

Die für die Versuche hergestellte Aluminatlauge war 0,1 mol bezogen auf Aluminium und 0,39 n bezogen auf Natronlauge. Verwendet wurde für die Natronlauge Ätznatron p. a. reinst (Merck), in der 99,99%iges Aluminium aufgelöst wurde. Die Versuche wurden mit 20–40 cm³ dieser Lauge vorgenommen, d. h. mit Mengen von etwa 80–160 cm³ 0,1 n Natronlauge und 50–100 mg Aluminium. Die Destillationsdauer betrug dabei 12–18 min, die Menge des übergehenden Destillates 75–150 cm³.

Arbeitsvorschrift: Man verdünnt die Aluminatlauge auf einen Aluminiumgehalt von $\frac{1}{10}-\frac{3}{10}$ Mol je Liter, stellt durch eine überschlägliche Titration mit 0,2–0,5 n Säure den ungefähren Alkali-Gehalt fest und bemißt danach zunächst die Menge und Stärke der bei der Destillation vorzulegenden Säure. Sodann füllt man in den Destillierkolben einer Apparatur nach Parnas-Wagner⁷⁾ 0,5–2 mol Chlorammonium-Lösung ein in solcher Menge, daß ihr Äquivalent an Ammoniumion ungefähr 5–10% über der überschläglich ermittelten Alkalimenge liegt. Man fügt dann etwa 0,1–0,2 Mol Lithiumchlorid-Lösung zu, so, daß entsprechend der mutmaßlichen Menge Aluminium ungefähr Atomgewicht auf Atomgewicht kommt und bringt den Kolben an die Apparatur. Die gemessene Menge Aluminatlauge füllt man durch den Trichter ein, spült nach, klemmt am Trichter und am Auslaufkolben ab, so daß Dampf durchbläst und destilliert zunächst mit in die vorgelegte Säure eingetauchtem Kühler. Nach etwa 12–15 min senkt man das Auffanggefäß und prüft mit einem kleinen Stückchen Merckschen Universalindicatorpapiers das p_H des abtropfenden Destillates; reagiert das Papier mit p_H = 6–7, so unterbricht man die Destillation und titriert mit kohlenstofffreier Natronlauge den Säureüberschuß im Destillat zurück. Hierzu wählt man zweckmäßig die Natronlauge halb so stark wie die vorgelegte Säure. Als Indicator benutzt man Methylrot oder einen geeigneten Mischindikator, etwa Methylrot-Methylblau. Der Kühler der Apparatur nach Parnas-Wagner muß so beschaffen sein, daß das Destillat kalt abläuft, wie es auch für das Auffangen des Destillates in Borsäure vorgeschrieben ist.

Für die Bestimmung des Gesamtalkalis nach dem beschriebenen Verfahren benötigt man etwa 30 min., je nach Destillationsdauer, etwas mehr oder weniger. Doch können, zumal bei Reihenbestimmungen, mehrere Apparaturen gleichzeitig bedient werden. Auch ist es möglich, während der Destillationszeit die freie Säure nach Craig zu bestimmen, was in etwa 10 min leicht zu machen ist.

Beleganalysen							
NH ₄ Cl-Lsg. in							
cm ³ 0,5 mol Lsg.	20 cm ³	20 cm ³	20 cm ³	20 cm ³	20 cm ³	40 cm ³	8,3 cm ³
Analysensubst.							
cm ³ -Äquiv. 0,1 n	78,77	80,61	78,65	78,65	78,65	157,3	158,00
Al-Gehalt in mg	54,02	54,07	53,94	53,94	53,94	107,88	107,93
Vorgelegte Säure							
cm ³ -Äquiv. 0,1 n	99,55	99,55	99,55	99,55	99,55	199,10	199,10
zurücktitriert							
cm ³ -Äquiv. 0,1 n	20,70	18,99	20,92	20,80	20,91	41,76	41,36
Differenz	78,85	80,56	78,63	78,75	78,64	157,34	157,74
Abweichung v. d.							
Theorie in cm ³ 0,1 n	0,08	—0,05	—0,02	0,1	—0,01	0,04	—0,26
in % des Gesamt-							
alkalis	+0,1	—0,06	—0,03	+0,13	0,0	+0,02	—0,16
LiCl-Lsg. 0,1 mol	10 cm ³	20 cm ³	20 cm ³	40 cm ³	40 cm ³	40 cm ³	40 cm ³
Eingeg. am 2. Juli 1947.							[A 50].

