

Helvetica Chimica Acta

Copyright ©
2008
Verlag
Helvetica
Chimica
Acta AG,
Zürich,
Switzerland

[< Previous Issue](#) | [Index](#) | [Next Issue >](#)

TABLE OF CONTENTS

Volume 4 Issue 1 , Pages 3 - 1040 (1921)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040101

Article

Ketene und aliphatische Diazoverbindungen (p 3-23)

H. Staudinger, Th. Reber
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040102

Notiz über die Nitrobenzoate der drei Kresole (p 23-25)

Eugen Hanggi
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040103

Spectres d'absorption de quelques derives nitres de la carbazine, phenazoxine et thiodiphenylamine (p 26-31)

F. Kehrman, Henri Goldstein
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040104

Determination des formules de constitution des matieres colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption (p 31-44)

F. Kehrman, Maurice Sandoz
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040105

Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Über die Bildung von Kohlenstoff an Kontaktsubstanzen (p 45-76)

V. Kohlschütter, A. Nageli
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040106

Gewinnung von Amino-alkoholen und Cholin aus natürlichen Aminosäuren (p 76-99)

P. Karrer, W. Karrer, H. Thomann, E. Horlacher, W. Mader

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040107

Glucoside VIII. Beitrag zur Kenntnis des Glycyrrhizins (p 100-112)

P. Karrer, W. Karrer, J. C. Chao

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040108

Ueber einige optisch-aktive Kobaltsalze mit β -Diketonresten im Komplex (p 113-129)

A. Werner, Jeanne E. Schwyzer, Walter Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040109

Zur Kenntnis der Glucoside IX (p 130-148)

P. Karrer, Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder, Lina Lang

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040110

Die Darstellung von Limonen- und Pinen-nitrosochlorid (p 149-150)

H. Rupe

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040111

Sur la synthèse de l'acide inosito-hexaphosphorique (p 150-165)

S. Posternak

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040112

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse 1920 (p 166-168)

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040113

Article

Polysaccharide II. Zur Konstitution der Diamylose (p 169-173)

P. Karrer, C. Nageli

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040114

Polysaccharide III. Beitrag zur Kenntnis der Cellulose (p 174-184)

P. Karrer, Fr. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040115

Zur Kenntnis der Polysaccharide IV. Über den Aufbau der Kartoffelstarke. (2. Mitteilung) (p 185-202)

P. Karrer, C. Nageli

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040116

Über Oxycarbonylverbindungen V. Die Einwirkungsprodukte von Dicyan und Chlorwasserstoff auf Resorcin und Orcin (p 203-212)

P. Karrer, J. Ferla

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040117

Über aliphatische Diazoverbindungen, 20. Mitteilung. Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium (p 212-217)

H. Staudinger, Alice Gaule, J. Siegart
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040118

Über aliphatische Diazoverbindungen, 21. Mitteilung. Über die Konstitution der Hydrazone, insbes. des Mesoxalester-hydrazons (p 217-228)

H. Staudinger, L. Hammet
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040119

Über aliphatische Diazoverbindungen, 22. Mitteilung. Über die Reduktion des Diazo-essigesters (p 228-238)

H. Staudinger, L. Hammet, J. Siegart
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040120

Über aliphatische Diazoverbindungen, 23. Mitteilung Zur Formulierung des Diazo-essigesters und der Diazo-anhydride (p 239-241)

H. Staudinger
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040121

Sur le pouvoir additif de quelques derives du styrolene (p 242-249)

S. Reich, R. Van Wijck, C. Waelle
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040122

Polysaccharide V. Die Methylierung des Inulins (p 249-256)

P. Karrer, Lina Lang
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040123

Über Versuche zur Photolyse des Wassers (p 256-262)

Emil Baur, A. Rebmann
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040124

Polysaccharide VI. Die Konstitution der Starke und des Glykogens (p 263-269)

P. Karrer, C. Nageli
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040125

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1920 (p 270-272)

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040126

Article

De l'action de l'ortho-aminothiophenol sur les orthoquinones II (p 273-281)

Knut Stahrfoss
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040127

Über Fermentbildung (p 281-287)

H. Staub
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040128

Sur l'ionisation des gaz pendant les reactions chimiques (p 288-295)

A. Pinkus, M. De Schulthess

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040129

Polysaccharide VII. Die Konstitution der Cellobiose (p 295-297)

P. Karrer, Fr. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040130

Die Herstellung von Nitrophenetol aus Nitrochlorbenzol (p 297-318)

A. V. Blom

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040131

Sur le chlorure d' α -glucosyle et sur un nouveau disaccharide (α -glucosido-glucose) (p 319-324)

Ame Pictet, Pierre Castan

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040132

Über die Wasserelektrolyse und die Knallgaskette (p 325-333)

Emil Baur

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040133

Oxalylchlorid, VI. Mitteilung. Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalylchlorid (p 334-342)

H. Staudinger, E. Schlenker, H. Goldstein

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040134

Oxalylchlorid, VII. Mitteilung Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalsäureimidchlorid-derivaten (p 342-364)

H. Staudinger, H. Goldstein, E. Schlenker

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040135

Über die elektrolytische Bestimmung des Goldes und seine Trennung von Kupfer, Palladium und Platin (p 364-374)

W. D. Treadwell, Nach Versuchen, O. Pfiffner, A. Guyer, E. Jegge

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040136

Über die Purpursäuren (p 375-381)

Hans Eduard Fierz, Hans Brütseh

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040137

Über die erschöpfende Sulfuration des Naphtalins (p 381-387)

Hans Eduard Fierz, Fritz Schmid

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040138

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. I. Oxymethylencampher und Phenylhydroxylamin (p 388-395)

H. Rupe, W. Diehl

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040139

Die elektrometrische Titration der unterchlorigen Saure (p 396-405)

W. D. Treadwell, A. Winterstein, G. Lardy

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040140

La theorie des sels d'ammonium et les combinaisons par coordination en chimie organique (p 406-417)

Jean Piccard, Jean-Henri Dardel

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040141

Reaktionskinetische Studien über den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd (p 418-425)

Fr. Bürki, Fr. Schaaf

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040142

Über das Benzoylen- und das Picolinolen-benzimidazol (p 425-438)

A. Bistrzycki, Alexander Lecco

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040143

Liste Bibliographique**Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1920 (p 439-444)**

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040144

Article**Conseil de la Chimie Suisse. Sitzung in Bern, Hotel Schweizerhof, den 8. Dez. 1920, 14 1/4 Uhr (p 445)**

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040145

Jahresbericht des Vorstandes für das Vereinsjahr 1920 (p 446)

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040146

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1920. (p 447-448)

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040147

Rapport de la Commission suisse des poids atomiques (p 449-455)

A.-L. Bernoulli, P. Dutoit, Ph.-A. Guye, W.-D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040148

Table suisse des poids atomiques 1921 (p 456-458)

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040149

 β -Oxydation und paarige Bindung (p 459-472)

K. Spiro

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040150

Über Derivate von δ - und ϵ -Aminosäuren (p 472-482)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040151

Synthetische Versuche in der Chininreihe II. Über Chinin-ähnliche Verbindungen (p 482-485)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040152

Synthetische Versuche in der Chininreihe III. Aliphatische China-toxine (p 486-505)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040153

Über Sesquiterpenverbindungen I. Ubrerführung des Cadinens in einen Naphtalin-kohlenwasserstoff (p 505-510)

L. Ruzicka, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040154

Die Verseifungsgeschwindigkeit von p-Nitrophenetol (p 510-516)

A. V. Blom

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040155

Ueber Nitro-derivate des Phenazoniums (p 517-526)

F. Kehrmann, Jwan Effront

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040156

Konstitution und Farbe VII. Theorie der chinoiden organischen Onium-Salze (p 527-537)

F. Kehrmann

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040157

Neue Synthese von Carbazin-Farbstoffen. III. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenylmethans (p 538-546)

F. Kehrmann, M. Ramm, Ch. Schmajewski

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040158

Contribution a l'etude du dosage du carbone total et nouvelle metode de dosage du carbone graphitique dans les ferro-alliages (p 547-551)

P. Wenger, A. Trampler

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040159

Reduktionen mit Zink und Cadmium in der Massanalyse (p 551-565)

W. D. Treadwell, M. Lüthy, A. Rheiner

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040160

Zur Kenntnis des Pinens III Konstitution des Nitrosopinens und seiner Umwandlungsprodukte (p 566-574)

L. Ruzicka, H. Trebler

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040161

Sur quelques derives de la p-oxyphenyle-glycine (p 574-579)

L. Galatis

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040162

Essais de nitration de la methylene-di-p-phenetidine. Contribution a la connaissance des derives obtenus dans l'action de la formaldehyde sur la p-phenetidine (p 580-588)

Frederic Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040163

Sur le 6-aminopiperonal et ses derives (p 588-599)

Auguste Rilliet, Louis Kreitmann

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040164

Über die Konstitution von N-Arylderivaten des 4(1)-Pyridons (p 599-612)

Alexander P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040165

Sur la levulosane (p 613-616)

Ame Pictet, Joseph Reilly

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040166

Sur la distillation des methylcelluloses sous pression reduite (p 616-621)

Joseph Reilly

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040167

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1921 (p 622-624)

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040168

Article

Eine typische Reaktion zur Unterscheidung von Carbazolderivaten (p 625-626)

