

Bestimmt man die Niveaudifferenz a einmal für Wasser, dann für Benzol und setzt für D und γ die bekannten Werte für Dichte und Oberflächenspannung beider Flüssigkeiten ein, so erhält man zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, aus denen f_1 und h berechnet werden können. Für den von uns benutzten Apparat bestimmten wir f_1 zu 0.2015, h zu 2.3173. Die Oberflächenspannung unbekannter Flüssigkeiten ergibt sich danach zu $\gamma = 4.9625a - 2.3173D$.

Bei Berücksichtigung dieser Ausführungen liefert das Capillarimeter zuverlässige Werte für die Oberflächenspannung. Die Messungen beanspruchen viel weniger Zeit als das bei den Stalagmometern verschiedener Konstruktion der Fall ist; die Ablesungen zeigen untereinander vorzügliche Übereinstimmung.

230. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky: Beitrag zum Konstitutions-Problem des Carotins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs in Ungarn.]

(Eingegangen am 7. Juni 1928.)

Zur Aufklärung der Carotin-Struktur, die längere Zeit hindurch rätselhaft blieb, versuchten wir vor kurzem, mit der Angabe beizutragen, daß sich der Kohlenwasserstoff in glatter Weise katalytisch hydrieren läßt. Bei Anwesenheit von Platin nahm Carotin in Cyclohexan 11 Mol. Wasserstoff auf und verwandelte sich in einen farblosen Körper $C_{40}H_{78}$, dessen Eigenschaften lebhaft an die höheren Glieder der Paraffin-Reihe erinnern¹⁾.

Nachdem so gezeigt war, daß dem Farbstoff eine im wesentlichen aliphatische Struktur zukommt, drängte sich die Frage auf, inwieweit die Farbe bei einer partiellen katalytischen Hydrierung verschwindet und ob eine gewisse Gruppe von Doppelbindungen besonders an der Farbbildung beteiligt ist oder nicht. Die diesbezüglichen, bereits angekündigten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: Wird die Hydrierung in einer zweckmäßig eingerichteten Schüttelbirne durchgeführt, welche das Abheben von Proben des Reaktionsgemisches während der Umsetzung zuläßt, so kann, parallel mit den Ablesungen am Gasbehälter, ohne Unterbrechung des Versuches, eine colorimetrische Messungsreihe ausgeführt werden. Bei der graphischen Darstellung entspricht dann jedem Betrage des Wasserstoff-Verbrauches eine ganz bestimmte Farbstärke, die wir durch Vergleich mit der ursprünglichen Carotin-Lösung ermittelt und in Prozenten von deren Farbintensität ausgedrückt haben (Fig. 1).

Aus dem Verlaufe der Kurve ist zunächst ersichtlich, daß sich die Doppelbindungen des Carotins in zwei Gruppen scheiden lassen. Mindestens zwei, höchstens drei unter ihnen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie an sich keine Farbe hervorrufen, und daß ihre Absättigung erst spät einsetzt, nämlich dann, wenn die Doppelbindungen anderer Art fast gänzlich verschwunden sind. Ferner liegt eine Reihe von Lückenbindungen vor, die für die intensive Farbe des Carotins verantwortlich sind, und die den jeweils in die Lösung tretenden Wasserstoff mit großer Geschwindigkeit abfangen.

¹⁾ B. 61, 566 [1928].

Solange die Reduktion im wesentlichen nur die Doppelbindungen letzterer Art erfaßt — also während der ersten, längeren Periode der Versuchsdauer —, nimmt die Farbtintensität der Lösung proportional dem Gasverbrauche ab, so daß dieser Abschnitt der Kurve eine gerade Linie ist, die sich bis in die

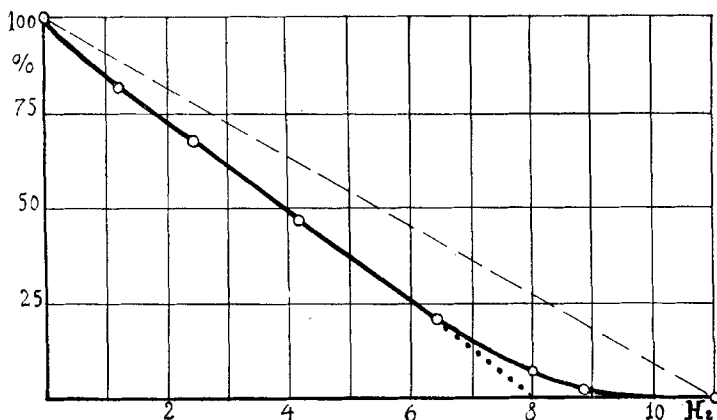


Fig. 1.

