

Reduktion von 2,2'-Dinitro-*N*-methyl-6-äthoxy-diphenylamin.

1 g X wurde in eine Lösung von Zinnchlorür in Eisessig eingetragen. Es fielen nach Selbsterwärmung hellgelbe Krystalle (Zers.-Pkt. 189—191°) aus, welche mit Natronlauge zersetzt und mit Chloroform extrahiert wurden. Der Chloroformrückstand war ein braunes Öl, das beim Anreiben mit Alkohol erstarrte und, aus Benzin umkrystallisiert, farblose, lange und breite Spieße vom Schmp. 103—105° ergab.

2.598, 1.983 mg Sbst.: 6.675, 5.100 mg CO₂, 1.920, 1.480 mg H₂O. — 4.540, 4.425 mg Sbst.: 0.666 ccm N (22°, 737 mm), 0.652 ccm N (24°, 737 mm).

C₁₆H₁₉ON₃. Ber. C 70.04, H 7.4, N 16.34.

Gef. „ 70.07, 70.14, „ 8.27, 8.35, „ 16.46, 16.42.

Die Reduktion mit alkohol. Ammoniak und die Reduktion nach Eckert und Steiner⁸⁾ führte ebenfalls nicht zum Phenazoniumsalz. Versuche, den Ringschluß beim *N*-Methyl-2,2'-diamino-6-äthoxy-diphenylamin mittels ZnCl₂ bzw. HBr durchzuführen, verliefen negativ.

9. Constantin Belcot: Über die Oberflächenspannung an der Grenzschicht zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten (V. Mittel.).

[Aus d. Chem.-techn. Institut d. Universität Bukarest, Rumänien.]

(Eingegangen am 25. September 1937.)

Die Erscheinungen an der Oberfläche ölübergzogenen Wassers wurden von Lord Rayleigh¹⁾, weiterhin von Devaux²⁾ und A. Marcelin³⁾ untersucht. Langmuir⁴⁾ versuchte als erster, die tiefere Ursache dieser Phänomene aufzudecken, indem er — fast gleichzeitig mit Harkins⁵⁾ — die Begriffe der „Polarisation“ oder Oberflächenorientierung und der „aktiven Gruppen“ einführte. Diese genialen und fruchtbaren Annahmen wurden seitdem durch die Krystallanalyse mit Hilfe von X-Strahlen zum Teil bestätigt [A. Müller⁶⁾, G. Shearer⁷⁾, Piper und Grindley⁸⁾, J. J. Trillat⁹⁾; vergl. auch P. Woog¹⁰⁾ und Lecomte de Nouy¹¹⁾].

N. K. Adam¹²⁾ setzte diese Untersuchungen fort und kam zu dem Schluß, daß den Molekülen der sich auf Wasser ausbreitenden Körper eine in die Länge gezogene, durch eine die aktive Gruppe enthaltende „Anschwellung“ begrenzte, Form zuzuschreiben sei.

A. Marcelin¹³⁾ schließlich nimmt an, daß die Oberflächenlösung ein physikalischer Übergangszustand ist zwischen dem gasförmigen und dem

1) Philos. Mag. **48**, 331 [1899]. 2) Rev. scient. **55**, 3 [1914]; **57**, 3 [1914].

3) Ann. Physique [9] **1**, 19 [1914].

4) Met. Chem. Eng. **15**, 468 [1916]; Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1898 [1917].

5) Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 354, 541 [1917].

6) Proceed. phys. Soc. **35**, 81 [1923]; Proceed. Roy. Soc. London (A) **105**, 500 [1924].

7) Proceed. phys. Soc. **35**, 81 [1923].

8) Proceed. phys. Soc. **35**, 269 [1923].

9) Thèse (Paris, 1926) u. „Les applications des rayons X“ (Presses univers. Paris 1930).
10) „Contribution à l'étude du graissage“ (Delagrave, Paris 1926).

11) „Equilibres superficielles des solutions colloïdales“ (Masson, Paris 1930).

12) Proceed. Roy. Soc. London (A) **101**, 452 [1922].

13) Bull. Soc. chim. France [4] **30**, 1119 [1921]; Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 381 [1921]; vergl. auch das Buch desselben Autors: „Solutions superficielles“ (Presses univers. Paris 1931).

flüssigen Zustand — ein Übergangszustand insofern, als er noch die Eigenschaften des Gases besitzt, trotzdem er bereits eine Lösung darstellt.

