

tionsprodukt entstanden ist, was etwa $\frac{1}{2}$ Stde. dauert. Zur Reinigung wird aus Nitro-benzol oder Anilin umkrystallisiert. Orangefarbene Blättchen, Schmp. über 400°.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe.

0.1228 g Subst.: 0.0776 g BaSO₄. — C₂₀H₁₁O₄NS. Ber. S 8.86. Gef. S 8.68.

Das Sulfón hat Säure-Eigenschaften¹⁶⁾. Aus der Lösung in Natronlauge salzt Kochsalz das rote Natriumsalz aus. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bariumchlorid ein rotes Bariumsalz.

Triacetylverbindung des

Benzo-1,2-dioxy-5.10-[lin.-benzo-naphtho-*p*-thiazins].

Durch Reduktion des oben beschriebenen Dinaphtho-*p*-thiazin-chinons mit Zinnchlorür oder beim Ansäuern der mit Hydrosulfrit entstehenden Küpe erhält man das zugehörige Hydrochinon, das aber außerordentlich unbeständig ist und an der Luft rasch in das Chinon verwandelt wird. Eine Triacetylverbindung dieses Hydrochinons bildet sich, wenn man auf das in siedendem Essigsäure-anhydrid verteilte Chinon Zinkstaub zur Einwirkung bringt, bis Lösung eintritt und die Farbe nahezu verschwunden ist. Neben den beiden Oxygruppen wird hierbei auch die Iminogruppe acetyliert. Das gelblich gefärbte Rohprodukt erhält man durch Umkrystallisieren aus Eisessig rein weiß, Schmp. 217°.

0.1792 g Subst.: 0.4502 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.2161 g Subst.: 0.1098 g BaSO₄.

C₂₆H₁₉O₅NS. Ber. C 68.25, H 4.18, S 7.01. Gef. C 68.54, H 4.29, S 6.98.

Beim Erwärmen der Triacetylverbindung mit Natronlauge unter Luftzutritt wird das ursprüngliche Chinon zurückgebildet.

91. H. Fühner: Die Wasserlöslichkeit in homologen Reihen.

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

Bei Versuchen über die Wirkungsstärke der Narkotica an Seeigel-Eiern fand ich¹⁾ 1904 die Gesetzmäßigkeit, daß bei den normal-primären Alkoholen vom Äthyl- bis zum Heptylalkohol die Wirksamkeit derart zunimmt, daß in molaren Mengen jedes Glied 3-mal wirksamer erscheint als das vorhergehende; sie nimmt also zu im Verhältnis 1:3:3²:3³.... Das gleiche Wirkungsverhältnis fand ich wieder bei gemeinsam mit Neubauer²⁾ ausgeführten Hämolyse-Versuchen. Bei Prüfung der Alkohole an zahlreichen Wassertieren ergab sich mir³⁾ später, daß der Quotient nicht immer genau 3 beträgt, sondern zwischen 3 und 4 schwankt. Als Mittelwert aus einigen 20 Versuchsreihen berechnete sich 3.6.

Schon 1904 hat I. Traube⁴⁾ darauf hingewiesen, daß diese im Tierversuch beobachtete Gesetzmäßigkeit einer von ihm früher beschriebenen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeit parallel geht, die dahin lautet: »Gleiche Äquivalente capillar-aktiver Stoffe homologer Reihen (gewöhnliche Alkohole, Fettsäuren, Ester usw.) erniedrigen die Steighöhe des Wassers im Verhältnis 1:3:3²:3³....«. Diese auffällige Übereinstimmung

1) H. Fühner, A. Pth. 52, 69 [1904].

2) H. Fühner und E. Neubauer, ebenda 56, 333 [1907].

3) H. Fühner, Z. f. Biolog. 57, 487 [1912].

4) I. Traube, Pflügers Arch. 105, 551 [1904].

führte ihn dazu, eine Theorie der Narkose⁵⁾ aufzustellen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann. Hier sei lediglich erwähnt, daß das von mir aufgefundene pharmakologische Gesetz der Wirkungsstärke in homologen Reihen nach meinen⁶⁾ neueren Untersuchungen auch gilt für capillar-inaktive Stoffe, die Traubes Gesetz nicht folgen, z. B. für die normalen Grenzkohlenwasserstoffe Pentan, Hexan, Heptan, Octan in ihrer narkotischen Wirkung. Dagegen fand ich, daß die Wasserlöslichkeit dieser Paraffine abnimmt im Verhältnis 1:3:3², und nach meinen hier wiederzugebenden weiteren Versuchen scheint die Wasserlöslichkeit in homologen Reihen allgemein in konstantem Verhältnis abzunehmen, eine Gesetzmäßigkeit, der anscheinend weitergehende Bedeutung zukommt, als dem Traubeschen Capillaritätsgesetz.

