

Es ist beabsichtigt, zu untersuchen, ob unter Bedingungen, die analog oder ähnlich den oben beschriebenen sind, auch andere Verbindungen als Phosphine (z. B. Amine) in sauerstoff-reichere übergeführt werden können, besonders sollen diese Untersuchungen auf biologisches Material ausgedehnt werden; vielleicht fällt durch diese Untersuchungen neues Licht auf die Rolle biogener Disulfide im physiologischen Geschehen<sup>3)</sup>.

Solche Untersuchungen bleiben ausdrücklich vorbehalten.

### 33. P. K. Ssakmin: Vervollkommnungen des Verfahrens von Sabatier und Senderens zur Darstellung von Paraffinen.

[Aus d. Institut für Kohlen-Chemie, Charkow.]

(Eingegangen am 6. November 1934.)

Nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens<sup>1)</sup> zur Darstellung von Paraffinen werden Olefine mit unzureichenden Mengen Wasserstoff über einem Nickel-Katalysator bei 150° gemäß der Reaktion:  $3C_nH_{2n} + 2H_2 = 2C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n}$  hydriert und die überschüssigen Olefine durch Bromwasser absorbiert.

Dieses Verfahren hat folgende Mängel: 1) 33% des Ausgangs-Olefins gehen verloren; 2) es wird Brom verbraucht; 3) die erhaltenen Paraffine sind nicht rein, sie enthalten etwa 80% Paraffin, 10% Wasserstoff, 6% Stickstoff, 3% Olefine und 1% Olefin-dibromid-Dampf.

Zwecks Beseitigung dieser Mängel änderte ich das Verfahren von Sabatier und Senderens wie folgt ab: Zuerst verschafft man sich das Olefin, indem man den betreffenden Alkohol über Scherben eines glasurfreien Porzellantellers nach dem vereinfachten Verfahren von Ipatiew<sup>2)</sup> entsprechend der Reaktion  $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n} + H_2O$  zersetzt. Dann hydriert man das Olefin wie von Sabatier und Senderens angegeben, jedoch nicht mit unzureichendem, sondern mit überschüssigem Wasserstoff, entsprechend der Reaktion  $2C_nH_{2n} + 3H_2 = 2C_nH_{2n+2} + H_2$ .

Wenn man so ein Gemisch von 2 Vol. Olefin mit 3 Vol. Wasserstoff hydriert hat, erhält man ein Roh-Paraffin, das ungefähr 1%  $C_nH_{2n}$ , 9%  $N_2$ , 30%  $H_2$ , 60%  $C_nH_{2n+2}$  enthält. Bei starker Kühlung kondensieren sich alle Paraffine, während der Wasserstoff und der Stickstoff gasförmig aus dem Kondensator entweichen.

Zur Reinigung des Roh-Paraffins nach der Tiefkühlungs-Methode verbindet man den das Roh-Paraffin enthaltenden Gasometer mittels eines Gummischlauches mit einer mit 50-proz. Kalilauge gefüllten Waschflasche und weiter mit dem Einlaßrohr A des Kondensators (s. Abbildung). Das Austrittsrohr B versieht man gleichfalls mit einem Gummischlauch, den man mit Hilfe einer Klemme abschließt. Das Rohr C verbindet man mit einer festes Ätzkali enthaltenden Flasche und mit einer Pumpe, die

<sup>3)</sup> Es handelt sich z. B. um Beantwortung der Frage, ob auch biogene Disulfide als (scheinbare) Sauerstoff-Überträger wirken können, wie Diphenyldisulfid im Falle der Reaktion (B) resp. (C).

<sup>1)</sup> vergl. Vanino, Präparative organische Chemie.

<sup>2)</sup> vergl. P. K. Ssakmin, B. 67, 392 [1934].

200—300 l Luft in der Stunde zuleitet. Nun öffnet man den Hahn des Gasbehälters und gießt in den Kühler flüssige Luft ein. Sobald eine genügend tiefe Temperatur erreicht ist, pumpt man in den Kühler Luft ein und öffnet die Schlauchklemme am Rohr B nur so weit, daß höchstens 50 l Roh-Paraffin pro Stunde durch den Kondensator strömen können; den

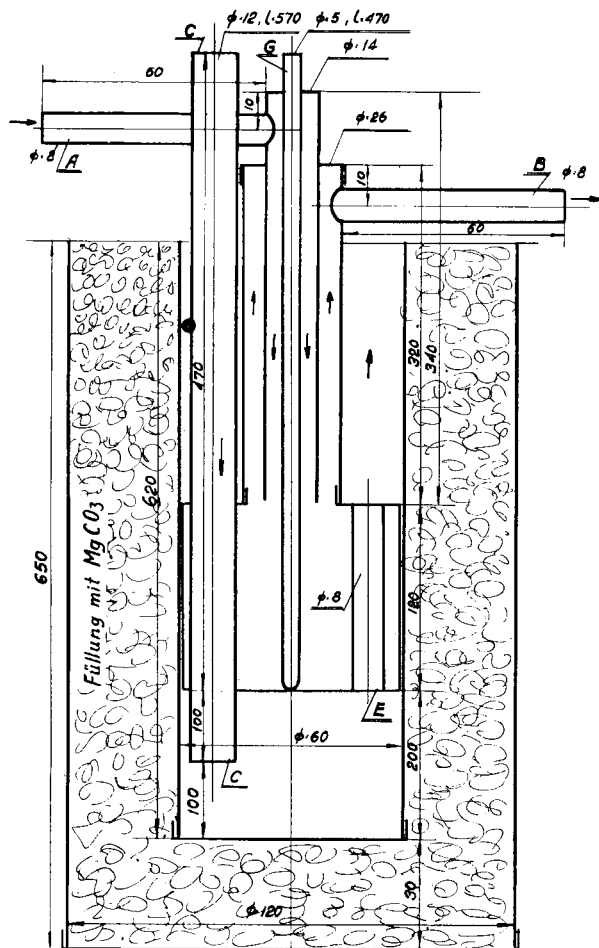


Fig. 1. Kondensator aus Blech. (E = 3 Röhrrchen,  $\phi = 8$  mm,  $L = 120$  mm.)

Wasserstoff und den Stickstoff läßt man ins Freie ausströmen. Nach erfolgter Kondensation der Gesamtmenge des Roh-Paraffins schließt man den Hahn des ersten Gasbehälters und läßt den Kondensator sich bis zur Siedetemperatur des betreffenden Paraffins erwärmen. Dann schaltet man die Luftpumpe aus, verbindet den Gummischlauch des Rohres B mit dem zweiten Gasbehälter und füllt diesen mit dem verdampfenden reinen Paraffin. Zu den Temperatur-Messungen beim Abkühlen des Kondensators und bei der Destillation der reinen Paraffine dienen ein Millivoltmeter und ein Kupfer-

Konstantan-Thermopaar, das bei der Kondensation in den Kühler und bei der Destillation in das Rohr G des Kondensators eingesetzt wird.

In diesem Kondensator kann man 200 l des Roh-Paraffins reinigen und etwa 100 l des reinen Paraffins erhalten.

Paraffin	Sdp.	Abkühlungs-Temp. des Kondensators	Temp.-Intervall für die Destillat. d. reinen Paraffins
Äthan.....	—89°	—130° bis —150°	—95° bis —85°
Propan.....	—45°	—90° „ —110°	—50° „ —40°
Isobutan.....	—10°	—50° „ —70°	—15° „ — 5°

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Vervollkommnungen des Verfahrens von Sabatier und Senderens haben folgende Vorteile: 1) der Verlust von 30% Olefin ist beseitigt; 2) der Verbrauch von Brom, sowie die umständliche Absorption großer Olefin-Mengen durch Brom scheiden aus; 3) die erhaltenen Paraffine sind frei von Olefin-dibromiden; 4) durch Reinigung der Roh-Paraffine mittels tiefer Abkühlung werden Produkte von 92—94% (statt von 80%) Reinheit erhalten.

15. Oktober 1934.

### 34. Richard Kuhn und Friedrich Weygand: 6.7-Dimethyl-9-l-arabo-flavin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 24. Dezember 1934.)

Unter den 8 stereoisomeren 6.7-Dimethyl-9-[tetraoxy-*n*-amyl]-flavinen, deren Formeln auf Grund der Synthese von R. Kuhn und F. Weygand<sup>1)</sup> für das natürliche Lacto-flavin in Betracht kommen, läßt sich an Hand des optischen Drehungsvermögens eine engere Auswahl treffen. Das natürliche Lacto-flavin ist in  $n_{20}$ -Natronlauge links-drehend. Das spezifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = -115^\circ$  stimmt für Präparate aus Milch<sup>2)</sup>, Leber<sup>3)</sup> und Luzerne<sup>4)</sup> innerhalb der Fehlergrenzen überein. Das synthetische 6.7-Dimethyl-9-l-arabo-flavin, das an B<sub>2</sub>-arm ernährten Ratten gute Wachstums-Wirkung zeigt<sup>5)</sup>, ist nun, wie wir gefunden haben, ebenfalls links-drehend. Polarimetrisch geprüft wurden 2 Präparate verschiedener Darstellung, von denen das eine aus dem *p*-Toluol-sulfonsäure-ester des 1.2-Dimethyl-4-nitro-5-oxy-benzols (I), das andere aus

<sup>1)</sup> B. 67, 1939 [1934].

<sup>2)</sup> R. Kuhn nach Messungen von Th. Wagner-Jauregg, IX. Congreso internacional de quimica, Madrid, April 1934.

<sup>3)</sup> R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 67, 1770 [1934].

<sup>4)</sup> R. Kuhn u. H. Kaltschmitt, B. 68, 128 [1935].

<sup>5)</sup> R. Kuhn u. F. Weygand, B. 67, 2084 [1934].