

## Hydrolyse von Pyrophosphit in bicarbonatalkalischer Lösung

Eine Lösung, die 0.006499 mol an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$  und 0.11903 mol an  $\text{NaHCO}_3$  war, wurde bei 20° aufbewahrt und nach den angegebenen Zeiten zu je 50 ccm Lösung überschüss. Jod gegeben; 60 Min. später wurde der Jod-Verbrauch bestimmt. Es waren verbraucht: nach 0, 1920, 3360, 6180, 7740, 15780, 24960 Min. 0.31, 0.93, 1.38, 2.06, 2.44, 3.90, 5.30 ccm 0.1 n  $\text{J}_2$ . Es waren also nach diesen Zeiten hydrolysiert: 0, 4.8, 8.2, 13.5, 16.4, 27.6, 38.5% des eingesetzten  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ .

## Hydrolyse von Pyrophosphit in alkalischer Lösung

Je 20 ccm einer 20° warmen Lösung, die ursprünglich 0.036155 mol an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$  und 0.09875 n an  $\text{NaOH}$  war, wurden zur Bestimmung der nach  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  verbrauchten Natronlauge mit 0.1 n  $\text{HCl}$  und zur Bestimmung des entstandenen Phosphits mit 0.1 n  $\text{J}_2$  titriert. Nach 5, 10, 30, 60 Min. waren verbraucht: 10.27, 12.13, 13.90, 14.15 ccm 0.1 n  $\text{NaOH}$  und 20.88, 24.68, 28.28, 28.77 ccm 0.1 n  $\text{J}_2$ . Es waren also nach diesen Zeiten 71.0, 84.0, 96.2, 97.8% der  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  hydrolysiert worden.

## Oxydation von Pyrophosphit und Subphosphat durch Chlor in bicarbonatalkalischer Lösung

Pyrophosphit: Eine Lösung, die 0.01258 mol an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.25 mol an  $\text{NaHCO}_3$  und 0.08194 n an  $\text{Cl}_2$  war, enthielt nach 26 Stdn. bei 20° keine  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  mehr; denn nach Zerstörung des überschüss. Chlors durch Hydrazin und alkalische Hydrolyse von etwa noch vorhandener  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$  war durch Jod-Titration keine Phosphorige Säure nachweisbar. In 100 ccm Lösung waren enthalten: 79.3, 78.3 mg P als Orthophosphorsäure (ber. 78.1 mg P).

Subphosphat: Eine Lösung, die 0.02024 mol an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.25 mol an  $\text{NaHCO}_3$  und 0.08194 n an  $\text{Cl}_2$  war, enthielt nach 26 Stdn. bei 20° keine  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  mehr; denn in phosphorsaurer Lösung fiel kein  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_6$  aus;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  war qualitativ nicht nachweisbar. In 100 ccm Lösung waren enthalten: 124.6, 125.7 mg P als Gesamtphosphorsäure, 123.8, 123.8 mg P als Pyrophosphorsäure (ber. 125.7 mg P).

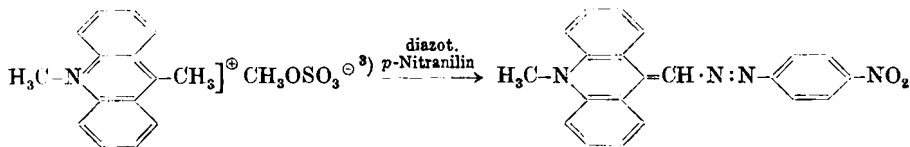
## 90. Muvaffak Seyhan: Über Äthylenazofarbstoffe der Chinolin-Reihe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 17. Dezember 1952)

Es werden die Darstellung einiger Äthylenazofarbstoffe der Chinolin-Reihe beschrieben. Die Farbstoffe zeichnen sich in verschiedenen Lösungsmitteln durch sehr tiefe Lösungsfarben aus.

