936, 2835, 1936.
14. *Nims*, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1946, 1933.
15. *Guggenheim—Schindler*, J. Phys. Chem. 38, 533, 1933.
16. *Bjerrum—Unmack*, Det Kgl. Dansk. Vidensk. Selsk. 9, 208, 1929.
17. *Gladstone*, Electrochemistry.
18. *Domontovitsch—Sarubina*, Bioch. Ztschr. 163, 464, 1925.
19. *Holt, Jr., La Mer, Chow*, J. Biol. Chem. 64, 1927.
20. *Britton*, J. Amer. Chem. Soc. 1, 614, 1927.
21. *Shear—Washburn—Kramer*, J. Biol. Chem. 64, 509, 1925.
22. *Elmore—Farr*, Ind. Eng. Chem. 32, 580, 1940.
23. *Dallemagne—Mélon*, Bull. Soc. Roy. Science Liège, 14, 447, 1945.
24. *Dallemagne—Brasseur—Mélon*, Bull. Soc. Chem. France, Mises au point D. 38—45, 1949.
25. *Kauko*, Y., Österreich. Chemikerzeitung, 1957.

Die Einwirkung von Phenylchloroessigester, Phenylchloracetamid und Phenylchloracetmethylamid auf Harnstoffe

Helge Aspelund

Åbo Akademi, Åbo

In einer früheren Publikation¹⁾ habe ich über das Verhalten des Phenylchloroessigesters gegen Harnstoffe in Natriumäthylat enthaltender alkoholischer Lösung berichtet, wobei sowohl 2-Imino-4-oxazolidone wie Hydantoine als Reaktionsprodukte entstehen. Da Diphenylchloroessigester, Diphenylchloracetamid und Diphenylchloracetmethylamid mit Harnstoffen bei Zusammenschmelzen oder Kochen in Toluol nur unter Bildung von Hydantoinen reagierten²⁾, schien es von Interesse zu sein, auch die Reaktion des Phenylchloroessigsäureesters mit Harnstoffen unter ähnlichen Bedingungen zu untersuchen. Weiter wurden das Phenylchloracetamid und Phenylchloracetmethylamid in entsprechender Weise untersucht. Wie man erwarten konnte, reagierten diese Verbindungen langsamer als die entsprechenden Diphenylchloroessigsäureverbindungen, und die Amide reagierten bedeutend leichter als der Ester, was ja auch bei den Diphenylchloroessigsäureverbindungen der Fall war. Der Ester reagierte in kochendem Toluol sehr langsam, so dass die Harnstoffe im Verlauf der langen Reaktionszeit grösstenteils umgewandelt wurden. Die Amide reagierten dagegen leichter, so dass in einigen Fällen gute Ausbeuten erreicht wurden. Es zeigte sich auch, dass die Phenylchloroessigsäureverbindungen im Gegensatz zu den Diphenylchloroessigsäureverbindungen unter Bildung von sowohl Hydantoinen wie den isomeren 2-Imino-4-oxazolidonen reagierten, wenn auch die letztgenannten in einigen Fällen in Form der Umwandlungsprodukte isoliert wurden.

Aus dem Reaktionsprodukt des Phenylchloroessigesters mit Harnstoff durch Zusammenschmelzen bei 180—90° wurde haupt-

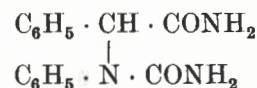
¹⁾ *Aspelund*, Finska Kemistsamf. Medd. 49, 49 (1940).

²⁾ „ „ „ „ 69, 133 (1960).

sächlich 5-Phenyl-hydantoin isoliert, während die Reaktion in kochendem Toluol sehr langsam verlief. Aus dem Reaktionsprodukt in Toluol konnten jedoch nach Kochen mit 10 proz. Schwefelsäure etwas 5-Phenyl-hydantoin und 5-Phenyl-2,4-oxazolidindion, dazu reichlich Cyanursäure und unreaktierter Ester isoliert werden.

Aus dem Reaktionsprodukt des Esters mit Methylharnstoff durch Schmelzen erhielt man etwas 5-Phenyl-1-methylhydantoin.

Mit Phenylharnstoff reagierte der Ester bei 170—80° unter Bildung des 1,5-Diphenyl-hydantoin als Hauptprodukt, ausserdem wurden etwas Mandelsäurephenyluretan und Diphenylharnstoff isoliert. Die Reaktion in kochendem Toluol verlief langsam. Ausser Ausgangsmaterial wurde reichlich Diphenylharnstoff und etwas 1,5-Diphenylhydantoin, 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxazolidon und ein Neutralprodukt isoliert, dessen Zusammensetzung an die Hand gibt, dass es sich um eine noch nicht ringgeschlossene Verbindung handelt, die folgende Zusammensetzung besitzt:



oder ein Isomer derselben.

Aus dem Reaktionsprodukt des Esters mit Methyl-phenylharnstoff wurde durch Schmelzen Mandelsäurephenylurethan, das durch Einwirkung von Alkali auf 3,5-Diphenyl-2,4-oxazolidindion entsteht, ausserdem eine kleine Menge einer noch nicht näher charakterisierten Substanz isoliert.

Die Reaktionen zwischen Phenylchloracetamid und den verschiedenen Harnstoffen wurden alle in kochendem Toluol ausgeführt. Das Amid reagierte mit Harnstoff in guter Ausbeute schnell unter Bildung von 2-Imino-5-phenyl-4-oxazolidon, während 5-Phenyl-hydantoin nur in kleiner Menge entstand. Vom Ausgangsamid blieb ein wenig Unreagiertes zurück.

Mit Methylharnstoff reagierte das Amid in kochendem Toluol träger. Man erhielt es grösstenteils zurück, ausserdem wurden ein wenig 5-Phenyl-1-methyl-hydantoin und eine amphoter reagierende Substanz isoliert, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt wurde, deren Gehalt an Stickstoff jedoch 7.70 % beträgt.

Auch mit Phenylharnstoff reagierte das Amid langsam, weshalb ein grosser Teil der Ausgangssubstanzen und ausserdem reichlich Diphenylharnstoff isoliert wurden. Daneben erhielt man etwas 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxalidon und 1,5-Diphenylhydantoin als Reaktionsprodukte.

Aus dem Reaktionsprodukt des Phenylchloracetamids mit Methyl-phenylharnstoff konnten ausser Harzen nur Diphenyl-

harnstoff und das Ausgangsamid in grösserer Menge isoliert werden.

Das Phenylchloracetmethylamid reagierte mit Harnstoff in kochendem Toluol wie das Amid. Die Reaktion verlief jedoch nicht ebenso schnell, weshalb mehr Ausgangsamid zurückgewonnen wurde, ausserdem erhielt man eine recht reichliche Menge des 2-Imino-5-phenyl-4-oxazolidons und etwas mehr 5-Phenyl-hydantoin als bei der entsprechenden Reaktion des Amids.

Mit Methylharnstoff reagierte das Methylamid in gleicher Weise wie das Amid, jedoch erhielt man jetzt aus dem salzsauren Extrakt mehr derjenigen amphoterer Substanz, die aus dem sauren Wasserextrakt des Amids isoliert wurde.

Die Reaktion zwischen Methylamid und Phenylharnstoff verlief noch träger als die des Amids. Man erhielt etwas 1,5-Diphenylhydantoin.

Da aus dem Reaktionsprodukt des Amids mit Methyl-phenylharnstoff in kochendem Toluol ausser Diphenylharnstoff und Ausgangsamid nur harzige Substanzen isoliert werden konnten, wurde die Reaktion zwischen Methylamid und Methylphenylharnstoff durch Zusammenschmelzen ausgeführt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde 1,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin isoliert.

Aus den Versuchen erhellt also, das Phenyl-chloressigesteramid und -methylamid reagieren mit Harnstoffen unter Bildung von sowohl Hydantoinen wie 2-Imino-4-oxazolidonen im Gegensatz zu den entsprechenden Diphenylchloressigsäurederivaten, wobei nur Hydantoinen unter ähnlichen Bedingungen entstanden waren.

Phenylchloressigester *I. Mit Harnstoff*

Vers. 1. 4 g Ester und 2,4 g Harnstoff (2 Äquiv.) wurden 4 St. bei 180—90° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 20 ml n NaOH und Äther behandelt. Die ungelöste Substanz, 0,1 g, wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, wobei man 0,015 g Substanz erhielt. Diese schmilzt bei 300° noch nicht; wurde nicht näher untersucht. Der Äther wurde mit 5 ml n NaOH ausgezogen, getrocknet und verdampft, wobei 1,67 g Öl zurückblieben. Hieraus konnten keine Kristalle gewonnen werden.

Die alkalischen Lösungen wurden vereinigt, ausgeäthert und stufenweise sauer gemacht sowie die ausgeschiedene Substanz jeweils in Äther aufgenommen. Die drei ersten Fraktionen, insgesamt 1,1 g, wurden, jede für sich, aus Benzol umkristallisiert, wobei man im ganzen 0,6 g 5-Phenyl-hydantoin (Mischpr.) erhielt. Aus der ersten Fraktion wurde später noch etwas Substanz vom Schmp. etwa 215°, ohne Zers., isoliert. Aus den folgenden vier Fraktionen, in allem 0,6 g, erhielt man nur wenig 5-Phenyl-hydantoin.

Vers. 2. 4 g Ester und 2,4 g Harnstoff wurden 36 St. in Toluol gekocht. Nach 2 Tagen wurde das Lösungsmittel abgegossen, worauf der feste, etwas schmierige Rückstand mit Benzol und Äther gerieben und dann mit 20 ml 10 proz. H₂SO₄ 30 Min. gekocht wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther versetzt und umgeschüttelt und danach die ungelöste Substanz, 1,05 g, abgesaugt. Diese schmilzt bei 290° noch nicht und ist ihren Eigenschaften nach Cyanursäure. 0,08 g desselben Stoffes schieden sich im Lauf der Nacht noch in schwefelsaurem Filtrat aus.

Die Ätherlösung wurde mit 12 ml n NaOH (7 + 5) geschüttelt und die alkalische Lösung bis auf pH 3,5—4 sauer gemacht, wobei nur eine schwache Trübung entstand. Sie wurde 3 mal ausgeäthert. Der Ätherrückstand, 0,20 g, wurde mit Benzol gerieben, wobei er zum grössten Teil schmierig ungelöst blieb. Aus dem Benzol kristallisierten 0,025 g unreines 5-Phenyl-2,4-oxazolidindion aus. Dies wurde mit etwas Äther gekocht, wobei ein wenig 5-Phenyl-hydantoin unlöslich zurückblieb. Aus dem Äther wurde dann 5-Phenyl-2,4-oxazolidindion vom Schmp. 107—08° (Mischpr.) isoliert.

Die in Benzol ungelöste, schmierige Kristallisation wurde mit Äther aufgeköcht, wobei das 5-Phenyl-hydantoin vom Schmp. 172—74° (Mischpr.) ungelöst blieb.

Die mit Benzol und Äther verdünnte Toluollösung wurde mit Wasser gewaschen, mit 5 ml n HCl und dann mit 10 ml n NaOH geschüttelt, die alkalische Lösung sauer gemacht und mit Äther ausgezogen. Nach Abkühlung kristallisierte der Ätherrückstand, 0,09 g, und zwar schmierig, aus. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhielt man Mandelsäure vom Schmp. 115—17° (Mischpr.)

II. Mit Methylharnstoff

2 g Ester und 0,9 Methylharnstoff (1,2 Äquiv.) wurden 4 St. bei 170—80° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 8 ml n NaOH (5+3) und Äther behandelt. Nach Trocknen wurde der Äther verdampft. Aus dem Rückstand, 1,19 g, konnten keine kristallisierten Stoffe isoliert werden.

Die Lauge wurde ausgeäthert und dann stufenweise sauer gemacht. In der ersten Fraktion trat anfangs eine harzige Substanz auf, dann aber schieden sich auf dem Harz kleine tropfenähnliche Kristalle vom Schmp. 172—75°, 0,07 g, aus. Die Substanz war 5-Phenyl-1-methylhydantoin (Mischpr.).

III. Mit Phenylharnstoff

Vers. 1. 4 g Ester und 3 g Phenylharnstoff (1,1 Äquiv.) wurden 4 St. bei 170—80° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 17 ml n NaOH (10+5+2) und Äther behandelt. 0,045 g Unge-

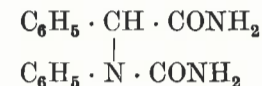
löstes wurde abgesaugt und war grösstenteils in Wasser unlöslich. Die getrocknete Ätherlösung wurde verdampft. Aus dem Rückstand, 3,64 g, erhielt man nur Diphenylharnstoff (Mischpr.).

Die Laugen wurden ausgeäthert und mit 10 ml n HCl versetzt, wobei 0,89 g 1,5-Diphenyl-hydantoin vom Schmp. 190—97° ausfielen. Nach Umkristallisierung aus Alkohol betrug der Schmp. 200—02° (Mischpr.). Das Filtrat wurde dann bis auf pH 6,5—7 sauer gemacht, wobei man noch 0,11 g 1,5-Diphenyl-hydantoin erhielt. Nach weiterer Säuerung wurde etwas Substanz vom Schmp. 147—48° (Zers.) isoliert, Mandelsäure-phenylurethan (Mischpr.).

Vers. 2. 4 g Ester und 3 g Phenylharnstoff wurden in 20 ml abs. Toluol 20 1/2 St. gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Toluol von der Fällung abgegossen, diese in Äther aufgeschlämmt und abgesaugt, 1,89 g. Die Fällung wurde mit 15 ml Wasser aufgeköcht und warm abgesaugt, wodurch man 1,17 g Diphenylharnstoff (Mischpr.) erhielt. Aus dem wässrigen Filtrat kristallisierte Phenylharnstoff vom Schmp. 147—48° (Mischpr.) aus. Die Äther-Toluollösung wurde mit 8 ml n NaOH (5+3) geschüttelt, getrocknet und verdampft. Der Rückstand war 4,23 g. Hieraus konnte nach Umkristallisierung aus Alkohol ein wenig Substanz vom Schmp. 204—05° isoliert werden.

C₁₅H₁₅N₃O₂ Ber. C 66,91 H 5,58 N 15,61
Gef. „ 66,94 „ 5,27 „ 15,51

Die Analyse stimmt mit einer Zusammensetzung von beispielsweise



oder der eines Isomers derselben überein.

Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert und stufenweise sauer gemacht. Zuerst schieden sich 0,05 g Substanz vom Schmp. 190—95° aus; nach Umkristallisieren aus Alkohol, Schmp. 211—13°, 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxazolidon (Mischpr.). Später fielen 0,04 g 1,5-Diphenylhydantoin aus, Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol 203—04° (Mischpr.). Nach starker Säuerung schied sich Mandelsäure ab, Schmp. 117—19°, nach Umkristallisierung aus Benzol (Mischpr.).

