

ab: Das Farbstoffjodhydrat (II) ist schwer löslich in Wasser, Aceton, leichter in Methylalkohol. Ausbeute ca. 50%.

0.1072 g Sbst.: 0.0622 g AgJ. — 0.186 g Sbst.: 17.9 ccm N (27°, 738 mm).

$C_{18}H_{20}N_3J$. Ber. J 31.35, N 10.37. Gef. J 31.42, N 10.74.

Darstellung der Farbbase (III).

Man gibt zur heißen methylalkoholischen Suspension des Farbjodids (II) Ammoniak im Überschuß. Sofort tritt Farbenumschlag nach Gelb und Auflösung ein. Viel Wasser fällt ein rotes Öl aus, das bei 0° zu einer gelbroten Krystallmasse erstarrt. Aus Ligroin derbe, rote Rhomben mit bläulichem Oberflächenglanz vom Schmp. 106—107°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. Unzersetzt destillierbar.

0.0952 g Sbst.: 0.2716 g CO_2 , 0.0598 g H_2O . — 0.102 g Sbst.: 14.1 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{18}H_{19}N_3$. Ber. C 77.97, H 6.86, N 15.16. Gef. C 77.82, H 7.03, N 15.43.

Um die angenommene Konstitution einwandfrei zu beweisen, wurde versucht aus dem von W. König⁵⁾ synthetisierten salzsauren Salz des 2-[Benzolazo-methylen]-1.3.3-trimethyl-indolins die Farbbase krystallisiert zu erhalten. Dies gelang auch über das in schönen roten Nadeln krystallisierende Pikrat: aus wenig Äther scheidet sich die Base in Form von gelbroten Krystallen ab. Schmelzpunkt und Mischprobe bei den in Frage stehenden beiden Basen ergaben vollkommene Identität.

289. Geza Zemplén und Alfons Kuns: Studien über Amygdalin, III.¹⁾: Über *l*-Amygdalinsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 12. Mai 1921.)

In einer früheren Mitteilung zeigte der eine von uns, daß man aus Aceto-bromgentiobiose und *d,l*-mandelsaurem Silber ein Gemisch der Heptaacetylverbindungen der *d*- und *l*-Amygdalinsäure erhalten kann. Um die Synthese auf die optisch aktiven Mandelsäuren ausdehnen zu können, war es wichtig, krystallisierte Abkömmlinge der natürlichen *l*-Amygdalinsäure zu gewinnen, die als gut definiertes Vergleichsmaterial verwendbar erschienen. Wir bemühten uns deshalb, aus dem amorphen, längst bekannten, aus natürlichem *l*-Amygdalin gewinnbaren *d*- und *l*-Amygdalinsäure-Gemisch die *l*-Amygdalinsäure oder irgendein krystallisiertes Derivat derselben zu erhalten. Die *d*-Amygdalinsäure wurde schon von Emil Fischer²⁾ aus dem amorphen Gemisch der *d*- und *l*-Amygdalinsäure mit Hilfe ihres Cinchonin-Salzes isoliert, aber die stark verunreinigte *l*-Verbindung konnte von ihm aus den Mutterlaugen der *d*-Verbindung nicht gewonnen werden.

Wir stellten jetzt systematisch Versuche an, durch Behandlung der Heptaacetylverbindung der Gemische aus *d*- und *l*-Amygdalinsäure mit verschiedenen Lösungsmitteln zum Ziel gelangen, und fanden hierbei, daß man das Rohprodukt in einen in Äther leichter und einen darin schwerer löslichen Teil zerlegen kann. Der schwerer lösliche Teil, sowie die Krystalle,

⁵⁾ B. 57, 144 [1921].

¹⁾ I. Mitteilung: B. 53, 996 [1920]; II. Mitteilung: B. 57, 698 [1921].