Zuerst seien auch hier die normal-primären Alkohole besprochen. Da die Anfangsglieder der Reihe bis zum Propylalkohol in Wasser in jedem Verhältnis löslich sind, wurde ihre Löslichkeit durch Kaliumcarbonat soweit herabgesetzt, daß sich vergleichbare Werte ergaben. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zu 50 ccm der Alkoholösung solange trocknes K_2CO_3 zugesetzt wurde, bis sich an der Oberfläche Alkohol-Abscheidung zeigte. In 50 ccm einer Lösung des Methylalkohols⁷⁾ von 40 Vol.-Proz. bewirkten 19 g K_2CO_3 noch keine Abscheidung bei Zimmertemperatur, dagegen 20 g. Empirisch wurde dann festgestellt, bei welchen Konzentrationen der drei nächsthöheren Alkohole dieselbe Salzmenge Abscheidung bewirkt.

Wie Tabelle I zeigt, berechnen sich aus dieser ersten Versuchsreihe Quotienten zwischen 6.1 und 6.5. Bei höheren Alkohol-Konzentrationen vermindern sich die aussalzenden Pottasche-Mengen und die Quotienten werden niedriger. Die mittleren Alkohol-Konzentrationen, welche durch 5 g und 3.5 g K_2CO_3 Abscheidung zeigten, ergaben unter diesen Bedingungen Quotienten, welche mit den bei höheren Alkoholen direkt ermittelten übereinstimmen; sie betragen im Mittel etwa 4. Verwendet man vom Butylalkohol Konzentrationen, die seiner Löslichkeitsgrenze nahe liegen, so erfolgt Abscheidung durch verhältnismäßig geringe Salz mengen. Dadurch erklärt sich der letzte, in der Tabelle aufgenommene übermäßig hohe Quotient von 8.9.

In Tabelle II finden sich die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen an *n*-Butyl-, *n*-Hexyl- und *n*-Heptylalkohol, die für mich in dankenswerter Weise mit besonders gereinigten Präparaten im Chemischen Laboratorium der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, ausgeführt wurden. Die Wasserlöslichkeit wurde hierbei nach der von Rothmund⁸⁾ angegebenen synthetischen Methode bestimmt.

Die Substanzen wurden in kleiner Menge zusammen mit Wasser in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Ölbad unter Umschütteln bis zur Lösung erhitzt, worauf bei der Abkühlung abgelesen wurde, bei welcher Temperatur milchige Trübung auftrat. Die erhaltenen Löslichkeiten wurden auf Kurvenpapier eingetragen, die Kurve wurde von Hand gezeichnet und aus ihr die Daten der Tabelle II entnommen.

⁵⁾ vergl. H. Winterstein, Die Narkose, Berlin 1919, S. 228.

⁶⁾ H. Fühner, Bio. Z. 115, 259 [1921].

⁷⁾ Alle geprüften Substanzen wurden in bester Qualität von den Fabriken C. A. F. Kahlbäum, Berlin, und E. Merck, Darmstadt, bezogen.

⁸⁾ V. Rothmund, Ph. Ch. 26, 433 [1898].

Tabelle I.
Abscheidung durch Kaliumcarbonat.

	Flüssig- keits- menge ccm	K ₂ CO ₃ g	Vol.-Proz.	Gew.- Proz.	Mol p. L.	Q
Methylalkohol	50	20	40.00	32.00	10.00	} 6.5 6.4 6.1
Äthylalkohol	50	20	9.00	7.11	1.54	
Propylalkohol	50	20	1.80	1.44	0.24	
n-Butylalkohol	50	20	0.36	0.29	0.089	} 5.1 5.1
Äthylalkohol	50	13	20.00	15.80	3.48	
Propylalkohol	50	13	5.00	4.00	0.67	
n-Butylalkohol	50	13	1.20	0.97	0.13	} 3.4 4.5
Äthylalkohol	50	5.0	40.00	31.60	6.87	
Propylalkohol	50	5.0	15.00	12.00	2.00	
n-Butylalkohol	50	5.0	4.00	3.24	0.44	} 2.8 5.1
Äthylalkohol	50	3.5	45.00	35.55	7.73	
Propylalkohol	50	3.5	21.00	16.80	2.80	
n-Butylalkohol	50	3.5	5.00	4.05	0.55	} 8.9
Propylalkohol	50	0.7	58.00	46.40	7.73	
n-Butylalkohol	50	0.7	8.00	6.48	0.87	

Tabelle II.
Wasserlöslichkeit.

