

Die Herstellung der Verbindung erfolgte nach der Vorschrift von Newman<sup>6)</sup>. Es wurde das entsprechende Pyridin-Derivat, das  $\alpha, \alpha'$ -Di-[3,4-dimethoxy-phenyl]- $\gamma$ -phenyl-pyridin,  $C_{27}H_{25}O_4N$ , erhalten.

2.133 mg Sbst.: 5.953 mg  $CO_2$ , 1.116 mg  $H_2O$ .

$C_{27}H_{25}O_4N$ . Ber. C 75.88, H 5.90. Gef. C 76.12, H 5.86.

#### Spaltungsversuche mit Natriumäthylat.

Diese Versuche wurden alle in der gleichen Weise durchgeführt und wir begnügen uns mit der kurzen Schilderung des Arbeitsganges. Die Chalkone wurden mit Natriumäthylat in alkohol. Lösung im Einschmelzrohr 5 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurde mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Dann wurde in Äther und verd. Lauge aufgenommen, wobei alles in Lösung ging. Die Äther-Lösung wurde noch mehrmals mit Lauge ausgeschüttelt und die so getrennten alkalilöslichen und alkalionlöslichen Anteile für sich verarbeitet. Die allgemeinen Ergebnisse sind schon im theoret. Teil erwähnt worden.

Beim Dehydro-di-iso Eugenol-methyläther wurde ebenso verfahren.

### 39. I. Morghen: Eine Methode zur exakten quantitativen Bestimmung zweier organischer Substanzen nebeneinander.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1936.)

Bei Versuchen zur Spaltung aromatisch-aliphatischer Äther<sup>1)</sup> ergab sich die Notwendigkeit eine einwandfreie Methode auszuarbeiten, die es gestattet, zwei in ihren Eigenschaften sehr ähnliche, daher schwer trennbare organische Substanzen nebeneinander exakt zu bestimmen. Da diese Methode einer allgemeineren Anwendung fähig ist, wird sie im folgenden kurz mitgeteilt.

Sie beruht im Prinzip auf der Messung der Temperatur, bei der ein Stoff (A) bei Gegenwart verschiedener Mengen eines zweiten Stoffes (B) aus einem Lösungsmittel (C) beim Abkühlen (oder Erwärmen) ausfällt.

Wir betrachten also das Dreistoff-System: Lösungsmittel C, Stoff A und Stoff B, wobei A, oder A und B krystallinische Substanzen sind<sup>2)</sup>.

Um das System für praktische Analysen verwendbar zu machen, müssen wir es vereinfachen, und zwar nehmen wir den experimentell einfachsten Fall und halten A in bezug auf C konstant<sup>3)</sup>. Man bestimmt also die Änderung, welche die Ausfalltemperatur von A erleidet, wenn verschiedene Mengen B zugegen sind. Trägt man nun in einem Koordinatensystem auf der Abszisse den Gehalt von B (bezogen auf A+B) und auf der Ordinate die Ausfalltemperatur auf, so erhält man eine Kurve, die wir Ausfallkurve nennen wollen (Fig. 2, voll ausgezogene Kurve).

1) A. v. Wacek u. I. Morghen, B. **70**, 183 [1937].

2) Diese Methode wäre auch für flüssige Substanzen auszuarbeiten.

3) Die Summe (A + B) zu C konstant zu halten ist unvorteilhaft, da das Temperatur-Intervall in dem zu arbeiten wäre, zu groß ist. Die Analyse müßte dann stufenweise durchgeführt werden.

Umgekehrt kann man nun mit Hilfe der soeben bestimmten Ausfallkurve, das Verhältnis  $A/B$  eines Gemisches bestimmen und zwar folgendermaßen:

Wir lösen eine gewogene Menge  $(A+B)$  in soviel  $C$ , daß wir in den oberen Temperaturbereich der Ausfallkurve kommen. Wir erhalten eine bestimmte Ausfalltemperatur. Setzen wir diese in die Ausfallkurve ein, so entspricht sie daselbst einem gewissen Verhältnis  $B/A$ . Da nun in der Ausfallkurve  $A/C$  in einem bestimmten konstanten Verhältnis gehalten wurde, entspräche die Menge  $C$  einer bestimmten Menge  $A$ . Zieht man das so erhaltene  $A$  von  $(A+B)$  (Einwaage) ab, so erhält man einen Wert für  $B$ . Umgerechnet in Prozent  $B$  in  $(A+B)$  und in die Kurve eingetragen, bekommt man einen bestimmten, zum Beispiel niedrigeren Temperaturpunkt. Wir fügen in diesem Falle nun wieder  $C$  zu  $A+B+C$  und bestimmen abermals den Ausfallpunkt, dies solange bis übereinstimmende Temperatur erreicht ist (s. Ausführungsbeispiel). Praktisch wurde dies so ausgeführt, daß drei bis vier Punkte in der Nähe des Gesuchten bestimmt wurden. Diese, zu einer Kurve verbunden, geben die Möglichkeit einer exakten Interpolation.