A. V. Blom

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040169

Über die Konstitution der Iso-isatogene. (II. Mitteilung über Isatogene) (p 626-637)

Paul Ruggli, Adolf Bolliger

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040170

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene. (III. Mitteilung über Isatogene) (p 637-644)

Paul Ruggli, Adolf Bolliger

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040171

De l'action de l'ortho-aminothiophenol sur les orthoquinones III (p 644-657)

Knut Stahrfoss

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040172

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe I. Synthese des I-3,4-Dioxy-phenylalanins (p 657-666)

E. Waser, M. Lewandowski

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040173

Zur Kenntnis des Pinens IV Synthese des Pinocamphons und α -Pinens aus monocyclischen Verbindungen (p 666-678)

L. Ruzicka, H. Trebler

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040174

Polysaccharide VIII. Zur Kenntnis der Starke und der Amylosen (p 678-699)

P. Karrer, C. Nageli, O. Hurwitz, A. Walti

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040175

Polysaccharide IX. Zur Kenntnis der Cellulose und des Lignins (p 700-702)

P. Karrer, F. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040176

Bemerkungen über das Chelerythrin (p 703-706)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040177

Oxycarbonylverbindungen VI Über Phloroglucin- und Resorcin-Ketone (p 707-717)

P. Karrer, S. Rosenfeld

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040178

Synthesen in der Gruppe des Bergaptenens und anderer Oxycumaronderivate (p 718-728)

P. Karrer, A. Rüdinger, A. Glattfelder, L. Waitz

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040179

Die Konstitution der Acetonzucker (p 728-734)

P. Karrer, O. Hurwitz

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040180

Solubilités de quelques tartrates et malates, actifs et racémiques (p 735-761)

Marcel Duboux, Leon Cuttat

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040181

Ueber Metallhydride I. Alkalihydride (p 762-781)

Fritz Ephraim, Eduard Michel

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040182

Zur Kenntnis des 2-Anthrachinonaldehyds (p 782-788)

Werner Jacob

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040183

Sur la polymerisation de la glucosane (p 788-795)

Ame et Jaques Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040184

Polysaccharide X Über Anhydrozucker vom Trehalosetypus: Diglucan und Isodiglucan (p 796-801)

P. Karrer, Fr. Widmer, Alex. P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040185

Über gepaarte Cyclamine I: 2-(2-Chinolyl)-cyclamine; Valenzformel des Chinolins (p 802-811)

Alexander P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040186

Polysaccharide XI. Die Verbindungen der Anhydrozucker mit Alkalilaugen. Eine Methode zur Bestimmung der Grundkörper polymerer Anhydrozucker (p 811-816)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040187

Eine neue Methode zur Gewinnung von Anhydrozuckern (p 817-820)

P. Karrer, Alex. P. Smirnoff

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040188

Zur Kenntnis von Elektrodenvorgängen. Kontraktometrische Beobachtungen an Anoden (p 821-837)

V. Kohlschütter, H. Stager

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040189

Liste Bibliographique

Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse 1921 (p 838-840)

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040190

Article

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylen-acetophenones und des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetones (p 841-860)

Hans Rupe, Hans Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040191

Über neue organische Phosphorverbindungen IV Phosphinimine (p 861-886)

H. Staudinger, Ernst Hauser

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040192

Über Ketene, XXXVII. Mitteilung. Keteniminderivate (p 887-896)

H. Staudinger, E. Hauser

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040193

Über organische Phosphorverbindungen, V. Mitteilung Über die Einwirkung von Carbonylenderivaten auf Phosphazine (p 897-900)

H. Staudinger, W. Braunholtz

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040194

Über Metallhydride II. Hydride der Erdalkalimetalle und des Lithiums (p 900-924)

Fritz Ephraim, Eduard Michel

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040195

Nouvelles synthèses de la glycerine et de l'α-glucoheptite (p 924-928)

Ame Pictet, Andre Barbier

Published Online: Oct 24 2004 8:40PM

DOI: 10.1002/hlca.19210040196

Über die elektrochemische Oxydation aromatischer Nitrile (p 928-941)

Fr. Fichter, Gustav Grisard
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040197

Sur les derivse nitres de l'hydroquinone (p 941-948)

F. Kehrmann, M. Sandoz, Raoul Monnier
Published Online: Oct 24 2004 8:40PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040198

Zur Naturgeschichte des blauen Oxydationsproduktes aus Diphenylamin (p 949)

F. Kehrmann, St. Mieewiez
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.19210040199

Zur Photochemie des Thallochlorids II (p 950-960)

Carl Renz
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401100

Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsauern (p 961-968)

Carl Renz
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401101

Kernkondensationen von Thiophenolathern I (p 969-981)

A. Bistrzycki, Franz Kuba
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401102

Formeln für die Löslichkeit von einigen Salzen in wasserigem Aethylalkohol und Wasser (p 982-991)

W. D. Treadwell
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401103

Über Oxycarbonylverbindungen. 2,4,6,2 -Tetra-oxy-benzophenon (p 992-993)

P. Karrer
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401104

Polysaccharide XII Zur Kenntnis des Glykogens (p 994-1000)

P. Karrer
Published Online: Oct 24 2004 8:38PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401105

Die elektrochemische Oxydation des Azobenzols (p 1000-1009)

Fr. Fichter, Wolfgang Jaeck
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401106

Tabelle zur Berechnung von chemischen Analysen (p 1010-1017)

W. D. Treadwell
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401107

Zerfallsgeschwindigkeit mono- und disubstituierter Malonsauern (p 1018-1029)

August L. Bernoulli, Heinrich Jakobowicz
Published Online: Oct 24 2004 8:39PM
DOI: 10.1002/hlca.192100401108

Die Herstellung von Nitroanisol aus Nitrochlorbenzol (p 1029-1035)

A. V. Blom

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.192100401109

Einige neue Derivate des Diphenylamins (p 1036-1039)

A. V. Blom

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.192100401110

Liste Bibliographique**Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse 1921 (p 1039-1040)**

Published Online: Oct 24 2004 8:39PM

DOI: 10.1002/hlca.192100401111

Errata**Errata (p 1040)**

Published Online: Oct 24 2004 8:38PM

DOI: 10.1002/hlca.192100401112

E. BOSSHARD

Techn. Chem. Labor. der
Eidg. Techn. Hochschule
Zürich

FR. FICHTER

Präsident
Chemische Anstalt der Universität
Basel

PH.-A. GUYE

Labor. de Chimie techn.
et de Chimie théorique de
l'Université
Genève

P. KARRER

Chemisches Institut der
Universität
Zürich

A. PICTÈT

Vice-président
Laboratoire de Chimie
organique de l'Université
Genève

H. RUPE

Chem. Anstalt der Universität
Basel

KOMMISSIONSVERLAG — DÉPOSITAIRES — IN DEPOSITO PRESSO

GEORG & Co.

10 Freiestrasse, Basel — Genève, Corratlerle 10

Die **HELVETICA CHIMICA ACTA** sind Eigentum der Schweizerischen chemischen Gesellschaft; sie erscheinen jährlich in 6–8 Heften und werden den Mitgliedern der Gesellschaft kostenlos zugestellt.

Manuskripte können an irgend ein Mitglied des Redaktionskomitees gesandt werden. Jede Arbeit muss den Namen des Autors und die Bezeichnung der wissenschaftlichen Anstalt, wo die Arbeit ausgeführt wurde, oder wenigstens den Wohnort des Autors tragen. Der Druck der Arbeiten (grösster zulässiger Umfang 32 Seiten) geschieht im allgemeinen in der Reihenfolge des Einlaufs; kurze Mitteilungen, die den Umfang von 6 Seiten nicht überschreiten, werden in das gerade unter der Presse befindliche Heft aufgenommen, wenn sie vier Wochen vor dem Erscheinungstag (siehe 4. Umschlagseite) eingeliefert worden sind. Die Autoren erhalten 50 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder in der Schweiz beträgt Fr. 18.—, für ordentliche Mitglieder im Ausland Fr. 22.—. Alle Zahlungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. *G. Engi*, Gesellschaft für chemische Industrie, in Basel, zu richten, Postcheck-Konto V 3973.

Für Nichtmitglieder beträgt der Abonnementspreis jährlich Fr. 25.—. Bestellungen werden vom Verleger entgegengenommen.

Les **HELVETICA CHIMICA ACTA** sont la propriété de la Société suisse de Chimie, et paraissent chaque année en 6–8 fascicules, que les membres ordinaires de la Société reçoivent sans autres frais.

Les auteurs peuvent envoyer leurs manuscrits à l'un quelconque des membres du Comité de rédaction. Les mémoires adressés doivent mentionner, outre le nom et le domicile de l'auteur, le laboratoire scientifique dans lequel les travaux ont été exécutés, et ne doivent pas dépasser 32 pages d'impression. En général l'ordre de réception détermine le rang dans lequel les mémoires sont imprimés, sauf pour de petites communications de 6 pages au maximum, qui peuvent être admises dans la livraison sous presse, si l'auteur en fait l'envoi 4 semaines au moins avant la date fixée pour la publication (date indiquée à la 4^e page de la couverture). Les auteurs recevront gratuitement 50 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à frs. 18.— pour la Suisse, et frs. 22.— pour l'étranger. Tous les envois d'argent doivent être adressés à M. le Dr. *G. Engi*, Société pour l'industrie chimique, à Bâle, Compte de chèques postaux V, 3973.