W. Dilthey beobachtete erstmalig, daß Diaryl-äthylene mit sehr aktiven Diazoniumsalzen zu kuppeln vermögen<sup>1)</sup>. Diese Beobachtung wurde später von R. Wizinger und B. Cyriax an vielen Beispielen bestätigt<sup>2)</sup>. Die beiden Forscher konnten verschiedene Äthylene bzw. Methylcarbeniumsalze mit geeigneten Diazoniumsalzen kuppeln und auf diese Weise zahlreiche Äthylenazofarbstoffe aufbauen. So erhielten sie z. B. durch Kuppeln von 9.10-Dimethyl-acridinium-methosulfat mit diazotiertem *p*-Nitranilin in essigsaurer Lösung den entsprechenden Äthylenazofarbstoff, nämlich das 10-Methyl-9-[*p*-nitro-phenylazo-methylen]-dihydroacridin:



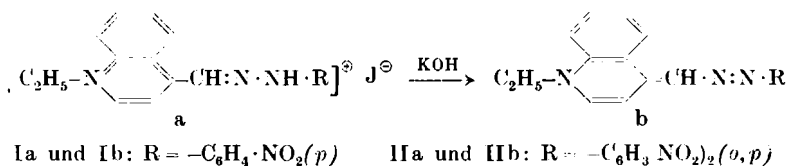
<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 142, 184 [1935].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 28, 1018 [1945].

<sup>3)</sup> Diesem Salz liegt das 10-Methyl-9-methylen-dihydroacridin zugrunde, welches sich vom Diphenyl-äthylen durch Einführung der ringschließenden -NCH<sub>3</sub>-Gruppe ableitet.

Der gleiche Farbstoff läßt sich nach einer anderen Methode darstellen, die darin besteht, daß das Jodmethylat des Acridinaldehyd-(9)-*p*-nitro-phenylhydrazons in alkoholischer Lösung mit konz. Kalilauge versetzt wird. So gelang es M. Seyhan, außer diesem Äthylenazofarbstoff der Acridin-Reihe noch je einen Vertreter der Chinolin- sowie der Benzthiazol-Reihe darzustellen<sup>4</sup>).

In der vorliegenden Arbeit wurden nun zwei neue Äthylenazofarbstoffe der Chinolin-Reihe, ausgehend von Chinolinaldehyd-(4)-phenylhydrazonen, aufgebaut, die die Lücke in dieser Körperklasse ausfüllen. Die Jodalkylate der Nitro- bzw. Dinitrophenylhydrazone in alkoholischer Lösung geben beim Versetzen mit konz. Kalilauge im Sinne der folgenden Formelbilder die entsprechenden Äthylenazofarbstoffe:



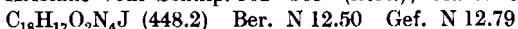
In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von R. Wizinger und B. Cyriax<sup>5</sup>) zeigen auch diese Äthylenazofarbstoffe in Lösungen je nach der Natur des Lösungsmittels eine ungewöhnliche Änderung der Farbe.

#### Beschreibung der Versuche

Chinolinaldehyd-(4)<sup>6</sup>): Dieser Stoff wurde durch Oxydation von Lepidin in *m*-Xylol mit frisch dargestelltem und unsublimiertem Selenioxyd bei einer Ölbadtemperatur von 135–140° während 1½ Stdn. erhalten. Je 8 g frisch dest. Lepidin und Selenioxyd lieferten 3.8 g Chinolin-aldehyd-(4), der farblose Kristalle vom Schmp. 54–56° bildet.

Chinolinaldehyd-(4)-*p*-nitro-phenylhydrazon<sup>6</sup>): Dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 262–263° (Zers.).

Chinolinaldehyd-(4)-*p*-nitro-phenylhydrazon-jodäthylat (Ia): 120 mg Chinolinaldehyd-(4)-*p*-nitro-phenylhydrazon in 40 ccm Alkohol werden mit 2 ccm Äthyljodid auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Nach 20 Min. scheidet sich das Jodäthylat Ia ab; man läßt langsam abkühlen, saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Orangerote Kristalle vom Schmp. 302–303° (Zers.); Ausb. 150 mg.



4-[*p*-Nitro-phenylazomethylen]-1-äthyl-dihydrochinolin (Ib): Eine alkohol. Lösung von Ia wird mit konz. Kalilauge versetzt. Sofort tritt ein Farbumschlag von Gelb nach Tiefviolett ein. Die Lösung wird eingeeengt; nach einiger Zeit scheidet sich die Azo-Verbindung ab. Aus wenig Alkohol dunkelrote Kristalle. Unlöslich in Wasser und Kohlenstofftetrachlorid, fast unlöslich in Xylol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Methanol, Alkohol und Aceton. Etwas besser löslich in Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösungen sind dunkelgelb (Nitrobenzol) bis tiefgrün (Pyridin). In alkohol. Kalilauge tritt Farbänderung von Grün nach Tiefviolett ein. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zur alkohol. Lösung scheidet sich das Hydrochlorid ab; rote Kristalle vom Schmp. 307–308° (Zers.).