Die Ausfallkurve haben wir bestimmt, indem wir auf der Abscisse  $\% B$  in  $(A+B)$  aufgetragen haben. Bei der Durchführung der Analyse ist aber das Verhältnis  $(A+B)$  (Einwaage) zu  $C$  gegeben. Da man  $\% B$  in  $(A+B)$  als Funktion von  $(A+B)/C$  ausdrücken kann, können wir uns die Auswertung der Ausfallkurve dadurch wesentlich vereinfachen, daß wir diese Umrechnung graphisch durchführen, indem wir im selben Schaubild die gegebene Abscisse ( $\% B$  in  $(A+B)$ ) als Abscisse verwenden und das Verhältnis  $(A+B)/C$  als Ordinate auftragen. (s. im Ausführungsbeispiel die punktierte Kurve.) Die Kurve ist die Abbildung der Funktion:  $y = a + x, \dots x = \frac{p \cdot a}{100 - p}$ .

$p = \% B$  in  $(A+B)$ ,  $a = \% A$  bezogen auf  $C$ ,  $x$  aus  $\dots: \frac{x}{a+x} = \frac{p}{100}$ .

Die Analysenapparatur ist aus Fig. 1 ersichtlich; sie besteht aus drei Gefäßen; das innere ist mit einer gasdichten Kappe, die mit Spiralfedern befestigt wird, versehen. In diese führt ein Rührer und, mit Vakuumschläuchen gasdicht verbunden, ein Thermometer und ein Bürettenabflußrohr. Das zweite Gefäß dient als Luftmantel und kann zwecks schnellerer Wärmeübertragung mit Flüssigkeit gefüllt werden. Das dritte äußerste Gefäß enthält die Heizflüssigkeit.

Man erhält genügend exakte Ergebnisse, wenn man wie folgt verfährt: Man wägt das Gemisch  $(A+B)$  in das Gefäß ein und läßt eine bestimmte Menge Lösungsmittel zufließen. Nachdem in den Gefäßmantel aus einem Niveaugefäß verdünntes Glycerin bis ungefähr  $\frac{1}{4}$  cm unter dem inneren Flüssigkeitsspiegel eingeführt wurde (s. Fig. 1), erwärmt man unter Rühren bis einige Grade (ungefähr  $8^{\circ}$ ) über die Ausfalltemperatur des reinen Stoffes  $A$  (immer gleiche Maximaltemperatur nehmen) und löst. Dann kühlt man auf  $2^{\circ}$  oberhalb des zu erwartenden Ausfallpunktes ab, läßt das Glycerin ausfließen und hält die Temperatur des Wasserbades konstant, einige Grade (z. B.  $5^{\circ}$ ) tiefer, als die des zu erwartenden Ausfallpunktes. Für die folgende genaue Bestimmung der Ausfalltemperatur müssen einige Impfkristalle vorhanden sein, die man durch einmaliges stärkeres Rühren (beim Lösen) und Hinaufspülen einiger Krystallfitter auf die Seitenwandungen leicht erhält. Sie werden dann  $2^{\circ}$  oberhalb der Ausfalltemperatur durch neuerliches

stärkeres Rühren in die Lösung gespült. Man nimmt als Ausfallpunkt vorteilhaft jenen an, bei dem schon eine gewisse geringe Menge von Krystallen ausgefallen ist.