⁷⁾ J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. 114, 261 [1938].

Berichtigung

Betr.: Beitrag »Über die Ramanspektren einiger alkyl-substituierter Benzole« von H. Fromherz u. H. Bueren, Heidelberg. Als Autoren dieser Arbeit (59, 142 [1947]) wurden im Hauptteil lediglich H. Fromherz und H. Bueren gebracht, während in einer Fußnote der Vermerk »unter Mitarbeit von L. Thaler« stand. Eingesandt wurde dieser Beitrag von Herrn Dr. Fromherz Bühl/Baden, mit folgender Autorenbezeichnung: »Von H. Fromherz, L. Thaler und H. Bueren Heidelberg«. Dies wird hier gerne richtiggestellt.

ANGEWANDTE CHEMIE

Redaktion

Versammlungsberichte

Münchener Chemische Gesellschaft

Sitzung am 29. Mai 1947

H. v. DOBENECK: Ueber die Pentdyopent-Reaktion (Reaktion von Stokvis).

Vortr. ging aus von der Entdeckung der Reaktion durch Stokvis (1870), ihre schon weitgehend zutreffende Interpretation durch diesen Autor, ihre Neuentdeckung durch Bingold und ihre Benennung und Bearbeitung durch denselben. Die Aufklärung des Chemismus der Reaktion am Institut Hans Fischers brachte die Isolierung, Konstitutionsaufklärung und Synthese neuerartiger zweikerniger Pyrrol-Derivate (Propentdyopente), bei denen es sich um Oxydationsprodukte der Gallenfarbstoffe handelt. Im strömenden Blut, selbst bei Ikterus, nicht feststellbar, sind sie aus pathologischem Harn und aus abgelagerten Gallensteinen zu isolieren. Gallensteine geben die Pentdyopent-Reaktion bereits in geringster Konzentration. Außerdem geben 5,5'-Dioxy-pyrrromethane und -methene die Reaktion. Die typische Absorption selbst gibt das Na-Salz des Dioxy-pyrrromethans. Die UV-Absorption zahlreicher im logischen Zusammenhang stehender Pyrrol-Verbindungen und Analogieerscheinungen bei den Amino-oxy- und den Diamino-pyrrromethenen wurden diskutiert. Zum Abschluss unterzog der Vortr. mehrere im Zusammenhang mit der Pentdyopent-Frage entwickelten Ansichten über die Wege des Blutfarbstoffabbaus einer Kritik.

— VB 15 —

Sitzung am 30. Juni 1947

BERTHO: „Über die Alkaloide aus Holarrhena antidysenterica“.

Vortr. berichtet zusammenfassend über den Inhalt seiner bereits erschienenen und z. Zt. im Druck befindlichen Arbeiten¹⁾.

1. Isolierungsversuche. Außer dem seit 1858 bekannten Hauptalkaloid Conessin C₂₄H₄₀N₂ hat Vortr. von den in der Hauptsache von S. Ghosh und N. N. Ghosh sowie S. Siddiqui und P. P. Pillay seit 1928 isolierten Kurchi-Basen Kurchin C₂₃H₃₈N₂ und Holarrhimin (Kurchicin) C₂₁H₃₀ON₂ ange-troffen. Neu aufgefunden wurden Conessidin C₂₁H₃₂N₂ (mit Schönberger), Konkurchin C₂₁H₃₂N₂ (mit v. Schuckmann), Konkurchinin C₂₃H₃₄N₂, eine Base vom Fp. 129,5° C (mit Jacobi). Conessin wurde anfänglich durch Fällung der alkohol. Lösung des aus dem Rohextrakt gewonnenen Petrolätherauszugs mit Oxalsäure als saures Oxalat abgeschieden, Konkurchin, das zweite Hauptalkaloid, aus dem anschließend gewonnenen Ätherextrakt als Nitrat, Holarrhimin daraus als Sulfat. Später gelang die quantitative Abscheidung des Konkurchins aus dem Rohextrakt durch Kondensation mit Salicylaldehyd, wobei sich die Base vermittels ihrer freien Amino-Gruppe mit dem Aldehyd zu dem

in Aceton sehr schwer löslichen Salicylalconkurchin vereinigt. Schließlich führte die Fällung des Rohextraktes in alkohol. Lösung mit Phosphorsäure zur quantitativen Erfassung der drei Basen Conessin (< 20%), Conessidin (ca. 1%) und Konkurchin (16–17%). Dem Phosphat-Gemisch kann durch heißes Wasser das saure Phosphat des Conessins entzogen werden; aus den in Wasser unlöslichen Phosphaten des Conessidins und Konkurchins wird das Konkurchin nach Abscheidung der Basen als Salicylal-Verbindung gewonnen.

