

## 1,2,8,9-Dibenz-pentacen-chinon-(6.13) (IX).

1 g Dibenzpentacen wird in 50 ccm siedendem Nitrobenzol mit 1 g Seleniger Säure versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden wird filtriert und erkalten gelassen. Das auskrystallisierte Chinon wird abgesaugt, erst mit Nitrobenzol dann mit Alkohol und Wasser gewaschen und zur Abtrennung von kleinen Mengen Selen im Vak. von 1 mm bei etwa 330° im CO<sub>2</sub>-Strom sublimiert, wobei das Selen zuerst übergeht. Das Chinon, das zur weiteren Reinigung nochmals sublimiert wird, bildet hell ockergelbe Krystalle, die bei 437—438° im Vak.-Röhrchen schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure smaragdgrün lösen. Mit alkalischem Hydrosulfit entsteht keine Küpe. Aus Nitrobenzol krystallisiert das Chinon in langen gelben Nadeln.

4.422 mg Sbst.: 14.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.610 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (408.43). Ber. C 88.21, H 3.94. Gef. C 87.82, H 4.08.

### 39. Heinz Hunsdiecker: Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Halogen in aliphatischen Verbindungen.

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Dr. Vogt & Co., Köln-Braunsfeld.]

(Eingegangen am 13. Februar 1943.)

Bekanntlich ist der Nachweis von Halogen in organischen Verbindungen deshalb erschwert, weil das Halogen fast stets in nicht ionogener Bindung vorliegt, eine Fällung mit Silbernitrat in wäßriger oder alkoholischer Lösung also ausbleibt oder nur unvollständig erfolgt. Zur Abspaltung des Halogens und Bindung an Silber bedarf es meist sehr rigoroser Verfahren, die fast alle auf eine mehr oder weniger vollständige Zerstörung der organischen Substanz hinauslaufen.

Am gebräuchlichsten ist wohl noch das Verfahren nach Carius, bei dem die Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschlußrohr oxydiert und das freiwerdende Halogen durch Silbernitratzusatz als Silberhalogenid gebunden wird. In den Praktikumsbüchern wird dieses Verfahren meist recht ausführlich beschrieben, ein Beweis, daß seine Handhabung zumindest für den Anfänger nicht gerade einfach ist.

Es gibt nun ein sehr einfaches Mittel, aliphatisch (und in manchen Fällen auch aromatisch) gebundenes Chlor, Brom oder Jod in ionogenes Halogen überzuführen. Erhitzt man nämlich die Halogenverbindung mit einer organischen Base, am einfachsten mit Piperidin oder Pyridin, so bildet sich in den meisten Fällen eine sogen. „Onium“-Verbindung, deren salzartiger Charakter bereits durch ihre gegenüber dem Ausgangsmaterial gänzlich veränderten Löslichkeitsverhältnisse auffällt. Die ursprünglich hydrophobe Halogenverbindung wird durch die Anlagerung der organischen Base und das damit parallel gehende Auftreten von Ionenladungen zu einem ausgesprochen hydrophilen Salz, wobei selbst große Kohlenwasserstoffreste, wie der Cetylrest z. B. als Cetyl-pyridinium-chlorid<sup>1)</sup>, wasserlöslich werden. Häufig sind diese Lösungen semikolloider Natur; durch Zusatz von Alkohol läßt sich jedoch eine Aufteilung der Micellen bis zur molekulardispersen

<sup>1)</sup> H. Hunsdiecker u. E. Vogt, Franz. Pat. 743973 (C. 1933 II, 803).

Tafel

Nr.	Substanz	Bruttoformel	Einwaage in g	gef. g AgHlg	ber. g AgHlg	$\Delta$ mg	gef. Hlg %	ber. Hlg %	$\Delta$ %	Base	t°	Erh.- Dauer in Stdh.
1	Äthylenbromid	$C_2H_4Br_2$	0.3123	0.6246	0.6243	-0.3	85.11	85.07	+0.04	Pyridin	130° E)	2
2	Methylenjodid	$CH_2J_2$	0.2290	0.4024	0.4015	+0.9	94.98	94.77	+0.21	Pyridin	130° E)	2
3	Isopropylbromid	$C_3H_7Br$	0.2271	0.3472	0.3467	-0.5	65.06	64.97	+0.09	Pyridin	130° E)	2
4	Bromoform	$CHBr_3$	0.2080	0.4637	0.4636	-0.1	94.87	94.85	+0.02	Piperidin	300° E)	3
5	Benzylchlorid	$C_7H_7Cl$	0.1951	0.2210	0.2209	-0.1	28.02	28.01	+0.01	Pyridin	100°	2
6	Cetylchlorid	$C_{18}H_{33}Br$	0.2173	0.1338	0.1336	+0.2	26.20	26.17	+0.03	Pyridin	100°	1
7	$\beta$ -Chlor-propionsäuremethyl- ester	$C_7H_{13}O_2Cl$	0.1105	0.1281	0.1293	-1.2	28.68	28.94	-0.26	Pyridin	130° E)	3
8	$\omega$ -Brom-methyltetra- decanoylfestiger	$C_{18}H_{33}O_2Br$	0.1840	0.0936	0.0916	+2.0	21.64	21.19	+0.45	Pyridin	110°	2
9	$\omega$ -Jod-tridecanoylfestiger	$C_{17}H_{29}O_2J$	0.1622	0.0967	0.0961	+0.6	32.23	32.04	+0.19	Pyridin	110°	2
10	Maleinsäurehalbester des 6-Brom-hexanols	$C_{10}H_{15}O_2Br$	0.1325	0.0884	0.0892	-0.8	28.39	28.64	-0.25	Pyridin	110°	2
11	$\omega$ -Brom-pentadecansäure	$C_{15}H_{29}O_2Br$	0.1315	0.0772	0.0769	+0.3	24.98	24.89	+0.09	Pyridin	110°	2