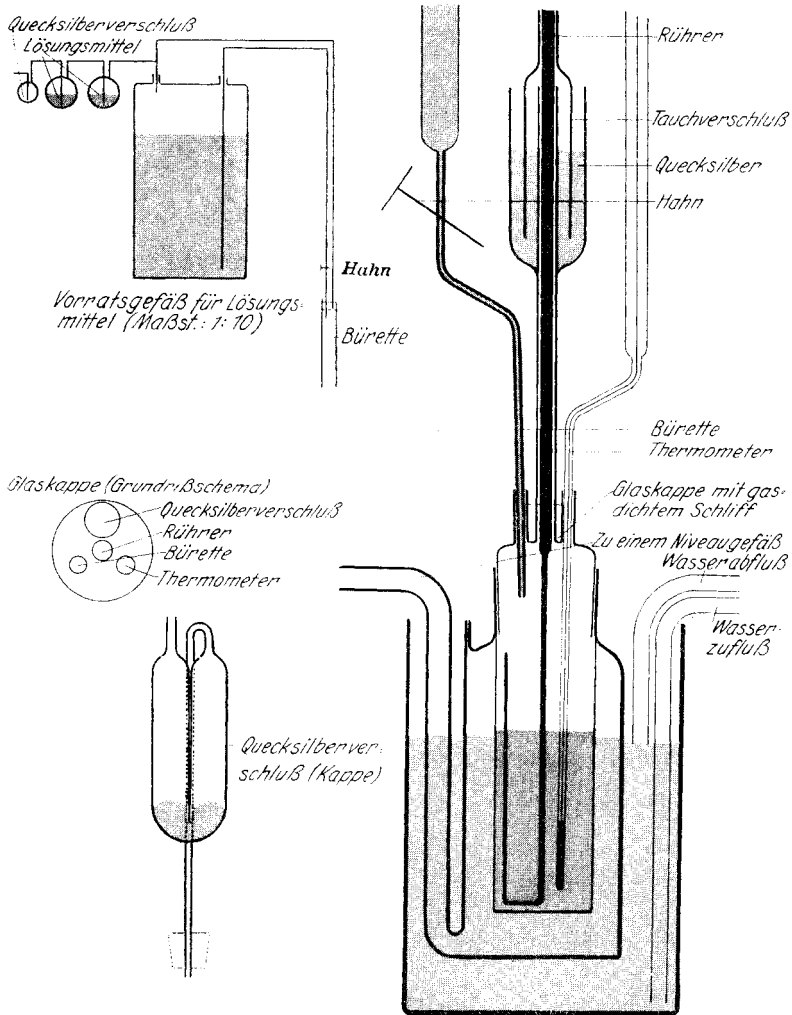


Fig. 1 (Maßst.: 1:2)

Fig. 1.

Um die gefundenen Werte zu kontrollieren bzw. um zu bestimmen, ob nicht z. B. durch die Anwesenheit anderer Stoffe eine übermäßige Depression der Ausfalltemperatur eingetreten ist, braucht man im allgemeinen nur vom reinen Stoff A oder B dazuzugeben und zu sehen, ob die daraus errechnete Ausfalltemperatur mit der gefundenen übereinstimmt.

Ausführungsbeispiel.

1) Ausfallkurve: Die Bestimmung der Ausfallkurve<sup>4)</sup> wird hier am Beispiel 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxy-benzol und 1-Propenyl-3-methoxy-4-oxy-benzol (Iso-eugenol) gezeigt, ein Stoffgemisch, welches man bei der „Spaltung“ von Iso-eugenol-äthyläther erhält.

Wir haben also: Stoff C: 50.5-proz. Äthanol (88.7 g H<sub>2</sub>O, 100 g 95.3-proz. Äthanol).

Die konkrete Konzentration des Alkohols ist an und für sich gleichgültig, sie muß nur während der Dauer aller Versuche konstant gehalten werden. Wie dies erreicht wurde, ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Stoff A: 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxy-benzol. Stoff B: Iso-eugenol.

Wir nehmen in diesem Fall die Menge des 1-Propenyl-3-oxy-4-äthoxy-benzols zu 50.5-proz. Alkohol konstant und zwar im Verhältnis 1.2500/100, und bestimmen uns vorerst den exakten Ausfallpunkt von A aus der 1.2500-proz. Lösung von A in C. Zu dieser Lösung fügen wir dann steigende Mengen von B zu.

Stoff (A):	Stoff (C):	% A in C: <sup>5)</sup>	Ausfalltemperatur:
0.4069 g	32.55 ccm	1.2500	27.45°, 27.45°
Stoff (B):	(A + B):	% B in (A + B):	Ausfalltemperatur:
0.1240 g	0.5309 g	23.38	26.00°, 26.00°, 26.05°
0.2770 g	0.6839 g	40.50	25.00°, 24.95°, 25.00°
0.5072 g	0.9141 g	55.55	23.45°, 23.45°
0.8122 g	1.2191 g	66.63	20.95°, 21.00°, 20.95°
1.3539 g	1.7608 g	76.89	16.95°, 17.05°, 16.95°
1.9076 g	2.3145 g	82.42	13.90°, 13.80°

Über 82.42 % B in (A+B) fängt bereits B an auszufallen.

Falls in der später zu analysierenden Substanz mehr als 82.42 % B vorhanden wären, müßte man durch Zugabe von reinem A das Verhältnis brauchbar gestalten. Man wird im allgemeinen, wenn möglich, den Stoff im konstanten Verhältnis zu C nehmen, der in dem zu analysierenden Stoff vorherrscht.