IV. Mit Methyl-phenyl-harnstoff

4 g Ester und 3,3 g Methyl-phenyl-harnstoff (1,1 Äquiv.) wurden 4 St. bei 180—90° erhitzt. Die Schmelze wurde in 15 ml Alkohol gelöst und die Lösung nach Abkühlung mit etwa 15 ml Äther verdünnt. Am folgenden Morgen wurden 0,6 g wasserlösliche Substanz abgesaugt (wahrscheinlich Anilinchlorhydrat

und Methylaminchlorhydrat). Das Filtrat wurde mit Äther weiter verdünnt, mit Wasser, 5 ml n HCl und schliesslich mit 10 ml n NaOH (6+4) geschüttelt, getrocknet und verdampft. Aus dem Rückstand konnte man keine kristallisierenden Stoffe erhalten. Die salzsaure und die alkalische Lösung wurden ausgeäthert. Die saure Lösung wurde bei der Neutralisierung nur schwach getrübt. Aus der angesäuerten Lauge dagegen erhielt man zuerst 0,14 g Substanz, die sehr unscharf schmolz und nach Umkristallisierung aus Benzol den Schmp. 174—79° hatte.

Nach weiterer Säuerung erhielt man eine Substanz, die nach Umkristallisierung aus Benzol bei 147—48° unter Zers. schmolz; Mandelsäurephenylurethan (Mischpr.).

Phenylchloracetamid

I. Mit Harnstoff

2 g Amid und 1,42 g Harnstoff (2 Äquiv.) wurden 48 St. in Toluol gekocht. Nach Zusatz von 10 ml NaOH, mit etwas Wasser verdünnt, wurde die ungelöste Substanz, 1,26 g, abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen. Sie löst sich in warmer Lauge, woraus sie durch Säure unverändert ausgefällt wird. Schmp. etwa 260°, unter lebhafter Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt ist jedoch von der Erhitzungsgeschwindigkeit einigermaßen abhängig. Die Substanz ist 2-Imino-5-phenyl-4-oxazolidon, was aus der sauren Hydrolyse weiter hervorgeht.

0,6 g dieser Substanz wurden 30 Min. mit etwa 15 proz. Schwefelsäure gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und die Lösung zweimal mit je 3 ml n NaOH geschüttelt. Aus der alkalischen Lösung fielen durch Säure 0,31 g 5-Phenyl-2,4-oxazolidindion aus. Schmp. 108°—09° (Mischpr.).

Die Äther-Toluollösung wurde nochmals mit 5 ml n NaOH geschüttelt, getrocknet und verdampft. Der Rückstand, 0,13 g, wurde aus Äther umkristallisiert. Schmp. 122—23°, etwas trübe, Ausgangsamid (Mischpr.).

Die vereinigten Laugen wurden ausgeäthert und stufenweise sauer gemacht. Nach einer kleinen Vorfraktion erhielt man bei pH etwa 5 eine Substanz, die in Äther gelöst wurde. Der Ätherrückstand, 0,12 g, wurde zuerst mit Äther, dann mit etwas Benzol gerieben und schliesslich in Alkohol gelöst, woraus sich mittels Äther etwas 5-Phenyl-hydantoin abschied, Schmp. 178—80° (Mischpr.).

II. Mit Methylharnstoff

2 g Amid und 1,05 g Methylharnstoff (1,2 Äquiv.) wurden 40 St. in 20 ml Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit 6 ml n NaOH versetzt und geschüttelt, worauf der Niederschlag abgesaugt und dann mit Wasser und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 0,52 g, Schmp. 116—17°, Ausgangsamid (Mischpr.).

Das Filtrat wurde mit Äther verdünnt und noch mit 4 ml n NaOH und dann mit 5 ml n HCl geschüttelt, worauf die Ätherlösung getrocknet und verdampft wurde. Aus dem Rückstand, 0,62 g, konnte noch 0,15 g Ausgangsamid zurückgewonnen werden.

Aus den Laugen erhielt man bei stufenweise ausgeführter Säuerung zuerst harzige Substanzen, aus denen keine einheitlichen kristallisierenden Stoffe isoliert werden konnten. In der Nähe des Neutralpunkts erhielt man einen Ätherextrakt, 0,10 g, der nach Reiben mit etwas Benzol und Äther und nach Umkristallisierung aus Alkohol bei 177° schmolz; 5-Phenyl-1-methylhydantoin (Mischpr.).

Der salzsaure Auszug (5 ml) wurde mit Lauge bis zu ziemlich starker Trübung (pH noch auf der sauren Seite) versetzt, wobei sich zuerst Harz, dann Kristalle abschieden. Diese wurden mit Äther aufgeköcht, der vom Ungelösten dekantiert wurde. Aus dem Äther kristallisierte eine Substanz vom Schmp. 111—13° aus.

Durch einen Versuch mit äquivalenten Mengen Amid und Acetylmethylureid, die 4 St. bei 180—90° erhitzt wurden, konnte aus dem Reaktionsprodukt ein wenig 5-Phenyl-1-methylhydantoin isoliert werden, jedoch etwas mehr als im obigen Versuch.

III. Mit Phenylharnstoff

2 g Amid und 1,77 g Phenylharnstoff wurden 20 1/2 St. in 20 ml Toluol gekocht. Nach Abkühlung wurde das Toluol abgossen, der Niederschlag in Äther aufgeschlämmt und dann abgesaugt, 1,98 g. 0,3 g hiervon wurden mit 10 ml Wasser gekocht und das Ungelöste aus der noch warmen Lösung abgesaugt, Schmp. 230—32°, Diphenylharnstoff (Mischpr.). Aus dem wässrigen Filtrat schied sich Ausgangsamid ab.

Die Äther-Toluollösung wurde mit 8 ml n NaOH (5+3) extrahiert, getrocknet und bei Zimmertemperatur konzentriert, wobei Kristallisation stattfand. Zuerst wurden 0,54 g Substanz abgesaugt, woraus Phenylharnstoff und Ausgangsamid isoliert wurden. Das Filtrat (nach 0,54 g) wurde abgedampft. Aus dem Rückstand, 0,78 g, erhielt man hauptsächlich Ausgangsmaterial zurück.

Die alkalische Lösung wurde stufenweise sauer gemacht, wobei zuerst 2-Phenylimino-5-phenyl-4-oxazolidon und dann 1,5-Diphenylhydantoin, insgesamt 0,09 g, ausfielen. Bei Umkristallisierung aus Alkohol schied sich zuerst die 2-Phenylimino-Verbindung vom Schmp. 211—13°, dann das Hydantoin vom Schmp. 198—200° (Mischpr.) aus.

IV. Mit Methyl-phenyl-harnstoff

2 g Amid und 1,95 g Methyl-phenyl-harnstoff (1,1 Äquiv.) wurden 48 St. in 20 ml Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther und Wasser versetzt und dann das Ungelöste

abgesaugt. Hieraus konnte man nur Ausgangsmaterial erhalten. Die Äther-Toluollösung wurde zuerst mit 10 ml n NaOH (6+4), dann mit 5 ml n HCl geschüttelt und dann konzentriert. Die erste Kristallisation, 1,21 g, bestand hauptsächlich aus Ausgangsamid. Das Filtrat wurde eingedampft. Der Rückstand, 0,28 g, wurde aus Benzol umkristallisiert und die kristalline Substanz noch mit Äther aufgeköcht, Schmp. 225—30°, Diphenylharnstoff (Mischpr.).

Aus der Lauge erhielt man nur 0,035 g Substanz, die mit Benzol aufgeköcht wurde. Das Ungelöste schmolz bei etwa 250°, Zers.

Als die salzsaure Lösung zu schwach alkalischer Reaktion neutralisiert wurde, entstand nur eine schwache Trübung.

Phenylchloracet-methylamid

I. Mit Harnstoff

2 g Methylamid und 1,3 g Harnstoff (2 Äquiv.) wurden 48 St. in Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit 6 ml n NaOH geschüttelt, dann der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Äther gewaschen, Ausbeute 0,49 g, Schmp. 243—45°, Zers. Die Substanz wurde aus Alkohol, worin sie recht schwerlöslich ist, umkristallisiert. Der Schmp. stieg bis zu 256—57°, unter lebhafter Gasentwicklung. Die Substanz war 2-Imino-5-phenyl-4-oxazolidon (Mischpr.). 0,22 g davon wurden mit 1,3 ml n NaOH (3 Äquiv.) etwa 3 Min. gekocht, wobei Ammoniakgeruch feststellbar war. Die Lösung wurde stufenweise sauer gemacht. Zuerst fiel unveränderte 2-Iminoverbindung, dann, bei pH 5, 0,03 g 5-Phenyl-2,4-oxazolidindion vom Schmp. 108—09° (Mischpr.) aus.

Die Äther-Toluollösung wurde dann noch mit 6 ml n NaOH geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 0,83 g, wurde aus Äther umkristallisiert, woraus man das Ausgangsmethylamid vom Schmp. 80—81° (Mischpr.) erhielt.

Die alkalischen Lösungen wurden vereinigt, ausgeäthert und stufenweise sauer gemacht. Aus den zwei ersten Fraktionen erhielt man 5-Phenyl-hydantoin vom Schmp. 173—75° (Mischpr.), 0,1 g nach Umkristallisierung aus Benzol. Die gesamte, mit Lauge extrahierte Substanzmenge betrug 0,38 g.

II. Mit Methylharnstoff

2 g Methylamid und 0,97 g Methylharnstoff (1,2 Äquiv.) wurden 40 St. in 20 ml Toluol gekocht. Die Lösung wurde mit Äther verdünnt, mit 10 ml n NaOH (6+4) und dann mit 4 ml n HCl geschüttelt, getrocknet und bei Zimmertemperatur konzentriert. Der Rückstand, 1,35 g, wurde mit Äther aufgeköcht.

Die entstandenen Kristalle wurden nach 1 St. abgesaugt, 0,25 g, Schmp. 82—83°, Ausgangsmethylamid. Aus dem Filtrat wurden noch 0,61 g desselben Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

Aus der salzsauren Lösung fiel bei Zusatz von Lauge (pH noch auf der sauren Seite) zuerst Harz aus, dann Kristalle vom Schmp. 112—14°. Diese wurden aus Benzol umkristallisiert, wobei der Schmp. bis zu 114—15° stieg. Das Harz wurde in etwas Alkohol gelöst und die Lösung mit ein paar Tropfen Wasser verdünnt. Hierbei kristallisierte derselbe Stoff wie oben, vom Schmp. 115—16°, aus (N = 7,70 %).

Die alkalische Lösung wurde bis auf pH etwa 5 sauer gemacht und dreimal ausgeäthert. Der Ätherrückstand, 0,13 g, wurde aus Benzol unkristallisiert; Schmp. 174—76°, 5-Phenyl-1-methylhydantoin (Mischpr.).

III. Mit Phenylharnstoff

2 g Methylamid und 1,8 g Phenylharnstoff (1,2 Äquiv.) wurden 48 St. in 20 ml Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit 7 ml n NaOH versetzt und geschüttelt. Nach zwei Tagen wurde der Niederschlag abgesaugt, 0,28 g, Schmp. 232—36°, Diphenylharnstoff (Mischpr.). Nach Verdünnung mit Äther wurde die Toluollösung mit 5 ml n HCl und dann mit 5 ml n NaOH geschüttelt. Nach Trocknen wurde die Äther-Toluollösung eingedampft. Der Rückstand 2,98 g, wurde mit Benzol aufgeköcht. Nach Abkühlung wurden 0,21 g Diphenylharnstoff vom Schmp. 233—37° abgesaugt.

Die alkalischen Lösungen wurden vereinigt, ausgeäthert und bis auf pH 5,5 sauer gemacht, wobei 0,06 g Substanz auskristallisierten. Diese wurde mit Benzol aufgeköcht. Eine kleine Menge blieb ungelöst, Schmp. 200—20°, unscharf. Aus dem Benzol kristallisierte 1,5-Diphenyl-hydantoin vom Schmp. 202—03° aus (Mischpr.).

Aus dem HCl-Extrakt (5 ml) konnte bei Neutralisierung nichts isoliert werden.

IV. Mit Methyl-phenyl-harnstoff

2 g Methylamid und 1,1 Äquiv. Methyl-phenyl-harnstoff wurden 4 St. bei 180—190° zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde mit 10 ml n HCl und Äther versetzt und einige Tage geschüttelt. Das Ungelöste wurde mit Benzol aufgeköcht und die benzolische Lösung dann von der noch ungelöst gebliebenen Substanz abgossen und mit dem Äther-HCl-Gemisch vereinigt. Die Äther-Benzollösung wurde dann mit 10 ml n NaOH (6+4) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 2,23 g, wurde mit Äther aufgeköcht, der nach Abkühlung abgossen wurde. Das Ungelöste wurde aus Benzol umkristallisiert, wobei

man 0,28 g Substanz vom Schmp. 158—68° erhielt. Nach Umkristallisierung aus Alkohol stieg der Schmp. bis zu 181—82°. Die Substanz war 1,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin (Mischpr.). Aus der alkalischen Lösung wurden 0,08 g uneinheitliche Substanz und aus der salzsauren Lösung nach Neutralisieren 17 mg Harz erhalten.

Die Einwirkung von Diphenylchloroessigester, Diphenylchloracetamid und Diphenylchloracetmethyramid auf Harnstoffe

Helge Aspelund

Abo Akademi, Abo

Bereits früher habe ich mit meinen Mitarbeitern das Verhalten einiger α -Halogensäurechloride und α -Halogensäureester gegen Harnstoff und substituierte Harnstoffe untersucht¹⁾. Während die Halogensäurechloride unter Bildung von Halogensäureureiden leicht, und diese in manchen Fällen weiter zu den entsprechenden 2-Imino-4-oxazolidonen und (bzw. oder) zu Hydantoinen reagierten, setzten sich die Halogensäureester viel träger um, so dass keine Umsetzung in Äther- oder Benzollösung stattfand. Dagegen reagierten die Ester in absolutem Alkohol in Gegenwart von Natriumalkoholat unter Bildung von 2-Imino-4-oxazolidonen und Hydantoinen. Die früher untersuchten Ester waren Chloroessig- und Phenylchloroessigester. Da sich nun das Diphenylchloroacetylchlorid in mancher Beziehung anders als Chloroacetylchlorid und Phenylchloroacetylchlorid verhielt, entschloss ich mich zu untersuchen, wie sich der Diphenylchloroessigester gegen Harnstoff und die entsprechenden substituierten Harnstoffe unter denselben Bedingungen, die auf die zwei obenerwähnten Ester angewandt wurden, verhält. Hierbei zeigte sich, dass das Chloratom unter Bildung der entsprechenden Äthoxyverbindung zu leicht substituierbar ist, als dass eine Umsetzung mit Harnstoffen in alkoholischer Lösung zustandekommen könnte. Unsere Versuche, diese Umsetzung in Eisessiglösung in Gegenwart von Na-acetat zu erreichen, führten zur Entstehung von Diphenyl-acetoxyessigester. Als Diphenylchloroessigester mit Phenylharnstoff in Gegenwart von 2 Äquiv. Acetanhydrid 2 St. bei 130° behandelt wurde, setzte sich der Phenylharnstoff hauptsächlich in N-Phenyl-N'-acetylharnstoff um.