Auch die Orientierung von Seifenmolekülen wurde untersucht. Hierzu führen wir die Arbeiten von Perrin¹⁴⁾ und Finkle, Draper und Hildebrand¹⁵⁾ an.

Harkins sowie Davies und Clark¹⁶⁾ kritisieren die auf der doppelten Oberflächenspannung des Grenzflächenhäutchens aufgebaute Emulsionstheorie von Bancroft und stellen eine Theorie über den Reaktionsmechanismus von Seifen in flüssigen Medien auf.

Die Alkalisalze der Fettsäuren wurden von Donnan und Potts¹⁷⁾, Ramsden¹⁸⁾ und Bancroft¹⁹⁾ untersucht. Die neuen Versuche bestätigen die frühere Beobachtung von Quincke²⁰⁾ über die Wirkung von Natronlauge auf die Stabilität von Emulsionen; Donnan²¹⁾, Reinders²²⁾ und Dubrisay²³⁾ versuchten, daraus eine analytische Methode abzuleiten.

Nach der Arbeit von H. Hartridge und R. A. Peters²⁴⁾ besteht außer dem Einfluß der H-Ionen-Konzentration noch ein Salzeffekt. So liefern beispielsweise Borax- und Phosphatpuffer beim gleichen p_H nicht immer die gleichen Ergebnisse. Um die Einführung großer Elektrolytmengen in Lösungen, wie es bei Pufferlösungen der Fall ist, zu vermeiden, haben Romann²⁵⁾ und ich²⁶⁾ daran gedacht, die Oberflächenspannung zwischen einer Fettsäurelösung in Benzol und wäßrigen Lösungen verschiedener Alkalien mit sehr verschiedenen Dissoziationskonstanten miteinander zu vergleichen. Wir haben deshalb Lösungen von gleicher Ionen-Konzentration, aber verschiedener Gesamt-Konzentration, hergestellt.

An der Oberfläche der Benzol-Lösungen findet eine Neutralisation der Fettsäure statt. Das entstandene Salz bleibt an der Oberfläche des Benzoltropfens und ruft eine starke Herabsetzung der Oberflächenspannung hervor. Diese Herabsetzung hängt von der Konzentration des entstandenen Salzes und somit von der OH-Ionen-Konzentration ab. Wenn diese also maßgebend ist, müßte man bei den drei untersuchten Alkalien, unabhängig von der Natur des Anions und der Konzentration der nicht dissoziierten Moleküle, bei gleichen Ionen-Konzentrationen die gleiche Herabsetzung der Oberflächenspannung feststellen.

14) Ann. Physique [9] **10**, 160 [1918].

15) Colloid Symposium Monogr. I, 197 [1923].

16) Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 354, 541 [1917].

17) Kolloid-Ztschr. **7**, 208 [1910].

18) Ztschr. physik. Chem. **47**, 336 [1904].

19) Journ. physik. Chem. **17**, 514 [1913]; vergl. auch Clayton, „The theory of emulsions and their technical treatment“ (Churchill, London, II. Ausgabe, 1928); Otto Lange, „Les émulsions“ (éd. franc. 1933).

20) Wied. Ann. **35**, 562 [1888].

21) Ztschr. physik. Chem. **31**, 42 [1899].

22) „Gedenkboek aangeboden aan J. M. van Bemmelen“ (1910), S. 333.

23) Ann. Chim. [9] **9**, 25 [1908]; Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 657 [1913]; Dubrisay u. Picard, Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 589 [1923]; **178**, 205 [1924].

24) Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 348 [1922].

25) R. Romann u. C. Belcot, I. Mitteil.: Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 685 [1924].

26) II. Mitteil.: B. **61**, 355 [1928]; III. Mitteil.: Bull. Soc. roum. Physique **35**, 119 [1933]; IV. Mitteil.: ebenda **35**, 157 [1933].

Um den durch die chemische Natur des organischen Lösungsmittels ausgeübten Einfluß zu erkennen, haben wir unsere Versuche nicht nur mit Benzol, sondern auch mit Schwefelkohlenstoff, Toluol und Chloroform ausgeführt. Wir beabsichtigen, auf diese Weise später die Fraktionen des Petroleums auf den Prozentgehalt an Naphthensäuren hin zu untersuchen.