E) = Einschlüßbröhrchen.

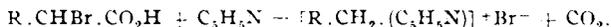
Verteilung erzielen. In derartigen Lösungen ist nun das Halogen durch Silbernitrat sofort und quantitativ fällbar. Da nun andererseits die Onium-Salzbildung bei geeigneter Ausführung irreversibel und quantitativ erfolgt, so sind alle Vorbedingungen für eine Halogenbestimmung in aliphatischen Substanzen gegeben.

Die Halogenverbindungen setzen sich jedoch nicht immer unter glatter und ausschließlicher Anlagerung der Base zu Onium-Salzen um. Sekundär und tertiär gebundenes Halogen wird beim Behandeln mit organischen Basen gelegentlich auch als Halogenwasserstoff abgespalten und als solcher von der Base gebunden. Aber auch diese, unter den gleichen Bedingungen verlaufende Reaktion ist eine quantitative, gleichgültig ob sie ausschließlich oder als Nebenreaktion zur Onium-Salzbildung vor sich geht.

Polyhalogenide geben beim Umsetzen mit Pyridin Anlaß zur Harzbildung. Aus den harzigen Reaktionsprodukten läßt sich jedoch alles Halogen mit Wasser und Alkohol auswaschen. Im übrigen empfiehlt sich hier die Verwendung sekundärer Basen wie Piperidin, das z. B. mit Bromoform glatt und ohne Verharzung reagiert.

$\alpha$ -Halogen-fettsäuren reagieren mit Pyridin unter Bildung halogenwasserstoffsaurer Salze der

Betaine, die aber sofort unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkylpyridiniumhalogenide übergehen<sup>2)</sup>:



Die Bindung des Halogens in aromatischen Kernen ist bekanntlich erheblich stabiler als in aliphatischen Ketten. Demzufolge gelingt es nur bei gleichzeitiger Anwesenheit „auflockernder“ Substituenten (Nitrogruppen im 2,4-Dinitro-chlorbenzol) glatte und quantitative Onium-Salzbildung zu erreichen.

Hydroaromatische Halogenverbindungen verhalten sich im allgemeinen wie aliphatische Halogenide.

In manchen Fällen lassen sich auch OH-Gruppen in Alkoholen oder  $\text{NH}_2$ -Gruppen in Aminen leicht dadurch bestimmen, daß man sie mit Chloracetylchlorid oder  $\beta$ -Chlor-propionylchlorid in die entsprechenden, chlorierten Ester oder Acylderivate überführt, die entweder als solche oder als Pyridiniumsalz, z. B. durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von wenig Alkohol mit viel Äther, leicht zu reinigen und durch Chlorbestimmung zu charakterisieren sind.

Die Ausführung der Halogenbestimmung ist denkbar einfach.

Zum qualitativen Nachweis genügt kurzes Kochen (2—3 Min.) mit Pyridin, Verdünnen mit Alkohol, Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure und Zugabe von alkoholischer Silbernitratlösung.

Zur quantitativen Bestimmung schwer flüchtiger Bromide und Jodide erhitzt man diese zusammen mit überschüssigem Pyridin oder Piperidin im offenen Reagensglas oder im Erlenmeyer-Kolben auf 100—110°. Die Onium-Salzbildung ist nach etwa 1 Stde. beendet. Will man ganz sicher gehen, so empfiehlt sich 2—3-stdg. Erwärmen; im Falle primärer Bromide oder Jodide (Beispiel Cetyljodid) ist dies jedoch überflüssig. Leicht flüchtige Stoffe, ferner die meisten Chloride und Polyhalogenide werden mit der Base in einem Einschlußröhrchen von etwa 10—15 cm Länge und 0.6 cm lichter Weite erhitzt. Für primäre Bromide und Jodide genügt 1-stdg. Erwärmen auf 100—110°. In fast allen anderen Fällen ist eine Temperatur von 200° und 2-stdg. Erhitzen ausreichend. Nur ausnahmsweise (z. B. bei chloriertem Paraffin) ist ein etwa 3-stdg. Erwärmen auf 250—300° (Metallbad) erforderlich.

