

wobei das Orthohydroxydgel nach einigen Tagen in schwarzes Ferroferrit überging. Unsere Diskussion wäre nicht vollständig, wenn man nicht berücksichtigt, daß die in das Gel hineindringenden Hemmungskörper den Dampfdruck des osmotischen Gelwassers erniedrigen können, so daß der Wasserverlust des Hydrogels aufgehalten wird und die Alterung im wäßrigen Milieu unterbleibt²⁸⁾. Jedes Mittel, das imstande ist, die beginnende Peptisation des hydrophilen Orthoferrihydroxyd-Gels einzuleiten oder auch nur seine Entquellung zu verhindern, ist als alterungshemmendes Mittel recht. Der Turgor des Gels darf unter diesen Umständen nicht abnehmen.

73. Josef Unterzaucher und Karl Bürger: Über die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 12. Januar 1938.)

In unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir lediglich kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen berücksichtigt. Die Weiterführung der Versuche ergab auch für stickstoff- und schwefelhaltige Substanzen befriedigende Ergebnisse. Die Methode sei im folgenden beschrieben.

Einleitung.

Der Gedanke der direkten, quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen ist durchaus kein neuer, und verschiedene Autoren haben bereits mit Erfolg versucht, zu einer brauchbaren analytischen Bestimmungsmethode zu gelangen. Allerdings wurden die meisten dieser bekannten Methoden für den Maßstab der Makroanalyse ausgearbeitet, was für die heutigen Bedürfnisse nicht mehr zureicht. Die steigende Bedeutung der Mikroelementaranalyse für die synthetische und präparative organische Chemie erfordert demnach, die brauchbaren Makromethoden möglichst zu verfeinern oder überhaupt neu zu gestalten. So ist denn auch der Gedanke der Mikro-Sauerstoffbestimmung mehr ein Erfordernis geworden als ein Wunsch.

Es wurden daher in letzter Zeit von verschiedenen Seiten erfolgreiche Versuche unternommen, eine der bestehenden Sauerstoffbestimmungsmethoden in den Mikro-Maßstab überzuführen^{2) 3)}. Nachstehende Arbeit soll ebenfalls ein Beitrag dazu sein. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß die vorliegende Arbeit unabhängig und ohne Kenntnis von der unter ³⁾ erwähnten Arbeit von J. Lindner und W. Wirth ausgeführt wurde.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den Sauerstoff einer organischen Verbindung quantitativ zu ermitteln. Abgesehen von der klassischen indirekten Methode der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes aus der Differenz zu 100%, nach Ermittlung sämtlicher anderen Bestandteile des betreffenden Körpers, seien hier 5 bekannte Methoden erwähnt.

²⁸⁾ vergl. darüber A. Krause u. K. Dobrzyńska, l. c.

¹⁾ B. **70**, 1392 [1937].

²⁾ C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik **9**, 8 [1936].

³⁾ J. Lindner u. W. Wirth, B. **70**, 1025 [1937].

I) Vollständige Oxydation der Verbindung mittels eines anorganischen Agens und nachfolgende Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs⁴⁾.

II) Destruktive katalytische Hydrierung der Substanz mit nachfolgender Bestimmung des sich dabei entwickelnden Wassers⁵⁾.

III) Destruktive Desoxydation durch eine Substanz, die fähig ist, sich mit dem Sauerstoff der zu bestimmenden Verbindung zu vereinigen, mit nachfolgender Bestimmung des Gewichtszuwachses der Substanz, der durch den Sauerstoff hervorgerufen wurde⁶⁾.

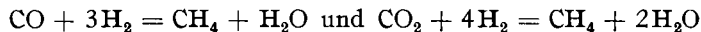
IV) Zerstörende Chlorierung der Substanz mit nachfolgender Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Zersetzungsgase⁷⁾.

V) Vollständige katalytische Oxydation der Substanz im Sauerstoffstrom. Das gebildete Kohlendioxyd und das Wasser werden gleichzeitig mit einer volumetrischen Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs ermittelt⁸⁾.

Von diesen 5 erwähnten Methoden ist diejenige von R. W. Kirner⁸⁾ für den Mikromaßstab ausgearbeitet und erlaubt eine gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Ihre Ausführung ist aber sehr langwierig, die Apparatur sehr kompliziert und erfordert eine spezielle Arbeitstechnik. Von den anderen Methoden ist allein die unter II angegebene und erstmals von H. ter Meulen und J. Heslinga ausgeführte Hydrierungsanalyse zur Überführung in den Mikromaßstab geeignet. Alle bisher bekannten Arbeiten über eine Mikro-Sauerstoffbestimmung gründen sich auf diese Methode, ebenso die von den Verfassern nachstehend ausgearbeitete.

Wesen der Methode.

Unsere Arbeitsweise beruht auf der katalytischen Hydrierung des Sauerstoffs der zu analysierenden Verbindung zu Wasser, das aufgefangen und gewogen wird. Die quantitative Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser muß nach den Gleichungen



erfolgen. Bei diesen von selbst sich unendlich langsam einstellenden Gleichgewichten wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit eines Katalysators derart erhöht, daß sich die Reaktionen innerhalb kürzester Zeit vollziehen, und man trage stets Sorge, daß deren quantitativer Verlauf sichergestellt ist. Davon hängt die erfolgreiche Durchführung jeder Bestimmung ab, und es sei hier eindringlich darauf hingewiesen, daß die bei dieser Bestimmung auftretenden Fehlerquellen nur durch peinlichste Sorgfalt und Sauberkeit sowohl bei der Herstellung der zur Analyse nötigen Reagenzien als auch bei der Durchführung der Bestimmung selbst auf das erträgliche Mindestmaß eingeschränkt werden können. Es ist zweckdienlich, sich vor der Durchführung dieser Bestimmung mit dem Wesen und der Technik der quantitativen Mikroelementaranalyse gründlich vertraut zu

⁴⁾ A. Stromeyer, A. **117**, 247—260 [1861]; E. H. v. Baumhauer, A. **90**, 228—231 [1854]; Gay Lussac u. Thénard, Ann. chim. **79**, 60—62 [1811].

⁵⁾ H. ter Meulen u. J. Heslinga, „Neue Methoden d. organ.-chem. Analyse“ (Leipzig, Akad. Verlagsges., 1927); Brennstoff-Chem. **12**, 401—402 [1931]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 509—514 [1922]; **43**, 899—904 [1924]; W. W. Russell u. J. W. Fulton, Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. **5**, 384—386 [1933].

⁶⁾ H. Cretier, Ztschr. analyt. Chem. **13**, 1—6 [1874].

⁷⁾ A. Mitscherlich, B. **1**, 45—48 [1867].