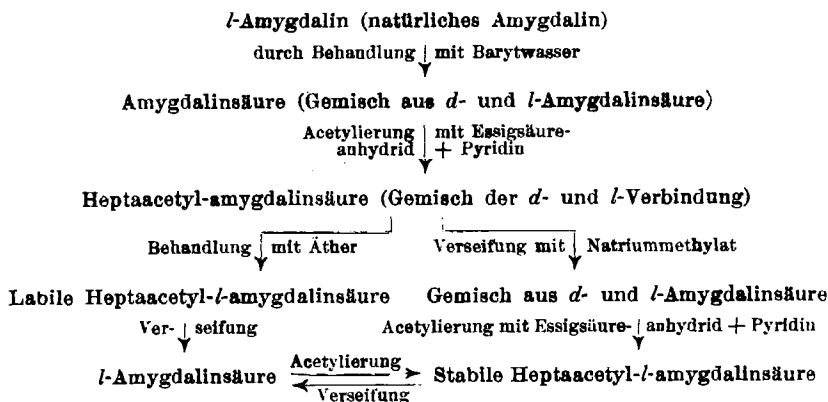
²⁾ H. 107, 176 [1919].

welche die Ätherlösungen beim Stehen absetzen, erwiesen sich bei der Untersuchung als *l*-Heptaacetyl-amygdalinsäure. Man kann sie noch besser gewinnen durch Lösen des Rohprodukts in Benzol und Zusatz von Äther. Die mehrere Millimeter langen Krystalle zeigen ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +60^\circ$ in Chloroformlösung und können aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Verseift man die Acetylgruppen, so gewinnt man eine nicht krystallisierbare Säure mit einem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -132.7^\circ$ bis -133.2° in Wasser. Durch Hydrolyse und Isolierung der Mandelsäure-Komponente konnten wir nachweisen, daß diese Substanz die freie *l*-Amygdalinsäure ist. Verseift man die Heptaacetylverbindung in Gegenwart von wasserfreien Lösungsmitteln und unterwirft die gewonnene Substanz einer Reacetylierung, so entsteht eine prachtvoll krystallisierende, hochschmelzende, leicht umkrystallisierbare Heptaacetylverbindung mit einem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -65.5^\circ$ in Chloroform.

Nach Abspaltung der Acetyle entsteht aus der Substanz wieder die *l*-Amygdalinsäure mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -132.7^\circ$ bis -133.2° in Wasser. Demnach gehören zur *l*-Amygdalinsäure zwei verschiedene Heptaacetylverbindungen, die wir einstweilen als labile bzw. stabile Form bezeichnen wollen, da wir zurzeit noch nicht in der Lage sind, die theoretische Erklärung dieser Tatsachen zu geben.

Die stabile Form läßt sich auch direkt aus dem Gemisch von *d*- und *l*-Amygdalinsäure durch Acetylierung, Verseifung und Reacetylierung gewinnen. Dieser zweite Weg ist für die präparative Darstellung der Substanz vorteilhafter.

Das nachstehende Schema erläutert den Zusammenhang der *l*-Amygdalinsäure mit den zugehörigen Heptaacetylverbindungen und den Gang der Gewinnung von *l*-Amygdalinsäure.



Beschreibung der Versuche.

Darstellung des

Gemisches aus Heptaacetyl-*d*- und *l*-amygdalinsäure.

30 g Amygdalin werden in 500 ccm Wasser gelöst, 40 g 2-mal aus heißem Wasser umgelöstes und abgepreßtes Bariumhydroxyd zugegeben und auf dem Babo-Blech solange zum Kochen erhitzt, bis die ent-