Prix d'abonnement pour les personnes qui ne sont pas membres de la Société: frs. 25.— par an. S'adresser à l'éditeur.

Gli **HELVETICA CHIMICA ACTA** sono proprietà della Società svizzera di Chimica, e sono pubblicati annualmente in 6–8 fascicoli; ai membri della Società vengono inviati gratuitamente.

I manoscritti possono essere inviati a un membro qualsiasi del Comitato di Redazione. Ogni lavoro deve portare il nome dell'autore e dell'Istituto, nel quale esso fu eseguito, o almeno il domicilio dell'autore. La stampa dei lavori (che non devono superare le 32 pagine) avviene generalmente nell'ordine, nel quale furono ricevuti; brevi comunicazioni che non superano le 6 pagine, saranno accolte nel fascicolo in istampa, se ricevuti 4 settimane prima della pubblicazione (vedi 4^a pagina). Gli autori riceveranno gratis 50 estratti.

La quota annuale è per i membri ordinari in Svizzera Fr. 18.—, all'estero Fr. 22.—. I pagamenti devono essere fatti al Cassiere della Società, Sig. Dr. *G. Engi*, Società per l'industria chimica, Basilea, Conto degli chèques postali V, 3973.

Per i non-membri l'abbonamento annuo è di Fr. 25.—. Le ordinazioni saranno eseguite dalla Casa Depositaria.

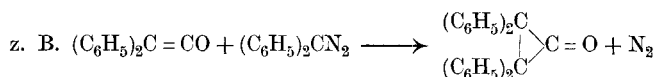
Ketene und aliphatische Diazoverbindungen¹⁾

von

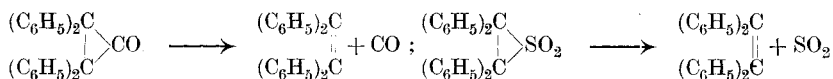
H. Staudinger und Th. Reber.

(16. X. 20.)

Wir untersuchten die Umsetzung einer Reihe von aliphatischen Diazoverbindungen mit Ketenen; sowohl, um den Reaktionsverlauf zwischen diesen beiden reaktionsfähigen Körperklassen kennen zu lernen, als auch, weil wir die Hoffnung hatten, als Reaktionsprodukte Ketonderivate der Cyclopropan-Reihe zu erhalten, die bis jetzt noch nicht bekannt sind.



Diese cyclischen Propanonderivate böten wegen der Spannungsverhältnisse im Ring Interesse; sie sollten ev. beim Erhitzen unter Kohlenoxydabspaltung in Äthylenderivate übergehen. Ein derartiger Zerfall von Dreiringen ist in letzter Zeit mehrfach beobachtet worden, z. B. beim Tetraphenyl-äthylensulfon²⁾.



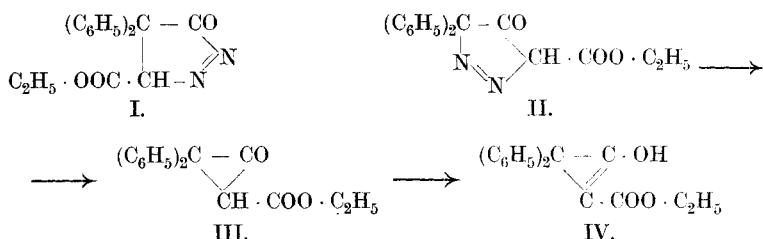
Bisher wurde speziell die Umsetzung von Diphenylketen und Diazoessigester verfolgt, die schon in der Kälte sehr energisch und unter quantitativer Abspaltung von Stickstoff verläuft. Dabei entsteht nicht, wie früher angenommen³⁾, der erwartete Diphenylcyclopropanon-carbonsäure-ester (III), sondern die Reaktion verläuft viel komplizierter. Einmal kann sich die Diazoverbindung an die Kohlenstoffdoppelbindung des Ketens anlagern; das primäre Pyrazolonderivat, dem entweder Formel I oder II zukommt,

¹⁾ Über Ketene, XXXVI. Mitt.; XXXIII. Mitt., B. 53, 1105 (1920); XXXIV. Mitt., Helv. 3, 853 (1920); XXXV. Mitt., Helv. 3, 862 (1920), und über aliphatische Diazoverbindungen, 19. Mitt.; 16. Mitt., Helv. 2, 619 (1919); 17. Mitt., Helv. 3, 833 (1920); 18. Mitt., Helv. 3, 840 (1920).

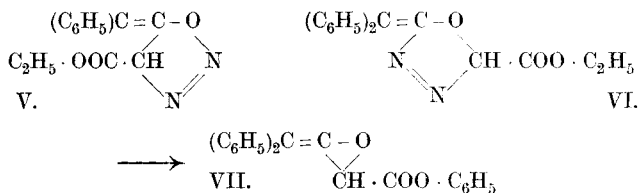
²⁾ Vergl. H. Staudinger und F. Pfenniger, B. 49, 1941 (1916).

³⁾ Vergl. H. Staudinger, Die Ketene. Verlag Ferd. Encke. S. 94.

ist auch in der Kälte nicht beständig und geht unter Stickstoffabspaltung in den Cyclopropanonkörper (III) über, der sich zu dem Cyclopropanol-carbonester (IV) umlagert.



Weiter kann sich aber auch der Diazoessigester an die Carbonylgruppe des Diphenylketens anlagern. Eine solche Reaktion schien nach den früheren Beobachtungen ganz ausgeschlossen, da solche Umsetzungen bisher nie beobachtet worden waren; erst in neuerer Zeit wurden eine Reihe derartiger Reaktionen gefunden, z. B. mit Phosphinimin¹⁾. Das unbeständige Additionsprodukt, dem wieder zwei Formeln zukommen können (vergl. Formel V und VI), liefert durch den Zerfall ein Äthylenoxyd-derivat (VII)



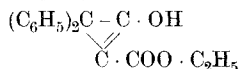
In gleicher Weise setzt sich auch Diazoessigester mit der Carbonylgruppe des Benzaldehyds um, nur dass sich dort das primäre Äthylenoxyd-derivat sofort in Benzoylessigester umlagert²⁾.

Ausser diesen zwei Hauptreaktionsprodukten entstehen noch eine Reihe von Nebenprodukten, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Die Hauptreaktionsprodukte wurden in einer Ausbeute von 50—60% erhalten; $\frac{1}{3}$ der Menge besteht aus dem Produkt IV, $\frac{2}{3}$ aus dem Produkt VII. Es scheint also, dass der Diazoessigester leichter mit der Carbonyl-Gruppe, als mit der Kohlenstoffdoppelbindung reagiert.

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger und Jules Meyer*, B. 53, 72 (1920).

²⁾ Vergl. *F. Schlotterbeck*, B. 40, 499, 3000 (1907); B. 42, 2559 (1909).

Diphenylcyclopropenol-carbonester (Formel IV).



Dieser Ester bildet sich, wie gesagt, durch Umlagerung aus dem Cyclopropanonderivat. Als Enolverbindung ist er durch eine tiefblaue Eisenchloridreaktion charakterisiert; er ist eine ziemlich starke Säure und lässt sich mit Laugen titrieren. Umlagerung eines Ketoderivates in ein Enolprodukt mit stark sauren Eigenschaften wird bei Ringen häufig beobachtet; z. B. gehen Dimethyl- wie Diphenyl-cyclobutandion, die primären Polymerisationsprodukte von Methyl- und Phenylketen, in Cyclobutenonol-derivate über, die ebenfalls stark sauren Charakter haben¹⁾. Es sei darauf hingewiesen, dass schon *W. Dieckmann*²⁾ vor längerer Zeit gefunden hat, dass der Ringschluss die Enolisierung stark begünstigt; weiter hat *D. Vorländer*³⁾ darauf hingewiesen, dass dadurch der saure Charakter der Enolverbindung bedeutend verstärkt wird. *Der acidifizierende Einfluss des Ringschlusses wird also bei zunehmender Spannung des Ringes vergrößert*⁴⁾, soweit man nach vorliegendem Material urteilen kann.

Überraschend ist, im Hinblick auf die *Baeyer*'sche Spannungstheorie, dass bei dem Dreiringderivat diese Umlagerung erfolgt; denn beim gesättigten Dreiring sollte die Spannung geringer sein als beim ungesättigten. Ersterer hat bekanntlich nach den Modellen eine Ablenkung jeder Kohlenstoffvalenz von 24,44°; bei letzterem muss dagegen die Spannung, d. h. die Ablenkung, jeder Valenz 30° betragen⁵⁾.

Man sollte daher denken, dass ungesättigte Dreiringe sehr wenig existenzfähig sind; und in der Tat sind bisher Cyclopropen-derivate kaum beobachtet⁶⁾. Auffallenderweise ist nun dieser

¹⁾ Vergl. B. 43, 1085 (1920).

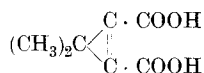
²⁾ Vergl. *W. Dieckmann*, B. 35, 3201 (1902).

³⁾ *D. Vorländer*, A. 320, 117 (1902); A. 308, 184 (1899).

⁴⁾ Es wäre interessant, die Säurestärke analog gebauter Ringe und analog gebauter Enolverbindungen verschiedener Gliederzahl zu bestimmen und zu vergleichen.