⁸⁾ W. R. Kirner, Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. **6**, 358—363 [1934]; **7**, 363—368 [1935]; **8**, 57—61 [1936].

machen. Die zur Bestimmung nötigen Reagenzien sind von den einschlägigen Firmen stets „zur Analyse“ zu bestellen und, wenn nötig, selbst noch weiter zu reinigen.

Der Katalysator.

Als Katalysator dient hochaktives Nickel, das sich von allen Hydrierungskatalysatoren am besten bewährt hat. Trotzdem ist es in alleiniger Anwesenheit für den quantitativen Verlauf der beiden Reaktionen, insbesondere der zweiten, nicht ganz ausreichend, da bei längerer Verwendung die gefundenen Wasserwerte zu niedrig ausfallen und in der Folge immer niedriger werden, was von einer fortschreitenden Ermüdung des Nickels herühren dürfte; denn mit Natronkalk konnte Kohlendioxyd nachgewiesen werden, das eben den Katalysator passiert hatte. Dieser Mangel konnte durch Hinzufügung von sog. wasserbildenden Katalysatoren, die die äußerst schwer reduzierbaren Oxyde des Aluminiums (Al_2O_3), Titans (TiO_2) und des Thoriums (ThO_2) darstellen, behoben werden. Nach dem Vorschlagter Meulens wurde Thoriumoxyd verwendet, das in einer Menge von 10% des Gewichtes des Nickels hinzugefügt wurde. Um besonders aktives Nickel zu erhalten, gingen wir am besten in folgender Weise vor.

Reinstes, kobaltfreies Nickelnitrat + $6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) wird in einem Becherglas mit reiner Ameisensäure im Überschuß überschichtet und vorsichtig erwärmt. Es vollzieht sich alsbald eine stürmische Reaktion unter Entweichen von Stickoxyden, die durch Kühlung eingedämmt wird. Mit dem Nachlassen der Stickoxyd-Entwicklung wird dann wieder langsam erwärmt und schließlich zum Sieden erhitzt, bis keine Stickoxyde mehr nachzuweisen sind. Auf diese Art wird alles Nickelnitrat in Nickelformiat übergeführt. Die Nickelformiatlösung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade soweit als möglich eingengt und schließlich im Luftbade über freier Flamme getrocknet, jedoch so vorsichtig, daß Zersetzung zum Nickeloxyd vollkommen vermieden wird. Das Nickelformiat wird in einer Reibschale sehr fein gepulvert, mit Thoriumformiat im Verhältnis 10:1 vermischt, wieder gepulvert und hierauf unter ständigem Rühren auf etwa 130° so lange erwärmt, bis das anfangs stärkere Entweichen von Ameisensäure aus dem Thoriumformiat nachgelassen hat. Man erhält auf diese Art ein sehr reines mit der nötigen Menge Thoriumoxyd versehenes Nickelformiat, das nur mehr im Wasserstoffstrom reduziert zu werden braucht, um den gebrauchsfertigen Katalysator zu liefern. Die Reduktion vollzieht sich außerordentlich leicht, schneller als bei allen anderen Nickelsalzen; die Aktivität eines so dargestellten Präparates ist außerordentlich hoch. Außerdem ist es auf diese Weise möglich, den Katalysator auf Vorrat herzustellen, ohne Gefahr zu laufen, daß seine Aktivität darunter leidet. Nickelformiat ist sehr beständig, wenn man den Zutritt von Feuchtigkeit vermeidet. Ist es einmal zu Nickel reduziert, so ist jeder Luftzutritt auszuschließen, denn es hat sich gezeigt, daß dieses hierbei in seiner Aktivität eine derartige Beeinträchtigung erfährt, daß es für den vorliegenden Zweck unbrauchbar wird, was auf eine Veränderung der Feinstruktur durch das dabei jedesmal auftretende Aufglühen schließen läßt. Dem Nickelformiat werden noch hirsekorngroße Quarzsplitter hinzugefügt, die eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators im Rohrquerschnitt ermöglichen, ein Verstopfen des Rohres verhindern und eine allseitige Durchspülung des Katalysators durch den Hydrierungswasserstoff gewährleisten sollen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Aktivität des Nickels, das aus verschiedenen Salzen stammte, geprüft wurde. So ist die katalytische Wirksamkeit des aus dem chlorwasserstoffsäuren Salz gewonnenen Nickels weitaus geringer als des Nickels aus Nickelsulfat, während Nickelformiat, Nickeloxalat, Nickelnitrat und Nickelcarbonat das katalytisch wirksamste Metall liefern.

Das dem Nickelformiat beigemengte Thoriumoxyd wird wie das Nickel aus Thoriumnitrat + $2\text{H}_2\text{O}$ durch Zersetzen mit Ameisensäure hergestellt, wobei das Thoriumformiat schön krystallisiert ausfällt, das auf die beschriebene Weise in das Oxyd übergeführt wird.

Die Reduktionstemperatur des Katalysators soll die zur Analyse nötige Hydrierungstemperatur nicht wesentlich übersteigen. Sie beträgt 300—320°.

Die Crackfläche.

Zur Analyse wird die eingewogene Substanz im Wasserstoffstrom vergast. Dabei zersetzen sich manche Stoffe sehr leicht, andere wieder setzen dem Abbau einen großen Widerstand entgegen, und man benötigt sehr hohe Temperaturen, um sie zu cracken. Der Abbau vollzieht sich so, daß sich der Sauerstoff zunächst mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd vereinigt, während Halogen, Schwefel und Stickstoff zu Halogenwasserstoff, Schwefelwasserstoff bzw. Ammoniak aufhydriert werden. Eine derartige Aufspaltung reicht für den Katalysator vollkommen aus, und er ist imstande, trotz Anwesenheit von Ammoniak — Halogenwasserstoff und Schwefelwasserstoff werden vorher abgefangen — die Reaktionsgeschwindigkeiten im Sinne der beiden Gleichungen zu beeinflussen.

Im allgemeinen setzen aliphatische Verbindungen einem derartigen Abbau geringeren Widerstand entgegen als aromatische. So bemerkt man beim Rohrzucker, bei der Vergasung im Wasserstoffstrom, bei der Temperatur des rauschenden Brenners (600—700°) schon im Platinschiffchen eine starke Rußabscheidung, während dies bei Benzoesäure nicht der Fall ist, ein Beweis dafür, daß sich die Verbindung nicht zersetzt hat, wenn es auch möglich ist, daß sie durch den Wasserstoff eine andere strukturelle Veränderung erfahren hat. Noch deutlicher zeigt sich dieses Verhalten in einem anderen Beispiel. Mesorhodochlorin wurde bei der Temperatur des rauschenden Brenners lediglich zum Rhodo-porphyrin dehydriert, welches dann zu dem im Wasserstoffstrom äußerst stabilen Pyrro-porphyrin decarboxyliert wurde, das bei 600° ohne weiteres destillierbar war. Beide Verbindungen konnten spektroskopisch nachgewiesen werden.