weichenden Dämpfe rotes Lackmuspapier nicht mehr blau färben. Jetzt wird die warme Lösung mit Kohlensäure gesättigt und das Filtrat unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der aus den Bariumsalzen bestehende Rückstand wird 3-mal mit absol. Alkohol, dann 2-mal mit absol. Äther übergossen und jedesmal unter vermindertem Druck wieder verdampft, wobei man das Wasserbad zuletzt bis zum Kochen erwärmt. Das so hergestellte Bariumsalz ist ein farbloses Pulver. Er wird mit 200 ccm 95-proz. Essigsäure-anhydrid und 100 ccm absol. Pyridin auf dem Wasserbade acetyliert. Sobald das Bariumsalz in Lösung gegangen und das Bariumacetat ausgeschieden ist, wird das Reaktionsgemisch heiß in einen Erlenmeyer-Kolben gegossen und über Nacht stehen gelassen. Dann wird unter Rühren in 2 l Eiswasser eingetragen, wiederholt mit Eiswasser dekantiert und mit einem Glasstab zerstampft, bis das Produkt zu einem farblosen Pulver zerfallen ist. Jetzt wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, in dünner Schicht auf Filtrierpapier ausgebreitet und bei Zimmertemperatur getrocknet. Das Produkt wiegt 43.5 g. Es ist nicht hygroskopisch, beginnt bei 90° zu sintern und schmilzt langsam über 100°.

Optische Bestimmung in Chloroform: 0.7436 g Sbst., Gesamtgewicht 23.0134 g, spez. Gew. 1.534, Drehung im 1-dm-Rohr bei 16°: +1.79° nach rechts, mithin:

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{1.79^\circ \times 23.0134}{1 \times 1.534 \times 0.7436} = + 36.1^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Um zu beweisen, daß bei obiger Behandlung mit Barytwasser tatsächlich sämtlicher Stickstoff aus dem Amygdalin in Form von Ammoniak entfernt war, wurde folgender Versuch ausgeführt:

10.171 g Amygdalin (Mol.-Gew. 511.4) wurden mit 13.5 g Baryt und 100 ccm ausgekochtem destilliertem Wasser destilliert und die sich kondensierenden Dämpfe in *n*-Säure aufgefangen. 10.171 g Amygdalin ergaben ein Destillat, das 20.52 ccm *n*-Säure verbrauchte: Ber. für $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$ (511.4) 2.74% N. Gef. 2.82% N.

Optische Bestimmung des Gemischs der freien *d*- und *l*-Amygdalinsäure: 1.632 g des getrockneten Bariumsalzes entspr. 1.4289 g freier Säure, wurden mit 30 ccm n_{10}^D -Schwefelsäure gut durchgeschüttelt und dann stehen gelassen, bis die Flüssigkeit über dem Bariumsulfat vollkommen klar geworden war. Die Flüssigkeit wurde dann polarisiert.

1.4289 g Sbst., Gesamtgewicht 31.992 g, nach Abzug des gebildeten Bariumsulfats (0.497 g) 31.495 g, spez. Gew. 1.065, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°: -2.80° nach links:

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{2.80^\circ \times 31.495}{1 \times 1.065 \times 1.4289} = - 58^\circ \text{ in Wasser.}$$

Verseifung des Gemischs aus Heptaacetyl-*d*- und *l*-amygdalinsäure und Reacetylierung desselben.

15 g obigen Produkts ($[\alpha]_D = + 36.1^\circ$ in Chloroform) werden mit 50 ccm absol. Methylalkohol übergossen und in einer Kältemischung stark gekühlt. Dann werden 45 ccm einer 1% Natrium enthaltenden, ebenfalls mit Kältemischung gekühlten Natriummethylat-Lösung zugesetzt und tüchtig geschüttelt. Zunächst geht die Substanz in Lösung, alsbald erscheint aber das Natriumsalz. Man setzt 30 ccm eines 4% Essigsäure enthaltenden absol. Methylalkohols zu, dampft das Ganze unter vermindertem Druck zur Trockne und behandelt den Rückstand 2-mal mit absol. Alkohol, dann 1-mal mit absol. Äther, wobei man jedesmal zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 60 ccm 95-proz. Essigsäure-anhydrid und 30 ccm absol. Pyridin

auf dem Wasserbade acetyliert, dann weiter wie oben angegeben verarbeitet. Ausbeute 13.5 g.