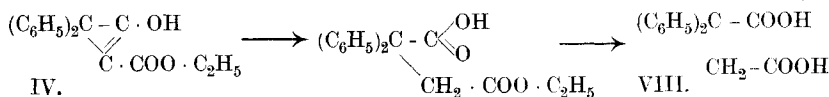
⁵⁾ Natürlich bei Zugrundlegung des *Werner*'schen Modells.

⁶⁾ *Hembd* beschreibt in seiner Diss. Kiel 1914 ein Cyclopropenderivat folgender Formel

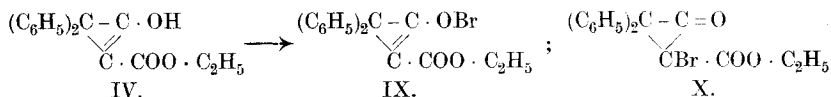


dessen weitere Untersuchung im Hinblick auf die Spannungstheorie grosses Interesse bieten würde. — Vergl. auch *F. Feist*, B. 26, 750 (1893) und B. 44, 136 (1911).

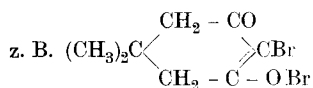
neue Cyclopropenol-carbonester ausserordentlich beständig; er kann sowohl mit verdünnten Alkalien als mit Säuren einige Zeit behandelt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Mit starken Säuren und Alkalien zersetzt er sich in der Wärme meistens in harzige Produkte; die gesuchte asymmetrische Diphenylbernsteinsäure (VIII) konnten wir bisher nicht erhalten.



Als ungesättigte Verbindung lässt sich das Cyclopropenol-derivat nach der *Paal*'schen Methode reduzieren; das Reduktionsprodukt wurde bisher noch nicht untersucht. Brom wird glatt aufgenommen und es bildet sich ein Monobromsubstitutionsprodukt folgender Formel (IX)



Brom hat also hier gerade so eingewirkt, wie es *Vorländer* bei Dimethylhydroresorcin beobachtet hat¹⁾. Entsprechend sind weiter die Dibromderivate des Diketohydrindens²⁾, ferner die Dibrombarbitursäure³⁾ gebaut.



Als Unterbromigsäureester ist der Körper sehr unbeständig und schon bei längerem Stehen zersetzt er sich unter teilweiser Rückbildung des Enolkörpers; mit Kaliumjodid reagiert er, wie die anderen Unterbromigsäureester, unter Jodausscheidung. Also auch hier sieht man die geringe Tendenz für die Bildung eines Keto-trimethylenderivates (Formel X), das man bei der Einwirkung von Brom auch hätte erwarten können.

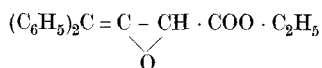
Die Enolverbindung reagiert weiter mit Phenylhydrazin und Derivaten desselben; doch war es bis jetzt nicht möglich, die erwarteten bicyclischen Pyrazolonderivate in grösseren Mengen rein zu erhalten, da die Reaktionsprodukte in der Regel stark verschmiert sind.

¹⁾ *Vorländer* und *Kohlmann*, A. 322, 244 (1902).

²⁾ *Zincke*, B. 20, 3216 (1887).

³⁾ *Baeyer*, A. 127, 229 (1863).

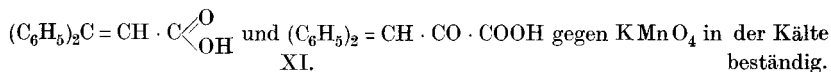
Benzhydryliden-äthylenoxyd-carbonester (Formel VII).



Die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers war mit viel Mühe verbunden; denn einmal zeigt er, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, eine ähnliche Farbreaktion — tiefblaue Färbung — wie das vorher beschriebene Cyclopropenolderivat, und wir meinten daher, dass beide Körper nahe verwandt sein müssten und dass vielleicht eine Keto-enol-isomerie vorläge. Doch es liess sich bei diesem neutralen Reduktionsprodukt weder eine Ketongruppe nachweisen, noch konnte es trotz vieler Versuche in die Enol-Verbindung umgelagert werden.

Das Vorliegen eines Äthylenderivates hielten wir zunächst für ganz ausgeschlossen, weil der ungesättigte Ester, wie auch eine daraus erhaltene Säure gegen Kaliumpermanganat in der Kälte völlig beständig ist und auch Brom kaum aufnimmt.

Wir fanden aber dann, dass auch β, β -Diphenyl-acrylsäure¹⁾ und ihr Ester sich ganz gleich verhalten, so dass man auch in diesem Fall die ungesättigte Äthylenverbindung nicht ohne weiteres nachweisen kann.



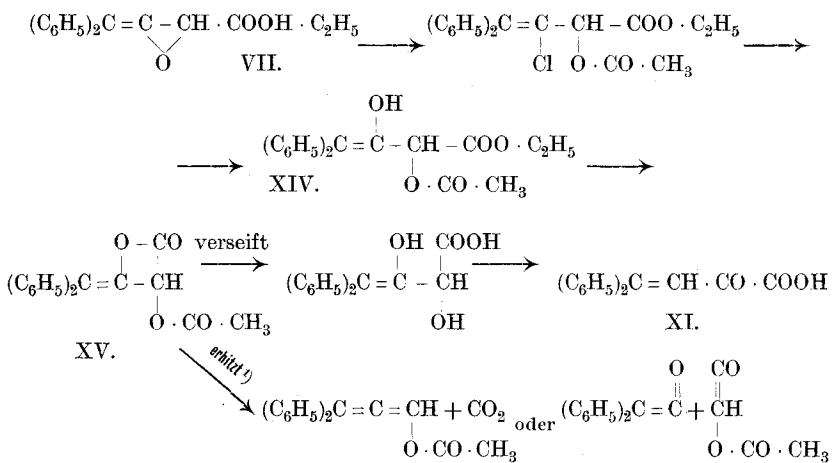
Das Äthylenoxydderivat lässt sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien zu einer Säure, der Benzhydryliden-brenztraubensäure (XI) verseifen. Es ist also eine Umlagerung des Äthylenoxydrings zur Carbonylgruppe bei der Verseifung erfolgt; derartige Umlagerungen sind ja häufig beobachtet worden und müssen z. B., wie schon oben erwähnt, bei der Bildung von Benzoylessigester aus Benzaldehyd und Diazoessigester in ganz analoger Weise stattfinden.

Dieses Brenztraubensäurederivat lässt sich, wie die Brenztraubensäure selbst, recht schwer verestern. Leichter wird der Ester aus dem Silbersalz der Säure mit Halogenalkyl erhalten; er ist dem Äthylenoxydderivat isomer und kann aus diesem auch durch direkte Umlagerung erhalten werden, dadurch, dass man das Äthylenoxydderivat mit Essigsäureanhydrid behandelt.

¹⁾ Vergl. *H. Rupe* und *E. Busolt*, B. **40**, 4539 (1907).

Die Säure sowohl als der Ester reagieren bei sehr langem Kochen mit Semicarbazid; doch sind die Reaktionsprodukte noch nicht rein dargestellt.

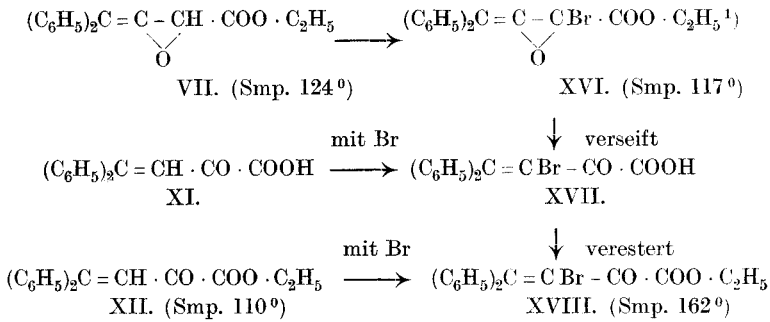
Es wurde in mannigfacher Weise — z. B. durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, Essigsäureanhydrid — versucht, das Äthylenoxydderivat durch Aufspaltung des Dreirings in Derivate des entsprechenden Glykols überzuführen und so zu charakterisieren; doch hatten die meisten Versuche in dieser Richtung keinen Erfolg. Mit Acetylchlorid bildet sich ein Reaktionsprodukt, dem nach Analyse folgende Formel (XV) zuzuerteilen ist; doch muss auch dieser Körper noch genauer untersucht werden. Beim Verseifen liefert er neben Essigsäure die Benzhydryliden-brenztraubensäure.



Mit Brom erhält man aus dem Äthylenoxydderivat ein Substitutionsprodukt vom Smp. 117°, dem Formel XVI zukommt, das also den Äthylenoxydtring enthält. Der Körper wird sehr leicht in Benzhydryliden-brombrenztraubensäure (XVII) verseift, die auch durch Einwirkung von Brom auf die Benzhydryliden-brenztraubensäure zu erhalten ist.

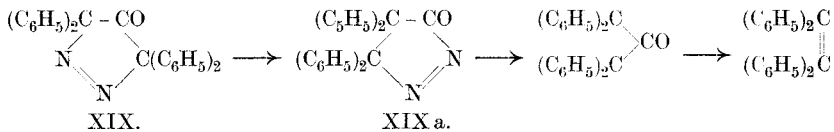
Das Silbersalz der Bromsäure gibt mit Aethyljodid den zugehörigen Ester (XVIII) vom Smp. 162°, der auch aus dem Benzhydryliden-brenztraubensäure-ester mit Brom darzustellen ist, und mit dem bromsubstituierten Äthylenoxydderivat isomer ist.

1) Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Kohlendioxydentwicklung, doch konnte das zweite Spaltungsprodukt nicht beobachtet werden; auch Diphenylketen nicht, das man bei andersartiger Spaltung des β -Lactons (vergl. *E. Ott, A. 401, 159 (1913)*) erwarten sollte.



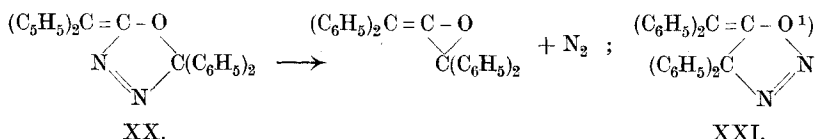
Weitere Ketene und Diazoverbindungen.

Ausser Diazoessigester wurden noch andere Diazoverbindungen mit Diphenylketen zur Reaktion gebracht; Diphenyl- und Diphenylen-diazomethan setzen sich, wie schon früher beschrieben wurde²⁾, sehr leicht um; doch ist hier das erhaltene primäre Anlagerungsprodukt auffallend beständig. Erst bei längerem Erhitzen auf über 150° konnten wir den Stickstoff fast quantitativ abspalten. Es gelang uns aber nicht, ein krystallisiertes Reaktionsprodukt zu erhalten, auch beobachteten wir nie die Abspaltung von Kohlenoxyd; wir nehmen deshalb an, dass entgegen der früheren Formulierung (XIX ev. XIX a) Diphenyldiazomethan sich an die Carbonylgruppe des Diphenylketens angelagert hat und nicht an die Kohlenstoffdoppelbindung, denn im letzteren Fall hätte man voraussichtlich das Tetraphenylcyclopropanon erhalten sollen, das unter Kohlenoxydabspaltung in Tetraphenyläthylen übergehen müsste. Nimmt man dagegen Anlagerung an die Carbonylgruppe an, erteilt man also dem Reaktionsprodukt Formel XX, so ist eher verständlich, dass bei der Abspaltung von Stickstoff nicht krystallisierte Produkte auftreten.

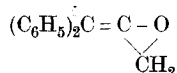


¹⁾ Merkwürdigerweise bildet sich durch Einwirkung von Brom nicht direkt das Brenztraubensäurederivat XVIII; das Auftreten isomerer Ester nötigt dazu, dem ersten Bromierungsprodukt die Formel XVI zu erteilen. Das α -H-Atom im Äthylenoxydderivat muss also sehr beweglich sein.

²⁾ *Staudinger, Anthes und Pfenninger, B. 49, 1939 (1916) (Diphenylderivat); Staudinger und A. Gaule, B. 49, 1959 (1916) (Diphenylderivat).*



Aus Diphenylketen und Diazomethan wurde endlich ein stickstoffreies Reaktionsprodukt erhalten, dem ev. folgende Formel zukommt.



Benzoylphenyl-diazomethan und Diphenylketen endlich reagieren zum Unterschied mit den anderen Diazoverbindungen sehr trüg miteinander; nach langem Stehen kann man ein Reaktionsprodukt²⁾ aus zwei Mol. Diphenylketen und einer Mol. des Diazokörpers erhalten. Auch diese Verbindung ist noch nicht genauer untersucht.

Ausser dem Diphenylketen wurde auch das einfache Keten mit verschiedenen Diazokörpern zur Reaktion gebracht; dabei tritt hauptsächlich mit Diazomethan sehr leicht eine Umsetzung ein. Die Reaktion, die aber zu unbeständigen Produkten führt, ist noch eingehend zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

Diphenylketen und Diazoessigsäure-äthylester:

Die beiden Produkte wirken unverdünnt unter starker Erwärmung und stürmischer Stickstoffentwicklung aufeinander ein; es wurde deshalb unter Verdünnung mit Äther und Petroläther gearbeitet. In einen Kolben mit Ansatz bringt man unter Kohlendioxyd-atmosphäre eine Lösung von Diphenylketen in Äther und lässt allmählich unter Abkühlen eine ätherische Lösung von Diazoessigester zulaufen. Z. B. wurden 43,6 gr Diphenylketen in 90 cm³ absolutem Äther mit einer Lösung von 27 gr Diazoessigeste in 90 cm³ abs. Äther während ca. einer Stunde bei einer Temperatur von 15—20° versetzt; dabei trat momentan heftige

¹⁾ Diese Formel kommt wohl nicht in Betracht; wegen der geringen Affinität von Stickstoff zu Sauerstoff müsste das Produkt sehr unbeständig sein.

²⁾ Ev. tritt es in geringer Menge unter den Nebenprodukten bei der Darstellung von Diphenylketen nach *G. Schroeter*, B. 42, 2336 (1909) auf.

Reaktion ein, die man an der starken Stickstoffentwicklung und Entfärbung der Lösung beobachten konnte. Meistens beginnt nach einiger Zeit die Krystallausscheidung, die man durch 12- bis 20-stündiges Stehen im Eiskeller vervollständigt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird von der überstehenden ätherischen Lösung abgesaugt und zur Entfernung von Harzen mit absolutem Äther gewaschen; nach teilweisem Einengen des Filtrates durch Absaugen des Äthers konnten nach Verlauf einiger Tage noch weitere Portionen von Krystallen erhalten werden. Nachdem drei- bis viermal die Lösung konzentriert worden ist, bleibt schliesslich als Rückstand nur ein schwachbraunes Harz zurück, dessen Aufarbeitung später behandelt wird.

Die ausgeschiedenen Krystalle stellen ein Gemisch der zwei oben beschriebenen Reaktionsprodukte dar, einer neutralen Substanz und einer Säure, die durch starke Eisenchloridreaktion charakterisiert ist. Die Enolverbindung ist hauptsächlich in dem zuletzt ausgefallenen Teil reichlich enthalten, da sie in Äther leichter löslich ist, als das neutrale Produkt; doch kann eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation nicht erzielt werden. Die Trennung des Enolkörpers lässt sich aber durch das übliche Verfahren --- Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung oder Natronlauge --- nur schwer durchführen, da das Natriumsalz merkwürdigerweise in Äther sehr leicht löslich ist und in Wasser bei Gegenwart von Natronlauge dagegen kaum aufgenommen wird.

Man muss deshalb die Trennung auf folgende Weise durchführen: Das Krystallgemisch wird mit verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbad erwärmt und dadurch die Enolverbindung in das in Sodalösung unlösliche Natriumsalz übergeführt; das Gemisch von neutralem Körper und Natriumsalz wird abfiltriert und dann mit warmem Wasser öfter behandelt. Darauf geht das Natriumsalz in reinem Wasser allmählich in Lösung und der ungelöste Teil wird noch mehrmals mit Sodalösung behandelt und die Extraktion mit Wasser jedesmal wiederholt. Durch Ansäuern der wässrigen Lösung kann der Diphenyl-cyclopropenolcarbonester in fast reinem Zustand gewonnen werden; der unlösliche neutrale Teil wird umkrystallisiert und stellt fast reinen Benzhydryliden-äthylenoxydcarbonester dar.

Bei dem obigen Verfahren wurden ungefähr 50% der theoretischen Ausbeute an festen Produkten erhalten. Später ergab

sich, dass es günstiger ist, statt des reinen Äthers ein Gemisch von Äther und Petroläther anzuwenden; dabei steigt die Ausbeute auf ungefähr 70%. In diesem festen Produkt wurde der Gehalt an Enolverbindung durch Titration bestimmt und festgestellt, dass ca. 70% neutraler Körper vorhanden ist und ca. 30% Enolverbindung.

Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, wurde die Stickstoff-
abspaltung gemessen; 0,568 gr Diphenylketen wurden mit 0,5 gr
Diazoessigsäure-äthylester (die berechnete Menge wäre 0,33 gr) in
20 cm³ Benzol zur Reaktion gebracht und der entwickelte Stick-
stoff durch Kohlendioxyd in ein Azotometer übergetrieben; dabei
passierte das Gas eine kleine auf -80° gekühlte Waschflasche,
um Benzoldämpfe zurück zu halten. Nach fünfstündiger Reak-
tionsdauer wurden 72 cm³ Stickstoff bei 19° und 723 mm er-
halten, entsprechend 97,8% Stickstoff.

Nebenprodukte bei der Reaktion.

30—50% des Ausgangsmaterials bleiben beim Abdampfen der
ätherischen Lösung als zähes, gelbes Harz zurück; die alkoholische
Lösung dieses Produktes färbt sich mit Eisenchlorid tiefblau. Es
wurde auf die mannigfaltigste Weise versucht, noch krystallisierte
Körper zu isolieren; z. B. wurde, wie oben bei dem Hauptreaktions-
produkt beschrieben, mit Sodalösung behandelt und dann die
gebildeten Natriumsalze mit Wasser ausgezogen. So wurde eine
neue Säure erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther
bei 217° schmilzt; das Produkt färbt sich mit Eisenchlorid eben-
falls tiefblau und bildet ein in Wasser schwer lösliches Natrium-
salz. Nach der Analyse ist der Körper aber komplizierter zu-
sammengesetzt.