Temp. °	n-Butylalkohol	n-Hexylalkohol	n-Heptylalkohol
	Gew.-Proz.	Gew.-Proz.	Gew.-Proz.
0	10.45	0.78	—
10	9.00	0.67	—
20	7.90	0.59	—
30	7.10	0.545	—
40	6.55	0.52	—
50	6.35	0.515	—
60	6.35	0.53	—
70	6.55	0.565	0.125
80	7.00	0.62	0.17
90	7.80	0.68	0.225
100	9.05	0.785	0.285
110	10.90	0.89	0.355
120	—	—	0.43
130	—	—	0.515

Tabelle III.
Wasserlöslichkeit.

Temp. °	n-Butylalkohol	n-Hexylalkohol	n-Heptylalkohol	Q	Q
	Mol. p. L.	Mol. p. L.	Mol. p. L.	Butyl Hexyl	Hexyl Heptyl
70	0.885	0.0554	0.0108	4 ²	5.1
80	0.946	0.0608	0.0146	4 ²	4.2
90	1.054	0.0666	0.0194	4 ²	3.4
100	1.223	0.0769	0.0246	4 ²	3.1
110	1.473	0.0872	0.0306	4.1 ²	2.8

Tabelle IV.
Wasserlöslichkeit.

	Temp. °	Gew.-Proz.	Mol. p. L.	Q
Calciumpropionat	50	38.25	2.0548	} 2.8 2.8 4.2
» - <i>n</i> -butyrat	50	15.70	0.7380	
» - <i>n</i> -valerat	50	7.85	0.3241	
» - <i>n</i> -capronat	50	2.10	0.0777	
Silberpropionat	50	1.835	0.0738	} 1.9 1.7 2.6
» - <i>n</i> -butyrat	50	0.742	0.0381	
» - <i>n</i> -valerat	50	0.474	0.0227	
» - <i>n</i> -capronat	50	0.193	0.0086	

Tabelle V.
Wasserlöslichkeit.

	Temp. °	Gew.-Proz.	Mol. p. L.	Q
Benzoessäure	25	0.3426	0.0281	} 3.2
<i>o</i> -Toluylsäure	25	0.1182	0.0087	
Benzoessäure	25	0.3426	0.0281	} 3.9
<i>m</i> -Toluylsäure	25	0.0980	0.0072	
Benzoessäure	25	0.3426	0.0281	} 11.2
<i>p</i> -Toluylsäure	25	0.0345	0.0025	

Beim Butyl- und Hexylalkohol ließen sich die Kurven (unter Zuhilfenahme von Eis) bis 0° herunter verfolgen, und es ergaben sich in beiden Fällen Minima der Löslichkeit. Beim Heptylalkohol gelang dies nicht, da unterhalb 70° das Eintreten der Trübung nicht mehr erkennbar war.

Aus Tabelle II berechnen sich für die Temperaturen zwischen 70 und 110° die Werte der Tabelle III. Aus ihr ist ersichtlich, daß die Quotienten zwischen Butyl- und Hexylalkohol sehr genau 4² betragen, während sie zwischen Hexyl- und Heptylalkohol von 5.1 abfallen bis auf 2.8.

Neben diesen sehr sorgfältigen Bestimmungen sei aus eigenen, weniger genauen Versuchen mit Handelspräparaten aus Tabelle VI als Quotient zwischen Butyl- und Heptylalkohol 4.8³ und als solcher zwischen Isobutyl- und Isoamylalkohol 4.3 erwähnt.