2. Konstitutionsermittlung. Nur die Methoden der erschöpfenden Methylierung (Giemsas und Halberkann; Kanga, Ayyar und Simonsen; Späth und Hromatka) nicht aber der oxydative Abbau oder andere Methoden haben beim Conessin bisher zu brauchbaren Ergebnissen geführt. Im zweistufigen Abbau nach Hofmann bzw. Emde resultiert unter Abspaltung von 2 Mol Trimethylamin schließlich ein Kohlenwasserstoff C₂₁H₃₀, der, wie sich aus seiner Hydrierbarkeit zu C₂₁H₃₈ ergibt, 3 Doppelbindungen aber keinen Benzol-Ring besitzt, was auch mit der Atomrefraktion und -dispersion von C₂₁H₃₈ in Einklang steht. Dieser Kohlenwasserstoff besteht nach Späth und Hromatka aus 4 hydrierten carbocyclischen Ringen mit einer aliphatischen Seitenkette, die aus dem heterocyclischen Ring des Conessins hervorgegangen ist. Conessin enthält demnach eine seitenständige Dimethylamino-Gruppe, die sich nach Vortr. auch durch Hydrolyse des Conessins im Einschlußrohr mit konz. Salzsäure als Dimethylamin nachweisen läßt, einen eine Methyl-Gruppe tragenden Ringstickstoff sowie eine einzige Doppelbindung. Der Abbau des Dihydroconessins C₂₄H₄₂N₂ gelingt, wie der Vortr. zeigen konnte, unter analogen Bedingungen nicht.

Die Muttersubstanz des ditertiären permethylierten Conessins C₂₁H₃₁N₂(CH₃)₃ ebenso wie einiger weiterer von Siddiqui beschriebener Kurchi-Basen, will Siddiqui im Conarrhimin C₂₁H₃₄N₂ aufgefunden haben, von dem Fp., Drehwert, Salze und Derivate nicht beschrieben wurden. Eindeutig trifft dies für das vom Vortr. durch Hydrierung des Konkurchins erhaltenen Dihydrokonkurchin C₂₁H₃₄N₂ zu, das bei der Methylierung mit Formaldehyd-Ameisensäure glatt Conessin gibt. Methylierung des Tetrahydrokonkurchins liefert Dihydroconessin. Dihydrokonkurchin muß mit Conarrhimin identisch oder isomer sein. Conessin ist demnach ein Trimethyl-dihydrokonkurchin. Konkurchin besitzt also außer der an gleicher Stelle auch im Conessin vorhandenen Doppelbindung eine zweite leichter hydrierbare im Heterocyclus. Conarrhimin soll nach Siddiqui auch die Muttersubstanz des Holarrhimins C₂₁H₃₀ON₂ sein, das aus ihm durch Öffnung des Heterocyclus unter Aufnahme von Wasser entstünde, was die Entstehung einer zweiten Amino-Gruppe, und einer Hydroxyl-Gruppe nach sich zöge. Alle drei Gruppen konnten von Siddiqui durch Überführung in Derivate nachgewiesen werden. Übereinstimmend damit fand der Vortr., daß Holarrhimin ein Disalicylal-Derivat gibt, jedoch läßt sich Dihydrokonkurchin mit konz. Salzsäure oder Phenol im Einschlußrohr nicht zu Holarrhimin aufspalten.

¹⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 66, 786 [1933], I. Mitteil.; Arch. Pharm. u. Ber. dtsch. Pharmaz. Ges. 277, 237 [1939], II. Mitteil.; D. R. P. Nr. 722897, Chem. Zbl. 1942 II 2293; Liebigs Ann. Chem. 555, 214 [1944], 111. Mitteil.; Arch. Exp. Path. Pharm. 203, 41 [1944]; Liebigs Ann. Chem. 557, 220 [1947], IV. Mitteil.; Chem. Ber. 80, 1947 im Druck, V. Mitteil.; Liebigs Ann. Chem. 558, 62 [1947], VI. Mitteil.