Nach langem Stehen wurde aus dem Harze durch Behandeln
mit verschiedenen Lösungsmitteln eine geringe Menge einer
neutralen Verbindung vom Smp. 158° erhalten, die nach Analyse
ein weiteres Isomeres der oben genannten Hauptreaktionsprodukte
bildet; doch konnte der Körper nur in so geringer Menge ge-
wonnen werden, dass eine genauere Untersuchung noch nicht
vorgenommen wurde, ev. ist es ein polymeres Produkt.

I. 0,1307 gr Subst. gaben 0,3688 gr CO₂ und 0,0737 gr H₂O
II. 0,1139 gr Subst. gaben 0,3212 gr CO₂ und 0,0615 gr H₂O

C₁₈H₁₆O₃ Ber. C 77,14 H 5,71%
Gef. „ 77,04; 76,93 „ 6,31; 6,04%

Diphenyl-cyclopropenol-carbonester (Formel IV).

Das durch Ansäuren der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhaltene Rohprodukt kann aus heissem Äther leicht umkrystallisiert werden und wird so in farblosen Nadeln gewonnen; in Benzol, Alkohol und Essigester ist der Körper leicht löslich. Smp. 140°.

I.	0,0810 gr Subst.	gaben 0,2294 gr CO ₂ und 0,0417 gr H ₂ O	
II.	0,1195 gr Subst.	gaben 0,3385 gr CO ₂ und 0,0630 gr H ₂ O	
	0,1148 gr Subst.	in 9,02 gr Benzol Gefrierpunktserniedrigung 0,248°	
C ₁₈ H ₁₆ O ₃	Ber. C 77,14	H 5,71%	Mol.-Gew. 280
	Gef. „ 77,24; 77,25	„ 5,76; 5,90%	„ 268

Die Enolverbindung lässt sich als einbasische Säure mit Barytwasser und Phenolphthaleïn als Indicator titrieren.

0,134 gr Subst.	verbrauchten 4,98 cm ³ Ba(OH) ₂
	Äquivalentgew. Ber. 280. Gef. 269.

Das Produkt ist auffallend beständig und kann in geringer Menge unzersetzt destilliert werden; bei kurzem Kochen in Säuren und Alkalien bleibt der Körper unverändert, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr tritt Verharzung ein. Verdünnte Schwefelsäure greift den Körper nicht an; mit 50proz. Schwefelsäure tritt beim Erwärmen eine kornblumenblaue Färbung auf, mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Enolverbindung bei schwachem Erhitzen erst pfirsichrot, dann grün und schliesslich durch Zersetzung braunschwarz. Mit Ferrichlorid in methylalkoholischer Lösung tritt eine tiefblaue Färbung auf, durch die man auch Spuren der Verbindung charakterisieren kann.

Es wurde versucht, das Natriumsalz der Enolverbindung durch Behandeln mit Dimethylsulfat in einen Äther überzuführen, doch ohne Erfolg. Mit Thionylchlorid und Acetylchlorid konnten ebenfalls keine charakteristischen Reaktionsprodukte erhalten werden.

Mit Semicarbazidchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, ebenso mit Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin tritt leicht eine Umsetzung ein; aber nur im letzten Fall wurde ein krystallisiertes Reaktionsprodukt erhalten, doch in so geringer Menge, dass auf eine Untersuchung verzichtet werden musste.

Bei längerem Kochen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung wurde eine Säure vom Smp. 125° erhalten, deren Kon-

stitution noch nicht aufgeklärt ist, die aber sicher nicht die gesuchte Diphenylbernsteinsäure darstellt.

Bei der Reduktion mit Platinmohr und Wasserstoff entstanden bei einer Reihe von Versuchen harzige Produkte; in einem Fall ein Reaktionsprodukt vom Smp. 108° , dessen Untersuchung ebenfalls aussteht; die Oxydation lieferte ebenfalls keine krystallisierten Körper.

Diphenyl-cyclopropenol-carbonester und Brom.

(Vergl. Formel IX.)

Die Enolverbindung reagiert mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff momentan unter Entfärbung des Broms und unter starker Bromwasserstoffentwicklung, und zwar wird genau eine Mol. Brom aufgenommen. 2,80 gr der Enolverbindung brauchen $10,7 \text{ cm}^3$ einer doppeltnormalen Bromlösung in Schwefelkohlenstoff; berechnet für eine Mol. der Enolverbindung 160 gr Brom, gefunden 162 gr. Aus 3 gr der Enolverbindung wurden so 2,5 gr farblose Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen zerfällt der Körper vollständig.

0,1881 gr Substanz gaben 0,4126 gr CO_2 und 0,0709 gr H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$	Ber. C	60,16	H	4,18%
	Gef. „	59,84	„	4,22%

Der Bromkörper zersetzt sich beim längeren Stehen; das Zersetzungsprodukt zeigt die Ferrichloridreaktion der unsubstituierten Verbindung, doch konnte dieselbe daraus nicht rein hergestellt werden. Als Unterbromigsäureester reagiert das Produkt leicht mit Kaliumjodidlösung unter Jodausscheidung.

Benzhydryliden-äthylenoxyd-carbonsäure-äthylester.

(Formel VII.)

Das rohe Reaktionsprodukt zeigt auch nach häufigem Behandeln mit Sodalösung und Wasser noch immer Eisenchloridreaktion, die von Spuren der Enolverbindung herrührt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther kann der Körper rein erhalten werden, und gibt dann beim Versetzen mit Ferrichlorid keine Färbung; er stellt

farblose Krystalle vom Smp. 124° dar. In Äther, Alkohol und Benzol ist der Körper leicht löslich, in Petroläther sehr schwer.

I.	0,1183 gr Subst.	gaben 0,3351 gr CO ₂	und 0,0637 gr H ₂ O
II.	0,1181 gr Subst.	gaben 0,3333 gr „	und 0,0596 gr „
III.	0,1453 gr Subst.,	9,604 gr Benzol,	Gefrierpunktserniedrigung 0,275°
IV.	0,1189 gr Subst.,	10,560 gr Benzol,	Gefrierpunktserniedrigung 0,217°
	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	Ber. C 77,14	H 5,71% 280
		Gef. „ 77,25; 76,97	„ 6,02; 5,64% 280; 264

Reaktionen des Esters.

Beim höheren Erhitzen zersetzt sich das Produkt völlig; Diphenylacrylsäure wurde dabei nie beobachtet.

Konzentr. Schwefelsäure ruft mit steigender Temperatur die Farben gelb, rot, violett, braun hervor. Mit ca. 50proz. Schwefelsäure entsteht eine hellblaue Lösung, ähnlich der bei der Cyclopropenolverbindung IV beobachteten.

Verhalten gegen Oxydationsmittel: Mit Chromsäure oder Natriumdichromat in Eisessig wird der Ester leicht oxydiert; beim Aufarbeiten wird ein Öl gewonnen, das reines Benzophenon darstellt. Dagegen wird der Ester von Kaliumpermanganat erst in der Hitze angegriffen und oxydiert.

Verhalten gegen Reduktionsmittel: Der Ester ist recht beständig, mit Palladiummohr nach der *Willstätter*'schen Methode konnte kein Reduktionsprodukt erhalten werden.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge entsteht zuerst das Kaliumsalz der unten beschriebenen Säure; dieses wird beim längeren Erhitzen weiter gespalten, und beim Aufarbeiten der konzentrierten Kalischmelze wird Benzophenon erhalten. Erhitzt man zu lange mit konzentriertem Kaliumhydroxyd, so kann natürlich das Benzophenon noch weiter unter Bildung von Benzoesäure verändert werden.

Carbonyl-reagentien, wie Semicarbazid, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, wirken auch bei längerer Reaktionsdauer auf den Ester nicht ein.

Einwirkung von Acetylchlorid. (Formel XV.)

Wir liessen sowohl Essigsäureanhydrid als auch Acetylchlorid auf das Äthylenoxydderivat einwirken, in der Hoffnung, ein Diacetat des Glykols (vergl. XIV) zu erhalten. Essigsäureanhydrid bewirkt, wie nachher beschrieben, eine Umlagerung des Äthylen-

oxydderivates in den Brenztraubensäure-ester. Mit Acetylchlorid findet primär die erwartete Reaktion statt; sekundär tritt eine Lactonisierung ein und man erhält das oben erwähnte Produkt, ein β -Lacton der β -Benzhydryliden- β -oxy- α -acetoxy-propionsäure.

1 gr des Äthylenoxyderivates wird mit $\frac{1}{2}$ gr Acetylchlorid einige Tage auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss erhitzt. Das dunkel gefärbte schmierige Produkt¹⁾ konnte erst durch Aufnahme in Äther und Behandeln mit Sodalösung zur Krystallisation gebracht werden; dabei findet wohl die Lactonbildung statt. Das Produkt kann man durch Umkrystallisieren aus Äther und etwas Petroläther in farblosen Nadeln vom Smp. 111° erhalten.