¹⁾ *Aspelund*, Finska Kemistsamf. Medd. 49, 49 (1940); *Aspelund* und *Holmberg*, Finska Kemistsamf. Medd. 52, 250 (1943).

Die Umsetzungsreaktionen zwischen Diphenylchloroessigester und Harnstoffen wurden deshalb anfangs durch Zusammenschmelzen meistens 4 St. bei 190—200° ausgeführt, bisweilen auch bei etwas niedrigerer Temperatur. Weil sich das Halogenatom im Diphenylchloroessigester leichter als in den früher untersuchten Halogensäureestern substituierbar zeigte, wurden auch Reaktionen in kochendem Toluol ausgeführt, wobei die Reaktionszeit zwischen 23 und 48 Stunden variierte. Auch hierbei fand eine Reaktion, obwohl ziemlich unvollständig, statt, wobei im grossen und ganzen dieselben Reaktionsprodukte wie bei den Schmelzversuchen isoliert wurden.

Mit Harnstoff erhielt man 5,5-Diphenyl-hydantoin.



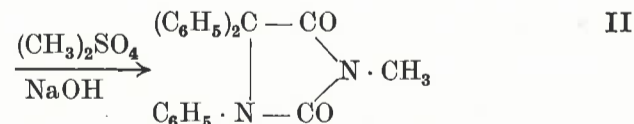
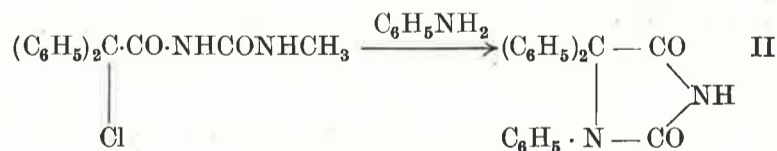
wobei die Ausbeute mit 1 Äquiv. Harnstoff etwa 40 %, mit 2 Äquiv. in der Schmelze etwa 60 % betrug, in kochendem Toluol dagegen rund 8 %.

Der Methylharnstoff reagierte hauptsächlich unter Bildung von 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin nebst etwas 5,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-hydantoin als neutralen Bestandteilen, und in kleinerer Menge 5,5-Diphenyl-hydantoin und 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin als sauren Bestandteilen.

Während der Methylharnstoff auch in kochendem Toluol reagierte, ergab der Acetyl-methylharnstoff in Toluol keine Reaktion mit Diphenyl-chloroessigester.

Mit Phenylharnstoff verlief die Reaktion ziemlich eindeutig unter Bildung von 3,5,5-Triphenyl-hydantoin und nur wenig uneinheitlichen, sauren Bestandteilen.

Mit Methyl-phenyl-harnstoff erhielt man zwei isomere, tetra-substituierte Hydantoine vom Schmp. 156—157° und 187—88°. Zur Konstitutionsbestimmung wurde N-Diphenylchloroacetyl-N'-methyl-harnstoff mit Anilin umgesetzt und das entstandene 1,5,5-Triphenyl-hydantoin mit Dimethylsulfat methyliert. Hierbei entstand eine Verbindung, die sich mit dem höher schmelzenden Isomer identisch zeigte, das also 1,5,5-Triphenyl-3-methyl-hydantoin ist, während das niedriger schmelzende Isomer aus 3,5,5-Triphenyl-1-methyl-hydantoin besteht.



Die Reaktionen der Halogensäureamide mit Harnstoff wurden früher noch nicht untersucht. Es schien mir nun von Interesse zu untersuchen, ob Diphenylchloroacetamid und Diphenylchloroacetmethylamid sich wie der Ester verhalten, oder ob sie in anderer Weise reagieren.

Es zeigte sich, dass das Amid bedeutend leichter als der Ester reagierte, so dass die Reaktion schon in Toluollösung mit guter Ausbeute verlief. Die Reaktionen mit Harnstoff, Methylharnstoff und Methyl-phenylharnstoff verliefen im grossen ähnlichen wie die Reaktionen des Esters, während Phenylharnstoff etwas anders reagierte.

Mit 1 Äquiv. Harnstoff erhielt man in der Schmelze 5,5-Diphenyl-hydantoin in rund 60 % Ausbeute, während 24-stündiges Kochen in Toluol dasselbe Hydantoin in 40 % Ausbeute ergab.

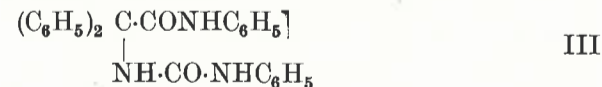
Mit Methylharnstoff erhielt man 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin in etwa 60 % Ausbeute, während an sauren Bestandteilen das 5,5-Diphenyl-hydantoin als Hauptprodukt entstand und nur wenig 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin nachgewiesen werden konnte.

Obwohl der Ester nicht mit Acetyl-methylureid reagierte, ergab sich unter entsprechenden Bedingungen mit dem Amid etwas 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin. Ausserdem wurde Benzilsäureamid isoliert.

Da die Reaktion mit Acetyl-methylureid in Toluollösung so unvollständig verlief, führte ich noch einen Schmelzversuch bei 170—180° aus. Aus der Schmelze wurde Benzilsäureamid als Hauptprodukt isoliert; dies dürfte jedoch aus primär entstandenen α -Acetyl-diphenylacetamid bei der Bearbeitung sekundär entstanden sein. Ausserdem ergab sich 5,5-Diphenyl-1-methyl- und 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin.

Während der Ester recht eindeutig mit Phenylharnstoff unter Bildung des 3,5,5-Triphenyl-hydantoin reagierte, erhielt man mit dem Amid in der Schmelze ausserdem 5,5-Diphenyl-hydantoin in etwa 25 % Ausbeute. In Toluollösung entstanden ferner zwei neue Verbindungen.

Die neutrale Verbindung war nicht ringgeschlossen, und die Zusammensetzung stimmt mit folgender Strukturformel oder einem Isomer derselben überein.

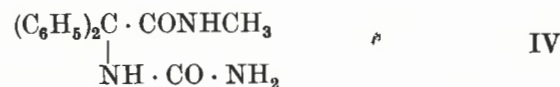


Die Zusammensetzung der sauren Substanz stimmte am ehesten mit der des 5,5-Diphenyl-hydantoin überein.

Mit Methyl-phenyl-harnstoff setzte sich das Amid, wie der Ester, unter Bildung der zwei isomeren, tetrasubstituierten Hydantoin um.

Die Reaktionen mit dem Methylamid verliefen in vieler Hinsicht ähnlich wie diejenigen des Esters und des Amids, doch kamen auch Unterschiede vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit war grösser als die des Esters, aber kleiner als diejenige des Amids. Auch interessante Zwischenprodukte wurden bei den Reaktionen mit Harnstoff und Methylharnstoff isoliert.

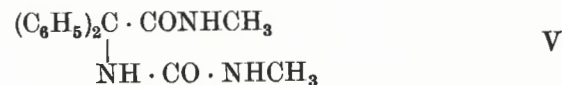
Das Methylamid reagierte mit Harnstoff in der Schmelze unter Bildung von 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin als Hauptprodukt, doch erhielt man auch reichlich 5,5-Diphenyl-hydantoin. In Toluollösung entstand α -Ureido- α,α -diphenyllessigsäure-methylamid in recht reichlicher Menge.



Ausserdem wurden etwas 5,5-Diphenyl-hydantoin und 60 % Ausgangsmethylamid isoliert.

Die Ureidoverbindung (IV) schmilzt unter Gasentwicklung und hat nach Erstarrung denselben Schmelzpunkt wie 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin, was darauf hindeutet, dass unter Ammoniakabspaltung ein Ringschluss stattfand. Wird die Ureidoverbindung in verdünntem Alkohol mit Alkali gekocht, so löst sie sich allmählich auf. Durch Zusatz von etwas Salzsäure fällt noch in stark alkalischem Milieu 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin aus, das also eine gewisse Alkalilöslichkeit besitzt, ferner, nach weiterem Säurezusatz, 5,5-Diphenyl-hydantoin. Ringschluss ist also unter diesen Bedingungen teils unter Ammoniak-, teils unter Methylaminabspaltung eingetreten.

Wird das Methylamid mit Methylharnstoff in Toluol gekocht, so entsteht als erstes Reaktionsprodukt eine entsprechende Ureidoverbindung, α,α -(ω Methylureido)-diphenyllessigsäuremethylamid.



Diese Verbindung ist weniger beständig als die Ureidoverbindung IV und bildet unter Ringschluss leicht hauptsächlich 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin, dessen Schmelzpunkt sie übrigens nach der Erstarrung, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, besitzt. Das Hauptprodukt der Reaktion war gerade das letztgenannte Hydantoin. Ausserdem wurden ein

wenig 5,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-hydantoin, 5,5-Diphenyl-hydantoin und 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin isoliert.

Das Methylamid reagierte, wie erwartet, träger mit Acetyl-methylureid, und aus dem Reaktionsprodukt konnte ausser Ausgangsmethylamid nur Acetyl-diphenyl-acetmethylamid in reiner Form isoliert werden. Zum Vergleich wurde die Azetylverbindung aus Diphenylchloracetmethylamid mittels Essigsäureanhydrid hergestellt.

Mit Phenylharnstoff reagierte das Methylamid in der Schmelze in ähnlicher Weise wie das Amid, wobei hauptsächlich 3,5,5-Triphenyl-hydantoin, 5,5-Diphenyl-hydantoin und Diphenylharnstoff isoliert wurden. Die Ausbeute an 3,5,5-Triphenyl-hydantoin war grösser, und die an 5,5-Diphenylhydantoin kleiner als bei der Umsetzung mit dem Amid.

Mit Methyl-phenyl-harnstoff reagierte das Methylamid in ähnlicher Weise wie das Amid, wobei als Hauptprodukt 5,5,3-Triphenyl-1-methyl-hydantoin, daneben 5,5,1-Triphenyl-3-methyl-hydantoin in kleinerer Menge gebildet wurden.

Diphenyl-chloressigester, -amid und -methylamid scheinen mit Harnstoffen unter Bildung von Hydantoinen als einzige ringgeschlossene Verbindungen zu reagieren. Jedenfalls konnten keine 2-Imino-4-oxazolidone oder 5,5- bzw. 5,5,3-substituierte Oxazolidin-2,4-dione isoliert werden. Dies ist überraschend, da Diphenyl-chloracetylchlorid, Phenylchloracetylchlorid, Chloracetylchlorid, Chloressigester und Phenylchloressigester unter Bildung von sowohl Hydantoinen wie 2-Imino-4-oxazolidonen und Oxazolidin-2,4-dionen reagieren.

Diphenylchloressigsäureäthylester

I. Mit Harnstoff

Vers. 1. 2 g Ester und 0,44 g Harnstoff (1 Äquiv.) wurden 4 St. bei 175—85° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 12 ml n NaOH, das mit 5 ml Wasser verdünnt war, und mit Äther behandelt. Nach nochmaligem Ausäthern wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung 5,5-Diphenyl-hydantoin ausgefällt, 0,8 g, Schmp. 274—75°, Schmelze nicht ganz klar. Die Substanz wurde mit 4 ml n HCl gekocht, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0,71 g, Schmp. 283—85°.

Die Ätherlösungen wurden mit 6 ml n NaOH (4+2) extrahiert, getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand erhielt man keine kristallisierten Stoffe. Aus der Lauge (6 ml), womit der Äther zuletzt behandelt wurde, wurden 0,015 g 5,5-Diphenyl-hydantoin isoliert.

Vers. 2. 2 g Ester und 0,88 g Harnstoff wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 15 ml n NaOH und Äther behandelt. Die ungelöste Substanz, 0,35 g, wurde in Wärme in

1 ml n NaOH und 4 ml Wasser gelöst. Aus der gesäuerten Lösung schieden sich 0,20 g Substanz ab. Diese sublimiert ohne zu schmelzen und hat einen hohen Stickstoffgehalt.

Der Äther wurde nochmals mit Lauge ausgezogen, getrocknet und verdampft; aus dem Rückstand erhielt man keine kristallisierenden Produkte.

Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung fiel 1,08 g 5,5-diphenylhydantoin aus, Schmp. 286—87°.

Vers. 3. 2 g Ester und 0,88 g Harnstoff (2 Äquiv.) wurden 48 St. in Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt und zwei Tage stehen gelassen, wonach der Niederschlag, 0,76 g, abgesaugt wurde. Er wurde in verdünnter Lauge gelöst, dann wurde Kohlendioxyd in die Lauge eingeleitet. Nur 0,03 g 5,5-Diphenylhydantoin fielen aus, Schmp. 280—84°.

Die Äther-Toluollösung wurde mit 10 ml n NaOH (7+3) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 1,7 g, war ein Öl, allem Anschein nach Ausgangsester.

In die Lauge, womit die Äther-Toluollösung geschüttelt worden war, wurde Kohlendioxyd eingeleitet, wobei 0,11 g 5,5-Diphenylhydantoin ausfielen, Schmp. 273—75°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol betrug der Schmp. 288—89° (Mischpr.).

II. a) Mit Methylharnstoff

Vers. 1. 2 g Ester und 0,8 g Methylharnstoff (1,5 Äquiv.) wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde mit n NaOH und Äther behandelt, wonach das Ungelöste, 0,58 g, abgesaugt wurde. Schmp. etwa 170°, Schmelze trüb. Die Substanz wurde aus Benzol und das Ungelöste weiter aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 214—15°, 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin (Mischpr.).

Die Ätherlösung wurde mit NaOH extrahiert, getrocknet und eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst, woraus 0,11 g 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin auskristallisierten. Mit dem Filtrat wurde das vorherige Benzol-filtrat vereinigt und nach Konzentrieren zuerst weniger reines 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin und dann, nach Verdünnung mit Äther, eine Substanz erhalten, die nach zwei Umkristallisationen aus Benzol bei 193—94° schmolz und 5,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-hydantoin war.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$	Ber. 10,00 % N
	Gef. 9,87 % N

5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin wurde mit Dimethylsulfat und Alkali methyliert. Die erhaltene Verbindung ergab keine Schmp.-erniedrigung mit der obigen analysierten Substanz.

Die alkalischen Lösungen wurden vereinigt, ausgeäthert und neutralisiert, wobei 0,19 g Substanz ausfielen. Diese wurde aus Benzol umkristallisiert und der Niederschlag abgesaugt, Schmp.

275—83°, 5,5-Diphenylhydantoin (Mischpr.). Aus dem Benzol-filtrat wurden 0,06 g 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin isoliert, Schmp. 213—17° (Mischpr.).