Bevor auf die zahlreichen anderen Werte dieser Tabelle eingegangen wird, sollen noch kurz die den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein⁹⁾ entnommenen, von verschiedenen Untersuchern bestimmten Löslichkeiten der fettsauren Kalk- und Silbersalze (Tabelle IV), sowie der Benzoessäure und der drei isomeren Toluylsäuren nach Bestimmungen von Paul (Tabelle V) besprochen werden: Während die fettsauren Kalksalze zu Quotienten führen zwischen 2.3 und 4.2, sind die der Silbersalze auffallend niedrig und betragen nur zwischen 1.7 und 2.6. Dagegen berechnet sich aus den molaren Werten für Benzoessäure und *p*-Toluylsäure der übermäßig hohe Wert von 11.2, während die Quotienten für die beiden andern Paare zwischen 3 und 4 liegen.

Wie Tabelle VI zeigt, wurde an 39 Produkten homologer Reihen die Wasserlöslichkeit vergleichend bestimmt. Eine Anzahl dieser Werte ist

⁹⁾ A. Roth und K. Scheel, Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen 5. Aufl., Bd. I, S. 707 u. f.

Tabelle VI.
Wasserlöslichkeit.

	Temp. °	Spez. Gew.	Löslichkeit			Q
			Vol.-Proz.	Gew -Proz.	Mol. p. L.	
Pentan	16	0.60	0.060	0.036	0.0050	} 3.1 3.1 4.0
Hexan	15.5	0.66	0.022	0.014	0.0016	
Heptan	15.5	0.70	0.007	0.005	0.00052	
Octan	16	0.71	0.002	0.0014	0.00013	
Äthylchlorid	—	—	—	0.570	0.0890	} 3.0
Propylchlorid	12.5	0.87	0.267	0.232	0.0297	
Butylchlorid	12.5	0.86	0.077	0.066	0.0072	} 4.1
Isopropylchlorid	12.5	0.82	0.417	0.312	0.0438	
Isobutylchlorid	12.5	0.86	0.107	0.092	0.0100	} 4.4
Äthylbromid	17.5	1.41	0.675	0.952	0.0881	
Propylbromid	19.5	1.29	0.175	0.226	0.0185	} 4.8
Butylbromid	16	1.23	0.047	0.058	0.0043	
Isopropylbromid	18	1.27	0.225	0.286	0.0234	} 6.3
Isobutylbromid	18	1.21	0.042	0.051	0.0037	
Isoamylbromid	16.5	1.17	0.017	0.020	0.0013	} 2.8
Methyljodid	22	2.18	0.625	1.362	0.0959	
Äthyljodid	22.5	1.86	0.210	0.391	0.0251	} 3.8
Propyljodid	20	1.74	0.050	0.087	0.0051	
Butyljodid	17.5	1.54	0.014	0.021	0.0011	} 4.9
n-Butylalkohol	18	0.81	8.40	6.80	0.919	
n-Heptylalkohol	18	0.82	0.12	0.10	0.008	} 4.8 ²
Isobutylalkohol	18	0.80	12.50	10.00	1.351	
Isoamylalkohol	18	0.81	3.40	2.75	0.313	} 4.3
Essigsäures Methyl	20	0.96	25.37	24.35	3.290	
» Äthyl	20	0.92	7.00	6.44	0.731	} 4.5
» Propyl	20	0.90	2.10	1.89	0.185	
» Isopropyl	20	0.91	3.40	3.09	0.803	} 5.2
» Isobutyl	20	0.89	0.75	0.67	0.058	
Buttersäures Methyl	21	0.87	1.792	1.559	0.1528	} 2.9
» Äthyl	22	0.85	0.725	0.616	0.0531	
» Propyl	17	0.83	0.195	0.162	0.0124	} 4.3
Methylurethan	15.5	—	—	69.00	9.2000	
Äthylurethan	15.5	—	—	48.00	5.3432	} 1.7
Propylurethan	15.5	—	—	7.70	0.7475	
Isobutylurethan	15.5	—	—	2.00	0.1709	} 7.2
Isoamylurethan	15.5	—	—	0.48	0.0366	
Toluol	16	0.83	0.057	0.047	0.0051	} 4.7
Äthyl-benzol	15	0.84	0.017	0.014	0.0013	
Propyl-benzol	15	0.84	0.007	0.006	0.0005	} 3.9
						} 2.6
						} 4.1

Mittelwert | 4.1

schon in meinen¹⁰⁾ älteren Arbeiten veröffentlicht. Ein anderer Teil wurde von dem Assistenten des Instituts, Hrn. Dr. Braun, neu bestimmt.