Der Einfluß des Charakters der Fettsäure, d. h. der Einfluß von Kettenlänge und Doppelbindungen, wurde dadurch geprüft, daß wir Versuche mit Lösungen von Palmitin-, Stearin- und Ölsäure in verschiedenen Konzentrationen, bis fast zur Sättigung, ausführten. Wir untersuchten schließlich auch den Einfluß einiger Elektrolyte mit gleichem Kation (Natriumcarbonat und Natriumchlorid), um zu erfahren, ob der in diesen Fällen verschiedene Dissoziationsgrad von Einfluß ist, und ob die Elektrolyte, wie bei allen Kolloid-Erscheinungen, eine spezifische Wirkung haben.

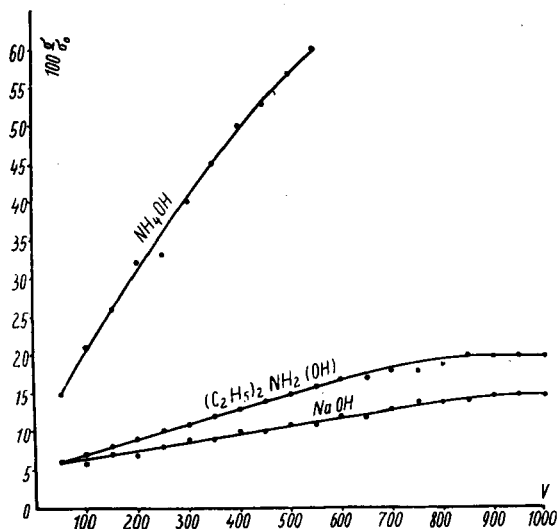


Fig. 1. V = Gesamt-Verdünnung der alkalischen Lösungen. 0.7-proz. Lösung von Stearinsäure in Benzol.

wir bei Untersuchung des Einflusses der OH-Ionen-Konzentration für einige Fettsäuren bei verschiedener Konzentration erhielten.

A) Einfluß der OH-Ionen-Konzentration.

Schon 1923 vermuteten wir, daß die Verminderung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten von der OH-Ionen-Konzentration abhängig ist. Zum Beweis dieser Hypothese wurden Lösungen von Natronlauge, Diäthylamin und Ammoniak von derselben Ionen-Verdünnung, aber verschiedener Absolutkonzentration, untersucht.

Zur Ermittlung der Oberflächenspannung benutzten wir die Tatesche Methode der Zählung der aus einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen an einer bestimmten Capillare gebildeten Tropfen. Wir hielten uns dabei an die Morganschen Richtlinien.

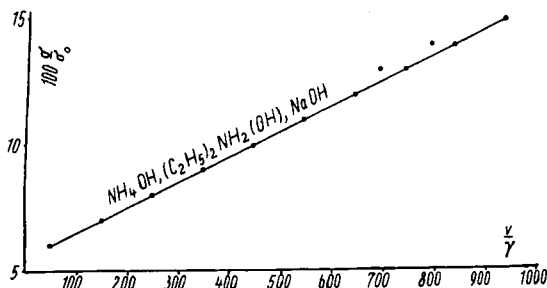


Fig. 2. 0.7-proz. Lösung von Stearinsäure in Benzol. v/γ = Ionen-Verdünnung der alkalischen Lösungen.

n bedeutet die Tropfenzahl eines konstanten Volumens der Benzol-Lösung in den alkalischen Lösungen, n' die Tropfenzahl desselben Volumens in destilliertem Wasser, σ_0 die Oberflächenspannung von destilliertem Wasser und σ die Oberflächenspannung der Benzol-Lösung $\left(\frac{n}{n'} = \frac{K/\sigma_0}{K/\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$.

I) Eine 0.7-proz. Lösung von Stearinsäure in Benzol ließen wir in alkalische Lösungen: a) verschiedener Gesamt-Verdünnung, b) verschiedener Ionen-Verdünnung, eintreten. Die Ergebnisse finden sich in den Figuren 1 und 2.

II) Ebenso verfahren wir mit 0.7-proz. Lösungen von Palmitinsäure in Benzol. Die Figuren 3 und 4 geben die Ergebnisse wieder.

III) Die Figuren 5 und 6 endlich bringen die Ergebnisse, die wir mit 0.7-proz. Lösungen von Ölsäure in Benzol erhielten.