Vers. 2. 2 g Ester und 0,66 g (1,2 Äquiv.) Methylharnstoff wurden 23 St. in 15 ml abs. Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt, mit Wasser und dann mit n HCl und schliesslich mit 8 ml n NaOH (5+3) geschüttelt, die Lösung getrocknet und verdampft. Der Rückstand aus Harz und Kristallen wurde mit Äther gerieben, wobei das Harz in Lösung ging. Die Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 210—11°, 5,5-Diphenyl-3-methylhydantoin (Mischpr.).

Aus der Lauge erhielt man nach Neutralisieren 0,07 g Substanz, die aus Benzol umkristallisiert wurde. Die Kristalle bestanden aus 5,5-Diphenyl-hydantoin, und aus der benzolischen Lösung erhielt man 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin, Schmp. 204—10°, bei 217° (Mischpr.).

Aus einem anderen Versuch, wo die Reaktionszeit etwa 48 St. betrug, wurden 0,17 g ziemlich reines und 0,2 g weniger reines 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin isoliert. Aus der alkalischen Lösung erhielt man 0,12 g einer Mischung von 5,5-Diphenyl- und 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin.

II. b) Mit Acetyl-methylureid

2 g Ester und 0,93 g Acetyl-methylureid wurden 48 St. in 15 ml abs. Toluol gekocht. Nach dem Erkalten wurden 0,74 g Kristalle abgesaugt, Acetyl-methylharnstoff. Die mit Äther verdünnte Toluollösung wurde mit 8 ml n NaOH (5+3) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand betrug 2 g, Ausgangsester.

Die Lauge wurde beim Neutralisieren nicht trüb.

Trotz der langen Reaktionszeit war also keine Reaktion eingetreten.

III. Mit Phenylharnstoff

Vers. 1. 2 g Ester und 1 g Phenylharnstoff wurden zuerst 2 St. bei 120° und dann 2 St. bei 170—80° erhitzt. Die Schmelze wurde in 10 ml Alkohol gelöst und dann mit ziemlich viel Äther verdünnt. Nach einiger Zeit wurden 0,1 g Substanz abgesaugt, die hauptsächlich NH_4Cl war. Das Filtrat wurde zuerst mit n HCl, dann mit n NaOH geschüttelt, getrocknet und eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, woraus 3,5,5-Triphenylhydantoin auskristallisierte. Schmp. 196—99° (Mischpr.).

Aus der salzsauren Lösung erhielt man nichts, und aus dem alkalischen Extrakt nur 0,04 g uneinheitliche Substanz.

Dieser Versuch wurde durch 4-stündiges Schmelzen bei 175—85° wiederholt und die Schmelze in 8 ml Alkohol gelöst. Hieraus kristallisierten 1,48 g Substanz aus, die aus 15 ml Alkohol

umkristallisiert wurden. Zuerst fielen 0,1 g Substanz aus, Schmp. 245—50°. Nach Umkristallisieren aus Benzol betrug der Schmp. 253—57°. Die Substanz war wahrscheinlich nicht einheitlich. Die Stickstoffbestimmung ergab N=2,75 %.

Ausserdem wurden Ammoniumchlorid und 3,5,5-Triphenylhydantoin isoliert.

Vers. 2. 1 g Ester wurde mit 1 Äquiv. Phenylharnstoff etwa 30 St. in 10 ml Toluol unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt, mit 5 ml n HCl und dann mit 8 ml n NaOH (5+3) geschüttelt, getrocknet und eingedampft und der Rückstand in Alkohol gelöst, woraus 3,5,5-Triphenylhydantoin vom Schmp. 197—200° auskristallisierte (Mischpr.).

Aus der salzsauren Lösung erhielt man nach Neutralisierung nichts, und aus der alkalischen Lösung nur wenig uneinheitliche Substanz.

IV. Mit Methyl-phenyl-harnstoff

Vers. 1. 2 g Ester und 1 g Methyl-phenyl-harnstoff wurden zuerst 2 St. bei 120°, dann 2 St. bei 170—80° erhitzt und die rote Schmelze mit 10 ml Alkohol gekocht. Am folgenden Tage wurde der Niederschlag, 0,81 g, abgesaugt. Schmp. etwa 140°. Die Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert, woraus sich 3,5,5-Triphenyl-1-methyl-hydantoin vom Schmp. 156—57° ergab.



Aus dem benzolischen Filtrat erhielt man mehr der gleichen Verbindung in weniger reiner Form, aber das 3,5,5-Triphenyl-2,4-oxazolidindion, dessen Bildung man bei der Reaktion erwarten sollte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Die alkoholische Mutterlauge (nach 0,81 g) wurde mit 150 ml Äther verdünnt, worauf 0,15 g Methylaminchlorhydrat auskristallisierten, Schmp. 222—23°. Die Äther-Alkohollösung wurde zuerst mit verdünnter HCl, dann mit n HaOH extrahiert. Weder aus der salzsauren noch aus der alkalischen Lösung konnten nennenswerte Mengen Substanz isoliert werden. Die Ätherlösung wurde getrocknet und bei Zimmertemperatur teilweise eindampfen lassen, wobei sich Kristalle und etwas Harz absetzten. Die restliche Lösung wurde abgegossen und der Niederschlag mit Äther gerieben, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die kristalline Substanz, 0,67 g, schmolz bei 185—87° und war das isomere 1,5,5-Triphenyl-3-methyl-hydantoin.



Um die Struktur der isomeren 5,5-Diphenyl-N,N'-methylphenyl-hydantoin feststellen zu können, wurden 2,5 g Diphenyl-

chloracetmethylureid mit 2,24 g Anilin (3 Mol) 2 1/2 St. bei 150° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Äther und 25 ml n HCl versetzt, gerieben und geschüttelt, bis die Schmelze sich umgesetzt hatte. Die ungelöste Substanz, 1,24 g, wurde abgesaugt. Sie wurde aus Benzol umkristallisiert, in dem ein grosser Teil nicht löslich war. Aus dem Benzol kristallisierten 0,5 g Substanz vom Schmp. etwa 190—95° aus. Diese wurde nach Lösen in Lauge mit Dimethylsulfat methyliert. Das Methylierungsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Der Schmp., 182—84°, zeigte keine Erniedrigung mit dem Schmp. des höher schmelzenden Isomers, das also 1,5,5-Triphenyl-3-methyl-hydantoin ist.

Vers. 2. 1 g Ester wurde mit 1 Äquiv. Methylphenylharnstoff etwa 30 St. in 10 ml Toluol gekocht. Dann wurde Äther zugesetzt und die Lösung mit 4 ml n HCl geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, woraus zuerst 0,3 g Substanz vom Schmp. 137—50° auskristallisierten. Nach Umkristallisieren aus 2,2 ml Alkohol wurde das niedriger schmelzende 5,5-Diphenyl-N,N'-methylphenyl-hydantoin vom Schmp. 155—56° (Mischpr.) isoliert. Im Filtrat (nach 0,3 g) trat eine neue Kristallisation ein, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. Hierbei fiel zuerst das höher schmelzende Isomer des 5,5-Diphenyl-N,N'-methylphenyl-hydantoin vom Schmp. 184—86° (Mischpr.) aus. Beim Neutralisieren der salzsauren Lösung erhielt man einen geringfügigen Niederschlag.

Diphenylchloracetamid

I. Mit Harnstoff

Vers. 1. 2 g Amid und 0,5 g Harnstoff wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 15 ml n NaOH und Äther behandelt. Aus der Lauge fielen durch Einleitung von Kohlendioxyd 1,38 g 5,5-Diphenyl-hydantoin aus, Schmp. 274—75°, Zers. Nach Aufkochen mit 10 ml n HCl betrug der Schmp. 280—82°. Aus der salzsauren Lösung fiel beim Neutralisieren nichts aus.

Der Äther wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand war ein in Benzol leicht lösliches Harz. Nach Zusatz von Ligroin fiel etwas Harz aus, und nach Abgiessen erhielt man aus der Lösung ein wenig Substanz, die nach Alkohol-Ätherbehandlung bei 238—42° schmolz.

Vers. 2. 2 g Amid und 0,49 g Harnstoff (1 Äquiv.) wurden 24 St. in 20 ml Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt und nach 5 Tagen der Niederschlag, 1,20 g, abgesaugt. Dieser wurde mit 10 ml Wasser erwärmt und dann das Ungelöste, 0,73 g, abgesaugt. Schmp. etwa 270°, nach Umkristallisieren aus Alkohol 288—89°, Diphenylhydantoin.

Die Äther-Toluollösung wurde mit 13 ml n NaOH (10+3) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Ätherrückstand, 0,61 g, wurde mit Äther aufgeköcht, wonach 0,03 g Substanz vom Schmp. 236—45° ausfielen. Nach Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmp. bis zu etwa 245—60°, 0,015 g. Eine Halbmikrostickstoffbestimmung ergab den Wert N = 6,97 % (was jedoch als unsicher betrachtet werden muss).

Aus der Lauge fielen durch Einleiten von Kohlendioxyd 0,23 g Diphenyl-hydantoin aus.

II. a) Mit Methylharnstoff

2 g Amid und 0,73 g Methylharnstoff (1,2 Äquiv.) wurden 22 St. in 20 ml abs. Toluol gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vom Niederschlag abgegossen und dieser mit Äther und Wasser behandelt. Der Ätherrückstand, 0,16 g, war hauptsächlich 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin. Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol und Alkohol 205—10° (Mischpr.).

Die Toluollösung wurde mit Äther verdünnt, zuerst mit Wasser und dann mit 10 ml n NaOH (6+4) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 1,47 g, wurde mit Benzol gerieben und abgesaugt. Schmp. 202—08°, Ausb. 1,13 g, 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin (Mischpr.).

Aus der Lauge erhielt man nach Neutralisieren 0,04 g Substanz, Schmp. etwa 245—60°, nach Sintern. Die Substanz wurde mit Benzol aufgeköcht, wobei die Hauptmenge unlöslich zurückblieb. Schmp. 282—83°, 5,5-Diphenyl-hydantoin. Das benzolische Filtrat wurde verdampfen lassen, der Rückstand mit Benzol gerieben und das Ungelöste abfiltriert. Aus dem Benzol kristallisierte allmählich etwas 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin aus, Schmp. 211—18° (Mischpr.).

II. b) Mit Acetyl-methylureid

Vers. 1. 2 g Amid und 1,135 g Acetyl-methylureid (1,2 Äquiv.) wurden 46 1/2 St. in Toluol gekocht. Nach dem Erkalten wurden 0,740 g Substanz abgesaugt. Diese wurde aus 5 ml Wasser umkristallisiert. Nach Abkühlung kristallisierten 0,37 g Acetyl-methylureid aus.

Die Toluollösung wurde mit Äther verdünnt und mit 12 ml n NaOH (7+5) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 2,03 g, wurde in Äther gelöst. Zuerst kristallisierte 0,1 g Substanz aus, die unscharf bei etwa 145—48° schmolz. Die Schmelze war trüb, sie wurde aus Alkohol umkristallisiert. Zuerst fiel 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin aus, Schmp. 202—08° (Mischpr.). Aus dem Filtrat kristallisierte eine Substanz vom Schmp. 150—53° aus, Benzilsäureamid (Mischpr.).

Aus der ätherischen Mutterlauge (nach 0,1 g) wurden noch kleinere Mengen des Hydantoin und Benzilsäureamids isoliert.

Aus der Lauge erhielt man nach Neutralisieren nur wenig uneinheitliche Substanz.

Vers. 2. 1 g Amid und 1,42 g Acetyl-methylureid wurden 2 St. bei 160—70° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Äther und Wasser behandelt, die Ätherlösung mit 8 ml (5+3) n NaOH extrahiert und dann mit 8 ml n HCl durchgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,72 g) wurde aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 155—56°, Benzilsäureamid (Mischprobe), 0,28 g. Die benzolische Mutterlauge wurde zum Teil eingedampft, wonach 0,1 g Substanz mit dem Schmp. 204—06° auskristallisierten. Nach Umlösen aus Alkohol betrug der Schmp. 213—14°, 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin (Mischpr.).

Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert und neutralisiert, wobei 0,08 g 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin ausfielen. Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol 214—17° (Mischpr.).

Aus der salzsauren Lösung erhielt man nach Neutralisierung nur sehr wenig Substanz mit dem Schmp. 167—69°. Deshalb wurde diese nicht näher untersucht.

III. Mit Phenylharnstoff

Vers. 1. 2 g Amid und 1,2 g Phenylharnstoff wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 10 ml Alkohol aufgeköcht und nach Erkalten Äther zugesetzt. Am folgenden Tag wurden 0,33 g Substanz abgesaugt, diese löste sich grösstenteils in etwas Wasser und war allem Anschein nach NH₄Cl. Ungelöst blieben nur 0,04 g mit unscharfem Schmp. etwa 185—220°. Aus dem Kühler wurde ein Sublimat, 0,31 g, isoliert, das mit Wasser aufgeköcht wurde. Das Ungelöste, 0,13 g, schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 240—41°, Diphenylharnstoff (Mischpr.).

Das Äther-Alkoholfiltrat wurde zuerst mit Wasser, dann mit 6 ml n HCl, und schliesslich mit 8 ml n NaOH (5+3) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 1,8 g, wurde aus Alkohol umkristallisiert. 0,38 g 3,5,5-Triphenyl-hydantoin kristallisierten aus, Schmp. 196—99° (Mischpr.). Aus dem Filtrat schied sich hauptsächlich Harz ab.

Aus der salzsauren Lösung fielen nach Neutralisierung nur 0,015 g Substanz aus, Schmp. 245—50°.

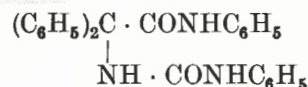
Aus der Lauge schieden sich nach Neutralisieren 0,57 g 5,5-Diphenyl-hydantoin ab, Schmp. 270—73°. Nach Umkristallisierung aus Alkohol betrug der Schmp. 286—87°.

Vers. 2. 2 g Amid und 1,22 g Phenylharnstoff (1,1 Äquiv.) wurden 24 St. in 15 ml Toluol gekocht. Nach einigen Tagen wurde das Reaktionsprodukt mit 10 ml n HCl und dann mit 15 ml n NaOH (8+7) geschüttelt. Bei der zweiten Schüttelung mit Lauge wurde Äther zugesetzt, wodurch ein Niederschlag entstand. 0,08 g Substanz wurden abgesaugt. Aus dieser wurden

0,01 g Diphenylharnstoff und 0,05 g 3,5,5-Triphenyl-hydantoin isoliert (Mischpr.). In der Äther-Toluollösung entstand ein neuer Niederschlag, 0,35 g, Schmp. 201—03, 3,5,5-Triphenyl-hydantoin, und nach teilweisem Eindampfen schieden sich 0,43 g Substanz vom Schmp. 180—90° ab. Bei Umkristallisieren aus 5 ml Alkohol kristallisierten zuerst 0,20 g 3,5,5-Triphenylhydantoin vom Schmp. 205° und dann 0,08 g desselben Hydantoin aus, von Diphenylharnstoff verunreinigt. Aus dem Äther-Toluolfiltrat trat als dritte Fraktion eine Substanz auf, die nach Umkristallisierung aus Alkohol bei 222—23° schmolz und eine Schmp.-Depression mit Diphenylharnstoff zeigte.