$\alpha$ -Brom-fettsäuren habe ich in der Weise analysiert, daß die Substanz zusammen mit Pyridin zunächst in einem offenen Rohr von etwa 1 cm lichter Weite und 20—25 cm Länge bis zur Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung erhitzt wurde. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wurde die Temperatur auf etwa 200° gesteigert (Gesamterhitzungsdauer  $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn.).

Nach vollzogener Umsetzung wird mit Wasser oder besser Alkohol aufgenommen, mit wenig Salpetersäure angesäuert und wie üblich kalt gefällt oder titriert. Es empfiehlt sich, das Silberhalogenid nach dem Filtrieren

<sup>2)</sup> Cl. Hunsdiecker, H. Hunsdiecker u. E. Vogt, Dtsch. Reichs-Pat. Anm. H 141464.

Diese bemerkenswerte Reaktion scheint durch Zusatz von Acetanhydrid begünstigt zu werden (vergl. auch A. D. Dakin u. R. West, Journ. biol. Chem. 78, 95 [1928]). Di-  $\text{CO}_2$ -Abspaltung findet übrigens nicht nur bei  $\alpha$ -Halogen-fettsäuren statt. Auch  $\alpha$ -Amino-säuren und Phenyllessigsäure (Dakin u. West, l. c.) zersetzen sich mit Pyridin und Essigsäureanhydrid unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Ferner zerfallen Oxalsäure und Malonsäure unter den gleichen Bedingungen bereits in der Kälte unter Gasentwicklung, wie ich feststellen konnte.

mehrfach mit heißem Alkohol und dann erst mit Wasser und verdünnter Salpetersäure auszuwaschen. Die Methode ist wohl ohne jeden Zweifel auch zur Mikrohalogenbestimmung geeignet.

Ich habe nach dieser Arbeitsweise in den letzten Jahren viele hundert Halogenbestimmungen teils selbst ausgeführt, teils ausführen lassen und kann versichern, daß sie sich sehr bewährt hat. Die Zeit- und Materialersparnis ist jedenfalls ganz erheblich, die Einfachheit der Ausführung kaum zu übertreffen.

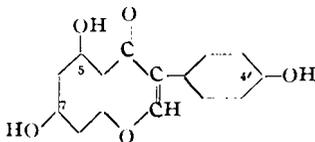
Einige Analysenergebnisse sind in der folgenden Tafel enthalten. Die Bestimmungen 1—6 sind mit besonders reinen Präparaten durchgeführt worden, um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen. Die Werte 7—11 beziehen sich auf Stoffe, die synthetisch dargestellt wurden. Ihr Reinheitsgrad bewegt sich also in den üblichen, durch präparative Belange gezogenen Grenzen.

Frl. A. Kronenberger hat einen Teil der Analysen durchgeführt, wofür ich ihr an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

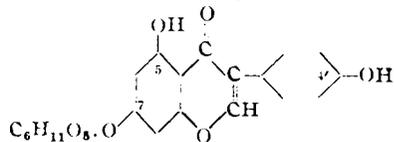
#### 40. Géza Zemplén, Rezső Bognár und Loránd Farkas: Konstitutionsermittlung des Sophoricosids, eines Isoflavonglykosids der *Sophora japonica* L.

Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.  
(Eingegangen am 19. November 1942.)

Aus den grünen Früchten der *Sophora japonica* L. isolierten Charaux und Rabaté<sup>1)</sup> vor einigen Jahren ein neues Glykosid der Isoflavonreihe, das sie mit dem Namen Sophoricosid belegten. Sie konnten nachweisen, daß das neue Glykosid als Zuckerkomponente *d*-Glucose und als Aglykon Genistein (I) enthält. Es ist verschieden von dem bei der Säurehydrolyse dieselben Spaltstücke ergebenden Genistin, das aus Sojabohnen isoliert wurde. Für dieses Glykosid konnte Waltz<sup>2)</sup> feststellen, daß es in seiner Konstitution dem 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glykosid-(7) (II) entspricht.



I. 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-Genistein



II. 5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glykosid-(7) = Genistin.

Die Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung des Sophoricosids haben wir gleichzeitig mit dem von uns unlängst aufgefundenen neuen Glykosid Sophorabiosid<sup>3)</sup> begonnen; sie führten zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß beide Glykoside vollkommen gleich gebaut sind und sich nur in der Beschaffenheit der Zuckerkomponente unterscheiden, indem Sophoricosid (III) *d*-Glucose, Sophorabiosid (IV) aber eine neue *l*-Rhamnosido-*d*-Glucose, die Sophorabiose enthält.

1) Bull. Soc. Chim. biol. 20, 454 [1938].

2) A. 489, 118 [1931].

3) G. Zemplén u. R. Bognár, B. 75, 482 [1942].