Es ergibt sich folgendes:

1. Die Oberflächenspannung an der Trenn-

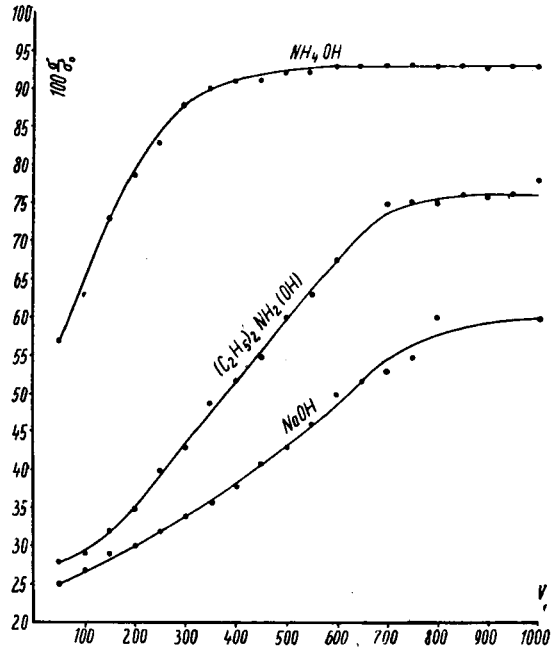


Fig. 3. 0.7-proz. Lösung von Palmitinsäure in Benzol. V = Gesamt-Verdünnung.

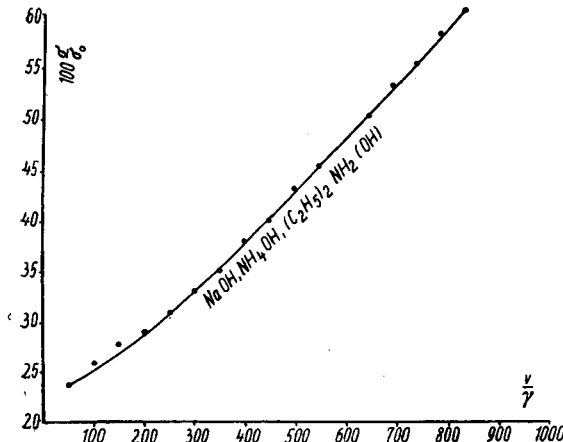


Fig. 4. 0.7-proz. Lösung von Palmitinsäure in Benzol. v/γ = Ionen-Verdünnung.

fläche der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten — Wasser und Benzol — ist sehr groß, wie auch schon von anderen Forschern festgestellt wurde.

2. Der Einfluß der OH-Ionen zeigt sich deutlich. Bei Lösungen gleicher Ionen-Konzentration, aber sehr verschiedener Gesamt-konzentration [Natriumhydroxyd ist fast vollständig dissoziiert, Diäthylamin hat die Dissoziationskonstante 1.26×10^{-3} und Ammoniak²⁷⁾ 2.30×10^{-5}] erhielten wir praktisch die

²⁷⁾ W. Kopaczewski, „Les ions d'hydrogène“ (Gauthier-Villars, Paris 1926), S. 285 u. American Year Book 1929.

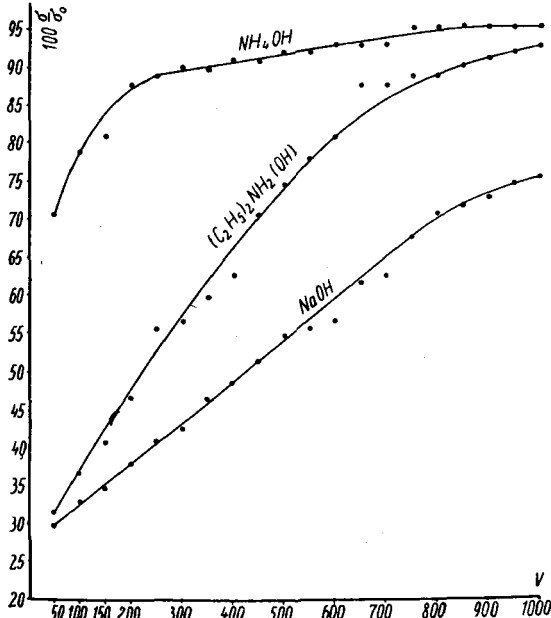


Fig. 5. 0.7-proz. Lösung von Ölsäure in Benzol.
V = Gesamt-Verdünnung.

flächenspannung. Daher führten wir unsere Untersuchungen nur mit Natronlauge fort.