Um sicher zu sein, daß alle Verbindungen abgebaut werden, ist die Einschaltung einer Crackfläche nötig. Diese stellt einen Teil des Hydrierrohres dar, der mit kleinen, platinieren Quarzsplintern gefüllt ist. Dieser Teil des Rohres wird mittels eines elektrischen Ofens auf 1000 bis 1100° gehalten. Diese Temperatur genügt, um alle organischen Verbindungen abzubauen.

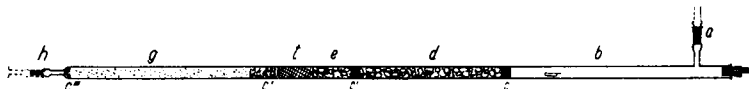
Zur Herstellung der platinieren Quarzsplinter werden in Königswasser gekochte und säuberlichst gewaschene Quarzsplinter in einer Platinschale mit einigen Grammen Platin-Salmiaks innig vermischt und $\frac{1}{2}$ Stde. geglüht. Das frei gewordene Platin klebt in feinsten Verteilung an den Splintern. Ihre Haltbarkeit ist sehr lang, sie brauchen nur von Zeit zu Zeit ausgeglüht zu werden.

Katalysatorgifte.

Um Katalysatorgifte, vor allem Halogene und Schwefel abzufangen, müssen zwischen Katalysator und Crackfläche Absorptionsmittel eingeschaltet werden. Zur Bindung von Schwefel wird eine 3 cm lange, dicht gewickelte Spirale aus Reinnickeldraht, der vorher mit reinster, konz. Salpetersäure angeraucht wird, verwendet. Er genügt leicht, um allen Schwefel quantitativ zu binden. Ein Mittel zu finden, um Halogene zu binden, war der Anlaß zu langwierigen Versuchen mit dem Ergebnis, daß es bisher mit keinem Metall gelingt, Halogene quantitativ im Wasserstoffstrom zurückzuhalten; entweder verläuft der Bindungsprozeß nicht quantitativ, oder die entstandenen Metallhalogenide sind flüchtig, sublimieren in den Katalysator und vergiften ihn ebenfalls. Als einzig brauchbar erwies sich gebrannter Kalk. Calciumoxyd verbindet sich aber mit dem Halogen. Nach der Gleichung $\text{CaO} + 2\text{Hal-H} = \text{CaHal}_2 + \text{H}_2\text{O}$ wird für zwei Halogene ein Äquivalent Wasser frei, das im Analysenergebnis einen zu hohen Sauerstoffwert zur Folge hat. Es ist daher notwendig, vorher den genauen Halogengehalt der betr. Substanz zu wissen, um ihn, auf Wasser umgerechnet, dann abzuziehen. Besitzt die Substanz keinen Sauerstoff, so ist es auf diese Art möglich, unmittelbar den Halogengehalt zu ermitteln. Außer über diesen Umweg konnte bisher keine Methode zur direkten Sauerstoffbestimmung in halogenhaltigen Substanzen gefunden werden. Der gebrannte Kalk wird aus Calciumcarbonat „zur Analyse“ durch 2-maliges Glühen und Löschen gewonnen.

Das Hydrierrohr (Abbild. 1).

Katalysator, Calciumoxyd, Nickelspirale und Crackfläche werden in den Querschnitt des Hydrierrohres eingeordnet. Dieses besteht aus durchsichtigem Quarz, hat eine Länge von 66 cm und eine lichte Weite von 0.7 cm. Die Wasserstoffzufuhr erfolgt durch ein seitliches Ansatzrohr von 3 cm Länge

Abbild. 1. Das Hydrierrohr ($\frac{2}{15}$ nat. Größe).

- | | |
|--|--|
| a $\frac{3}{10}$ Normalschliff (Tubus) | e CaO |
| b Platinschiffchen | f Nickeldrahtspirale |
| c, c', c'', c''' Tressensilberpfropfen | g Katalysator |
| d Crackfläche | h $\frac{3}{10}$ -Normalschliff (Konus). |

und 0.5 cm Querschnitt, das, 3 cm vom rückwärtigen Rohrende entfernt rechtwinklig angesetzt ist. Es trägt an seinem Ende den Tubus eines $\frac{3}{10}$ -Normalschliffes. Am vorderen Ende des Rohres befindet sich ebenfalls der Konus eines $\frac{3}{10}$ -Normalschliffes, der die Verbindung mit dem Wasserabsorptionsröhrchen darstellt.

Füllung des Rohres und Präparieren des Katalysators.

Vor jeder Füllung ist das Quarzrohr mit heißem Königswasser zu reinigen und zu trocknen. Dann schiebt man an das Schnabelende des Rohres einen festen Pfropf aus Tressensilber von 1 cm Dicke. Darauf folgt in lockerer Füllung das mit Quarz vermengte Nickelformiat-Thoriumoxyd auf eine

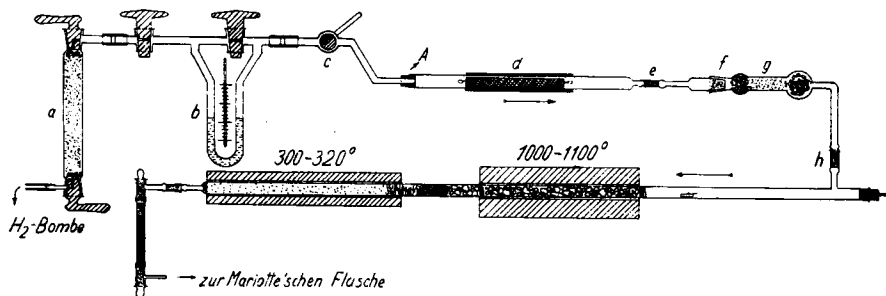
Länge von 18 cm, welches wieder mit einem Tressensilberpfropf abgedichtet wird. Dann werden die 3 cm lange Nickelspirale und anschließend auf 3 cm gekörntes Calciumoxyd eingeführt und ebenfalls mit einem lockeren Silberpfropf abgeriegelt. Zum Schluß folgt die Crackfläche auf eine Länge von 16 cm und wiederum ein lockerer Silberpfropf als Abschluß. Die übrigen 26 cm des Rohres bleiben frei und dienen der Aufnahme der zu analysierenden Substanz. Silber als Abdichtungsmittel hat sich bestens bewährt. Die Anwendung von Asbest verbietet sich infolge seiner Hygrokopizität, wie wir durch Versuche feststellen konnten.