Optische Bestimmung in Chloroform: 0.6174 g Sbst., Gesamtgewicht 15.8756 g, spez. Gew. 1.526, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°: -0.5° nach links, mithin:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -\frac{0.5^{\circ} \times 15.8756}{1 \times 1.526 \times 0.6174} = -8.4^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz enthält die stabile Form der Heptaacetyl-*l*-amygdalinsäure, die daraus, wie unten angegeben, gewonnen werden kann.

Darstellung der labilen Heptaacetyl-*l*-amygdalinsäure.

5 g des 1-mal acetylierten Gemisches aus *d*- und *l*-Amygdalinsäure ($[\alpha]_{\text{D}} = +36.1^{\circ}$ in Chloroform) werden unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in 10 ccm trockenem Benzol gelöst und das Filtrat mit 30 ccm trockenem Äther versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von kleinen Krystallnadeln, die nicht mehr unzukrystallisieren sind. Ausbeute 1.2 g.

Optische Bestimmung in Chloroform: 0.9132 g Sbst., Gesamtgewicht 23.2742 g, spez. Gew. 1.4725, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°: $+3.47^{\circ}$ nach rechts:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +\frac{3.47^{\circ} \times 23.2742}{1 \times 1.4725 \times 0.9132} = +60.06^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

Bestimmung der Mandelsäure-Komponente: 0.9 g Substanz werden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 2.75 ccm 1% Natrium enthaltender Natriummethylat-Lösung in der Kälte versetzt; dann werden nach Zusatz von 25 ccm 10-proz. Schwefelsäure das Chloroform und der Methylalkohol auf dem Wasserbade verdampft. Hiernach wird die wäßrige Flüssigkeit 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach beendeter Hydrolyse wird die erkaltete Lösung mit Äther 3-mal ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherlösungen werden mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand dann unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Drehungsvermögen der so erhaltenen rohen Mandelsäure wurde mit folgendem Resultat ermittelt:

0.1042 g Sbst., Gesamtgewicht 10.1060 g, spez. Gew. 1.01, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°: -1.5° , mithin:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -\frac{1.5^{\circ} \times 10.1060}{1 \times 1.01 \times 0.1042} = -144^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Verseifung der Substanz und optische Bestimmung der gewonnenen *l*-Amygdalinsäure: 0.2110 g wurden mit 5 ccm absol. Methylalkohol übergossen; dann wird 1 ccm 1% Natrium enthaltender Natriummethylat-Lösung zugesetzt und unter Kühlung verseift. Hiernach setzt man 5 ccm Eiswasser zu und säuert mit 1–2 Tropfen Eisessig an. Die Flüssigkeit wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft; der Rückstand, entspr. 0.1304 g *l*-Amygdalinsäure und 0.0356 g Natriumacetat, wird in Wasser gelöst und polarisiert.

0.1304 g Sbst., Gesamtgewicht 10.0358 g, spez. Gew. 1.003, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°: -1.73° nach links:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -\frac{1.73^{\circ} \times 10.0358}{1 \times 1.003 \times 1.304} = -132.7^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Dieser Wert ist nicht absolut genau, weil die benutzte Lösung der *l*-Amygdalinsäure noch 0.0356 g Natriumacetat enthielt. Jedoch dürfte der dadurch bedingte Fehler nicht mehr als einige Zehntelgrade betragen.