Abnahme der Farbstärke bei der katalytischen Hydrierung von Carotin in Cyclohexan. Abszisse: aufgenommener Wasserstoff, in Molen; Ordinate: Farbstärke in Prozenten der Intensität der Ausgangslösung. (Bezüglich der Bedeutung der gestrichelten und punktierten Linien vergl. weiter unten.)

Nähe der Abszisse erstreckt. Die Frage, wie viele solcher fargebenden, leicht reduzierbaren Doppelbindungen im System enthalten sind, läßt sich mit Hilfe von drei Kurvenpunkten durch folgende Überlegung entscheiden. Man beobachtet:

nach Aufnahme von 2 H_2 eine Farbstärke, die (fast) genau 75% der ursprünglichen beträgt,

nach Aufnahme von 4 H_2 eine Farbstärke, die ganz genau 50% der ursprünglichen beträgt,

nach Aufnahme von 6 H_2 eine Farbstärke, die ganz genau 25% der ursprünglichen beträgt.

Daraus folgt, daß bei dem ungestört gedachten Verlauf dieser Teilreaktion der Eintritt von 8 Mol. Wasserstoff notwendig und hinreichend ist, um die „fargebenden“ Doppelbindungen bis zu 100% abzusättigen, daß also ein System von 8 solchen Bindungen vorliegt. Wenn nicht ein zweiter Vorgang, nämlich, die Hydrierung der übrigen Doppelbindungen einsetzen und das Bild verwischen würde, müßte die Kurve im Sinne der punktierten Linie weiter verlaufen und enden.

Die Annahme, daß die fargebenden Lückenbindungen konjugiert sind, liegt nahe. Daß zahlreiche konjugierte Bindungen im Carotin vorkommen, ist seit Erscheinen unserer ersten Notiz von R. Pummerer und L. Reb-

mann²⁾ aus Absorptionsmessungen gefolgert und etwas früher von R. Kuhn und A. Winterstein³⁾ vermutet und ausgesprochen worden.

Den beiden letztgenannten Forschern verdanken wir grundlegende Arbeiten auf dem Gebiete der Polyene⁴⁾. Diese mit einer Schar von synthetischen Modellen durchgeführten Untersuchungen haben u. a. eine Richtung eingeschlagen, welche die Linie unserer, aus pflanzenchemischen Vorarbeiten hervorgegangenen Versuche beim Carotin auf das glücklichste trifft. R. Kuhn und A. Winterstein fanden, daß wenn bei der katalytischen Hydrierung von Diphenyl-hexatrien 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen ist, $\frac{2}{3}$ unverändertes Trien neben $\frac{1}{3}$ Diphenyl-hexan erhalten werden. „Dieses Ergebnis ist so zu verstehen, daß die partiell hydrierten Kohlenwasserstoffe durch den katalytisch erregten Wasserstoff leichter abgesättigt werden, als das Trien selbst“⁵⁾.

Offenbar tritt bei der Hydrierung von Carotin eine ähnliche Erscheinung zutage und bedingt den geradlinigen Kurven-Abschnitt. Daß ein solcher Verlauf tatsächlich das Abreagieren eines konjugierten Systems im obigen Sinne bedeutet, haben wir auch mit Hilfe des Spektroskops sehr wahrscheinlich gemacht. Die tiefgefärbte Carotin-Lösung wird — makroskopisch in der Schüttelbirne betrachtet — heller; später zeigt sie eine grünlichgelbe, dann eine blaß strohgelbe Schattierung. Entnimmt man aber der Flüssigkeit in verschiedenen Stadien des Versuches Proben und stellt die letzteren durch entsprechendes Verdünnen auf den nämlichen colorimetrischen Wert ein, so sind sie mit dem unbewaffneten Auge gar nicht zu unterscheiden und ergeben alle das Carotin-Spektrum, enthalten also ein Gemisch von unverändertem Farbstoff mit entfärbtem Material. Farbige Zwischenprodukte fehlen.