Mit dieser Universalfüllung ist es möglich, auch stickstoff-, schwefel- und halogenhaltige Verbindungen zu analysieren, und bis zur Ermüdung des Katalysators lassen sich je nach Beschaffenheit der Analysesubstanzen bis zu 50 Analysen ausführen. Das gefüllte Rohr wird nun in zwei hintereinander stehende Widerstandsöfen geschoben, von denen der eine den Katalysator, der andere die Crackfläche umschließt. Der den Katalysator umschließende Ofen ist auf die Temperatur von 300—320°, der Crackofen auf 1000—1100° eingestellt. Das zwischen den beiden Öfen befindliche Stück des Rohres, in dem sich das Calciumoxyd und die Nickelspirale befinden, wird mittels eines Schnittbrenners auf 600—700° gehalten. Nun wird das Rohr mittels des seitlichen Ansatzes an den Wasserstoffreinigungstrakt angeschlossen, das rückwärtige Rohrende mit einem gutsitzenden Gummistopfen verschlossen und Wasserstoff in rascher Blasenfolge durchgeleitet. In der Sekunde sollen mindestens 2 Blasen den Zähler passieren. Die beiden Öfen werden angeheizt und der Schnittbrenner angezündet. Mit der Erwärmung der Öfen bemerkt man alsbald den Beginn der Reduktion des Katalysators. Das Nickelformiat zersetzt sich unter Bildung satt-schwarzen Nickels, und am Schnabelende entweichen Wasser und Kohlenmonoxyd. Der leere, zur Substanzaufnahme bestimmte Teil des Quarzrohres wird inzwischen mit einem rauschenden Brenner zweimal kräftig durchgeglüht. Die vollständige Reduktion des Katalysators ist nach 7 Stdn. sicher beendet, doch soll man es nie unterlassen, einen Blindversuch vorzunehmen. Treten keine Blindwerte mehr auf oder bewegen sie sich innerhalb einer erträglichen Fehlergrenze (Höchstwert ein Plus von 5 γ), so ist das Rohr analysenfertig. Das Hydrierrohr ist unter ständigem Wasserstoffdruck zu halten. Besser läßt man einen stetigen, langsamen Wasserstoffstrom durch die Apparatur streichen. Nur so kann der Luftzutritt zum Katalysator vermieden werden. Es ist zu empfehlen, den Katalysator auch stets auf der Hydrierungstemperatur zu halten, während der Crackofen in Ruhestellung ausgeschaltet werden kann.

Der Wasserstoff und seine Reinigung.

Der zur Reduktion und zur Hydrierung nötige Wasserstoff wird einer Bombe, die in direkter Verbindung mit der Apparatur steht, entnommen. Bevor er in das Hydrierrohr gelangt, muß er vollkommen frei von allen Beimengungen, insbesondere von Sauerstoff, und vollkommen trocken sein. Zu diesem Zwecke passiert er den sog. Reinigungstrakt (Abbild. 2). Das Reduziernadelventil der Wasserstoffbombe wird mittels eines gedämpften Druckschlauches oder einer Glasspirale mit der Apparatur verbunden. Von hier aus geht der Wasserstoff zur Vortrocknung durch einen mit Phosphorpentoxyd-Bimsstein gefüllten Trockenturm und hierauf durch einen Friedrich-

schen Druckregler⁹⁾, mit dessen Hilfe auch die zur Bestimmung nötige Blasen- geschwindigkeit eingestellt und jederzeit kontrolliert werden kann. An den Druckregler ist ein Supremax-Glasrohr von der Größe eines Mikrostickstoff- Rohres angeschlossen, das am anderen Ende den Konus eines $\frac{3}{10}$ -Normal- schliffes trägt. In diesem Rohr befindet sich eine 10 cm lange, blanke Kupfer- spirale, die durch einen Schnittbrenner auf dunkle Rotglut gebracht wird. Von dem glühenden Kupfer werden dem Wasserstoff die letzten Spuren von Sauerstoff genommen und in Wasser übergeführt, welches im nach- folgenden Phosphorpentoxyd-Bimsstein-Turm absorbiert wird. Dieser Turm wird mit dem Supremaxrohr durch den Normalschliff verbunden, dessen Tubus er trägt. Am anderen Ende des Turmes befindet sich ebenfalls der Konus eines $\frac{3}{10}$ -Normalschliffes, der mit dem Tubus des seitlichen Ansatzes



Abbild. 2. Gesamtapparat ($\frac{2}{15}$ nat. Größe).

- | | |
|-----------------------------------|---|
| a P_2O_5 -Bimsstein-Trockenturm | e erster $\frac{3}{10}$ -Normalschliff |
| b Friedrich'scher Druckregler | f zweiter Normalschliff |
| c Absperrhahn | g P_2O_5 -Bimsstein-Trockenturm |
| d Kupferspirale ($600^\circ C$) | h dritter $\frac{3}{10}$ -Normalschliff |

des Hydrierrohres die Verbindung mit diesem herstellt. Zur völlig gasdichten Verbindung dieser Teile werden die Konusse der Normalschliffe erwärmt, mit Krönigschem Glaskitt überzogen und dann in die Tubusse gesteckt. Nach Abkühlung erstarrt der Glaskitt und liefert so eine vollkommene Abdichtung gegen die Luft. Der zweite Trockenturm wird durch Asbestplatten gegen die Wärmestrahlung der Öfen und des Schnittbrenners abgeschirmt. Der so getrocknete und gereinigte Wasserstoff genügt den Reinheitsforderungen der Bestimmung.

Bis zu dem in der Zeichnung mit A bezeichneten Punkte kann man zur Verbindung der einzelnen Teile untereinander Gummistücke verwenden. Von dort ab aber ist es unmöglich, Gummiteile zu benutzen. Mühevollen Versuche haben ergeben, daß selbst wohlpräparierte Druckgummiverbindungen zu starken Schwankungen in Bezug auf Dichtigkeit und Feuchtigkeitsgehalt unterliegen. Sie sind auf die Dauer nie gegen Wasserstoff mit seinem hohen Diffusionsvermögen vollkommen gasdicht zu halten. Dagegen haben sich die mit Glaskitt präparierten Normalschliffe bestens bewährt. Sie verbürgen eine absolute Gasdichtigkeit. Wo Gummiverbindungen verwendet werden, also bei der Verbindung: Supremaxrohr-Absperrhahn-Druckregler-Phosphor- pentoxydturm-Wasserstoffbombe, sind diese mit Kollodium zu präparieren.