Bestimmung des Alkaliverbrauchs des Präparates: 0.1110 g werden mit 5 ccm einer 1% Natrium enthaltenden Natriummethylat-Lösung übergossen, dann mit 50 ccm Wasser versetzt, 48 Stdn. in einem geschlossenen Gefäß stehen gelassen und dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Säure titriert. Ein Kontrollversuch ohne Heptaacetyl-*l*-amygdalinsäure diente zur Feststellung des Säure-Verbrauches. Die Kontrollprobe verbrauchte 22.15 ccm $\frac{1}{10}$ -Säure, die Versuchslösung 11.55 ccm. Die Differenz von 10.60 ccm entspricht dem Säuregehalt des Präparates in Form von Acetyl bzw. Carboxyl. Für Heptaacetyl-amygdalinsäure (Mol.-Gew. 770.51) berechnen sich bei einer Einwage von 0.1110 g 11.52 ccm $\frac{1}{10}$ -Säure, für die Hexaacetylverbindung des Lactons (Mol.-Gew. 710.5) 10.8 ccm.

Bestimmung der Reduktion nach der Hydrolyse: Das Präparat reduziert die Fehlingsche Lösung vor der Hydrolyse gar nicht. 0.1668 g Substanz wurden in 5 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, 10 ccm 10-proz. Salzsäure und 10 ccm dest. Wasser zugegeben, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft, dann noch 20 ccm 5-proz. Salzsäure zugesetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Es wurden verbraucht nach Bertrand: 24.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Permanganat-Lösung. Ber. für Heptaacetyl-amygdalinsäure ($C_{34}H_{42}O_{20} = 770.51$) 46.7% Glucose, gef. 47.1%.

Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt: Die labile Heptaacetyl-*l*-amygdalinsäure bildet feine Nadelchen, die unscharf bei 115° schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, sowie in Essigester; weniger löslich ist sie in kaltem Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther, noch schwerer in Petroläther. Die einmal erhaltenen Krystalle lassen sich weder aus einheitlichen, noch aus kombinierten Lösungsmitteln nochmals umkrystallisieren.

Darstellung der stabilen Heptaacetyl-*l*-amygdalinsäure.

A. Die Verbindung läßt sich aus dem Gemisch der reacctylierten *d*- und *l*-Amygdalinsäure ($[\alpha]_D = -8.4^\circ$ in Chloroform) bequem darstellen; 12 g des Produktes werden auf dem Wasserbade in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und filtriert. Die Lösung setzt bald feine, lange, seidenglanzende Nadeln ab, welche die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Die erste Krystallisation beträgt 8.5 g. Man löst jetzt in 75 ccm heißem Alkohol und wiederholt das Umlösen der erhaltenen Krystalle unter denselben Bedingungen noch 2-mal. Diese zweite Krystallisation beträgt 3.3 g; der Schmp. ist 185°. Die fünfte Krystallisation, ebenfalls aus 75 ccm heißem Alkohol, ergibt 3 g eines Präparates vom Schmp. 190°. Unter denselben Bedingungen wird nochmals umkrystallisiert. Erhalten 2.5 g, Schmp. 195—196°. Die siebente Krystallisation gibt 2.3 g eines Präparates vom Schmp. 195—196°. Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester, Eisessig; ziemlich leicht löslich ist sie in heißem Methyl- und Äthylalkohol, schwer in den kalten Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Äther, nahezu unlöslich in Petroläther.

Optische Bestimmung in Chloroform: 0.9174 g Sbst., Gesamtgewicht 23.2782 g, spez. Gew. 1.4688, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°: -3.79° nach links:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{3.79^\circ \times 23.2782}{1 \times 1.4688 \times 0.9174} = -65.5^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Ermittlung der Mandelsäure-Komponente: 0.9 g Substanz wurden in 10 ccm Chloroform gelöst, 2.75 ccm einer 1% Natrium enthaltenden Natriummethylat-Lösung unter Kühlung zugesetzt und verseift, dann sofort mit 25 ccm 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, Chloroform und Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach beendeter Hydrolyse wird die erkaltete Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet, unter verminder-