5. Bei der Neutralisation der in Benzol gelösten Fettsäure durch die in der wäßrigen Lösung befindliche Base entsteht ein aktives Salz, das die Oberflächenspannung an der Berührungsfläche der beiden flüssigen Phasen herabsetzt.

6. Bei derselben Säure hängt die Menge des an der Berührungsfläche entstandenen Salzes nur von der Konzentration der OH-Ionen in der wäßrigen Lösung ab.

gleiche Tropfenzahl, also die gleiche Herabsetzung der Oberflächenspannung.

Man erhält also drei verschiedene Kurven für die drei verschiedenen Lösungen verschiedener Gesamtkonzentration und dieselbe Kurve für die basischen Lösungen der gleichen Ionenkonzentration.

3. Die stärkste Wirkung auf die Oberflächenspannung übt die Stearinsäure aus. Dies rührt von der kolloiden Natur, der Orientierung in der Oberflächenschicht und der Löslichkeit der entstandenen Salze in Wasser her.

4. Nur die OH-Ionen, aber nicht die Kationen der Base, sind von Bedeutung für die Ober-

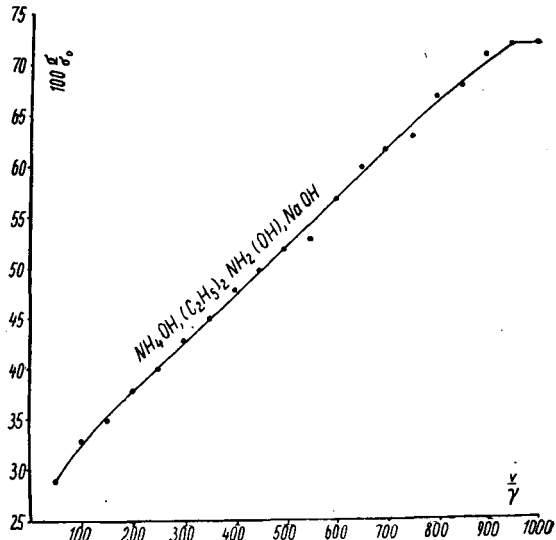


Fig. 6. 0.7-proz. Lösung von Palmitinsäure in Benzol. v/γ = Ionen-Verdünnung.

B) Einfluß des Charakters und der Konzentration der Fettsäuren.

Die Seifen gehören zu den ionisierbaren Substanzen, deren Verhalten eine weitgehende Analogie mit dem der Proteinsalze und der Gelatine zeigt.

Der Hauptunterschied zwischen den Seifen gesättigter und ungesättigter homologer Reihen ist nicht so sehr in Verschiedenheiten der Konstitution als vielmehr im Lösungszustand zu suchen. Die verdünnten Lösungen sind „kristalloidal“, ausgenommen die von der Hydrolyse herrührenden sog. „sauren“ kolloidalen Seifen, die bei äußerster Verdünnung vorherrschen. In verdünnten Lösungen findet man Ionen neben nicht dissoziierten Seifenmolekülen. Die Bildung von kolloidalen Lösungen wird begünstigt durch Temperaturerniedrigung, durch Erhöhung des Molekulargewichts bei homologen Reihen und durch Zufügen von Salzen.

Man hat ferner festgestellt, daß in einem kolloidalen System zwischen den verschiedenen Komponenten ein echtes umkehrbares Gleichgewicht bestehen kann. Die kolloidalen Teilchen stellen dann bestimmte, stabile Aggregate dar. Das aufbauende Element ist hierbei ein solches Aggregat und nicht das Molekül oder das einfache Ion; dieses Aggregat kann durch ein Ultrafilter, das für Moleküle ohne weiteres durchlässig ist, zurückgehalten werden.