$C_{27}H_{23}N_3O_2$ Ber. C 76,96 H 5,46 N 9,98
Gef. C 76,60 H 5,59 N 9,89

Die Analyse stimmt mit folgender Zusammensetzung der Substanz überein:



selbstverständlich kann es sich aber auch um einen Isomeren derselben handeln.

Aus der alkalischen Lösung fielen nach starker Säuerung 0,54 g Substanz vom Schmp. etwa 265—75° aus. Diese wurde mit Benzol aufgeköcht, wobei 0,23 g 5,5-Diphenylhydantoin, Schmp. 287—88° ungelöst blieben. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand erneut mit Benzol aufgeköcht. Man erhielt 0,06 g Substanz vom Schmp. 229—31° mit nachfolgender, lebhafter Gasentwicklung; der Schmp. ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. Die Schmelze erstarrte und schmolz dann bei 289—90°, also wie die von 5,5-Diphenylhydantoin. Laut Analyse enthielt die Substanz 71,66 % C und 4,69 % H.

Aus der salzsauren Lösung erhielt man nach Neutralisieren nur 10 ml Harz.

IV. Mit Methyl-phenylharnstoff

Vers. 1. 2 g Amid und 1,25 g Methyl-phenylharnstoff wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 10 ml Alkohol aufgeköcht. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat mit Wasser verdünnt und zweimal mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde, um von dem grössten Teil des Alkohols befreit zu werden, mit Wasser gewaschen, darauf mit 8 ml n HCl (5+3) und dann mit 10 ml n NaOH (5+3+2) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Ätherrückstand, 2,26 g, wurde in Benzol gelöst und mit Äther bis zur Trübung verdünnt. Am folgenden Morgen wurden 0,15 g abgesaugt, 3,5,5-Triphenyl-1-methyl-hydantoin, Schmp. 154—55° (Mischpr.).

Das Filtrat wurde stufenweise mit Äther verdünnt. Zwei Fraktionen, hauptsächlich aus Harz bestehend, fielen aus. Dann erhielt man noch mehr dieses Produkts, Schmp. 154—55°, in weniger reiner Form. Die vierte Fraktion wurde aus Alkohol umkristallisiert, und zuerst kristallisierte 1,5,5-Triphenyl-3-methyl-hydantoin vom Schmp. 187—88° aus (Mischpr.).

Aus den sauren und alkalischen Extrakten wurde nur wenig uneinheitliche Substanz isoliert.

Vers. 2. 2 g Amid und 1,35 g Methyl-phenylharnstoff (1,1 Äquiv.) wurden 24 St. in 15 ml abs. Toluol gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther verdünnt und die Lösung vom Niederschlag abgegossen. Dieser wurde mit Äther und Wasser behandelt. Der Ätherrückstand, 0,24 g, war ein Harz, das nicht näher untersucht wurde.

Die Äther-Toluollösung wurde mit n HCl und n NaOH gewaschen, getrocknet und verdampft und der Rückstand in Alkohol gelöst, woraus 0,48 g des niedriger schmelzenden 5,5-Diphenyl-1,3-methyl-phenyl-hydantoin vom Schmp. 151—53° ausfielen (Mischpr.). Im Filtrat trat wieder Kristallisation ein. Die Substanz 0,10 g, schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 184—86°. Bei der Mischprobe mit dem höher schmelzenden 5,5-Diphenyl-1,3-methyl-phenyl-hydantoin fand keine Depression statt. Weiter wurden noch 0,37 g Substanz isoliert, von denen die beiden oben erwähnten Isomere isoliert werden konnten.

Diphenylchloracet-methylamid

I. Mit Harnstoff

Vers. 1. 2 g Methylamid und 0,93 g Harnstoff (2 Äquiv.) wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde mit 10 ml Alkohol gekocht und mit 15 ml n NaOH und Äther versetzt. Das Ungelöste, 0,06 g, wurde abgesaugt, Schmp. 208—11°, 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin (Mischpr.). Die Lauge wurde nochmals mit Äther ausgezogen und die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser, Säure und Lauge gewaschen, getrocknet und bei Zimmertemperatur verdampfen lassen. Zuerst kristallisierten 0,54 g 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin vom Schmp. 211—12° aus, dann etwas weniger reine Substanz, 0,14 g, vom Schmp. 205—10°. Aus der Lauge fielen durch Einleiten von Kohlendioxyd 0,39 g Substanz aus, Schmp. etwa 270°. Letztere wurde mit Wasser aufgeköcht, wonach der Schmp. bis zu 273—77° stieg, 5,5-Diphenylhydantoin (Mischpr.).

Aus der sauren Lösung erhielt man nach Neutralisierung nur wenig Substanz, Schmp. etwa 235°, Zers. (Diphenylaminoessigsäure?).

Vers. 2. 2 g Methylamid und 0,46 g Harnstoff (1 Äquiv.) wurden 24 St. in 20 ml abs. Toluol gekocht. Nach 5 Tagen wurden 0,81 g

Niederschlag abgesaugt. Dieser wurde mit 10 ml Wasser erwärmt und das Ungelöste, 0,445 g, abgesaugt, Schmp. 218—19°, unter lebhafter Gasentwicklung; Schmp. nach Erstarrung 211—12°. Die Substanz wurde mit 20 ml Alkohol gekocht und das Ungelöste abgesaugt. Letzteres wurde mit Wasser aufgeköcht und nach Zusatz von 3 ml n NaOH noch weitergekocht, wobei Amingeruch auftrat. Das Ungelöste wurde abfiltriert, Schmp. 219—20°, unter lebhafter Gasentwicklung; die Schmelze erstarrte beim Erkalten, 0,14 g.

Die alkalische Lösung wurde mit Säure versetzt, woraus bei noch stark alkalischer Reaktion 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin ausfiel, Schmp. 211—13° (Mischpr.). Das Filtrat wurde bis auf pH=5,5—6 sauer gemacht, wobei 5,5-Diphenyl-hydantoin in schönen Schuppen auskristallisierte, Schmp. 285—86° (Mischpr.), 10,76 % N.

Aus dem Alkohol, womit der Niederschlag, 0,445 g, gekocht worden war, kristallisierte Substanz vom Schmp. 227—28° aus, Zers., nach Erstarrung Schmp. 213—14°.



α -Ureido- α,α -diphenylelessigsäure-methylamid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Die Toluollösung wurde mit Äther verdünnt, mit 10 ml n NaOH (7+3) geschüttelt und verdampft. Der Rückstand betrug 1,29 g und hatte einen Rohschmp. von 95—105°, nach Umkristallisieren aus Benzol-Äther Schmp. 110—11°, Ausgangsmethylamid (Mischpr.).

Aus der Lauge ergaben sich bei der Säuerung nur 0,02 g unreines 5,5-Diphenyl-hydantoin, Schmp. 240—50°, nach Sinterung, von etwa 200° an.

II. a) Mit Methylharnstoff

2 g Methylamid und 0,70 g Methylharnstoff (1,2 Äquiv.) wurden 23 St. in Toluol gekocht. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen, 0,62 g. Nach Reibung mit warmem Wasser wurde das Ungelöste, 0,17 g, abgesaugt, Schmp. 203—04°, unter lebhafter Gasentwicklung. Die Substanz wurde mit 2 ml n NaOH erwärmt und mit etwas Wasser verdünnt, worauf das Ungelöste, 0,11 g, abgesaugt wurde, Schmp. etwa 206°, unter starker Gasentwicklung. Nach der Erstarrung schmolz die Substanz bei 211—14°. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmolz darauf bei 210—11° unter lebhafter Gasentwicklung; nach dem Erstarren betrug der Schmp. ebenfalls 210—11°, ohne Gasentwicklung, 0,06 g. Die Substanz war α,α -(ω -Methylureido)-diphenylelessigsäure-methylamid.



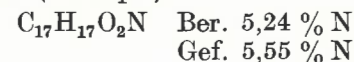
Der Waschäther veranlasste die Entstehung eines Niederschlags in der Toluollösung. Dieser wurde jedoch nicht beachtet, sondern die Lösung mit Wasser geschüttelt und der entstandene Niederschlag abgesaugt, 0,36 g, Schmp. 208—11°, nach etwas Sinterung. Die Substanz war 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin (Mischpr.). Die Äther-Toluollösung wurde mit 3 ml n HCl und dann mit 8 ml n NaOH geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand war kristallinisch; nach Umkristallisierung aus Alkohol war der Schmp. 210—12°, 0,37 g, 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin. Aus dem Filtrat wurden 0,06 g Substanz vom Schmp. 165—80° isoliert, aus der man nach Reinigung aus Benzol etwas 5,5-Diphenyl-1,3-dimethyl-hydantoin erhielt (Mischpr.). Als das Trockenmittel (Na_2SO_4) in Wasser gelöst wurde, blieben 0,30 g ungelöst, 5,5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin, Schmp. 206—10° (Mischpr.).

Aus der Lauge erhielt man nach Säuerung 0,1 g Substanz, die aus Benzol umkristallisiert wurde. Das im Benzol Unlösliche war 5,5-Diphenyl-hydantoin. Aus der Benzollösung wurde 5,5-Diphenyl-1-methyl-hydantoin isoliert, Schmp. 201—09°, trüb, wurde jedoch bei 215° klar (Mischpr.).

II. b) Mit Acetyl-methylureid

2 g Methylamid und 1,07 g Acetyl-methylureid (1,2 Äquiv.) wurden 46 1/2 St. in abs. Toluol gekocht. Nach dem Erkalten wurden 0,75 g Niederschlag abgesaugt und aus 5 ml Wasser umkristallisiert. Es kristallisierten 0,41 g Ausgangsureid aus.

Die Toluollösung wurde mit Äther verdünnt, mit 12 ml n NaOH (7+5) ausgezogen, getrocknet und eingedampft und der Rückstand in Äther gelöst, woraus eine Substanz, 0,16 g, vom Schmp. 146—49° ausfiel. Nach Umkristallisieren aus Alkohol betrug der Schmp. 151—52°. Die Substanz war Acetyl-diphenyl-acetmethylamid (Mischpr.).



Die Vergleichssubstanz wurde aus Diphenylchloracet-methylamid durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf Wasserbad hergestellt.

Aus der Lauge erhielt man durch stufenweise ausgeführte Säuerung nur kleine Mengen Substanz, die zwischen 135 und 145° schmolz, die Schmelzen waren etwas trüb. Insgesamt etwa 0,02 g Substanz.

Aus dem Ätherfiltrat nach der Acetylverbindung (0,16 g) wurden hauptsächlich Ausgangsmethylamid und eine weniger reine Acetylverbindung isoliert.

In diesem Zusammenhang wurde als Vergleichssubstanz auch Äthoxy-diphenylacet-methylamid aus Diphenylchloracet-methylamid und Na-äthylat in abs. Alkohol hergestellt. Die Lösung wurde einige Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen und dann mit Wasser gerieben, wobei Kristallisation stattfand. Schmp. 97—98°, wurde bei Umkristallisierung nicht erhöht.

III. Mit Phenylharnstoff

Vers. 1. 2 g Methylamid und 1,2 g Phenylharnstoff wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde in 10 ml Alkohol gelöst, mit Äther versetzt und der entstandene Niederschlag, 0,37 g, abgesaugt. Schmp. 190—92°. Der grösste Teil war in Wasser leicht löslich (Anilin-hydrochlorid). Das Unlösliche, 0,09 g, wurde aus Alkohol umkristallisiert, aus dem eine Substanz vom Schmp. 255—60° auskristallisierte.

Im Kühler hatten sich Kristalle aus Diphenylharnstoff in Form eines Sublimats gebildet (Mischpr.). Die Äther-Alkohollösung wurde mit Wasser, dann mit Säure und schliesslich mit 8 ml n NaOH (5+3) geschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther, der abgegossen wurde, gerieben und dann aus Alkohol umkristallisiert. 0,54 g Substanz kristallisierten aus, Schmp. 192—200°; nach Umkristallisierung aus Benzol Schmp. 204°, 3,5,5-Triphenyl-hydantoin (Mischpr.). Aus dem abgegossenen Äther wurden 0,1 g unreine Substanz isoliert, die nach Umkristallisieren aus Alkohol unscharf, bei 195—206° schmolz. Durch Umkristallisieren aus Benzol stieg der Schmp. bis zu 204—08°. Die Substanz ergab Schmp.-Erniedrigung mit 3,5,5-Triphenyl-hydantoin.

Aus der Lauge fielen nach Säuerung 0,31 g 5,5-Diphenyl-hydantoin vom Schmp. 282—84° aus (Mischpr.).

Vers. 2. 1 g Methylamid und 0,52 g Phenylharnstoff (1 Äquiv.) wurden 21 1/2 St. in 10 ml Toluol gekocht. Der Niederschlag wurde abgesaugt (hauptsächlich Anilinchlorhydrat und etwas NH₄Cl) und das Toluol mit Äther verdünnt, mit 8 ml n NaOH geschüttelt und verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,25 g 3,5,5-Triphenyl-hydantoin.

Aus der Lauge wurden nach Säuerung 0,06 g 5,5-Diphenyl-hydantoin isoliert, Schmp. 285—86°.

IV. Mit Methyl-phenyl-harnstoff

Vers. 1. 4 g Methylamid und 2,55 g Methyl-phenyl-harnstoff wurden 4 St. bei 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde in 12 ml Alkohol gelöst, mit Äther verdünnt, mit Wasser, Säure und Lauge gewaschen, getrocknet und bei Zimmertemperatur verdampfen lassen. Die zuerst auskristallisierte Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei 3,5,5-Triphenyl-1-methyl-hydantoin, 0,3

g, Schmp. 152—54°, erhalten wurde. Später kristallisierten 0,1 g Substanz vom Schmp. 177—84° aus. Diese wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei der Schmp. bis auf 186—87° stieg, das höher schmelzende Isomer (Mischpr.). Nach der ersten Kristallisation aus dem Ätherfiltrat fand eine neue Kristallisierung statt, 0,7 g Substanz, woraus hauptsächlich das niedriger schmelzende Isomer isoliert wurde.