I.	0,3459 gr Subst. gaben 0,9354 gr CO ₂ und 0,1504 gr H ₂ O
II.	0,3093 gr Subst. gaben 0,8340 gr „ und 0,1349 gr „
	C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Ber. C 73,5 H 4,7%
	Gef. „ 73,77; 73,56 „ 4,86; 4,88%

Beim höheren Erhitzen zersetzt sich der Körper unter Kohlendioxydentwicklung und es bleibt ein dunkel gefärbter verharzter Rückstand. Beim Kochen mit Laugen wird das Produkt verseift, und es entsteht neben Essigsäure die nachher beschriebene, bei 207° schmelzende Benzhydryliden-brenztraubensäure. Diese Reaktion wurde quantitativ durchgeführt:

0,1738 gr Substanz wurden mit 20 cm³ 0,105-n. Ba(OH)₂ eine halbe Stunde gekocht, dann der Überschuss der Lauge mit 0,098-n. Salzsäure zurücktitriert, Verbrauch = 9,63 cm³.

Ber. 2 Säuregruppen sollten verbrauchen	11,80 cm ³ Ba(OH) ₂
Gef.	11,50 cm ³ „

also ist quantitativ unter Abspaltung einer Acetylgruppe die Benzhydryliden-brenztraubensäure entstanden.

Benzhydryliden-brenztraubensäure.

α -Keto- γ , γ -diphenyl- Δ 2,3-propen-carbonsäure.

(Formel XI).

Diese Säure kann man aus dem Äthylenoxyderivat sowohl durch Kochen mit Salzsäure, als mit Kalilauge erhalten. Primär wird wohl das Äthylenoxyderivat in den Brenztraubensäurekörper umgelagert, und dieser nachher zur Säure verseift; eine

¹⁾ Ev. primärer Ester; vergl. Formeln im theoret. Teil.

Säure des Äthylenoxyderivates zu erhalten, gelang bisher nicht. Kocht man z. B. kurze Zeit mit konzentrierter Salzsäure, so beobachtet man, dass der feste Ester erst flüssig wird (Umlagerung), dann plötzlich wieder zur festen Säure erstarrt; die zweite Phase stellt die Verseifung des Brenztraubensäurederivates dar.

Die Säure kann durch Umkrystallisieren mit verdünntem Alkohol in weissen Krystallnadelchen vom Smp. 207° erhalten werden.

0,1609 gr Subst. gaben 0,4485 gr CO₂ und 0,0712 gr H₂O

0,1872 gr Subst. verbrauchten 7,0 cm³ 0,105-n. Ba(OH)₂

C ₁₆ H ₁₂ O ₃	Ber. C 76,19	H 4,75%	Äquiv.-Gew. 252
	Gef. „ 76,03	„ 4,95%	Äquiv.-Gew. 255

Verhalten der Säure:

Durch Natriumdichromat in Eisessig wird die Säure glatt in Benzophenon übergeführt; die gleiche Oxydation kann man in Eisessiglösung mit 30proz. Wasserstoffsperoxyd erhalten. Benzophenon wird als Spaltungsprodukt, wie oben schon gesagt, ebenfalls gewonnen, wenn man die Säure mit stärkeren Alkalien behandelt. Eine Reduktion der Säure gelang nicht. Gegen Thionylchlorid ist sie, wie die Brenztraubensäure, recht beständig; ein Säurechlorid konnte bisher nicht hergestellt werden. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin wurden keine Derivate erhalten; dagegen konnte mit Semicarbazid ein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt gewonnen werden, das aber bisher nicht untersucht werden konnte.

Es wurde vergeblich versucht, die Säure durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure unter Kohlenoxydabspaltung in die bekannte Diphenyl-acrylsäure überzuführen; wenn man die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so treten ähnliche Farbreaktionen auf, wie beim Äthylenoxyderivat; beim Versetzen der schwefelsauren Lösung mit Wasser wurde entweder die Säure unverändert zurückgewonnen, oder sie war vollständig zersetzt.

Äthylester der Benzhydryliden-brenztraubensäure.

(Formel XII.)

Dieser Ester wird durch Versetzen des Äthylenoxyderivates mit Essigsäureanhydrid erhalten; am günstigsten gewinnt man

ihn durch Behandeln des Silbersalzes der Brenztraubensäure mit Äthyljodid bei Gegenwart von Äther.

Das Brenztraubensäurederivat ist nach dem gewöhnlichen Verfahren, durch Behandeln mit Alkohol und Säure, nur schwer in den Ester überzuführen; man erhält diesen in geringer Ausbeute beim längeren Erhitzen einer alkoholischen Lösung bei Gegenwart von ziemlichen Mengen von Schwefelsäure.

Der Ester schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Äther und Petroläther bei 110°.

I.	0,1649 gr Subst.	gaben 0,4645 gr CO ₂	und 0,0859 gr H ₂ O
II.	0,1858 gr Subst.	gaben 0,5239 gr „	und 0,0976 gr „
III.	0,107 gr Subst.,	16,90 gr Benzol,	Gefrierpunktserniedrigung 0,1140°
	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	Ber. C 77,14	H 5,71% Mol.-Gew. 280
		Gef. „ 76,85; 76,93	„ 5,83; 5,88% Mol.-Gew. 278

Durch Verseifen, sowohl mit Säuren als mit Alkalien, lässt sich der Ester leicht in die Säure zurück verwandeln; beim Behandeln mit Chromsäure und Eisessig erhält man Benzophenon. Gegen Kaliumpermanganat in Acetonlösung ist er dagegen recht beständig; mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin konnte auch bei längerer Einwirkung bisher kein Derivat erhalten werden; der Ester wurde in allen Fällen unverändert zurückgewonnen.

β-Benzhydryliden-α-bromäthylenoxyd-carbonsäure-äthylester.

(Formel XVI.)

Brom wirkt auf den Benzhydryliden-äthylenoxyd-carbonester unter Bromwasserstoffentwicklung ein; doch geht die Aufnahme nicht so rasch vor sich, wie bei dem Cyclo-propenolderivat.

5 gr des Äthylenoxydderivates in ca. 20 cm³ Äther werden mit einer Lösung von 3 gr Brom in ca. 20 cm³ Schwefelkohlenstoff allmählich versetzt; dabei entwickelt sich beim Stehen reichlich Bromwasserstoff und nach mehreren Stunden ist die Farbe des Broms verschwunden. Nach eintägigem Stehen scheiden sich farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 117° schmelzen. Aus den Mutterlaugen konnte die nachher beschriebene entsprechende Säure vom Smp. 224° erhalten werden;

bei einem Versuch entstand in geringer Menge ein neutrales Reaktionsprodukt vom Smp. 105—106⁰¹).

0,1515 gr Subst. gaben 0,3340 gr CO₂ und 0,0589 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₅ O ₃ Br	Ber. C	60,16	H	4,18%
	Gef. C	60,15	„	4,35%

Der Ester lässt sich ausserordentlich leicht durch Erhitzen mit Säuren verseifen, so wird die nachfolgend beschriebene Säure erhalten.

β-Benzhydryliden-α-brombrenztraubensäure.

(Formel XVII.)

Diese Säure erhält man entweder durch kurzes Kochen des Esters mit konzentrierter Salzsäure oder auch mit Bromwasserstoffsäure; sie wird ferner aus der Benzhydryliden-brenztraubensäure vom Smp. 207⁰ durch Behandeln mit Brom unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung gebildet.

Die Säure wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt, man erhält sie dann in farblosen Krystallen vom Smp. 224⁰.

0,2806 gr Subst. gaben 0,5992 gr CO₂ und 0,0907 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₁ O ₃ Br	Ber. C	58,01	H	3,32%
	Gef. „	58,25	„	3,61%

Mit Natriumdichromat und Eisessig wird die bromierte Säure glatt in Benzophenon übergeführt.

Benzhydryliden-brombrenztraubensäure-äthylester.

(Formel XVIII.)

Dieser Ester ist aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid durch zweistündiges Kochen in Äther zu gewinnen. Er wurde auch aus dem Benzhydryliden-brenztraubensäure-ester, Smp. 110⁰, (vergl. Formel XII), durch Einwirken von Brom in Schwefelkohlenstoff erhalten; weisse Krystalle vom Smp. 162⁰, nach dem Umkrystallisieren aus Äther.

I. 0,0693 gr Subst. gaben 0,0358 gr AgBr

II. 0,0505 gr Subst. gaben 0,0262 gr ..

C ₁₈ H ₁₅ O ₃ Br	Ber. Br	22,28%
	Gef. „	21,98; 22,08%

¹⁾ Das Produkt ist nicht untersucht.

Diphenylketen und Diazoessigsäure-methylester.

Der Versuch wurde vorgenommen, um zu sehen, ob Diazoessigsäure-methylester ev. günstigere Reaktionsprodukte liefert. Man hätte erwarten können, dass die Methylesterderivate besser krystallisieren und leichter zu trennen sind, als die aus dem Diazoessigsäure-äthylester gewonnenen Produkte; das ist aber nach bisherigen Versuchen nicht der Fall. Aus 17 gr Diphenylketen und 7 gr Diazoessigsäure-methylester in 50 cm³ absolutem Äther wurde das früher beschriebene Reaktionsprodukt erhalten, das aus einem Gemisch von Cyclopropenolverbindung und Äthylenoxydderivat bestand. Bisher wurde nur das letztere Produkt isoliert, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 145^o schmilzt.

I. 0,1538 gr Subst. gaben 0,4363 gr CO₂ und 0,0720 gr H₂O

II. 0,2047 gr Subst. gaben 0,5759 gr „ und 0,0960 gr „

C ₁₇ H ₁₄ O ₃	Ber. C 76,69	H 5,26%
	Gef. „ 77,37; 76,75	„ 5,24; 5,26%

Die Produkte wurden nicht weiter untersucht; nach diesem vorläufigen Versuch bietet der Gebrauch des schwerer zugänglichen Methylesters keinen Vorteil vor dem des Äthylesters.