⁹⁾ A. Friedrich, „Die Praxis d. quantitat. organ. Mikroanalyse“, S. 23.

Der starre Hahn des Druckreglers und der Absperrhahn zwischen Druckregler und Supremaxrohr werden ebenfalls mit Kollodium fixiert, die Schliffstopfen der beiden Trockentürme hingegen mit Glaskitt. Es ist ratsam, sich anstatt der Gummiverbindungen für die gesamte Apparatur Normalschliff-Verbindungen einzurichten. Bei Anwendung derartiger Vorsichtsmaßregeln erhält man eine brauchbare, gasdichte Apparatur, die den Ansprüchen der Mikro-sauerstoffbestimmung genügt und wenig Fehlerquellen beherbergt. Man unterlasse es aber nie, sie jeden Tag auf ihre Dichtigkeit und Reinheit zu prüfen.

Das Phosphorpentoxyd als Wasserabsorptionsmittel im Reinigungsstrakt ist dem Calciumchlorid unbedingt vorzuziehen. Erstens gibt dieses immer wieder etwas Wasser, wenn auch nur in Spuren, an seine Umgebung ab und kann somit zur Fehlerquelle werden, was bei Phosphorpentoxyd nicht der Fall ist, und zweitens läßt sich bei Phosphorpentoxyd der Übergang zur Metaphosphorsäure beobachten, und man ist in der Lage, das Röhrchen rechtzeitig auszuwechseln.

Die Absorption des Wassers.

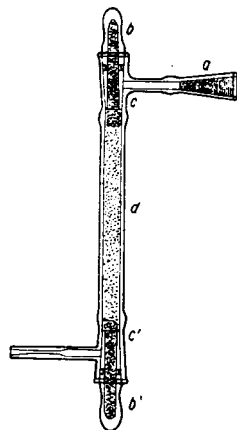
Das größte und am schwersten zu lösende Problem bei dieser Bestimmung war die quantitative Absorption des durch die Hydrierung des Sauerstoffs entstandenen Wassers. Wenn man bedenkt, daß der Sauerstoffgehalt des Wassers 88.81 % der gesamten Molekel ausmacht, ferner, daß bei einer Substanzeinwaage von 3—6 mg die entstandene Wassermenge selten mehr als 2 mg beträgt, meistens jedoch unter 1 mg liegt, so wird man verstehen, wie schwierig es ist, diese kleinen Wassermengen quantitativ zur Wägung zu bringen. Alle Versuche, sich der aus der Mikro-C,H-Bestimmung bekannten Methoden der Absorption des Wassers und der dazu erforderlichen Apparate zu bedienen, waren negativ. Vor allem sind die von Pregl für die C,H-Bestimmung konstruierten, offenen Absorptionsröhrchen zu diesem Zwecke untauglich, da sie einer zu großen Inkonstanz unterliegen, die in diesem Falle noch größer ist, da ja das Röhrchen von der Analyse her mit Wasserstoff gefüllt ist, dessen nachherige Verdrängung durch Luft nie ohne, wenn auch kleine Fehler im ursprünglichen Gewicht des Röhrchens durchzuführen ist. Die Verwendung der bisher bei der quantitativen Elementaranalyse gebräuchlichen Gummiverbindungen des Absorptionsröhrchens mit dem Schnabelende des Hydrierrohres ist hier vollkommen unzulässig, denn diese behalten trotz sorgfältigster Präparierung einen gewissen Grad von Porosität, die sich gerade gegenüber Wasserstoff verstärkt bemerkbar macht. Außerdem kondensiert sich das gebildete Wasser infolge der verhältnismäßig niedrigen Temperatur des Hydrierrohres (320°) sehr bald nach dem Austritt aus dessen Schnabel. Dies macht eine besondere Erwärmung dieses Teiles der Apparatur notwendig, die bei der Verwendung von Gummiverbindungen unmöglich wäre. Schließlich versagen die sonst üblichen Absorptionsmittel für Wasser wie Calciumchlorid, Magnesiumperchlorat (Trihydrat) und Calciumsulfat (Anhydrit), denn sie reagieren alle mit Ammoniak, das bei der Analyse stickstoffhaltiger Substanzen stets, bei Verwendung eines besonderen Katalysators sogar quantitativ entsteht. Man bedarf also neuer Absorptionsröhrchen, einer neuen Art der Verbindung mit dem Schnabel des Hydrierrohres und eines neuen Absorptionsmittels für das Wasser, die allesamt keinen Anlaß zu einer Fehlerquelle bieten.

Das Absorptionsröhrchen (Abbild. 3).

Nachdem — wie bereits erwähnt — die Versuche mit offenen Absorptionsröhrchen sämtlich erfolglos waren, wurde die Absorption des Wassers in geschlossenen Röhrchen eigener Konstruktion, in Anlehnung an das von Flaschenträger¹⁰⁾ angegebene Muster, mit gleichzeitiger Verwendung eines $\frac{3}{10}$ -Normalschliffes als Verbindung mit dem Schnabelende des Hydrierrohres anstatt der Gummiverbindung versucht. Die Wahl eines Normalschliffes als Verbindung erwies sich von allem Anfang an als glücklich, und es konnte festgestellt werden, daß selbst der nicht gefettete, nicht präparierte und vollkommen trockne Schliff hinreichend gasdicht, selbst für Wasserstoff ist, wenn man nur Sorge trägt, daß Konus und Tubus fest ineinander gedreht sind. Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, trägt das Hydrierrohr am Schnabelende den Konus und das Absorptionsröhrchen den Tubus des Normalschliffes. Das Absorptionsröhrchen selbst besitzt außerdem noch die zwei beweglichen Verschlusstopfen mit Rille, um ein Herausziehen des Hahnfetts zu vermeiden. Beide Stopfen sind $\frac{5}{10}$ -Normalschliffe. Zum Einfetten benützt man am besten reines Wollfett (adeps lanae), das vorher im Exsiccator entwässert wurde.

Als Absorptionsmittel für das Wasser konnten wir nach langen Versuchen in frisch gebranntem Kalk das geeignetste finden. Calciumoxyd ist eines der wenigen Absorptionsmittel für Wasser, die mit Ammoniak nicht reagieren. Es konnte auch in mehreren Versuchen kein Ammoniak im Calciumoxyd nachgewiesen werden. Allerdings vollzieht sich die Absorption von Wasser nicht ohne merkliche Temperaturerhöhung, da sie eine stark exotherme Reaktion darstellt, deren Wärmetönung hinsichtlich der Konstanz des Röhrchens von Nachteil sein kann. Das dazu verwendete Calciumoxyd muß völlig halogenfrei und frisch geglüht sein. Man stellt es am besten aus Calciumoxyd, Merck p. A., durch mehrmaliges Löschen und Glühen in einer Platinschale her. Seine Korngröße soll die eines Hirsekorns sein. Es ist stets über Phosphorpentoxyd im Exsiccator aufzubewahren. Fernerhin wurde Lithiumhydroxyd als Wasserabsorptionsmittel angewendet und ebenfalls für geeignet befunden. Das bei Merck erhältliche Präparat wird 3 Stdn. auf 160° erhitzt und ist dann völlig geeignet.

Das Absorptionsröhrchen wird so gefüllt: Das Röhrchen und die beiden Stopfen werden zuerst in verd. Salpetersäure ausgekocht, mit Wasser und Alkohol gereinigt und getrocknet. Sodann werden die beiden Stopfen in ihrem Inneren mit wenig Watte gefüllt und gefettet. Das Einfetten der Stopfen hat so zu geschehen, daß nach ihrem Hineindrehen in den Tubus



Abbild. 3.
Das Absorptionsröhrchen ($\frac{2}{3}$ nat. Größe).
a $\frac{3}{10}$ -Normalschliff
b, b' bewegliche Normalschliffstopfen mit Rille
c, c' Wattebausch
d Absorptionsmittel.

¹⁰⁾ Pregl-Roth, S. 36—37; Flaschenträger, Ztschr. angew. Chemie **39**, 717 [1926].

das Hahnfett weder über die Rille steigt noch in die Bohrung des Stopfens dringt, was bei einiger Übung leicht zu bewerkstelligen ist. Sind beide Stopfen gefettet, so wird zuerst der Stopfen an dem Ende des Röhrchens in den Tubus eingeführt, das den Tubus des Normalschliffes trägt, und zwar so, daß die Lochbohrung des Stopfens von der Tubusöffnung abgekehrt, das Röhrchen also verschlossen ist. Sodann wird durch das andere Ende ein kleiner Wattenpfropf mittels eines Silberspatels gegen den bereits eingeführten Stopfen gedrückt und hierauf das Absorptionsmittel nachgefüllt, sodann wiederum mit einem kleinen Wattebausch abgedichtet, der Tubus von etwa anhaftenden, kleinen Absorptionsmittelstäubchen gereinigt und schließlich der zweite Stopfen in den Tubus gedreht, so, daß das Röhrchen an beiden Enden verschlossen ist. Nun wird das Röhrchen mit einem benzolfeuchten Rehlederlappen sorgsam gewischt und mit einem zweiten, trocknen Leder poliert. Von diesem Augenblick an darf es, so lange es für die Analyse benützt wird, nicht mehr mit bloßen Händen berührt werden. Zu diesem Zwecke halte man sich zwei saubere Rehlederlappen oder Rehlederfingerlinge bereit, um es an den Konus anschrauben und wieder wegnehmen zu können. Das einmal gewischte Röhrchen wird, so lange es zur Analyse benützt wird, nicht mehr — wie sonst bei der C, H-Bestimmung üblich, gewischt, sondern nurmehr mit dem Lederfingerling ganz leicht nach jeder Analyse, bevor man es auf die Waage gibt, abgestaubt. Die stets erforderliche, hohe Gewichtskonstanz des Röhrchens verträgt niemals ein bisher übliches feuchtes und trocknes Nachwischen. Auch ist jede Möglichkeit elektrischer Aufladung auszuschließen.

Das Röhrchen wird hierauf an den Konus gewissermaßen angeschraubt, was einige Geschicklichkeit erfordert. Am besten verfährt man dabei so, daß man es waagrecht in den Konus hineinsteckt und dann vorsichtig mit leichtem Druck nach unten dreht, bis es zum Hydrierrohr senkrecht steht. Das Abschrauben erfolgt in der gleichen Weise, jedoch umgekehrt von unten nach oben. Man gewöhne sich, stets in einer Richtung zu drehen. Beim An- und Abschrauben halte man immer das Röhrchen am Tubus mit der einen Hand, mit der anderen fixiere man das Hydrierrohr. Ist es mit dem Hydrierrohr verbunden, dann wird die Verbindung mit der Mariotteschen Flasche mittels eines Druckgummis hergestellt, und werden beide Schliffstopfen, zuerst der obere und dann der untere, so gedreht, daß das Röhrchen offen ist. Nun wird 3 Stdn. ein langsamer Wasserstoffstrom durchgeleitet, der in der letzten Viertelstunde beschleunigt wird. Sodann wird der bekannte Absperrhahn an der Mariotteschen Flasche geschlossen, die beiden Stopfen, zuerst der untere und dann der obere, um 180° gedreht und das Röhrchen in der beschriebenen Weise abgeschraubt, abgestaubt und sofort auf die Waage gegeben. Nun wird für es ein Taragewicht zurecht gelegt und nach $\frac{1}{4}$ Stde. gewogen. Die Wägung wiederholt man dann so lange, bis das Röhrchen innerhalb von 5 Min. konstant ist und fügt es dann wieder in der beschriebenen Weise an die Apparatur. Nun werden 200 ccm Wasserstoff mit einer Blasen- geschwindigkeit von mindestens 10 ccm/Min. durchgeschickt und das Röhrchen wieder zur Wägung gebracht. Die Wägung hat jetzt — wie auch später bei der Analyse — genau nach $\frac{1}{4}$ Stde. zu erfolgen. Das Röhrchen besitzt dann bereits einen konstanten Wert, der mit dem vorhergehenden um höchstens 10 γ differieren darf. Ist dies nach dem erstmaligen Durchleiten von 200 ccm Wasserstoff noch nicht der Fall, so muß der Prozeß wiederholt werden. Die Röhrchen zeichnen sich durch eine hervorragende Gewichtskonstanz aus.

Sie zeigen bei längerem Gebrauch überhaupt nur mehr Blindwerte von 2—5 γ , die ohne weiteres ohne Korrektur in das Analyseergebnis aufgenommen werden können. Wenn man das Verhalten des Röhrchens auf der Waage innerhalb der Ausgleichsviertelstunde verfolgt, so beobachtet man, daß sein Gewicht langsam zunimmt bis zur Konstanz nach $\frac{1}{4}$ Stde. Dies hat seinen Grund in dem Austausch des Wasserstoffs, der sich in dem Tubus und in der Verbindungscapillare zur Mariotteschen Flasche befindet, durch Luft. Läßt man nun das Röhrchen noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf der Waage und wägt wieder, so bemerkt man wiederum eine kleine Gewichtsabnahme bis zur endlichen Konstanz. Dies braucht jedoch nicht abgewartet zu werden, wenn man vor der ersten Analyse einmal 200 ccm Wasserstoff durch das Röhrchen strömen läßt, nach $\frac{1}{4}$ Stde. wägt und dann erst zur Analyse schreitet. Daraus ersieht man, daß die Wägezeiten genau eingehalten werden müssen, damit Anfangs- und Endzustand in bezug auf das Absorptionsröhrchen immer dieselben sind.

Die Anwendung des Normalschliffes an Stelle von Gummiverbindungen hat wesentliche Vorteile, wenn man einmal an das Arbeiten mit diesem verhältnismäßig starren System gewöhnt ist. Die durch die bei Anwendung einer Gummiverbindung zwischen dem Schnabelende des Rohres und dem Absorptionsröhrchen geforderten, höchst ausgeglichenen Druckverhältnisse zwischen Außen- und Innendruck fallen hier weg und somit auch der Druckregler und der Blasenähler, was die Apparatur und das Analysieren wesentlich vereinfacht. Der Friedrichsche Druckregler an der oben angegebenen Apparatur wurde ursprünglich zu Untersuchungszwecken und zum Studium der Druckverhältnisse während der Analyse verwendet; bei dem endgültigen Arbeitsvorgang erübrigt sich dieser (b in Abbild. 2). Die Regelung der Stromgeschwindigkeit wird mit dem Reduziernadelventil an der Bombe im Verein mit der Mariotteschen Flasche vorgenommen. Die Regelung des Druckes und der Stromgeschwindigkeit auf diese Art hat sich als hinreichend erwiesen.

Wir haben gefunden, daß mit einer einzigen Röhrchenfüllung mit Calciumoxyd sicher bis zu 30 mg Wasser absorbiert werden können. Dies stellt aber durchaus nicht die oberste Grenze der Absorptionfähigkeit einer Röhrchenfüllung dar. Ihre Grenze wird der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Gang der Analyse.

Ist die Konstanz des Absorptionsröhrchens erreicht, so kann unverzüglich zur Analyse geschritten werden. Hat man länger nicht analysiert, so bestimmt man, nach dem Durchleiten von 200 ccm Wasserstoff, genau das Gewicht des Röhrchens. Während dies geschieht, wiegt man 3—5 mg der Substanz in ein Platinschiffchen ein. Für die Größe der Einwaage ist es gut, zu wissen, ob der Sauerstoffgehalt der Substanz über oder unter 10% liegt. Im letzteren Fall wählt man die Einwaage zweckmäßig größer. Sie hat sehr genau zu erfolgen, so daß eine gute, konstante Mikrowaage nötig ist. Ist das Durchleiten von 200 ccm Wasserstoff beendet, so legt man das Röhrchen auf die Waage. In der Zwischenzeit bis zur Wägung hat man Gelegenheit, die Einwaage in das Hydrierrohr einzuführen. Um einen Luftzutritt beim Öffnen des Hydrierrohrs möglichst zu vermeiden, schließt man vorerst das Schnabelende des Hydrierrohres mit einem Normalschliffetubus, der einen Absperrhahn trägt, und beschleunigt die Stromgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Nun wird der Verschlußgummistopfen herausgezogen und die Substanz im Schiffchen mittels eines sauberen Glasstabes in das Rohr geschoben bis auf 3 cm an den

Silberpfropf vor der Crackfläche. Sodann wird das Rohr sofort wieder mit dem Gummistopfen verschlossen und der Schließstabus am Schnabelende entfernt. Da man trotz dieser Maßnahmen nie sicher ist, ob nicht doch etwas Luft in das Rohr gelangt ist (es wurden auch in eigens zu diesem Zweck angestellten Versuchen stets Blindwerte nachgewiesen, die von eingeschlossener Luft herrührten), läßt man den verhältnismäßig schnellen Wasserstoffstrom so lange konstant, bis das Röhrchen angeschraubt wird. Da bis zu diesem Zeitpunkt immer 10 Min. verfließen, so geht man durchaus sicher, daß keine Luft mehr im Hydrierrohr vorhanden ist, wenn das Röhrchen angesetzt wird. Versuche haben das auch bestätigt. Nun wird das Röhrchen in der vorher beschriebenen Art angeschraubt, geöffnet und mit der Mariotteschen Flasche verbunden. Zu gleicher Zeit wird die Stromgeschwindigkeit des Wasserstoffs auf die normale herabgesetzt, also 10 ccm Min. Nun kann mit dem Vergasen der Substanz begonnen werden. Das richtige Vergasen ist einer der wichtigsten Prozesse in der ganzen Bestimmung insofern, als darauf, wie oben erwähnt, alle Sorgfalt zu verwenden ist, daß die Substanz langsam gegen die Crackoberfläche vorgetrieben wird und ein Zurücksteigen hinter den Brenner unmöglich ist. Ist man dabei nicht vorsichtig genug, so kann es sehr leicht vorkommen, daß ein Teil der vergasenden Substanz hinter den Brenner gelangt und sich an den kalten Teilen des Rohres niederschlägt. Ist dies einmal geschehen, so muß die Analyse abgebrochen werden, denn alle Versuche, diesen Teil der Substanz quantitativ wieder über den Katalysator zu bringen, sind zwecklos. Sind die Dämpfe dann über die Crackfläche und den Katalysator hinweg, so bemerkt man alsbald, wie sich das durch den Katalysator gebildete Wasser hinter dem Tubus des Absorptionsröhrchens kondensiert. Von Beginn der Bestimmung bis zu diesem Augenblick sollen nicht weniger als 100 ccm Wasserstoff die Mariottesche Flasche passiert haben. Dies entspricht also einer Zeitdauer von 10 Min. Nun treibt man das kondensierte Wasser mit einem warmen Kupferbügel vorsichtig in das Röhrchen und schiebt zu gleicher Zeit den Brenner hinter das Platinschiffchen und heizt noch einmal, aber diesmal etwas schneller vor. Haben weitere 50 ccm Wasserstoff die Mariottesche Flasche passiert, so beschleunigt man die Stromgeschwindigkeit für die letzten 50 ccm um das doppelte, damit die anderen gebildeten Gase — wie Ammoniak und Methan — sicher aus den Hohlräumen zwischen dem Absorptionsmittel ausgetrieben werden. Die Analyse ist beendet, wenn in der Gesamtheit 200 ccm Wasserstoff die Mariottesche Flasche passiert haben. Die Dauer einer Analyse ohne Wägung beträgt also kaum 20 Min. Nun wird das Absorptionsröhrchen in bekannter Weise abgenommen und auf die Waage gebracht und genau nach $\frac{1}{4}$ Stde. gewogen. Die Gesamtdauer einer Analyse beträgt daher 50 Min. Nach einigen Analysen beschlägt sich das Rohr an den Stellen, wo sich die Substanz zersetzt, also zwischen Platinschiffchen und der Crackoberfläche und auf dieser selbst mit Kohlenstoff, der das Rohr undurchsichtig macht. Da eine genaue Beobachtung der Substanz während des Vergasungsprozesses notwendig ist, ist es nötig, den Kohlenstoff wieder wegzuoxydieren. Man macht das am besten am Abend und so, daß man den Gummistopfen am vorderen Rohrende herausnimmt und statt dessen ein Glasrohr mittels eines durchbohrten Gummistopfens einführt und über Calciumchlorid getrocknete Respirationsluft durchbläst und die mit Kohlenstoff beladenen Stellen mit dem rauschenden Brenner ausglüht. Zimmerluft oder gar Sauerstoff dabei

zu verwenden ist unzulässig, da sonst der Katalysator zu glühen beginnt und dadurch inaktiviert wird. Während dies geschieht, ist die Wasserstoffbombe zu schließen. Ist aller Kohlenstoff oxydiert, läßt man anfangs einen sehr langsamen Wasserstoffstrom über Crackoberfläche und Katalysator streichen, den man nach und nach auf die übliche Geschwindigkeit bringt. Bis zum nächsten Morgen ist so der ganze Katalysator wieder reduziert und das Rohr zu weiteren Analysen fertig.

Ergebnisse.

Die hier angegebene Methode hat zu guten Erfolgen geführt und ist in ihrer Handhabung nicht besonders schwer. Wir haben mit ihrer Hilfe bereits außer zahlreichen Testanalysen, Laboratoriumsanalysen von gänzlich unbekanntem Körpern mit Erfolg durchgeführt.

Testanalysen.

	Ber. % O	Gef. % O'
Mandelsäure	31.78	31.75
Cholesterin	4.14	4.00
Isatin	21.76	21.64
		21.48
		21.67
Nitroguanidin	30.76	30.76
		30.49
		30.89
2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-methylmalonester-pyrrol	28.30	28.37
		28.47
Cystin	26.64	26.85
		26.78
Sulfanilsäure	27.73	27.74
		27.97

Laboratoriumsanalysen.

Substanz	Elementarbestandteile	Ber. % O	Gef. % O
HK 46	$C_{31}H_{38}O_2N_4$	9.37	9.81
HK 49	$C_{16}H_{20}O_2N_2$	11.76	12.24
HD 6	$C_{36}H_{22}ON_4Mg$	2.90	3.11
R 21	$C_{37}H_{44}O_5N_4$	12.86	12.77
			12.70
Lau 16	$C_{34}H_{38}O_4N_4$	11.31	11.36
R 20	$C_{55}H_{66}O_{11}N_6$	17.86	18.00
R 41	$C_{65}H_{66}O_{11}N_6Cu_2$	15.86	15.66

Von einer bis jetzt strukturell unaufgeklärten Substanz wurden von drei Analytikern C, H-, N- und O-Bestimmungen gemacht.

Gef. C 66.86, H 6.64, N 8.76, O 17.17, zusammen 99.43 %.

Ferner wurden Sauerstoff-Analysen von Kohlen ausgeführt. Jedoch sind wir nur in der Lage, die Ergebnisse unserer Doppelanalysen anzugeben, ohne den Beweis der Richtigkeit erbringen zu können, da die Analysen der anderen Bestandteile noch ausstehen.

	A	B	C	D
Gef. % O	4.46	10.25	8.00	3.30
	4.53	10.16	8.17	3.55

Über die Analysen halogenhaltiger Substanzen wird demnächst berichtet.

Die Ermöglichung dieser Arbeit in apparativer wie in finanzieller Hinsicht verdanken wir der freundlichen Unterstützung durch Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Hans Fischer. Es sei ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt.

München, den 23. Dezember 1937.

74. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Über die Synthese von 1.6-Dimethyl-hexatrien, 1.8-Dimethyl-octatetraen und 1.12-Dimethyl-dodecahexaen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 20. Januar 1938.)

Die aliphatischen Polyenaldehyde $H_3C.[CH:CH]_n.CHO$ sind, wie wir gefunden haben, allgemein befähigt, mit Alkylmagnesiumhalogeniden in normaler Reaktion die sekundären Alkohole $H_3C.[CH:CH]_n.CHOH.R$ zu liefern. Am Beispiel des Crotonaldehyds ($n = 1$) sind solche Synthesen bereits von J. Reif¹⁾ beschrieben worden, wobei die Ausbeuten 40—50% d. Th. betragen.

Aus Sorbinaldehyd ($n = 2$) und Äthylmagnesiumbromid erhielten wir in einer Ausbeute von 79% d. Th. das Octadien-(2.4)-o1-(6), $H_3C.[CH:CH]_2.CHOH.CH_2.CH_3$, als farbloses, schwer bewegliches Öl von kümmelähnlichem Geruch. Das daraus durch Wasserabspaltung erhaltene 1.6-Dimethyl-hexatrien, $H_3C.[CH:CH]_2.CH_3$, kristallisierte etwa zur Hälfte in weißen, fettig glänzenden Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 52° schmolzen. Sie erwiesen sich als identisch mit dem von E. Urion²⁾ durch thermische Zersetzung von Dipropenylglykol erhaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 52.5°.

Aus Octatrienal ($n = 3$) und Äthylmagnesiumbromid bildet sich das Decatrien-(2.4.6)-o1-(8), $H_3C.[CH:CH]_3.CHOH.CH_2.CH_3$, in einer Ausbeute von 44% d. Th. Es stellt ein gelbstichiges, schwer bewegliches Öl dar. Die Unschärfe des Siedepunktes (93—98°/0.6 mm) deutet in Anbetracht der genau stimmenden Analysenzahlen auf ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen. An der Luft unterliegt das Decatrienol einer rasch verlaufenden Autoxydation und Polymerisation. Mit Antimontrichlorid in Chloroform gibt es keine Farbreaktion, mit konz. Schwefelsäure tritt in lebhafter Reaktion Verharzung und Verkohlung ein.

Zur Wasserabspaltung aus dem Decatrienol kann man mit einem Kryställchen Jod oder mit einem Tropfen konz. Salzsäure bzw. Phosphorsäure auf 50—60° erwärmen. Am glattesten gelingt die gewünschte Reaktion wie bei

¹⁾ B. **39**, 1603 [1906]; **41**, 2739, [1908].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 353 [1933]; M. Urion, Ann. Chim. [11] **1**, 5 [1934].