Vers. 2. 1 g Methylamid und die äquivalente Menge Methyl-phenyl-harnstoff wurden 21 1/2 St. in 10 ml Toluol gekocht. Die Lösung wurde vom gebildeten Harz abgegossen und bei Zimmertemperatur bis zu einem kleinen Volumen eindampfen lassen. Äther wurde zugesetzt, dann gerieben und die Lösung vom entstandenen Harz abgegossen und eingedampft. Der Ätherückstand wurde in Alkohol gelöst, woraus ein Produkt, 0,16 g, vom Schmp. 141—44°, auskristallisierte. Nach nochmaliger Umkristallisierung aus 1,8 ml Alkohol stieg der Schmp. bis zu 154—56°, das niedriger schmelzende 5,5-diphenyl-1,3-methyl-phenyl-hydantoin (Mischpr.). Aus dem Filtrat (nach 0,16 g) wurde eine Substanz isoliert, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 188° schmolz, das höher schmelzende 5,5-Diphenyl-1,3-methyl-phenyl-hydantoin.

Herrn Stud.chem. Tore Ellingsen, der mir bei den Untersuchungen half, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Förteckning över Finska Kemistsamfundets medlemmar
den 31. 12. 1960

Suomen Kemistiseuran jäsenluettelo 31. 12. 1960

Hedersledamöter — Kunniajäsenet

v. Euler, Hans	Prof., fil.dr	Vitamin-Institutet, Odeng. 63, Stockholm, Sverige
Wahl, Walter	Prof., fil.dr	Observatorieg. 8 H:fors
Buch, Kurt	Prof., fil.dr	Rönnvägen 50, H:fors
Hellström, Alfons	Dipl.ing.	Kotka
Klingstedt, F. W.	Prof., fil.dr	Drottningg. 32, Lovisa

Övriga medlemmar — Muut jäsenet

Ahlskog, Bo	Dipl.ing.	Näsillnank. 40 B 19, Tammerfors
Ahlström, Bengt	Fil.mag.	Stockholmsg. 15, H:fors
Aimonen, Berit	Fil.mag., fru	Käinby
v. Alfthan, Georg	Dipl.ing., frih.	Fjälldalsg. 4, H:fors
Alfthan, Magnus	Fil.mag.	Ulfshyväg. 9 C 17, H:fors
Alfthan, Per Göran	Dipl.ing.	Pouttäv. 3, H:fors
Alm, Aarnio A.	Fil.mag.	Tölötorgg. 5, lok. 18, H:fors
Alm, B. Bjarne	Fil.kand.	Björknäsg. 24, Ekenäs
Alm, Nils	Dipl.ing.	Kymmene Ab, Klorfabriken, Kuusankoski
Aminoff, Claes Fredrik	Frih., fil.mag.	Masku
Aminoff, Gustav	Frih., ing.	Parkg. 11 A, H:fors
Aminoff, Maja	Fil.mag., fru	Gräsav. 9, Grankulla
Andersén, Lars	Fil.dr.	Talldungevägen 5 K 54, H:fors
Andersson, Birger	Fil.kand.	Tammer Tehtaat, Tammerfors
Aschan, Bertil	Fil.mag., ing.	Salakoski
Aschan, Lars Johan	Tekn.dr	Odensvig. 7, Västerås, Sverige
Aschan, Per-Johan	Dipl.ing.	Tegelslagaregatan 5 B, Åbo
Ashorn, Theodor	Dipl.Chem.,	Univ.Kem.Lab., Regeringsg. 5, H:fors
Aspelund, Helge	Prof., tekn.dr	Humlegårds. 13 C 46, Åbo
Augustson, Anne-Marie	Fil.mag.	Henriksgr. 4 A, Åbo
Backlund, Carita	Fil.mag., fru	H:fors, Ö. Hertonas, Sagolands- stigen 7
Backman, Ove	Fil.mag.	Tammer Tehtaat Oy, Tammerfors
Bagge, John	Fil.mag.,dipl.ing.	Norrsvängen 10 A 4, H:fors
Baltscheffsky, Herrick	Fil.dr., doc.	Wenner-Gren Inst. Norrtullsg. 16, Stockholm, Sverige
Bang, Hans	Dir.	N.Hesperieg. 5 A, H:fors
Bassin, Alex.	Ing.	Stormyrv. 14 A 2, H:fors
Le Bell, Casimir	Dipl.ing.	Pitkämäki, Keskitalo, Åbo
Berg, Folke	Dipl.ing.	Betaniag. 15 A, Åbo
Bergfors, Lars Erik	Dipl.ing.	Brunnsgatan 22, Nådendal
Berggårdh, Conrad	Apot., fil.lic.,	Sörnäs Apotek, Tavastvägen 44, H:fors
Bergström, Åke R.	Fil.dr, dipl.ing.	Cygnæusg. 16, H:fors
Biese, Björn	Fil.kand.	Lutherg. 14 A 13, H:fors
Biström, Per Åke	Fil.mag.	Kilo, Klobbskog
Björk, Rafael	Fil.mag.	Pargas Kalkbergs Ab, Pargas

Björkenheim, Björn
Björkman, Kurt
Björkqvist, Karl
Björkstén, Fred
Björkstén, Johan

Björkstén, R.
Björnström, Harriet
Blomqvist, Gunnar
Blomqvist, Holger
Blomqvist, Hj.
Boucht, Gunnar
Bredenberg, Johan B:son

Brehmer, Tor Erik
Brenner, Märten
Britschgi, Lars
Brofeldt, M.
Brommels, Krister
Broms, Bengt
Broms, Meri
Brushane, Gretel
Bruun, Carl-Erik
Bruun, Henrik H.
Brännback, Tor
Bröckl, Hans

Bröderman, T.
Bäck, Ragnar
Böök, Herved

Cajander, Harry Wilh.
Carlstedt, Bror
Castrén, Eva
Chydenius, Carl W.
Collander, Runar
Danielsson, Ingvar
Degerholm, Edvard
Doepel, Henning
Egnér, H.
Ehnrooth, Magnus
Ehrström, Anders
Erdtman, Holger
Eichinger, J.
Ekblad, Max
Ekholm, Karl Erik

Ekholm, Reino

Eklund, Bengt
Ekman, Kurt

Ekqvist, Ragnar
Ekstam, Torsten
Ekwall, Per
Ellfolk, Nils-Erik
Enari, Tormagnus
Eneback, Carl

Kemist
Fil.dr, apot.
Dipl.ing.
Fil.mag.
Fil.dr

Apoteksråd
Fil.mag, fru
Fil.dr
Dipl.ing.
Fil.mag., rektor
Dipl.ing.
Tekn.dr

Fil.mag.
Fil.mag.
Fil.mag.
Dipl.ing.
Dipl.ing.
Dipl.ing.
Fil.mag.
Dipl.ing.
Tekn.dr.
Dipl.ing.
Dipl.ing.

Fil.mag.
Fil.mag.
Fil.mag.

Dipl.ing.
Dipl.ing.
Dipl.ing. fru
Fil.dr
Prof., fil.dr
Fil.dr
Dipl.ing.
Dipl.ing.
Fil.dr
Fil.dr
Kemist
Prof., fil.dr
Dir., ing.
Dipl.ing.
Bergsråd,
Tekn.dr h.c.
Dipl.ing.

Fil.mag.
Fil.dr.

Dipl.ing.
Fil.mag.
Prof., fil.dr
Fil.kand.
Fil.dr., doc
Tekn.lic.

Satakunnankatu 19 D, Tammerfors
Apot. Örnén, Lönnrotsg. 9, H:fors
Billerudsg. 19 B, Säffle, Sverige
N. Hesperieg. 21 A 34, H:fors
P. O. Box 265, Madison,
Wisconsin, U.S.A.

Lönnrotsg. 7, H:fors
Tirholmsvägen 28 B 6, H:fors
Åänekoski
Stenskilsg. 4 A. Skollefteå, Sverige
Pukinmäki
Ö. Brunnsparken 20 B, H:fors
H:fors, Månsas, Talldungevägen 8
A 4

Köpmansg. 3 E, H:fors
Bergmansg. 15 B, H:fors
Bävervägen 14 lokal 9, H:fors
Dunckergatan 4 C, H:fors
Kymmene Ab, Kuusankoski
Åbo Tvål Ab, Åbo
Betaniag. 1 C Åbo
Stora Robertsg. 33 G 59, H:fors
Vasabruk, Finska Socker, Vasa
Tavastg. 32 E, Åbo
Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
Pargas Kalkbergs Ab, Willman-
strand

Björneborgsvägen 5 B 27, H:fors
Bryggeri Ab Bock, Vasa
Pargas Kalkbergs Ab, Willman-
strand

Fabriksg. 12 D 64, H:fors
Dickursby
Beckasinvägen 14 C 22, H:fors
N. Hesperieg. 7, H:fors
Mannerheimv. 52, H:fors
Slottsg. 8, Åbo
V. Kanalig. 8 AIII, Malmö, Sverige
Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
Uppsala 7, Sverige
Kiiala
Ö. Brunnsparken 9 B H:fors
Valhallavägen 71, Stockholm
Sampsavägen 40 H, H:fors
Martinsg. 10, Åbo
Kymmene Ab, Kuusankoski

303 Gould Hall, N.Y.U., Univer-
sity Heights, New York 53
Slottsg. 37 a B 27, Åbo
Washington Division, State College
of Industrial Research, Pulham,
Washington, U.S.A.

Finska Forcitt-Dynamit Ab, Hangö
Grankulla
Slottsg. 33 B, Åbo
Forsbyvägen 11 E 31, H:fors
Rönnvägen 30, H:fors
Björneborgsvägen 5 R, H:fors

Eneback, Ulla	Dipl.ing.	Björneborgsvägen 5 R, H:fors
Enkvist, Terje	Prof., fil.dr	Runebergsg. 30 A, H:fors
Eriksson, Brita	Fil.kand., fru	Hummelg. 13 A 12, H:fors
Eriksson, Christine	Fil.kand.	Skarpskytteg. 12 B, H:fors
Eriksson, Lars	Dipl.ing.	Ahlström Ab, Varkaus
Eriksson, Olov R.	Ing.	Byggnästarvägen 24, Bromma, Sverige
Falck, Per	Fil.kand., lektor	Fredriksgatan 41 B, H:fors
Fedosow, Jucca	Fil.dr	Östersundom
Finnilä, Ernst-Gustaf	Fil.mag.	Tomtekulla 1 A 2, Mattby
Fogelberg, B. Cedric	Fil.mag.	Drumsö, Storsvängen 15 a B 33
Fogelberg, Harald	Tekn.dr	Puolimatank. 12 B, Tammerfors
Fontell, Krister	Fil.lic.	Tegelslagareg. 8—10 J, Åbo
Fontell, Maj-Lis	Fil.mag.	Tegelslagareg. 8—10 J, Åbo
Fontell, Nils	Prof., fil.tri	Meritullink. 28 C 11, H:ki
Forsander, Olof	Fil.dr, doc.	Oy Alkoholiliike Ab, Östersjög. 51, H:fors
Forsman, Eva	Fil.kand., fru	Vipunenvägen 27, H:fors
Forsman, William R.	Fil.dr	Fredsg. 13, H:fors
Forss, Bengt	Tekn.dr	Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
Forss, Kaj	Fil.kand.	Björkdungsvägen 39 B 12, Månas, H:fors
Frejman, Torsten	Dipl.ing.	Ab Vasa Bomull, Vasa
Fremor, Kaj Erik	Fil.kand.	Runebergsg. 67 B 19, H:fors
Friberg, Sven	Fil.mag.	Vinkelg. 1, Hangö
Frosterus, Erik G.	Dipl.ing.	Albertsg. 23, H:fors
Fuchs, Mauritz	Fil.kand.	Munkstigen 25, H:fors
Furuhjelm, Henrik	Dipl.ing.	Dickursby
Gadd, G. Otto	Fil.mag.	Tempelg. 2 D 37, H:fors
Gadd, Nelli	Fil.mag.	Stenbäckg. 4 a, H:fors
Gadd, Olof	Fil.mag.	Godsägervägen 32, Johanneshov, Sverige
Gardberg, Kaj	Dipl.ing.	Kärsämäkiv. 35 A, Åbo
Geitlin, Svante	Dipl.ing.	Kandidatvägen 3, Grankulla
Geitlin, Bertel	Fil.mag.	Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
Ginman, Rolf	Dipl.ing.	Mannerheimv. 40 C 57, H:fors
Glad, Fjalar	Fil.mag.	Ab Malakta, Malax
Grandell, Gunnar	Dipl.ing.	Backvägen 1, Grankulla
Gripenberg, Jarl	Tekn.dr	Rönnvägen 12—14, H:fors
Gripenberg, Stina	Fil.dr	Oceanografiska inst., Stigbergstorget, Göteborg
Groth, Bertil	Prof., fil.dr	Ångskärgatan 5, III, Stockholm Ö, Sverige
Grottenfelt, Bengt	Fil.kand.	Resovägen 8 D, H:fors
Grubitsch, Heribert	Prof., dr-ing.	Technische Hochschule Graz, Graz, Österreich
Grönblom, Berndt	Bergsråd	Engelplatsen 8, H:fors
Grönroos, Herbert	Dipl.ing.	Grankulla, Sailos villa
Grönvik, Anna	Dipl.ing.	Cygnaeusg. 7 D 35
Gustafsson, Charley	Fil.dr, doc.	Trollstensvägen 1 F, Hagalund
Gustafsson, G. Rurik	Dipl.ing.	Storsvängen 11a A 16, Drumsö
Gustafsson, Olof	Dipl.ing.	Aningaisg. 10 B, 35, Åbo
Gåslund, Stein	Dipl.ing.	Norge
Hansen, Sture	Dipl.ing.	Woikka
Hanson, Sven	Dipl.ing., övering.	Strandg. 13, Borgå
Harva, Olavi	Prof.	Neste Oy, Nädendal
Hasan, Abraham	Dipl.ing.	Kiryat Haim, 26 Nr 7 Street, Israel
Hausen, Hans	Prof., fil.dr.	S. Strandvägen 5, Brändö, H:fors