tem Druck zur Trockne verdampft und der Rückstand über Phosphorpentoxid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Rückstand der rohen Mandelsäure gab bei der optischen Bestimmung in wäßriger Lösung folgendes Resultat: 0.1036 g Sbst., Gesamtgewicht 10.0682 g, spez. Gew. 1.00, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°: -1.60° nach links:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -\frac{1.60^{\circ} \times 10.0682}{1 \times 1.00 \times 0.1036} = -153.4^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Verseifung der Verbindung und optische Bestimmung der zugehörigen Amygdalinsäure: 0.3284 g, entspr. 0.2030 g freier Säure, werden in 5 ccm absol. Methylalkohol suspendiert, stark gekühlt und mit 2 ccm 1% Natrium enthaltender Natriummethylat-Lösung in der Kälte verseift; dann wird mit Wasser verdünnt, mit 1–2 Tropfen Eisessig vermischt, unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und dann polarisiert:

0.2030 g Sbst., Gesamtgewicht 10.2796 g, spez. Gew. 1.003, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18°. -2.64° nach links in Gegenwart von 0.0712 g Natriumacetat:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -\frac{2.64^{\circ} \times 10.2796}{1 \times 1.003 \times 0.2030} = -133.2^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Bestimmung des Alkaliverbrauches: 0.1334 g Substanz werden mit 5 ccm einer 1% Natrium enthaltenden Natriummethylat-Lösung übergossen, 50 ccm Wasser zugesetzt und 48 Stdn. stehen gelassen. Ein Kontrollversuch mit denselben Methylat- bzw. Wassermengen, aber ohne Substanz, diente zur Ermittlung der verbrauchten Alkalimenge. Die Kontrollprobe brauchte zur Neutralisierung 22.15 ccm n_{10} -Säure, die Versuchsprobe 8.75 ccm. Demnach verbrauchten 0.1334 g Substanz 13.40 ccm n_{10} -Alkali; ber. für Heptaacetyl-amygdalinsäure (770.51): 13.85 ccm, für die Hexaacetylverbindung des Lactons (710.5): 13.1 ccm.

Bestimmung der durch Hydrolyse entstandenen Glucose-Menge: Das Präparat reduziert nach dem Verseifen mit Alkalien gar nicht. 0.2374 g werden in 5 ccm Alkohol gelöst, dann 10 ccm 10-proz. Salzsäure und 10 ccm Wasser zugesetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Jetzt werden noch 20 ccm 5-proz. Salzsäure zugesetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Bei der Titration nach Bertrand wurden 33.5 ccm n_{10} -Permanganat-Lösung verbraucht. Ber. für Heptaacetyl-amygdalinsäure (770.51): 46.72% Glucose, gef. 45.16% Glucose.

B. Überführung der labilen Heptaacetyl-amygdalinsäure in die stabile Verbindung.

1 g der labilen Heptaacetyl-amygdalinsäure werden mit 10 ccm absol. Methylalkohol übergossen und 3 ccm 1% Natrium enthaltendes Natriummethylat zugesetzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Zugabe von 1–2 Tropfen Eisessig wird unter vermindertem Druck verdampft und mit absol. Alkohol, dann mit Äther wieder zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 6 ccm 95-proz. Essigsäure-anhydrid und 3 ccm absol. Pyridin auf dem Wasserbade 1 Stde. erwärmt, dann das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, verdampft, das Wasser wiederholt erneuert, das farblose Pulver abgesaugt und dann an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Erhalten 0.8 g Rohprodukt.

Optische Bestimmung in Chloroform-Lösung: 0.2000 g Sbst., Gesamtgewicht 15.510 g, spez. Gew. 1.55, Drehung im 1-dm-Rohr bei 15°: -0.62° nach links:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -\frac{0.62^{\circ} \times 15.510}{1 \times 1.55 \times 0.2000} = -31^{\circ} \text{ in Chloroform.}$$

0.6 g der Substanz wurden jetzt aus 20 ccm heißem Alkohol umkristallisiert, wobei 0.34 g einer Verbindung vom Schmp. 190–195° erhalten wurden. Nach nochmaligem Umlösen aus 15 ccm heißem Alkohol zeigte das Präparat den richtigen Schmelzpunkt: 195–196°; Ausbeute 0.3 g.

Optische Bestimmung in Chloroform-Lösung: 0.2342 g Sbst., Gesamtgewicht 15.5500 g, spez. Gew. 1.54, Drehung im 1-dm-Rohr bei 15°: -1.52° .

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = - \frac{1.52^{\circ} \times 15.5500}{1 \times 1.54 \times 0.2342} = - 65.5^{\circ}.$$

240. K. A. Hofmann und Paul Kronenberg: Die Darstellung von Ozon mittels Flammen als Vorlesungsversuch.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juni 1924.)

Über die Bildung von Ozon in Flammen haben neuerdings W. Manchot und E. Bauer¹⁾ ausführlich berichtet. Sie konnten mit der Silberblech-Reaktion in Flammen von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas, Methan, Äthylen, Acetylen, Cyan auch bei völliger Trocknung der Gase das Ozon nachweisen und fanden als niederste Temperatur eines ozonhaltigen Flammen-teiles etwa 900°. Durch Vergleich der Schwärzung des Silberblechs in der Flamme mit der durch einen ozonisierten Sauerstoffstrom von bekanntem Gehalt hervorgerufenen wurde der Ozongehalt der Gebläseflamme, von Wasserstoff zu etwa 0.1% Ozon, von Acetylen zu mindestens 1% Ozon ermittelt.

Trotz dieser sehr erheblichen Konzentration des Ozons in den Flammen erwies es sich bisher als außerordentlich schwierig, das Ozon außerhalb der Flammen nachzuweisen. Nur in einem Fall gelang es den genannten Autoren, durch scharfes Einblasen von Sauerstoff in 6 ccm Entfernung von der Flammenspitze das Ozon auf Silberblech zu erkennen, doch war der Geruch nach Ozon nicht wahrnehmbar. Manchot erklärt dieses Versagen der Ozonreaktionen außerhalb der Flammen mit dem Temperaturgefälle um die Flammen, indem bei den üblichen Gasgeschwindigkeiten das Ozon schon bei 300° in kürzester Zeit vollständig zerfällt.

Wir fanden, daß aus bestimmten Wasserstoff-, Leuchtgas- oder Acetylen-Flammen so große Mengen Ozon entweichen, daß seine wichtigsten Reaktionen ohne weiteres gelingen und der Geruch auch in großen Räumen sehr kräftig auftritt. Hierzu muß man die bisherigen Versuchsanordnungen verlassen, indem man erstens das Brenngas in den Sauerstoffstrom hineinführt, also die umgekehrte Gebläseflamme anwendet, zweitens die Flamme auf einen Kegel von wenigen Millimetern Höhe einschränkt, drittens die Gase nach der Flamme abkühlt.

Beschreibung der Versuche.

Der bestehende Apparat zeigt im unteren Teil ein Mikro-Gebläse, wie es gebraucht wird, um Zirkonscheibchen zum strahlenden Weißglühen zu bringen. Durch das innere Rohr R werden die Brenngase eingeführt, durch das Umhüllungsrohr der getrocknete Sauerstoff. In das kugelig erweiterte Glasrohr G wird der Brenner erst eingesetzt, wenn die Flamme brennt. Zu dem Quarzrohr K läuft Wasser, das oben überlaufend das Glasrohr G möglichst allseitig außen berieselt. Die Kühlung der Flammenspitze durch das Quarzrohr ist nicht sehr wesentlich für den Erfolg, man kann für Vorlesungsversuche das Quarzrohr weglassen. Dagegen muß das

1) Z. a. Ch. 133, 311 [1924]; siehe dort auch das übrige Schrifttum.