Donnan²⁸⁾ untersuchte die Bildung von höheren Komplexen, z. B. $[R.Na]^{20} \rightleftharpoons 20Na + [R.Na]^{20}$. Das Problem der Zusammensetzung der Ionenmicelle ist allerdings noch nicht endgültig gelöst. Die einfachste Hypothese besteht darin, die Micelle als eine stark hydratisierte Anhäufung von Ionen, z. B. von Stearationen, aufzufassen. Eine genauere Formulierung müßte außerdem auch die Adsorption undissoziierter Seifenmoleküle durch die Micelle berücksichtigen. Man betrachtet gewöhnlich den kolloidalen Bestandteil von Seifenlösungen als eine Anhäufung undissoziierter Moleküle, die eine gewisse Anzahl OH-Ionen adsorbiert haben. Die Metall-Ionen bilden die äußere Hülle einer elektrischen Doppelschicht.

Ein monomolekulares Seifenhäutchen bildet sich nur in sehr verdünnten Lösungen. Die Natur des entstandenen Häutchens, und damit die Veränderungen der Oberflächenspannung hängen von der Löslichkeit der Seife in Wasser, d. h. von dem Charakter der zugrunde liegenden Fettsäuren ab (siehe A).

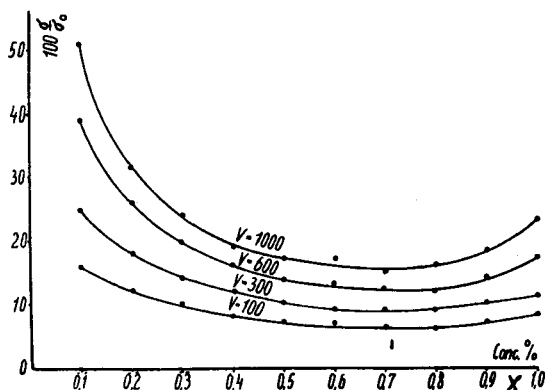


Fig. 7. Stearinsäure. 0_x = Konzentration der Säure in Prozent. V = Gesamt-Verdünnung der alkalischen Lösung.

²⁸⁾ Philos. Mag. [6] 1, 647 [1901]; Ztschr. Elektrochem. 17, 572 [1911]; Donnan u. Harris, Journ. chem. Soc. London 99, 1554 [1911]; Donnan u. Potts, Kolloid-Ztschr. 7, 208 [1910]; s. Fußn. 17.

Geringe Elektrolytmengen (z. B. NaCl) begünstigen die Bildung eines Häutchens, indem sie die Oberflächenspannung an der Berührungsfläche Wasser/Benzol beträchtlich herabsetzen. Wir werden dies in einer späteren Arbeit zeigen.

Den Einfluß des Charakters und der Konzentration der Fettsäuren, Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, zeigen die in den Fig. 7—9 dargestellten Ergebnisse.

Die Versuchsmöglichkeit mit Stearinsäure ist beschränkt durch die geringe Löslichkeit dieser Säure in Benzol, ihre Wirkung ist aber beträchtlich. Bei der Herabsetzung der Oberflächenspannung läßt sich ein Minimum feststellen, das bei der Stearinsäure besonders stark ausgeprägt ist. Unsere Versuche liefern für diese Erscheinung eine Erklärung, denn

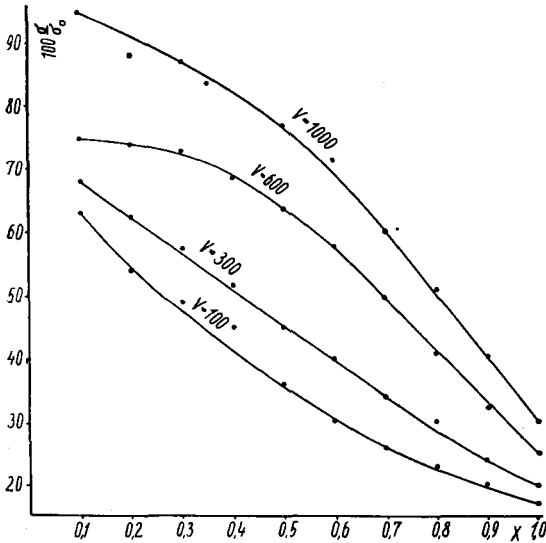


Fig. 8. Palmitinsäure. 0_x = Konzentration der Säure in Prozent. V = Gesamt-Verdünnung der alkalischen Lösung.