Die so erhaltenen Werte geben, wenn man als Ordinate die Temperatur, als Abscisse die Konzentration B in (A+B) einträgt, folgendes Bild:

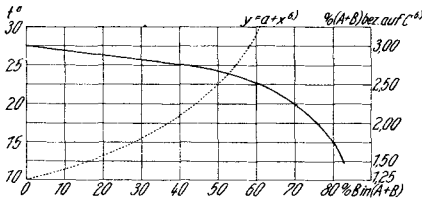


Fig. 2.

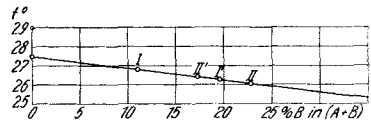


Fig. 2a.

<sup>4)</sup> Für die Herstellung der Ausfallkurve ist es zweckmäßig, zuerst durch Variation der Konzentration des Stoffes A im Lösungsmittel und der Art des Lösungsmittels (z. B. Wassergehalt des Äthanol) den Fall zu suchen, bei dem zwischen ungefähr 25° und 30° die Löslichkeit am stärksten von der Temperatur abhängig und der Ausfallpunkt am exaktesten bestimmbar ist.

<sup>5)</sup> A in g, bezogen auf zugefügtes Lösungsmittel in ccm bei 17.5°.

<sup>6)</sup> s. S. 196.

2) Analyse: In einem roh durchgeführten Vorversuch wird vorerst die Menge Lösungsmittel, die man für eine bestimmte Menge des zu analysierenden Gemisches braucht, um mit dem Ausfallpunkt in den oberen Bereich der Kurve zu kommen, bestimmt. Dann wägt man in unserem Beispiel 0.5439 g des Gemisches von (A+B) ein und fügt die im Vorversuch ermittelte Menge Lösungsmittel, hier 32.00 ccm zu. Nach Auflösen und Abkühlen finden wir eine Ausfalltemperatur von etwa 29°. (Siehe Fig. 2a.) Da bei der für die Ausfallkurve gewählten Konzentration reines A erst bei 27.45° ausfällt, ersehen wir daraus, daß die Lösung noch zu konzentriert an A sein muß. Wir fügen also neuerlich Lösungsmittel hinzu, und zwar im ganzen 34.00 ccm, und finden jetzt eine Ausfalltemperatur von 27.50°; auch diese zeigt, daß die Lösung noch etwas zu konzentriert an A ist. Wir verdünnen abermals, und zwar auf 35.00 ccm, und finden jetzt eine Ausfalltemperatur von 26.80°, 26.75° (I), die sich also bereits innerhalb der Grenzen der von uns bestimmten Kurve befindet. Nun entsprechen 35.00 ccm einer 1.2500-proz. Lösung von A in C 0.4375 g A; da wir 0.5439 g eingewogen haben, würde das Gemisch aus 0.4375 g A und 0.1064 g B, das sind 19.6% B, bestehen (I'). Wir finden für ein solches Gemisch in der Kurve eine Ausfalltemperatur von etwa 26.25°. Dies besagt uns, daß die Konzentration von A immer noch größer als 1.2500% sein muß und eine weitere Verdünnung daher nötig ist. Bei Zusatz von im ganzen 36.00 ccm bekommt man die Ausfalltemperatur von 26.05°, und 26.00° (II). Diesen 36.00 ccm entsprechen 0.4500 g A und 0.0939 g B, das ist 17.25% B (II'). In der Kurve lesen wir für ein Gemisch dieser Zusammensetzung eine Ausfalltemperatur von 26.4°. Die Lösung ist nun bereits an A verdünnter als 1.2500-proz.

Alle so erhaltenen Temperaturpunkte tragen wir uns jetzt in ein Koordinatensystem (Fig. 3) ein, in welchem die Abscisse die Anzahl ccm Lösungsmittel, die Ordinate die Temperatur bedeutet. Nennen wir diese Kurve die Interpolationskurve.