<sup>4</sup>) Dissertat. Basel, 1949.

<sup>5</sup>) Helv. chim. Acta 28, 1024 [1945].

<sup>6</sup>) Vergl. auch C. E. Kwartler u. H. G. Lindwall, J. Amer. chem. Soc. 59, 524 [1937].

Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben. Aus Alkohol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 256° (Zers.).

$C_{16}H_{11}O_4N_5$  (337.3) Ber. C 56.97 H 3.29 N 20.76 Gef. C 56.74 H 3.58 N 20.05

Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon-jodäthylat (IIa): 50 mg Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon in 50 ccm Alkohol werden mit 2 ccm Äthyljodid auf dem Wasserbad unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht. Man läßt langsam über Nacht abkühlen und erhält rote Kristalle von IIa vom Schmp. 252° (Zers.); Aush. 50 mg.

$C_{18}H_{16}O_4N_5J$  (493.0) Ber. N 14.20 Gef. N 14.23<sup>7)</sup>

1-Äthyl-4-[2.4-dinitro-phenylazo-methylen]-dihydrochinolin (IIb): Die Verbindung wurde analog Ib aus Chinolinaldehyd-(4)-2.4-dinitro-phenylhydrazon-jodäthylat dargestellt; dunkelgrüne Kristalle. Der Farbstoff verhält sich gegenüber Wasser und organ. Lösungsmitteln wie Ib. Die Lösungen sind dunkelgelb (Nitrobenzol) bis tief rotviolett (Pyridin). In alkohol. Kalilauge Farbänderung von Rot nach intensiv Rotviolett. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zur alkohol. Lösung scheidet sich das Hydrochlorid ab; dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 268–269° (Zers.).

## 91. Rudolf Tschesche und Rudolf Petersen: Über pflanzliche Herzgifte, XXIII. Mittel.: Die Konstitution des Adonitoxigenins

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 6. Januar 1953)

Adonitoxigenin, das Aglykon des Adonitoxins, wurde als 19-Oxogitoxigenin erkannt. Nach Überführung der Aldehydgruppe in das Äthylenmereaptal konnte durch Reduktion mit Raney-Nickel Gitoxigenin erhalten werden. Ferner wurde durch Hydrierung der Doppelbindung im Lactonring und durch Wasserabspaltung aus den beiden Oxygruppen an C<sup>14</sup> und C<sup>16</sup> Dianhydro-dihydro-gitoxigenin gewonnen, das mit einem aus Gitoxigenin hergestellten Vergleichspräparat identisch war.

Kürzlich hat der eine von uns zusammen mit F. Korte<sup>1)</sup> Vorstellungen über den biochemischen Syntheseweg der Steroide veröffentlicht. Danach soll ein aus den vier Ringen des Steransystems bestehendes Intermediärprodukt mit einer Carboxygruppe an C<sup>17</sup> auftreten, das Sauerstofffunktionen vor allem an den Kohlenstoffatomen trägt, an denen solche bei den Aglykonen der pflanzlichen Herzgifte beobachtet worden sind. Es war daher besonders erwünscht, die Sauerstoffverteilung in den Aglykonen zu ermitteln, die besonders viele Sauerstoffatome enthalten.

Während heute die Konstitution der Genine mit 4 und 5 Sauerstoffatomen im Molekül in vielen Fällen bekannt ist, steht sie bei denen mit 6 O-Atomen bis auf Strophanthidin und Strophanthidol noch aus. Da die Schwierigkeiten der Konstitutionsermittlung und die Empfindlichkeit der Moleküle mit wach-

<sup>7)</sup> Die Analysen wurden von Frln. Dipl.-Chem. F. Edige, Istanbul, u. Frln. Dr. G. Bussmann, Zürich, ausgeführt.

<sup>1)</sup> R. Tschesche u. F. Korte, *Angew. Chem.* **64**, 633 [1952], **65**, 81 [1953].