Wären alle Doppelbindungen des Carotins konjugiert, so müßte die gestrichelte Linie in Figur 1 gelten; wäre außer dem konjugierten System keine Doppelbindung vorhanden, so müßte die Kurve mit der punktierten Geraden ihren Abschluß finden. Der wahre Verlauf der Hydrierung beweist aber, daß neben 8 olefinischen, miteinander konjugierten Lückenbindungen noch drei weitere Doppelbindungen vorhanden sind — eine Folgerung die mit den jüngst veröffentlichten Beobachtungen von R. Pummerer und L. Rebmann in Einklang steht. Sie studierten das Verhalten von Carotin gegen Chlorjod, sowie gegen Benzopersäure, haben also einen ganz anderen Weg eingeschlagen^{5a)}.

Einen weiteren Gesichtspunkt für die Beurteilung der Carotin-Struktur liefert unsere Beobachtung, daß Perhydro-carotin optisch inaktiv ist.

²⁾ B. 61, 1099 [1928].

³⁾ Helv. chim. Acta 11, 427 [1928], „Bemerkungen zur Konstitution des Carotins und des Bixins“. Aus dieser Mitteilung ersehen wir auch, daß Hr. Kuhn auf der Versammlung südwestdeutscher Chemie-Dozenten (1927) die Ähnlichkeit des Carotins mit den synthetischen höheren Diphenyl-polyenen hervorgehoben hat.

⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 87, 116, 123 und 144 [1928].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 11, 126 [1928]. — Vergl. auch C. Paa1, B. 45, 2221 [1912].

^{5a)} Man kann vorläufig die Annahme machen, daß 3 Doppelbindungen in einem cyclischen System, z. B. einem Benzolring, liegen und von Wasserstoff zwar erfaßt werden, nicht aber von Reagenzien, wie Halogenen, das im Sinne einer Substitution auf den Ring wirkt. Vergl. die Erwägungen von R. Pummerer und L. Rebm ann (l. c.).

Es ähnelt darin dem von P. Karrer und H. Salomon⁶⁾ entdeckten Perhydro- γ -crocetin. Überhaupt wird die von diesen Autoren angenommene Parallelität zwischen Safran-Farbstoff und Carotin-Gruppe durch unsere Versuche gestützt. P. Karrer und H. Salomon haben gefunden, daß γ -Crocetin gleichfalls acht konjugierte Doppelbindungen besitzt und bei der katalytischen Hydrierung seine safrangelbe Farbe bis unmittelbar vor Beendigung der Reduktion beibehält.

Bezüglich der Molekulargröße von Carotin stellen Karrer und Salomon folgende Erwägungen zur Diskussion: „Die heute geltenden Molekularformeln des Carotins und seiner näheren Verwandten fußen hauptsächlich auf ebullioskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen; es ist aber nicht ganz sicher, ob die letzteren völlig genaue Werte anzeigen, da Assoziations-Erscheinungen bei derartig ungesättigten Stoffen im Bereich der Möglichkeit liegen“⁷⁾. So interessant diese Fragestellung ist, erscheint sie uns doch durch die unten mitgeteilten Versuche in der Hauptsache als erledigt. Wir haben nämlich schon vor längerer Zeit das Molekulargewicht von Perhydro-carotin kryoskopisch bestimmt. Dieser Körper, bei dem die Assoziationskräfte durch die erfolgte Absättigung der Doppelbindungen ausgeschaltet oder zumindest in den Hintergrund gedrängt sind, zeigte innerhalb der statthaften Fehlergrenzen die normale Molekulargröße. Da die Messung gleichzeitig eine Art Molekulargewichts-Bestimmung für Carotin selbst, auf chemischem Wege, bedeutet, gewinnt die im Jahre 1907 von R. Willstätter und W. Mieg⁸⁾ aufgestellte Carotin-Formel mit einem Skelett von 40 Kohlenstoff-Atomen erneut eine Stütze.

Wir sind damit beschäftigt, die Hydrierungs-Versuche am Carotin in präparativer Hinsicht auszubauen und nach farblosen Zwischenprodukten zu fahnden. Ferner nähert sich die erste Versuchreihe über die Hydrierung der sauerstoff-haltigen Farbstoffe Capsanthin und Xanthophyll ihrem Abschluß. Beide reagieren lebhaft und unter vollkommener Entfärbung mit katalytisch erregtem Wasserstoff. Wie der eine von uns, gemeinsam mit P. Tuzson, zeigen wird, kommen als Lösungsmittel für Xanthophyll z. B. Eisessig oder Chloroform in Betracht. Geht man von einigen Dezigrammen Substanz aus und benutzt genügend Katalysator, so verwandelt sich die intensiv tingierende Flüssigkeit innerhalb zweier Minuten in eine farblose, wasserklare Lösung.

Beschreibung der Versuche.

I. Verlauf der Hydrierung des Carotins.

Bei den Versuchen hat uns die umstehend abgebildete Schüttelbirne gute Dienste geleistet (Fig. 2).

In die Reaktions-Flüssigkeit taucht einige cm tief eine in die Kolbenwand eingeschmolzene Röhre, durch welche Proben wie folgt abgehoben werden können: Sogleich nach dem Öffnen der beiden Glashähne saugt man bei A vorsichtig an oder, besser, hebt die mit der Sperrflüssigkeit des Wasserstoff-Behälters verbundene Niveau-Flasche, drückt so etwas Lösung in den Meßzylinder M hinauf und schließt rasch die Hähne. Die Probe wird, nachdem der Stopfen S entfernt worden ist, aus M abpipettiert und nach entsprechendem Verdünnen colorimetrisch bzw. spektroskopisch geprüft.

⁶⁾ Helv. chim. Acta **11**, 513 [1928].

⁷⁾ Helv. chim. Acta **11**, 518 [1928].

⁸⁾ A. **355**, 1 [1907].

Der in der Heber-Vorrichtung verbliebene belanglose Flüssigkeitsrest gelangt in den Kolben zurück, wenn man bei gesenkter Niveau-Flasche die Hähne vorsichtig öffnet oder, nach Aufsetzen des Stopfens S, schwach bei A einbläst. Die Lösung muß durch das Glasrohr bis zur ungefähren Höhe der Hauptmenge (aber nicht weiter) hinabgedrückt werden. Unmittelbar vor Entnahme der nächsten Probe sollen Heberrohr und Meßzylinder, bei zeitweilig geöffneten Glashähnen, durch 2-maliges Heben und Senken der Niveau-Flasche gespült werden. Man erreicht dabei eine homogene Durchmischung der Gesamt-Flüssigkeit.

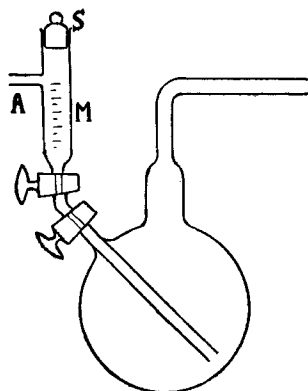


Fig. 2.

Hydrierkolben mit Heber-Vorrichtung.

Bei der beschriebenen Arbeitsweise wird jede Kommunikation zwischen Gasraum und Außenwelt während der ganzen Versuchsdauer vermieden.

Die geringfügige Verminderung der reagierenden Substanz, infolge der Probenahme, führt in der Rechnung zu einer kleinen Korrektur, die bei den nachstehenden Zahlen schon berücksichtigt ist. Das Volumen der Proben lag meist zwischen 0.5 bis 2% des Kolbeninhaltes.

Beispiel: 0.6890 g Rein-Carotin, in 270 ccm Cyclohexan, 2 g Platin.
Aufgenommen ccm H_2 , (bei

19.5°, 751, korr. 732 mm) .	0	38	77.5	133.5	206.5	256	284	355
Farbstärke in Prozenten ...	100.	83	68	47	21	7	1.5	0

Insgesamt gebunden: 11.1 Mole Wasserstoff.

Spektroskopische Kontrolle (ca. 10 mg Carotin im Liter Cyclohexan + Petroläther):

	Ausgangslösung	Nach Aufnahme von 206.5 ccm H_2 (fast 6.5 Mole)
Schichtdicke 10 mm	489—	489—
Schichtdicke 5 mm470—450—	.470(5)—450—

II. Perhydro-carotin.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Carotin vom korr. Schmp. 170° zeigte folgende Zusammensetzung:

0.1059 g Sbst.: 0.3464 g CO_2 , 0.1018 g H_2O .
 $C_{40}H_{56}$. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.21, H 10.76.

Für präparative Zwecke kann man, mit Rücksicht auf die reichliche Löslichkeit, vorteilhaft in Chloroform hydrieren, wenn auch durch dessen hohe Tension die genaue Volum-Ablesung gestört wird. In Gegenwart von genügend Platin verläuft die Umsetzung schon bei mäßigen Konzentrationen rasch. (So hat eine etwa 2-proz. Lösung von 0.7 g Substanz in den ersten 5 Min. über 150 ccm, nämlich etwa 5 Mole, Wasserstoff aufgenommen.) Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man harte, weiße, paraffin-ähnliche Präparate von gutem Reinheitsgrad, wenn auch der Kohlenstoff-Gehalt, vielleicht infolge einer geringen Sauerstoff-Aufnahme, in der Regel etwas zu niedrig gefunden wird.

0.1106 g Sbst.: 0.3467 g CO_2 , 0.1394 g H_2O .
 $C_{40}H_{78}$. Ber. C 85.93, H 14.07. Gef. C 85.49, H 14.10.

Das polarimetrische Verhalten wurde in Cyclohexan, sowie in Chloroform untersucht. Die höchste Konzentration war $c = 2.5$, so daß sich im 4-dm-Rohr ein Drehvermögen von $[\alpha]_D^{20} \geq 0.3^{\circ}$ bestimmt verraten hätte.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Perhydro-carotin geschah kryoskopisch in Benzol-Lösung ($k = 5.12$). Für die erste der nachstehenden Bestimmungen wurde das Präparat einmal, für die übrigen noch ein zweites Mal aus Äther-Alkohol umgefällt.

0.3774 g Sbst. in 10.02 g Benzol: $\Delta = 0.325^{\circ}$. — 0.4680 g Sbst. in 11.06 g Benzol: $\Delta = 0.369^{\circ}$. — 0.3324 g Sbst. in 10.70 g Benzol: $\Delta = 0.268^{\circ}$.

$C_{40}H_{78}$. Ber. M 559. Gef. M 593, 587, 593, im Mittel 591.

Auf Carotin umgerechnet, ergibt dies $M = 569$, statt ber. 536, ist also um ca. 6% zu hoch.

Durch direkte Bestimmung mit Carotin erhielten wir neuerdings folgende Zahlen⁹⁾: a) Kryoskopisch (Makro-Methode, in Benzol): gef. M 500; b) nach dem Campher-Mikro-Verfahren von K. Rast: gef. M 492 (im Mittel aus 6 Bestimmungen, die zwischen 447 und 516 schwankten). Abweichung vom ber. Wert: 7-8% (nach unten).

R. Willstätter und W. Mieg¹⁰⁾ fanden ebullioskopisch in Schwefelkohlenstoff bzw. Chloroform: $M = 521, 523, 564$, und H. H. Escher¹¹⁾ ermittelte die Zahlen: 520, 500, 506. Die Übereinstimmung sämtlicher, auf direktem und indirektem Wege ausgeführten Messungen, ist also recht befriedigend.

Zum Schlusse danken wir dem Ungar. Naturwissenschaftlichen Landesfonds für die gewährte Unterstützung, ferner Fr. Dr. V. Vrabély für die freundliche Mithilfe bei einigen Versuchen.

231. W. A. Roth und O. Schwartz: Physikalisch-chemische Untersuchungen an gewöhnlichem und an Uran-Bleichlorid.

(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Über Salze isotoper Metalle liegen bisher hauptsächlich die Untersuchungen von K. Fajans und J. Fischler, sowie von K. Fajans und M. Lemberg¹⁾ an gesättigten Lösungen von Bleinitraten vor. Ihr Uran-Bleinitrat war stark mit Nitratum commune verunreinigt (Atomgewicht 206.57 und 206.59). Ferner schien es uns von Interesse, schwer lösliches Salz zu untersuchen, wo die größeren Versuchsfehler zwar durch Verfeinerung der Meßmethoden überwunden werden müssen, aber dafür einfachere theoretische Verhältnisse vorliegen; denn die von uns untersuchten Bleichlorid-Lösungen sind bei 18° etwa $1/30$ -normal. Vor allem aber stand uns reinstes Uran-Bleichlorid zur Verfügung.

Hr. O. Hönigschmid hatte uns, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken, etwa 2,5 g reinstes Uran-Bleichlorid aus Katanga-Erzen überlassen, ein Teil des Präparates, an dem er mit L. Birckenbach²⁾ die Atomgewichts-Bestimmung ausgeführt und den sehr kleinen Wert 206.05 gefunden hatte. Etwas Aktinium-Blei mit dem voraussichtlichen Atomgewicht 207.00 war dem Uran-Blei natürlich beigemischt; es wurde daher bei allen theoretischen Überlegungen mit obigem Atomgewicht gerechnet:

⁹⁾ A. 455, 77 [1927].

¹⁰⁾ A. 355, 18 [1907].

¹¹⁾ Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins, Dissertat., Zürich 1909, S. 55.

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 95, 284, 297 [1916].

²⁾ B. 56, 1837 [1923].