Heikel, Anna	Fil.mag.	Gyldersvägen 8 A 19, Drumsö
Heinrichs, Lennart	Dipl.ing.	Växtolje Ab, Reso
Henrichs, Claus	Dipl.ing.	Gertrudsg. 9, Åbo
Henriksson, Sture	Fil.mag.	Axel Johanssons väg 75, 4 tr., Avesta, Sverige
Herlitz, Carl Gustaf	Bergsråd,	Pohjolog. 46, Kottby
	dipl.ing.	
Hernberg, Gunnar	Bergsråd	Simmarstigen 2, Munkenäs
	Chefdir., dipl.	
	ing., fil.mag.	
Hindsberg, Lars-Erik	Dipl.ing.	Lielahiti
Hofman, Erik	Fil.mag.	Martinsg. 4, Åbo
Holm, Birgitta	Fil.mag., fru	Kaserngatan 16 A 9a, H:fors
Holm, Björn	Fil.kand.	Kaserng. 16 A 9a, H:fors
Holmberg, Anne-Marie	Fil.mag.	Barnhemsgränd 3 C 46, H:fors
Holmberg, Bror	Prof., fil.dr	Åkarp, Sverige
Holmberg, Gustaf-Adolf	Fil.dr, doc.	V. Strandg. 17, Åbo
Holmström, C. G.	Apot.	Apoteket, Korpo
Holmström, Maj	Fil.mag.	Dragonvägen 18, lok. 13, H:fors
Holmström, Ragnar	Fil.mag., ing.	Munksnäsallén 2 B, H:fors
Hortling, Gösta	Fil.mag.	Apoteket Lejonet, Högbergsg. 20, H:fors
Hultin, Sven Olof	Dipl.ing.	Ekono. S. Esplanadg. 14, H:fors
Häggman, Jarl	Fil.mag.	Grävlingvägen 1, Hertonas, H:fors
af Hällström, Martti	Fil.tri	Mannerheimintie 38, H:ki
Hästbacka, Kaj	Fil.kand.	Bergtrollsavägen 5 A, Kasberget, H:fors
Ingelius, Paul	Fil.mag.	Björneborgsvägen 2, H:fors
Ingman, Brita	Fil.kand.	Tölög. 14 A 10.
Jaatinen, Ingmar	Dipl.ing.	Dalvägen 1 B, Grankulla
Jaleva, Pentti	Tekn.lic.	Anjngaisg. 1, Åbo
Janson, Gustave Filip	Fil.kand.	Parkg. 3 E, H:fors
Jansson, Henrik	Fil.mag.	Aminne gård, Kyrkslätt
Jansson, Ossian	Dipl.ing.	Nylandsg. 8, 4, Åbo
Järnholt, Margareta	Fil.kand.	Sjösav. 105, Bandhagen, Sverige
Jensen, Waldemar	Prof., tekn.dr	c/o Centrallaboratorium Ab, S. Hesperieg. 4, H:fors
Jernström, Olof	Fil.mag.	Kotitie 16, Korso
Johanson, Monica	Fil.mag.	Eriksg. 1 B 13, H:fors
Jungebrand, Thorwald	Fil.kand.	Mejlans 27 B, H:fors
Jurvelius, Erik	Dipl.ing.	Satakunnankatu 19—21 C 25 Tammerfors
Juslén, Camilla	Fil.lic.	Albertsg. 6, H:fors
Juup, Gösta	Dipl.ing.	Almvägen 23, Åbo
Kahlson, Torsten	Fil.mag.	Fredriksg. 77 A, H:fors
Kajander, Lisa	Fil.mag., fru	Klockringareg. 15, Åbo
Kari-Hietala, Sigrid	Fil.kand.	Baggböle, Klasasv. 10 A
Karsten, Johan Olof	Dipl.ing.	Säteri Oy, Valkéakoski
Kauko, Yrjö	Prof., tri-ins.	Kasarink. 18 A H:ki
Kauppinen, Veli	Fil.maist.	Kauppalantie 22 B 22, H:ki
Kaustinen, Ola	Dipl.ing.	The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisc., USA.
Kihlman, Bengt	Fil.kand.	Högbergsg. 19 A 7, H:fors
Kihlström, Torsten	Prov.	Lönnrotsekvären 5, H:fors
Kivalo, Pekka	Prof., tekn.tri	Huopalahdentie 16 A 14 Munkkiniemi
Kjellman, Ingvald	Dipl.ing.	Slotsg. 33 B, Åbo
Klingstedt, Gustav	Dipl.ing.	Kymimene Ab, Kiusänkoski

von Knorring, Gören Knutson, B.	Frih., dipl.ing. Ing.	Kaukas, Lauritsala Norrtullsg. 29, Stockholm Va, Sverige
v. Konow, Ruben Koroleff, Folke	Dipl.ing. Fil.dr	Skådespelarvägen 16 G, H:fors Havsforskningsinstitutet, Obser- vatorieg. 2, H:fors
v. Koskull, Hans Krauel, Hermann	Frih., dipl.ing. Fil.mag. ekon.kand.	Tölög. 7 A, H:fors Beckasinv. 9 A 8, H:fors
Krieger, Hans	Dr. rer. nat.	Univ.Kem.Lab., Regeringsg. 5, H:fors
Krohn, Väinö	Fil.toht.	Toinen lyseo, Turku
Kuve, Boris	Dipl.ing.	Äänekoski
Kyrklund, Gunnar	Fil.mag.	Mannerheimv. 67, H:fors
Lagerbohm, Max-Åke	Fil.kand.	Forsbyvägen 9 E 44, H:fors
Lahtonen, Pentti	Dipl.ing.	Friitalan Nahkatehdas, Ulfaby.
Landgren, Stig	Dipl.ing.	Savilag. 3 B, H:fors
Lappalainen, Hanna	Fil.tri, apt., rva	Arkadiank. 21, H:ki
Lassenius, Torolf	Dipl.ing.	Ulfabyvägen 19, H:fors
Laurén, Henning	Dipl.ing.	Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
Laurén, Ingeborg	Dipl.ing.	Broholmsg. 4 F, H:fors
Laurén, Rabbe	Fil.kand.	Brändö parkv. 46 A 15, H:fors
Laurent, Stig-Olav	Fil.kand.	Rönnvägen 38, H:fors
Lehtonen, Eino	Dipl.ing.	Vattenverket, Hallis, Åbo
Levón, Harry	Fil.mag.	Handelskem.laborat., Vasa
Liljelund, Rolf	Kemist.	Sandeleg. 10 B 36, H:fors
Lindahl, Essi	Dipl.ing.	Härdstigen 3 B, H:fors
Lindahl, Ralf	Tekn.dr	Härdstigen 3 b, Månsas, H:fors
Lindberg, Jarl	Ing.	Ab J. W. Enqvist Oy, Lielahiti
Lindberg, Johan	Fil.dr., doc.	Skådespelarvägen 10 A 9, N.Haga, H:fors
Lindberg, Kalevi	Dipl.ing.	N.Hesperieg. 5 A 13a, H:fors
Lindblad, Lars Gustav	Dipl.ing.	Pargas Kalkbergs Ab, Villman- strand
Lindewald, Carin	Fil.mag.	Grankulla
Lindfors, Tor	Fil.kand.	Tervakoski
Lindgren, Ulla	Fil.kand.	Rindög. 23 IV, Stockholm, Sverige
Lindh, Ingrid	Fil.mag.	Husmansv. 25 F, Lund Sverige
Lindh, Lennart	Apot.	Nya Apoteket, Ekenäs
Lindh, Thorsten	Fil.mag.	Husmansv. 25 F, Lund Sverige
Lindholm, Bo	Dipl.ing.	Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
Lindholm, Maj-Lis	Apot.	Karkkila
Lindholm, Nils	Fil.mag.	Oy Esso Ab, S.kajen 12, H:fors
Lindros, Kristian	Fil.kand.	Risto Rytiv. 28 D 35, H:fors
Linko, Erkki	Fil.maist.	Paraisten Kalkkivuori Oy, Lappeenranta
Ljungqvist, Pentti	Dipl.ing.	Pargas
Lühr, Håkan	Dipl.ing.	Tammer Tehtaat, Tammerfors
Lund, Ole	Dipl.ing.	Skolhusg. 11, Söderhamn, Sverige
Lundqvist, Gunnar	Dipl.ing.	Kuninkaanlahdenk. 10/30, Björneborg
Lundsten, Tor	Dipl.ing.	Kommunalsjukhusv. 54, Åbo
Lupander, Kurt	Fil.mag.	Munksnäs Grundvägen 24 H:fors
Luther, Fred	Fil.mag.	Kauttua
Lydén, Ragnar	Bitr. prof., fil.dr	Domsby, Esbo
Lönegren, Holger	Fil.mag., apot.	Apoteket, Sunila
Malmström, E. E.	Fil.mag., apot.	Kuopio

Mandell, Leo	Fil.mag.	Henriksg. 3, Åbo
Martelin, Jarl Erik	Fil.mag.	Kantelev. 16—18 I 77, H:fors
Metzger, Adolf A.	Prof., fil.dr	Åbo Akademi, Åbo
Monnberg, Birgit	Fil.dr	Borgmästarbrinken 3 C 39 H:fors
Monnberg, Ragnar	Dipl.ing.	Rauma-Repola Oy
Mäkilä, Eino	Dipl.ing.	Joutseno-Pulp Oy, Joutseno
Mäklin, Carl	Fil.dr	Pynnikiintori 1, Tammerfors
Nikander, Bo	Dipl.ing.	Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
Nikkanen, Kurt	Dir.	Bokarbetareg. 14 C, H:fors
Nikus, John	Dipl.ing., fil.mag.	Dalsbruk
Nizowsky, Boris	Fil.mag.	Hummelg. 3 A, H:fors
Nordman, G. O.	Fil.mag., odont.lic	Gamlakarleby
Nordström, Carl-Gustav	Fil.dr	Ö. Hertonäs, Sagolandsstigen 7, H:fors
Nordström, Svante	Fil.kand.	Mannerheimvägen 51, H:fors
Nyberg, Harald	Dipl.ing.	Ådvägen 4, H:fors
Nyberg, Uno	Apot.	Karis
Nybergh, Bengt	Ing.	Hertonäs, Skidbacksv 18 A, H:fors
Nylander, Arne	Fil.mag., apot.	Apoteket vid Trätorget, Åbo
Nylander, Rune	Dipl.ing.	Finnish Chemicals Oy, Äetsä
Nyman, Gösta	Prof., Tekn.dr	Storsvängen 6 B, H:fors
Nyström, Berit	Fil.kand.	Braxengräsvägen 2 B 22, Drumsö, H:fors
Nynäs, Ole	Fil.mag.	N. Hesperieg. 11 B, H:fors
Olsen, Einar	Dipl.ing.	Pulp, Joutseno
Othman, Hans	Fil.mag	Slottsg. 59 C, Åbo
Otterström, Bengt	Dipl.ing.	Tavastg. 28 C 4, Åbo
Paakkola, Kristina	Fil.mag.	Univ.Kem.Inst., Regeringsg. 5, H:fors
Palmén, Synnöve	Fil.mag., fru	Högbergsg. 1 B, H:fors
Passinen, Kaapo	Tekn.lic.	Topeliusgatan 11 A 37, H:fors
Pehrman, Gunnar	Prof., fil.dr	V.Strandg. 17 A, Åbo
Peldan, Holger	Fil.dr, apot.	Topeliusg. 34 B, H:fors
Pensar, Göran	Fil.mag.	Klockringaregatan 8, Åbo
Penttilä, Aneri	Dipl.ing.	Oy Medica Ab, Industrig. 25, H:fors
Petander, Sigurd	Dipl.ing.	Oy Star Ab, Pinnink. 53, Tammerfors
Petrell, Ingegerd	Dipl.ing.	Slottsg. 28 B 25, Åbo
Pettersson, Nils	Fil.mag.	Kaptensgatan 5 C, H:fors
Pettersson, Ragnar	Dipl.ing.	Eriksg. 6, Åbo
Pipping, Gisela	Fil.kand.	Parksvängen 9 A, H:fors
Portin, Lars-Olof	Dipl.ing.	c/o Schildt & Hallberg, Dickursby
Qvist, Walter	Prof., fil.dr	Nylandsg. 11 A, Åbo
Ramberg, Marianne	Agr.forst.kand., fru	Sotalaisg. 1—3 A, Åbo
Rautalin, Edward	Dipl.ing.	Woikka, IV piiri
Reims, Kurt B.	Dipl.ing.	Luotsinmäen Puistokatu 1, Pori
Reims, Stig Gunnar	Fil.mag.	Kräkbölev. 97 G. 93, H:fors
Remmer, Fjalar	Dipl.ing.	Porslinsfabriken, Österås, Åbo
Remmer, Eila	Dipl.ing.	Porslinsfabriken, Österås, Åbo
Renvall, Åge	Fil.mag.	Haveri gruva, Viljakkala
Ringbom, Anders	Prof., tekn.dr	Värdbergsg. 8, Åbo
Ringvall, Alve	Dipl.ing.	Fredsg. 1 C, Åbo
Rinne, Pekka	Dipl.ing.	Nyåkersg. 5, Åbo

Rinne, S. Rosendahl, Torsten Rosenqvist, Gustav Rosquist, Ossian Rosenlöf, Sture	Ing. Dipl.ing. Dipl.ing. Dipl.ing. Ing.	Äänekoski Arabia Ab, H:fors Kymmene Ab, Kuusankoski Epilä c/o Schildt & Hallberg, Dickursby
Runeberg, Jarl	Fil.lic.	c/o Stafsen, Karlav. 26 Stockholm, Sverige
Rönholm, Christina Sahlberg, Hans Sahlberg, Ulla Salmén, Hans	Dipl.ing. Fil.mag., ing. Fil.kand. Fil.mag.	Ab Sulfitmurning, Borgå Bulevarden 17 A, H:fors Bulevarden 17 A, H:fors Gunillbogatan 22, Västerås, Sverige
Sandelin, Karin Salomaa, Henrica Salovius, Birgit Salovius, Hugo Sandberg, B. E. Saris, Nils-Erik Saxén, Arne von Schalien, S. N. Randolf	Fil.kand. Fil.kand. Fil.mag. Fil.mag. Ing. Fil.lic. Dipl.ing. Dipl.ing.	N. Hesperia. 5 A, H:fors Idrottsg. 14, H:fors Topeliusg. 29 A, H:fors Tölötorgg. 3 B, H:fors Borgsv. 8, Grankulla Rödluvansväg 12 B 17, H:fors Lasarettsg. 8 B, Åbo Nordostpassagen 8—10 B 14, H:fors
Schalin, Olle Schauman, Lennart Schjerfbeck, Magnus Schmidt, Harry Schröder, E. Schröder, Inga Schultz, Tor Setälä, Inger Siitonen, Soini Silén, Gösta Simberg, Guido Simons, Arnold Simons, Lennart Sirén, Arne S. Sjöberg, Holger	Dipl.ing. Tekn.dr Fil.mag. Dipl.ing. Ing. Med.lic. Fil.mag. Fil.mag. Fil.mag. Tekn.dr Fil.mag. Fil.mag. Prof., fil.dr Dir.	Oy Kaukas Ab, S. Kajen 8, H:fors L. Tavastg. 11, Åbo Mannerheimv. 37 B, H:fors Wärsilä-Koncernén, Arabia Ab Lotsg. 13, H:fors Vårdbergsg. 1, Åbo Stureg. 4 C, Kumla, Sverige Mannerheimvägen 64 B 33, H:fors Aningaisgatan 1 D 46, Åbo Sjötullstorget 6, 7 vån., H:fors Silversundväg. 40 B, Brändö Kuusankoski Mörskomvägen 2, Kottby, H:fors Mecheling. 26 B 23, H:fors c/o Finska Färg och Ferniss- fabriks Ab, Korso
Sjöberg, Veikko Sjöblom, Lars Skrifvars, Bengt Slotte, Wolmar Smeds, Karl-Johan Smedslund, Tor Spåre, Carl-Gustav Sternberg, Holger Sten, Armas Sten, Birgitta	Fil.mag. Fil.dr, doc. Fil.mag. Dipl.ing. Dipl.ing. Fil.dr. Fil.kand. Fil.mag. Fil.mag. Dipl.ing., fru	Sagav. 45 C, Surahammar, Sverige Varvstorget 4 A 3, Åbo Mästareg. 16 a, Åbo Sallig. 1 A 3, H:fors Universitetsg. 8 D, Åbo Parkg. 7 B, H:fors Parkg. 11 B, H:fors Eriksg. 9 A, H:fors I piiri A 107, Nokia Svenska Flickskolan, Arkadiag. 24 H:fors
Stenius, Åke	Fil.mag.	Kolmårdsvägen 9II, Lidingö 3, Sverige
Stigell, Jarl Storhannus, Runi Storgårds, Torsten Strandell, Gunnar Strandström, Helena Ström, H. Sundberg, Gunvor Sundell, I. Gustaf	Dipl.ing. Fil.mag. Prof., fil.dr Dipl.ing. Fil.mag. Fil.kand. Fil.kand. Dir.	Tavastg. 26, Åbo Danielsv. 12, Sockenbacka Nybodag. 5 ^a , Solna, Sverige Borgå Cellulosafabrik, Tolkis Skådespelarv. 22 G 82, H:fors Apoteket, Närpes Hoplav. 9, H:fors Abrahamsgatan 15 A 7, H:fors