Da nun die Lösung bei 35.00 ccm noch zu konzentriert an A, bei 36.00 ccm aber bereits zu verdünnt ist, muß der gesuchte Punkt zwischen diesen beiden Werten liegen und kann jetzt rein graphisch aus der Interpolationskurve ermittelt werden. Wir versuchen es mit 35.50 ccm. Für 35.50 ccm bekommt man laut Interpolationskurve eine Temperatur von 26.40°. 35.50 ccm entsprechen weiter 0.4437 g A.....0.1002 g B.....18.40% B. Der Gehalt von 18.40% B im Gemisch entspricht auf der Ausfallkurve einer Temperatur von 26.35°. Es ergibt sich also der Unterschied von 0.05°. Nehmen wir jetzt 35.55 ccm Lösungsmittel, die 0.4444 g A entsprechen, so liest man aus der Interpolationskurve eine Temperatur von 26.35° ab. Berechnet man jetzt nach der angegebenen Weise die Zusammensetzung des Gemisches und die dieser Zusammensetzung entsprechende Ausfalltemperatur, so bekommt man jetzt den gleichen Wert. Das Gemisch besteht demnach aus 81.7% A und 18.3% B.

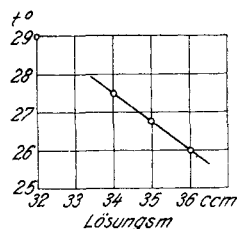


Fig. 3.

Aus der hier angegebenen Methodik ergibt sich zwangsläufig die Art, wie die Kontrollanalysen durchgeführt werden, da man bei Zugabe einer bekannten Menge der einen reinen Komponente die zu erwartende Ausfall-

temperatur berechnen kann. Diese muß dann mit der experimentell gefundenen übereinstimmen.

Die beschriebene analytische Methode beruht also letzten Endes auf nichts anderem als auf einer Konzentrationsbestimmung von A in (C+B), wodurch wir bei Kenntnis der Einwaage des Gemisches (A+B) zwangsläufig auch die Zusammensetzung angeben können. Die Verwendbarkeit der Analysenmethode wird durch die Neigung der Ausfallkurve direkt nicht beeinflusst. Selbst wenn die Kurve eine zur Abscisse parallele Gerade wäre, was dann zutreffen würde, wenn der Stoff B die Löslichkeit so beeinflusst, daß die Konzentrationsänderung kompensiert wird, ändert sich an der Anwendbarkeit der Methode nichts.

Wie wir im Analysenbeispiel gesehen haben, entspricht einer Temperaturänderung von 0.05° eine Änderung von 0.4437 g auf 0.4444 g A, also 0.0007 g, das ist etwa 0.15% vom Wert. Nehmen wir bei den normalen (schnellen) Analysen, die 4—8 Stdn. in Anspruch nehmen, einen Ablesefehler von höchstens  $\pm 0.1^\circ$  an, so ergibt sich in unserem Fall ein Fehler von maximal  $\pm 0.3\%$  vom gefundenen Wert des tatsächlich bestimmten Stoffes (A). Bei exakterer, dann allerdings auch etwas zeitraubender Ausführung kann man die Fehlergrenze noch herunterdrücken.

Hrn. Doz. Dr. A. v. Wacek danke ich bestens für seine freundliche Förderung, der Zellstoffabrik Waldhof-Mannheim für die Bereitstellung der Mittel.

---

#### 40. Yasuhiko Asahina und Itiro Yosioka: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXV. Mittel.: Synthese der Gyrophorsäure (II.), Umbilicarin- und Umbilicarsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]  
(Eingegangen am 12. Dezember 1936.)

Durch eine Reihe synthetischer Arbeiten gelangte man bisher entweder zum Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester<sup>1)</sup> oder zum Tetraacetylgyrophorsäure-methylester<sup>2)</sup>. Die freie Gyrophorsäure wurde aber noch nicht synthetisch dargestellt. Kuppelt man nun Tricarbäthoxy-lecanorsäure-chlorid (I) mit Orsellinaldehyd (II), so erhält man den Tricarbäthoxy-lecanoroyl-orsellinaldehyd (III), der sich nach weiterem Carbäthoxylieren zur zugehörigen Säure oxydieren läßt. Daß die Depsid-Bindung am *para*-Hydroxyl des Orsellinaldehyds stattfindet, geht aus den umfassenden Untersuchungen von E. Fischer und Mitarbeitern sowie aus den zahlreichen im hiesigen Laboratorium gewonnenen Ergebnissen hervor. Das so entstandene, tetracarbäthoxylierte Tridepsid IV liefert beim Entcarbäthoxylieren die Lecanoroyl-orsellinsäure (V), die sich als identisch mit der natürlichen Gyrophorsäure erweist. In gleicher Weise liefert das Triacetyl-lecanorsäure-chlorid (VI), mit Orsellinaldehyd (II) gekuppelt, den Triacetyl-lecanoroyl-orsellinaldehyd, der sich nach

1) B. **65**, 983 [1932]; Journ. chem. Soc. London **1933**, 493.

2) Monatsh. Chem. **61**, 147 [1932].