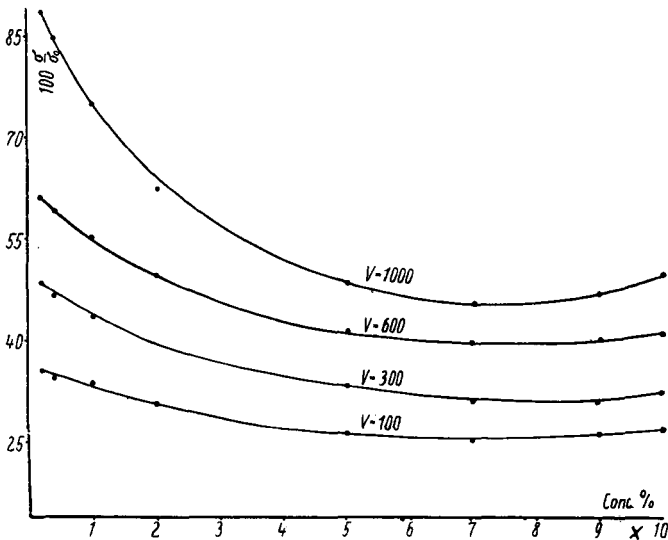


Fig. 9. Ölsäure. 0_x = Konzentration der Säure in Prozent. V = Gesamt-Verdünnung der alkalischen Lösung.

man kann feststellen, daß die Löslichkeit der Stearate geringer ist und daß die Bildung der kolloidalen Micellen ein Maximum der Oberflächenspannung bedingt.

Den HHrn. Professoren E. Angelescu und Cr. Musceleanu möchten wir für ihre wertvolle Unterstützung und ihre Ratschläge unseren lebhaftesten Dank aussprechen.

10. Karl Heinrich Slotta und Richard Kethur: Zur Synthese sympathomimetisch wirkender Localanästhetica.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1937.)

Da die synthetischen Localanästhetica keine sympathomimetische Wirkung besitzen, injiziert man sie meistens in Kombination mit Sympathomimeticis, um ihre Wirkung möglichst lange an der Injektionsstelle festzuhalten. So wird z. B. Novocain mit Suprarenin kombiniert. Vergleicht man die Konstitution synthetischer Localanästhetica, so ergibt sich, daß sie fast ausschließlich alkylsubstituierte β -Amino-äthanole oder γ -Aminopropanole sind, die mit *p*-Amino-benzoesäure (Novocain, Tutocain oder Pantocain) oder mit Benzoesäure (Stovain) verestert sind. Schon der Benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester ist ein Localanestheticum, und die Gruppierung $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(R)_2$ stellt den Grundtyp vieler Localanästhetica dar.

Andererseits ist bekannt, daß Aryl-äthylamine sympathomimetisch wirken, im einfachsten Falle also β -Phenyl-äthylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, den Grundtypus der Sympathomimetica darstellt. Unseres Wissens hat man noch nie versucht, diese beiden charakteristischen Atomgruppierungen eines veresterten Aminoalkohols und eines Äthylamins an ein und demselben Benzolkern zu verknüpfen. Solche Substanzen, also die Ester der β -[Carboxy-phenyl]-äthylamine, $RO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, müssen nach diesen Überlegungen localanästhetische und sympathomimetische Eigenschaften in sich vereinigen. Wir haben zunächst die Synthese der Methyl- und Äthylester durchgeführt und darüber hinaus schon Versuche zur Darstellung der Alkylamin-alkylester unternommen.

Da die *o*-Aminobenzoesäure-ester als Localanästhetica keine Bedeutung besitzen, beschränkten wir uns auf die Herstellung der *m*- und *p*-Derivate.

Für uns lag es nahe, die Synthese durch elektrolytische Reduktion der ω -Nitro-styrole, die noch eine veresterte Carboxyl-Gruppe enthielten (V), durchzuführen.¹⁾ Wenn diese auch nicht so glatt wie im Falle des Mezcalins verlief, so bot sie doch keine wesentliche Schwierigkeit. Viel unangenehmer war die Beschaffung der Ausgangssubstanz. Für die Herstellung von *m*-Carboxymethyl- ω -nitro-styrol (V) versuchten wir zunächst einmal im *m*-Cyan-benzaldehyd die Aldehyd-Gruppe zum Nitrostyrol umzusetzen und dann aus der Cyan-Gruppe den Methylester zu machen. *m*-Cyan-benzal-

¹⁾ K. H. Slotta u. G. Szyszka, Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 344 [1933].