Sundgrön, Albert Sundgren, Ernst Sundholm, Franciska Sundholm, Göran Sundman, Frey Sundman, Jacobus Sundman, Lars-Olav Sundman, Veronica Sundroos, Bror Sundström, Ernst Söderberg, Per-Olof	Prof., dr-ing. Fil.mag. Fil.kand. Dipl.ing. Dipl.ing. Tekn.dr Fil.mag. Fil.lic., fru Dipl.ing. Fil.kand., ing. Dipl.ing.	Observatorieg. 8 D, H:fors Drumsövägen 15 B 19, H:fors Parksvängen 19 C 25, H:fors Parksvängen 19 C 25, H:fors A. Ahlström Oy, Kauttua N. Hesperia. 7 A, H:fors Sirkkalagatan 36 D 86, Åbo N. Hesperia. 7 A, H:fors Kymmene Ab, Kuusankoski A. Ahlström Oy, Varkaus Hoplavsvägen 13 B 26, Munksnäs, H:fors
Söderblom, Arne Söderlund, Bo Söderström, Kerstin Tallgrén, Gunnar	Dipl.ing. Fil.mag. Fil.mag. Dipl.ing.	Åbo Tvål Ab, H:fors Räckhalsvägen 12, Korso Kalevag. 11 B, H:fors Rhineland, Paper Co. Rhine- lander Wisconsin U.S.A. Nylandsg. 31 B, H:fors Harjula, Epilä St. Allén 14 B, Munksnäs Vesslestigen 3 B 28, Hertonäs Gertrudg. 3, Åbo Stapelgatan 5 C, Åbo Linnankoskig. 1, H:fors Skådespelarvägen 20 E 55, H:fors St. Robertsgatan 35—37 B, H:fors Kråkfjärdsg. 6 A 12, Vasa Sulfitfabriken, Örnskjöldsvik Ulfbyv. 8 B 31, H:fors Oy Arabia Ab, H:fors Pargas Kalkbergs Ab, Pargas Talkklobbsv. 28 B 19, H:fors- Tammelund
Tamela, R. A. Teerenhovi, Boris Therman, Elmar Tigerstedt, Leon Tropp, Angelique Tuomala, Viljo Tybeck, Ethel Törnblom, Henry Nils-Erik Tötterman, Harald Udd, Karin Ulfparre, S. Wahlroos, Örn Waldonen, Thure Waller, Richard Wallgren, Henrik	Ing. Fil.kand. Dipl.ing. Ing. Fil.mag. Dipl.ing. Fil.kand. Fil.kand. Fil.dr Fil.mag. Ing. Fil.mag. Dipl.ing. Fil.mag. Fil.dr, doc.	Åbo Tvål Ab, H:fors Räckhalsvägen 12, Korso Kalevag. 11 B, H:fors Rhineland, Paper Co. Rhine- lander Wisconsin U.S.A. Nylandsg. 31 B, H:fors Harjula, Epilä St. Allén 14 B, Munksnäs Vesslestigen 3 B 28, Hertonäs Gertrudg. 3, Åbo Stapelgatan 5 C, Åbo Linnankoskig. 1, H:fors Skådespelarvägen 20 E 55, H:fors St. Robertsgatan 35—37 B, H:fors Kråkfjärdsg. 6 A 12, Vasa Sulfitfabriken, Örnskjöldsvik Ulfbyv. 8 B 31, H:fors Oy Arabia Ab, H:fors Pargas Kalkbergs Ab, Pargas Talkklobbsv. 28 B 19, H:fors- Tammelund
Wallin, Göta Waltonen, Frank Wasatsjerna, Jarl Wegelius, Theodor	Fil.kand., fru Dipl.ing. Prof., fil.dr Prof., agr., forst.dr Fil.mag.	Esbogård, Köklaka Vehnä Ab, Reso Sandviksg. 2 B, H:fors Högborgsg. 1, H:fors Pargas Kalkbergs Ab, Pargas
von Weymarn, P.-J. von Weissenberg, Benjamin Wessman, Tor Westman, Tor-Björn	Ing. Fil.mag. Fil.mag.	Pajusaari Oy Arabia Ab, H:fors Finska Forcitt- & Dynamit Ab, Hangö
Wickström, Göran Wigron, Gunnar Willberg, Anita Willberg, Lars Wirta, Elis Rafael Vittasmäki, Tuure Wolff-Nessler, Nelly Wrede, Kenneth Wänninen, Erkki Åkermark, Wilhelm, Ålander, Paul Öhblom, Helmer Örnhjelm, Runar Österman, Karl-Erik Österman, Walfrid	Dipl.ing. Dipl.ing. Fil.mag., fru Dipl.ing. Dipl.ing. Dipl.ing. Fil.dr, fru Fruh., dipl.ing. Tekn.dr Dipl.ing. Dipl.ing. Apot. Dipl.ing. Dipl.ing. Dipl.ing.	Högfors Bruk, Karkkila Ab Kaukas Fabrik, Kaukas Mecheling. 45, H:fors Växtolje Ab, Reso Vasa Bomull Ab, Vasa Betsocker Ab, Nädendal Joukolavägen 3 D, Kottby, H:fors Valkeakoski Slottsg. 5 B, Åbo Sverige Topeliusg. 11 A 44, H:fors Dalsbruk Kymmene Ab, Kuusankoski Nylandsg. 10, Åbo Skeppareg. 19, H:fors

Medlemsantal 392 Jäsenmäärä

Om eventuella fel och bristfälligheter i förteckningen bedes meddela till samfundets sekreterare under adress: Fil.dr T.-M. Enari, Rönnv. 30 A 10, Helsingfors.

Litteratur

Paul Karrer, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 13 upplagan. Verlag G. Thieme, Stuttgart (1959) 1057 sidor DM 60: —.

Karrers kända organiska kemi har länge och väl använts som läro- och tentamensbok här i landet. För detta ändamål blev den dock redan för några år sedan mindre lämplig, dels på grund av att stoffet svullit ut vida över vad man rimligen kan begära ens av en kemistuderande på organiska linjen och dels på grund av att den nyaste utvecklingen i synnerhet beträffande reaktionsmekanismer enligt elektronteorin otillräckligt beaktats. I den senaste är utkomna 13 upplagan har författaren försökt råda bot på dessa brister bl.a. genom att som medarbetare anlita 10 specialister på olika områden av den organiska kemien. Väsentliga förbättringar ha också uppnåtts, men framställningen är i många stycken ännu ojämn och bristfällig. Exempelvis omnämns karbeniumjoner, men ej karbeniat- och nitroniumjoner, grundläggande fakta om skillnaden i reaktionsmekanismer exempelvis hos olefiner och karbonylföreningars reaktioner utläggas ej, etc., plasterna behandlas förhållandevis knapphändigt etc. En för tråkemi intresserad läsare fäster sig vid att medan ligninet nu behandlas utförligt med ingen mindre än Karl Freudenberg som medarbetare, avfärdas hemicellulosorna på några rader med petit. Verkets starkaste sida är fortfarande att det behandlar så många olika organiska föreningar, särskilt naturstoffer, att det blir ett värdefullt uppslagsverk, "den fattiges Beilstein", såsom man lär säga i Amerika.

Terje Enkvist

Jon Munch-Petersen och Gregers Østrup, *Organisk kemisk syntese*. Jul. Gjellerups forlag, Köpenhamn 1959. 757 sidor.

Huvudinnehållet i denna bok är organisk-kemisk reaktionslära, men dessutom ingår vägledning i användning av kemisk litteratur, drag av de teoretiska grunderna för den organiska kemien, ett utförligt avsnitt om syntesteknik, föreskrifter för utförande av 88 övningsynteser och slutligen ett stycke om förstahjälp vid olyckshändelser. De teoretiska grunderna äro enkelt, klart och modernt framställda reaktionsläran är utfälligt och redigt, städse med införd modern teori och försedd med talrika litteraturhänvisningar, som göra arbetet till ett ypperligt uppslagsverk. Och det är mer än så: en intelligent, modern och klar översikt och kommentar till den organiska kemien. Delen om syntestekniken är också den modern och givande, ehuru det är klart att det begränsade utrymmet ej tillåter den att bli särdeles uttömmande. I huvudsak analytiska metoder såsom kromatografi omnämnas endast i förbigående. Avsnittet om förstahjälp är värdefullt. Som slutomdöme kan sägas, att boken är förträfflig och mångsidigt användbar både vid övningsarbeten, undervisning och forskning.

Terje Enkvist

Anländ litteratur

- Veibel, Stig: *The Identification of organic compounds*. G. E. C. Gad Publisher, Copenhagen, 1961.
- Ebersen, L.: *Studies in the succinic and glutamic acid series*. Diss. Lunds Universitet, 1959.
- Bergkvist, R.: *Syraltsliga nukleotider i växtmaterial*. Diss. Lunds Universitet 1958.
- Gatenbeck, S.: *Studies on the biosynthesis of antraquinones in lower fungi*. Diss. Lunds Universitet. 1960.
- Cyvin, S. J.: *Mean amplitudes of vibration in molecular structure studies*. Diss. Norges Tekniske Høiskole, Trondheim, 1960.
- Øverås, H.: *On small angle multiple scattering in confined bodies*. Diss. Norges Tekniske Høiskole, Geneva 1960.

Innehåll 1960 Sisältö

Theodore Ashorn: Some Characteristic Degradation Products of Lignin Origin Indicating the Role of Sulfur in Sulfate Pulping	1
Helge Asplund: Die Einwirkung von Diphenylchloroessigester, Diphenylchloracetamid und Diphenylchloracetmethylamid auf Harnstoffe	133
Helge Asplund: Die Einwirkung von Phenylchloroessigester, Phenylchloracetamid und Phenylchloracetmethylamid auf Harnstoffe	123
J. Johan B-son Bredenberg: Kärnmagnetisk resonansspektrometri (referat)	42
Ingvar Danielsson: Die Assoziation in wässrigeren Lösungen von α,ω -Alkandioaten	89
Terje Enkvist: Ossian Aschan 1860—1960	49
Terje Enkvist: Uppryckning av skolundervisningen i kemi	83
Terje Enkvist and J. Johan Lindberg: List of the Scientific Papers Published in the Years 1951—1960 in Wood Chemistry and Allied Subjects at the Institute of Chemistry, University of Helsinki/Helsingfors	80
Terje Enkvist und Christine Naupert: Einige Versuche über die Reaktion von Methylsulfoxyd mit Schwefelsäure oder Acetylchlorid	98
O. Forsander: Alkoholens näringsvärde (referat)	47
Yrjö Kauko: Physikalisches-Chemische Gesichtspunkte über die Frischhaltung der Früchte	66
Yrjö Kauko und Selmin Eyubi: Über das Löslichkeitsprodukt des Kalziumdiphosphates	104
V. Kauppinen: Av järnbrist inducerade variationer hos jäst (referat)	47
R. von Konow: Oxidation Reactions. Especially in Iodimetry and Iodometry	72
J. Johan Lindberg: Chemical Reactivity and Infra-red Hydroxyl Stretching Frequency of some Methoxy Phenols Related to Lignin	11
Harald Nyberg: Avskedsord	160
Anders Ringbom: Konditionella jämviktskonstanter (referat)	43
Anders Ringbom och Ebbe Still: Teorin för metalextraktion (<i>The Theory of Metal Extraction</i>)	17
Nils-Erik Saris: Om oxidativ fosfylering (referat)	42
Lars Sjöblom: Johan Gadolin — ett tvåhundraårsminne (<i>The 200th Anniversary of Johan Gadolin</i>)	55
Erkki Wänninen: Nomogram vid neutralisationsanalys (referat)	44

Avskedsord

Då jag med denna årgång avslutar min verksamhet som redaktör för Finska Kemistsamfundets Meddelanden vill jag uttrycka mitt tack till tidskriftens läsare och artikelförfattare och framför allt till Frenckellska Tryckeri Aktiebolaget för det angenäma och friktionsfria samarbetet. Särskilt tacksam är jag för de spontana bidrag, som många gånger kommit utan direkt påstötning från redaktören. När jag nu läst korrekturet till detta häfte är det med ett visst vemod jag lägger ned min penna. Jag önskar tidskriften all framgång under den ledning, som från och med 1961 års årgång sköter dess öden.

Helsingfors i januari 1961

Harald Nyberg

Prenumerera på

Acta Chemica Scandinavica

Medlemmar av Finska Kemistsamfundet erhåller tidskriften portofritt till ett pris av Fmk 2.140:— per volym (10 häften, ca 2300 sidor) motsvarande ca 70 % rabatt på det normala priset. Rekvisition sker för samfundets medlemmar genom sekreteraren, fil.mag. B. C. Fogelberg, S. Hesperiagatan 4, Helsingfors.

För icke medlemmar sker rekvisition genom A/S Ejnar Munksgaard, Nørregade 6, Köpenhamn.

Priset är i detta fall \$ 22:—

Äldre årgångar kan fortfarande erhållas.



SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Basel 7 (Schweiz)

Seit 1918 **43**
Jahre

HELVETICA CHIMICA ACTA

Abonnemente: Jahrgang 1961, Vol. XLIV Fr. 134.— incl. Porto

Es sind noch **Neudruck** zum Teil ab Lager
lieferbar: I — 27 (1918 — 1944)

Originalausgaben, druckfrisch oder antiquarisch
Vol. XXVIII — XLIII 1945 — 1960

Diverse **Einzelhefte** ab Vol. XXI

Preise auf Anfrage

Nur solange Vorrat

Das wissenschaftliche Organ der

SCHWEIZERISCHEN
CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT