

glänzende Nadeln vom Schmp. 154—155°. Ausbeute 5 g. Die Substanz ist in Äther und Chloroform unlöslich. Sie schmeckt süß.

5.25 mg Sbst.: 7.60 mg CO₂, 3.49 mg H₂O.

C₇H₁₆O₇. Ber. C 39.59, H 7.60. Gef. C 39.49, H 7.43.

1.001 g Sbst., mit Wasser und 0.7 g Borax zu 15 ccm gelöst:

$\alpha = +1.14^{\circ}$ (20°, 1-dm-Rohr); $[\alpha]_{D}^{20} = +17.08^{\circ}$.

Tribenzalverbindung: 1 g Volemit aus *Primula officinalis* wird in 1.3 g 50-proz. Schwefelsäure gelöst, mit 1.3 g Benzaldehyd angerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird das Produkt nacheinander mit Wasser und Alkohol gewaschen und das Ungelöste aus Alkohol und hiernach aus Benzol umkrystallisiert. Die so gereinigten, farblosen Krystalle schmolzen bei 222—223°.

5.29 mg Sbst.: 13.72 mg CO₂, 2.69 mg H₂O.

C₂₈H₂₈O₇. Ber. C 70.58, H 5.88. Gef. C 70.64, H 5.70.

154. Yasuhiko Asahina und Hisasi Nogami: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLI. Mitteil.: Über die Konstitution der Physodsäure (I.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 7. April 1934.)

Hesse¹⁾ hat aus der Flechte *Parmelia physodes* (L.) Ach. eine farblose Säure C₂₀H₂₂O₆ vom Schmp. 190—192°, die er Physodsäure nannte, isoliert; dann hat Zopf²⁾ den Schmelzpunkt dieser Säure etwa 10° höher (201—202°) gefunden. Später hat Hesse³⁾, ohne einen stichhaltigen Grund dafür anzugeben, die Bruttoformel in C₂₃H₂₄O₇ geändert. Von den Derivaten, die von früheren Forschern dargestellt worden sind, ist nur das bei 158° schmelzende sog. Diacetylderivat erwähnenswert.

Bei der Extraktion der Flechte *Parmelia physodes*, die sowohl aus Japan als auch aus Sachalin stammte, haben wir, neben Spuren von Atranorin, eine farblose Säure vom Schmp. 205° erhalten. Die Analysen-Zahlen, Löslichkeits-Verhältnisse und Reaktionen dieser Säure stimmen mit denen der Physodsäure fast überein, so daß es keinem Zweifel unterliegen kann, daß unsere Substanz als identisch mit der Physodsäure anzusprechen ist. Auf Grund der Titration und der verschiedenen Umwandlungen haben wir uns aber veranlaßt gesehen, für die Säure eine neue Formel — C₂₆H₃₀O₈ — aufzustellen.

Die Physodsäure enthält kein Methoxyl; sie liefert ein Monoxim und ein Diacetylderivat. Beim Behandeln mit Diazo-methan wird sie stufenweise methyliert, wobei sie einen Monomethylester, Monomethyläther-methylester und schließlich einen Trimethyläther-methylester liefert. Beim Titrieren mit Bromthymolblau als Indicator wurden Zahlen erhalten, die mit denen für eine Monocarbonsäure der Formel C₂₆H₃₀O₈ fast übereinstimmten. Wurde aber Phenol-phthalein als Indicator angewendet, so verbrauchte die Säure 2 Äquiv. Alkali. Dies spricht dafür, daß sie einen gegen Alkali sehr empfindlichen Lacton-Ring besitzt. In der

1) Journ. prakt. Chem. [2] 57, 416 [1898].

2) Zopf, Die Flechtenstoffe, S. 268.

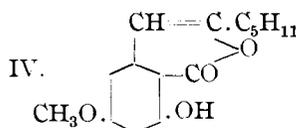
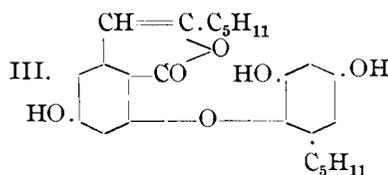
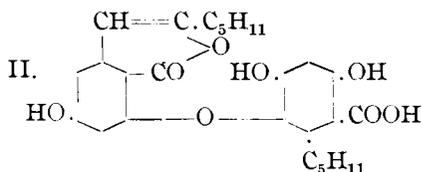
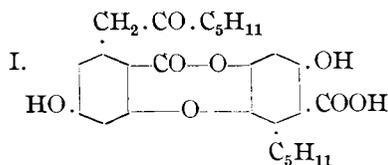
3) Journ. prakt. Chem. [2] 76, 22 [1907].

Tat wird die Physodsäure, die sich mit Chlorkalk nicht färbt, wenn man sie in kalter Alkalilauge löst und sofort ansäuert, nicht mehr zurückgewonnen, sondern ein Isomeres (Iso-physodsäure) gebildet, das sich nunmehr mit Chlorkalk rot färbt. Die so erhaltene Iso-physodsäure liefert beim Behandeln mit Diazo-methan leicht einen Trimethyläther-methylester. Da der letztere sich auch aus Physodsäure durch längere Einwirkung von Diazo-methan bildet, so mußte dabei die Sprengung des Lacton-Ringes der Methylierung vorangegangen sein. Bei kurz dauernder Einwirkung von Diazo-methan liefert die Diacetyl-physodsäure einen Methylester, der in Gegenwart eines Diazo-methan-Überschusses und bei längerem Einwirken noch ein Methyl aufnimmt und in den Monomethyläther-diacetyl-isophysodsäure-methylester übergeht. Beim Kochen mit Ameisensäure, oder mit Chinolin und Kupferbronze, entsteht aus Physodsäure, wie auch aus Iso-physodsäure unter Abspaltung von Kohlensäure ein und dasselbe Lacton: Physodon, $C_{25}H_{30}O_6$, das sich mit Chlorkalk rot färbt.

Einen tieferen Einblick in die Konstitution der Physodsäure gewährt die Kali-Schmelze, bei der *n*-Capronsäure, Orcin und Olivetol (*n*-Amyl-resorcin) gebildet werden. Ferner liefert der Monomethyläther-physodsäure-methylester bei der Oxydation mit Permanganat das Monomethyläther-olivetonid (IV)⁴). Aus diesen Resultaten ist leicht ersichtlich, daß die Physodsäure der Alectoronsäure⁵) sehr nahe verwandt ist. Die Bildung der Iso-physodsäure ist so zu erklären, daß die bei der Aufspaltung des Lacton-Ringes frei gewordene Carboxylgruppe sofort mit dem Carbonyl der Caproylgruppe ein stabiles Enol-lacton erzeugt, während das gleichzeitig frei gewordene Hydroxyl mit einem *meta*-ständigen Hydroxyl die rote Chlorkalk-Färbung verursacht.

Mit den unten aufgestellten Konstitutions-Formeln (I.: Physodsäure, II.: Iso-physodsäure, III.: Physodon) lassen sich alle Umwandlungen und Eigenschaften der Physodsäure zwanglos erklären.

Ein Bedenken, daß der Diphenyläther-Brücken-Sauerstoff bei der Kali-Schmelze sich nicht hydrolysieren läßt, sondern unter Bildung von Orcin und Olivetol eine reduktive Spaltung erfährt, läßt sich durch den Hinweis auf das gleiche Verhalten beim Hypo-salazinolid und der Hypo-protocetrarsäure als Beispielen beheben. Der experimentelle Beweis der Diphenyläther-Bindung ist noch im Gange.



⁴) B. 65, 585 [1932].

⁵) B. 67, 163 [1934].

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Parmelia physodes*.

Die zerkleinerten Thalli werden mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Erkalten der eingeeigneten ätherischen Lösung scheiden sich hellgelbe Krystallnadeln (A) aus. Beim Verdampfen der ätherischen Mutterlauge verbleibt ein mit Krystallen durchsetzter, sirupöser Rückstand (B).

Atranorin: Die Krystalle (A) bilden nach dem Umlösen aus Aceton farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 196°. Ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot; in Alkalilauge lösen sie sich mit tief gelber Farbe.

5.41 mg Subst.: 12.03 mg CO₂, 2.46 mg H₂O.

C₁₀H₁₈O₈. Ber. C 60.95, H 4.85. Gef. C 60.70, H 5.09.

Physodsäure.

Der Rückstand (B) wird mit wenig Chloroform angerührt, das breiartige Gemisch über Nacht stehen gelassen und dann abgesaugt, wodurch noch beigemengtes Atranorin, Chlorophyll und harzartige Verunreinigungen größtenteils beseitigt werden. Oder man löst den Rückstand (B) in viel Äther und schüttelt mit 5-proz. Natriumbicarbonat-Lösung, wobei sich zwischen Äther und Wasser eine Ölschicht bildet. Die letztere wird abgetrennt, mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag wie unten weiter gereinigt. Dann wird das Rohprodukt entweder aus Schwefelkohlenstoff-Aceton (83 ccm : 17 ccm) oder aus 90-proz. Methylalkohol umgelöst, wobei im ersten Fall farblose, derbe Prismen, im zweiten farblose Nadeln vom Schmp. 205° erhalten werden. Ausbeute 5%. Diese Substanz ist in Äther, Aceton und heißem Methanol sehr leicht, in Eisessig, kaltem Alkohol und Methanol und heißem Chloroform etwas löslich, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Ligroin unlöslich. Die Säure ist geschmacklos; ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief violett, mit Chlorkalk nicht. Konz. Schwefelsäure löst sie farblos, Bicarbonat- und Sodalösung lösen sie schwer. Alkalilauge löst ebenfalls farblos, die Lösung schäumt stark beim Schütteln und färbt sich beim Kochen mit Chloroform zwar rot, fluoresciert aber nicht. Bei 3-stdg. Kochen mit Methanol änderte sie sich nicht. Mit Anilin bildet die Säure kein gefärbtes Derivat.

0.0463 g Subst.: 0.1127 g CO₂, 0.0267 g H₂O. — 0.0501 g Subst.: 0.1370 g CO₂, 0.0322 g H₂O. — 0.0624 g Subst.: 0.1516 g CO₂, 0.0370 g H₂O. — 0.0358 g Subst.: 0.753 ccm alkohol. 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₂₆H₃₀O₈. Ber. C 66.38, H 6.43, Mol.-Gew. 470.2.
Gef. „, 66.36, 66.56, 66.33, „, 6.45, 6.43, 6.64, „, 474.9.

Nachweis eines gegen Alkali empfindlichen Lacton-Ringes: 0.0331, 0.0333 g Subst. neutralisiert. 1.42, 1.42 ccm 1/10-n. Lauge (Phenol-phthalein als Indicator).

C₂₆H₃₀O₈. Ber. Mol.-Gew. 470. Gef. Mol.-Gew. (als Dicarbonsäure) 466, 470.5.

Diacetylderivat: 0.5 g Physodsäure werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und nach 3-stdg. Stehen in Wasser eingegossen. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton-Schwefelkohlenstoff (1 : 9) umkrystallisiert: Farblose Nadeln oder dünne Blättchen, Schmp. 153—155.5°. Die Substanz ist in den meisten Solvenzien leicht löslich, ihre alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.0473 g Sbst.: 0.1126 g CO₂, 0.0266 g H₂O. — 0.0290 g Sbst.: 0.519 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau). — 0.0924 g Sbst. (nach Verseifen mit alkohol. Kali unter Zusatz von Phosphorsäure): 3.34 ccm 0.1-n. KOH.

C₃₀H₃₄O₁₀. Ber. C 64.98, H 6.19, Mol.-Gew. 554.3, 2(CH₃.CO) 15.52.
Gef. „ 64.97, „ 6.30, „ 558.2, „ 15.54.

Mono-oxim: Ein Gemisch von 0.5 g Physodsäure, 0.5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 0.5 g Natriumacetat wird in Alkohol gelöst und mehrere Tage stehen gelassen. Dann wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmp. 209—210°. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton und Methanol leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett bis blau, mit Chlorkalk gelbrot.

6.08 mg Sbst.: 14.39 mg CO₂, 3.33 mg H₂O. — 0.0901 g Sbst.: 2.4 ccm N (24°, 752 mm).
C₂₆H₃₁O₈N. Ber. C 64.33, H 6.44, N 2.88.
Gef. „ 64.52, „ 6.13, „ 2.94.

Methylderivate der Physodsäure.

Methylester: 0.5 g Physodsäure werden in Äther gelöst und allmählich mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung versetzt, bis das Gemisch eine bleibende gelbe Farbe angenommen hat; dann wird die Lösung sofort durch Zusatz von 1 Tropfen Eisessig entfärbt. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand bildet, aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 156—157°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend violett, dann schwärzlich, mit Chlorkalk nicht.

5.95 mg Sbst.: 14.56 mg CO₂, 3.39 mg H₂O. — 0.0518 g Sbst.: 0.0259 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₇H₃₂O₈. Ber. C 66.91, H 6.66, CH₃O 6.40. Gef. C 66.71, H 6.38, CH₃O 6.60.

Monomethyläther-methylester: 0.4 g Physodsäure werden in Äther gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Die Lösung wird, wenn die Stickstoff-Entwicklung aufgehört hat (nach 4—7 Min.!), mittels Eisessigs entfärbt und verdampft. Aus Alkohol oder Eisessig umgelöst, bildet sie Substanz farblose, 4-eckige Blättchen vom Schmp. 117—119°. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid zunächst hell violett, dann dunkel, von Chlorkalk nicht gefärbt.

0.0382 g Sbst.: 0.0360 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₆H₂₈O₆(OCH₃)₂. Ber. (CH₃O)₂ 12.45. Gef. (CH₃O)₂ 12.44.

Trimethyläther-methylester: 0.80 g Physodsäure werden in 20 ccm Aceton gelöst, mit Diazo-methan (dargestellt aus 4 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt und nach 2-tägigem Stehen verdampft. Der Rückstand geht beim Umlösen aus 90-proz. Alkohol in farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 123—125° über. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; ihre alkohol. Lösung wird weder von Eisenchlorid, noch von Chlorkalk gefärbt.

0.0493 g Sbst.: 0.1232 g CO₂, 0.0328 g H₂O. — 0.0408 g Sbst.: 0.0720 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₆H₂₈O₄(OCH₃)₄. Ber. C 68.44, H 7.28, (CH₃O)₄ 23.57.
Gef. „ 68.24, „ 7.45, „ 23.30.

Diacetyl-physodsäure-methylester: 0.5 g Diacetyl-physodsäure werden in der üblichen Weise mit Diazo-methan behandelt; der Überschuß an letzterem wird sofort mit Eisessig beseitigt. Der so erhaltene Methylester bildet farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 114—115°. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk.

5.84 mg Sbst.: 13.97 mg CO₂, 3.18 mg H₂O. — 0.0334 g Sbst.: 0.0145 g AgJ (nach Zeisel).

C₃₁H₃₆O₁₀. Ber. C 65.46, H 6.38, CH₃O 5.45.
Gef. „ 65.27, „ 6.10, „ 5.73.

Monomethyläther-diacetyl-physodsäure-methylester: Läßt man einen Überschuß an Diazo-methan auf Diacetyl-physodsäure 3 Tage einwirken, so erhält man einen dicken Sirup, der noch nicht in krystallinische Form gebracht werden konnte.

0.0541 g Sbst.: 0.0480 g AgJ (nach Zeisel).

C₃₀H₃₂O₈(OCH₃)₂. Ber. CH₃O 10.65. Gef. CH₃O 11.71.

Iso-physodsäure.

0.5 g Physodsäure werden in 5-proz. Natronlauge gelöst; die klare Lösung wird sofort mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag (0.45 g) aus 90-proz. Essigsäure umkrystallisiert: Farblose Prismen vom Schmp. 191—192°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett; die Aceton-Lösung wird von Chlorkalk vorübergehend rot, dann gelbrot gefärbt. Die Substanz ist in Aceton und Alkohol leicht löslich, in Äther schwerer löslich als Physodsäure.

5.70 mg Sbst.: 13.82 mg CO₂, 3.14 mg H₂O. — 0.0382 g Sbst.: 0.82 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₂₆H₃₀O₈. Ber. C 66.38, H 6.43, Mol.-Gew. 470.
Gef. „ 66.16, „ 6.16, „ 466.

Methylester: Bildet sich bei kurz dauernder Einwirkung von Diazo-methan auf Iso-physodsäure in Äther. Farblose Prismen vom Schmp. 197° (aus 90-proz. Essigsäure). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend violett, mit Chlorkalk tief gelb.

5.71 mg Sbst.: 14.00 mg CO₂, 3.29 mg H₂O. — 0.0431 g Sbst.: 0.0209 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₇H₃₂O₈. Ber. C 66.91, H 6.66, CH₃O 6.41.
Gef. „ 66.93, „ 6.45, „ 6.40.

Trimethyläther-methylester: Die Iso-physodsäure wird in Aceton mit einem Überschuß an Diazo-methan 3 Tage in Berührung gelassen. Aus Alkohol umgelöst, bildet das Produkt farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 125°. Eine Mischprobe mit dem Trimethyläther-methylester aus Physodsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Physodon.

I) 1 g Physodsäure wird in 15 ccm Ameisensäure (95%) gelöst, unter Rückfluß 3 Stdn. im Ölbade gekocht und dann in 100 ccm Wasser eingegossen. Der Niederschlag (0.8 g) wird zunächst aus Schwefelkohlenstoff-Aceton, dann aus Eisessig, eventuell unter Zusatz von Kohle, umkrystallisiert. Die Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 198—199°; sie ist in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Eisessig leicht löslich, in Benzol und Schwefel-

kohlenstoff sehr schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht, wohl aber mit Chlorkalk gelbrot. In Bicarbonat ist sie unlöslich, in Sodalösung schwer, in Alkalilauge sehr leicht löslich.

0.0489 g Sbst.: 0.1261 g CO₂, 0.0318 g H₂O. — 0.0540 g Sbst.: 0.1396 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₂₅H₃₀O₆. Ber. C 70.42 H 7.10.
Gef. „ 70.32, 70.51, „ 7.24, 7.21.

II) 1 g Physodsäure wird mit 0.2 g Kupfer-Bronze in 10 ccm Pyridin gelöst und im Ölbad 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit Äther verdünnt und vom Kupfer abfiltriert. Das Filtrat wird zunächst mit Salzsäure, dann mit Bicarbonat-Lösung und endlich mit Kalilauge geschüttelt. Die alkalische Schüttelflüssigkeit wird angesäuert und der hierbei entstandene Niederschlag (0.6 g) aus Essigsäure umkristallisiert: Farblose Prismen, Schmp. 198–199°. Eine Mischprobe mit dem mittels Ameisensäure dargestellten Produkt schmolz bei derselben Temperatur.

Beim Behandeln mit Diazo-methan lieferte das Physodon ein amorphes Produkt, das noch nicht weiter untersucht wurde. Mit Hydroxylamin verbindet sich das Physodon nicht.

Oxydation von Monomethyläther-physodsäure-methylester: Bildung von Monomethyläther-olivetonid.

2 g des Äther-esters werden in 75 ccm Aceton gelöst; dann fügt man im Laufe von 5 Stdn. eine gesättigte Aceton-Lösung von 7.5 g Kaliumpermanganat in kleinen Portionen hinzu, wobei die Temperatur auf 10–15° gehalten wird. Der Mangan-Schlamm wird abfiltriert, mit Aceton ausgewaschen und das Filtrat samt dem Wasch-Aceton verdampft. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Sodalösung geschüttelt und verdampft. Das so erhaltene Produkt (0.3 g) geht beim Umlösen aus Alkohol in farblose Nadeln vom Schmp. 57° über. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Eine Mischprobe mit dem Monomethyläther-olivetonid aus Olivetorsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

5.26 mg Sbst.: 13.19 mg CO₂, 3.12 mg H₂O.
C₁₅H₁₈O₄. Ber. C 68.68, H 6.92. Gef. C 68.39, H 6.63.

Kalischmelze der Physodsäure.

Je 2 g der Säure werden mit 45 g Ätzkali unter Zusatz von 4.5 ccm Wasser verschmolzen, wobei die Temperatur zunächst 5 Min. auf 210°, dann 10 Min. auf 280° gehalten und schließlich kurze Zeit bis auf 310° gesteigert wird. Die aus 5 Operationen stammenden Schmelzen werden vereinigt, in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert; die in Äther übergegangene Substanz wird mit Wasserdampf destilliert.

n-Capronsäure: Das wäßrige Destillat wird ausgesalzen, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Soda geschüttelt. Der Auszug wird angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft, wobei ein stark nach Capronsäure riechender, öliges Rückstand (etwa 3 g) hinterbleibt. 0.1 g davon wird mit 0.2 ccm Anilin in einem kleinen Rohr 3 Stdn. auf 210–220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Waschen mit verd. Salzsäure und Umlösen aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 96°. Eine Mischprobe mit *n*-Capronanilid zeigte keine Schmp.-Depression.

Orcin: Der Rückstand der Dampf-Destillation wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda geschüttelt und der Äther verdampft. Der Rückstand wird mit genügend Wasser extrahiert und vom Ungelösten abfiltriert. Die wäßrige Lösung wird wieder ausgesalzen und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird schließlich im Vakuum destilliert, wobei man zwei Fraktionen (A: Sdp.₂ 120–130° und B: Sdp.₂ 140–160°) erhält. Der Vorlauf A (etwa 0.45 g), eine gegen 74° schmelzende, krystallinische Masse, bildet nach dem Umlösen aus Wasser, dann aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 58° und zeigt alle Farbenreaktionen des Orcins; mit wasser-haltigem Orcin keine Schmp.-Depression.

Olivetol: Der Nachlauf B (etwa 0.4 g) verwandelt sich beim Umlösen aus Wasser in farblose Prismen vom Schmp. 40–41°. Im Exsiccator verflüssigt sich die Substanz unter Wasser-Abgabe. An der Luft verfärbt sie sich ziemlich rasch. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht, mit Chlorkalk vorübergehend rot. Eine Mischprobe mit dem Olivetol aus Olivetersäure zeigt keine Schmp.-Depression.

5.08 mg Sbst. (wasser-frei): 13.60 mg CO₂, 3.91 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.28, H 8.96. Gef. C 72.98, H 8.61.

5.60 mg Sbst. (wasser-haltig): 0.52 mg Gew.-Verlust (im Vakuum bei 80°).

C₁₁H₁₆O₂ + H₂O. Ber. H₂O 9.10 Gef. H₂O 9.33.

155. W. Philippoff: Über eine einfache Anordnung zur Messung von kleinen Leitfähigkeiten ($\kappa \approx 10^{-8}$) nicht-wäßriger Lösungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 24. März 1934.)

I. Fragestellung und Wahl der Meßmethode.

Die Möglichkeit, osmotische Drucke von Lösungen sehr geringer Konzentration mit großer Genauigkeit zu bestimmen, die durch die von M. Ulmann im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Methode¹⁾ gegeben ist, ließ es wünschenswert erscheinen, derartige Lösungen gleichzeitig auch durch ihre Leitfähigkeit zu charakterisieren. Da es sich zunächst um Eisessig-Lösungen²⁾ handelte, wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hess eine Anordnung entwickelt, die den für dieses Lösungsmittel gestellten Anforderungen entspricht. Da dabei einige neue Gesichtspunkte (z. B. die Verwendung von 50 Hz Wechselstrom) befolgt wurden und eine längere praktische Erprobung die Zuverlässigkeit dieser Anordnung erwiesen hat, soll sie im folgenden kurz beschrieben werden.

Die spez. Leitfähigkeit der benutzten wasser-freien Essigsäure vom Schmp. 16.635° ± 0.005³⁾ beträgt etwa 2×10^{-8} . Da nach Vorversuchen⁴⁾ die zu erwartenden Effekte klein sind, war eine möglichst große Empfindlichkeit

¹⁾ M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931], **164**, 318 [1933].

²⁾ K. Hess u. M. Ulmann, A. **504**, 81 [1933].

³⁾ Es ist dies der von Hrn. M. Ulmann ermittelte Schmelzpunkt des reinsten Eisessigs (vergl. eine später folgende Mitteilung).

⁴⁾ vergl. K. Hess, B. **63**, 518, 523 [1930]; E. Garthe u. K. Hess, B. **64**, 882 [1931].