Die Wasserlöslichkeit wurde in einfachster Weise dadurch festgestellt, daß zu entsprechenden Wassermengen (je nach der Löslichkeit 50, 100 oder 1000 ccm) in einem Meßzylinder mit Glasstöpsel solange die mit der Pipette abgemessene oder bei festen Substanzen abgewogene Menge der Substanz zugesetzt wurde, als beim Schütteln

¹⁰⁾ H. Fühner, Bio. Z. 115, 260 [1921], 120, 153 [1921], 139, 219 [1923].

vollständige Lösung erfolgte. Da für die Bestimmungen die nicht immer absolut reinen Handelsprodukte Verwendung fanden, erschien die Verwendung genauerer Löslichkeitsmethoden zwecklos. Mit vollkommen reinen Produkten wird man z. T. andere Löslichkeitswerte erhalten und die Quotienten werden sich verschieben, was jedoch das Gesamtergebnis kaum verändern dürfte.

Aus den molaren Werten der Wasserlöslichkeit berechnen sich 25 Quotienten, die zwischen 1.7 und 7.2 liegen, in der Mehrzahl aber sich 3 und 4 nähern und einen Mittelwert von 4.1 ergeben.

Als allgemeiner Schluß läßt sich aus den Versuchen ableiten, daß in homologen Reihen organischer Verbindungen die molare Wasserlöslichkeit derart abnimmt, daß jedes Glied 3—4-mal weniger löslich ist als das vorhergehende.

92. W. Vaubel: Zur Kenntnis des Zinnwasserstoffs.

[Aus d. Chem. Laborat. von Prof. Dr. W. Vaubel, Darmstadt.]

(Eingegangen am 30. Januar 1924.)

Die beim Lösen von Zinn in Salzsäure bzw. bei Reduktion von Zinnverbindungen durch Metalle auftretenden, erstickenden, sich von dem sonstigen Geruch der Zinnverbindungen unterscheidenden Gerüche veranlaßten mich, die Frage der hierbei entstehenden Verbindung zu untersuchen. Auf diese Weise machte ich die nähere Bekanntschaft von Zinnwasserstoff, ohne Erinnerung an die früher von Paneth¹⁾ und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Untersuchungen. Da meine Beobachtungen die von jenen niedergelegten Tatsachen in einigen Punkten ergänzen, seien sie in Kürze wiedergegeben.

Zinnwasserstoff bildet sich bei allen Reaktionen, bei denen naszierender Wasserstoff frei wird, also beim Lösen von Zinn in Salzsäure, bei Ausfällung von Zinn aus Zinnchlorür- oder Zinnchlorid- oder Zinnsulfat-Lösungen durch Metalle.

Bei der Lösung von 3.5 g Zinn in konz. Salzsäure wurden 0.0095 g SnH_4 erhalten, bei der Reduktion von 7 g Zinn, als Zinnchlorür gelöst und reduziert durch Aluminium bzw. Zinkstaub, wurden 0.0036 g SnH_4 gewonnen. Auch bei der Reduktion von Zinndisulfat durch granuliertes Zink wurden ähnliche Mengen erhalten.

Wie schon Paneth berichtet, glaubte Kastner²⁾ bereits, Zinnwasserstoff beim Lösen von Zinn in Salzsäure erhalten zu haben. Wiederholung dieser Versuche von Paneth und Fürth bzw. Marschall bzw. auch Voegelen³⁾ ergaben ein negatives Resultat. Wie ich schon oben erwähnte, habe ich die Entstehung von SnH_4 beim Lösen von Zinn in Salzsäure nachweisen können, und zwar bei Verwendung konz. Säure und lebhafter Reaktion am meisten, so daß man bei dieser Reaktion am sichersten den Nachweis führen kann. Da man mit der Möglichkeit der Flüchtigkeit von Zinnchlorür rechnen muß, wurden Waschgefäße mit Wasser vorgeschaltet und dann erst der Nachweis geführt, und zwar mit folgenden Reaktionen:

1. Farbe der Wasserstoff-Zinnwasserstoff-Flamme fahlgraublau bis himmelblau. 2. Silbernitrat-Papier oder -Watte oder -Lösung werden gelb-

¹⁾ F. Paneth und K. Fürth, B. 52, 2020 [1919].

²⁾ K. W. G. Kastner, Grundzüge d. Physik u. Chemie [Bonn 1821], Arch. f. die ges. Naturlehre herausgegeben für die ges. Naturlehre 19, 423 [1830].

³⁾ C. Voegelen, Fr. 30, 325 [1902].