Andere Diazoverbindungen und Ketene.

Diphenyldiazomethan und Diphenylketen.

(Formel XX.)

Die beiden Körper wurden, wie schon früher beschrieben, in ätherischer Lösung aufeinander einwirken gelassen; dabei erhält man ein Reaktionsprodukt in gelben Krystallen vom Smp. 136^o, dem möglicherweise Formel XX zukommt. Es wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen, die zeigt, dass der Körper monomolekular ist.

0,2568 gr Subst., 9,23 gr Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0,401^o

C₂₇H₂₀ON₂ Ber. Mol.-Gew. 388

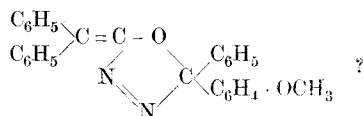
Gef. Mol.-Gew. 354

Es wurde mehrfach versucht, durch Erhitzen unter Stickstoffabspaltung charakteristische Produkte zu erhalten, doch bisher ohne Erfolg. Die Substanz zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 160—170^o, und zwar wurden 54% Stickstoff abgespalten.

In kochendem Naphtalin tritt eine Stickstoffabspaltung bis zu 61% ein, während in kochendem Nitrobenzol über 90% Stickstoff ausgetrieben werden; z. B. gab 0,410 gr Substanz 25 cm³ Stickstoff bei 16° und 716 mm, entsprechend 94,5%. Kohlenoxydabspaltung konnte in keinem Fall beobachtet werden. Beim Aufarbeiten wurde in allen Fällen ein rotes Harz erhalten. Beim raschen Erhitzen kann man die Abspaltung von Diphenylketen nachweisen.

Gegen Alkalien und Säuren ist der Körper recht beständig, z. B. wird er bei längerem Kochen mit alkoholischem Natron oder mit konz. Salzsäure nicht verändert, ebenso tritt keine Reaktion mit Phenylhydrazin ein.

p-Methoxy-diphenyl-diazomethan und Diphenylketen¹⁾.



Beide Körper werden in Äther und Petroläther aufeinander einwirken gelassen; nach eintägigem Stehen wird das ausgeschiedene gelbe Reaktionsprodukt abfiltriert und aus viel Äther umkristallisiert, tiefgelbe Krystalle vom Smp. 115—116°.

0,1909 gr Subst. gaben 11,3 cm³ N₂ (17°, 718 mm)

0,1049 gr Subst. gaben 0,3016 gr CO₂

0,1963 gr Subst. gaben 0,0924 gr H₂O

C₂₇H₂₀O₂N₂ Ber. C 80,1 H 5,26 N 6,93%

Gef. „ 80,5 „ 5,26 „ 6,76%

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Diphenylketen.

2,2 gr Phenyl-benzoyl-diazomethan und 1,9 gr Diphenylketen wurden einige Tage in Kohlendioxydatmosphäre ohne Lösungsmittel aufeinander einwirken gelassen; es wurde durch Zusatz von Äther und Wasser aufgearbeitet, eine kleine Menge unverändertes Diphenylketen in Diphenylessigsäure übergeführt. Die Hauptmenge war ein neutrales Reaktionsprodukt, das in Äther unlöslich war, durch Abfiltrieren isoliert wurde und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Essigester bei 174° schmolz;

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn A. Badrinus.

Ausbeute 2,3 gr = 83%. Nach der Analyse stellt der Körper ein Reaktionsprodukt aus zwei Mol. Keten und einer Mol. Diazokörper dar, dessen Konstitution bisher nicht aufgeklärt wurde.

I.	0,3212 gr Subst.	gaben 13,6 cm ³ N ₂	(18°, 729 mm)	
II.	0,0935 gr Subst.	gaben 0,2825 gr CO ₂	und 0,0435 gr H ₂ O	
III.	0,1352 gr Subst.	gaben 0,4080 gr „	und 0,0602 gr „	
	C ₁₂ H ₃₀ O ₃ N ₂	Ber. N 4,59	C 82,62	H 4,92%
		Gef. „ 4,76	„ 82,42; 82,33	„ 5,20; 4,98%

Beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Abspaltung von Diphenylketen ein.

Zürich, Chemisches Institut d. Eidg. Techn. Hochschule.

Notiz über die Nitrobenzoate der drei Kresole

von

Eugen Hänggi.

(26. XI. 20.)

Im Laufe einer grösseren Arbeit, in der unter anderem kompliziert gebaute Abkömmlinge der drei Kresole dargestellt wurden, und über die später berichtet werden soll, bemerkte ich, dass zahlreiche einfache Derivate, wie sie sonst zur Charakterisierung von Phenolen gewöhnlich dargestellt werden, bei den drei Kresolen nicht bekannt waren. Dies galt insbesondere für die drei mit Phenylisocyanat zu erhaltenden Urethane sowie für die neun isomeren Nitrobenzoate. Ich habe daher diese zwölf Verbindungen dargestellt und etwas näher untersucht¹⁾, um dadurch die Identifizierung und eventuelle Reinigung der Kresole zu erleichtern.

Inzwischen sind die Phenylurethane der Kresole auch von *Weehuizen* dargestellt worden²⁾. Da sich seine Angaben mit meinen Befunden decken, beschreibe ich diese Verbindungen hier nicht mehr.

¹⁾ Die Analysenprotokolle werden, um hier Raum zu sparen, nur im Anhang meiner Diss. (Freiburg i. Ue.) mitgeteilt werden.

²⁾ R. 37, 267 (1918).

Die Nitrobenzoylierung der Kresole erfolgte stets in gleicher Weise, indem nämlich zu einer Mischung von 2,16 gr des Kresols (1 Mol.) mit 4 gr des Nitrobenzoylchlorids (etwas mehr als 1 Mol.) 90 gr 10proz. Natronlauge (etwa 10 Mol.) unter Schütteln hinzugefügt wurden. Das Gemisch wurde dann etwa 15 Minuten lang auf 30—40° erwärmt und andauernd kräftig durchgeschüttelt. Das ausgeschiedene gelbe oder bräunliche Nitrobenzoat wurde hierauf abfiltriert, gewaschen, auf Ton getrocknet und meist aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert (bei Nr. 6 und 9 aus Aceton plus Wasser).

I. o-Nitrobenzoate.

1. Des o-Kresols: farblose, mikroskopische, zu Aggregaten vereinigte Prismen, die bei 64° etwas zusammensintern und bei 68—69° schmelzen. In der Siedehitze leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Aceton oder Tetrachlormethan.

2. Des m-Kresols: farblose, mikroskopische Prismen. Sie beginnen bei 56° zu sintern und schmelzen von 58,5—60°. Mässig löslich in siedendem Petroläther, leicht in siedendem Alkohol, Benzol oder Tetrachlormethan.

3. Des p-Kresols: farblose, mikroskopische, zu Farnblättern ähnlichen Aggregaten vereinigte Blättchen, die bei 77° erweichen und bei 78—79,5° schmelzen. Löslichkeit wie bei 1.

II. m-Nitrobenzoate.

4. Des o-Kresols: farblose, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen, die zu schuppigen, unregelmässigen Aggregaten vereinigt sind. Erweicht bei 94°, schmilzt bei 96,5—97,5°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Benzol, Aceton oder Tetrachlormethan, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

5. Des m-Kresols: Dieses Nitrobenzoat scheidet sich anfänglich halbfest aus, wird aber bei längerem Stehen unter Wasser fest. Farblose, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen, deren spitze Ecken abgestumpft sind. Erweicht bei 61,5°; schmilzt bei 63—64°. Heiss leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol oder Aceton, mässig in Petroläther.

6. Des p-Kresols: grosse, zu konzentrischen Büscheln vereinigte, flache Prismen (aus Aceton plus Wasser). Schmilzt bei 77—78°, erweicht aber schon einige Grade vorher. Löslichkeit wie bei 5.

III. p-Nitrobenzoate.

7. Des o-Kresols: farblose, mikroskopische, zu fiederigen Aggregaten vereinigte Nadeln. Erweicht bei 88,5°, schmilzt bei 92—93°. Löslichkeit wie bei 5.

8. Des m-Kresols: farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nadelchen. Smp. 85—85,5°. Löslichkeit wie bei 5.

9. Des p-Kresols: farblose, mikroskopische, vierseitige prismatische Täfelchen (aus Aceton plus Wasser). Smp. 96,5 bis 97,5°. Löslichkeit wie bei 1.

Übersicht der Schmelzpunkte.

	o-Nitrobenzoat	m-Nitrobenzoat	p-Nitrobenzoat	Phenylurethan
o-Kresol	68—69°	96,5—97,5°	92—93°	141°
m-Kresol	58,5—60°	63—64°	85—85,5°	121—122°
p-Kresol	78—79,5°	77—78°	96,5—97,5°	112—113°

Die Tabelle lässt durchgreifende Regelmässigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte nicht erkennen.

Freiburg i. Ue., I. Chem. Laboratorium der Universität.

Spectres d'absorption de quelques dérivés nitrés de la carbazine, phénazoxine et thiodiphénylamine

par

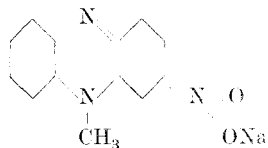
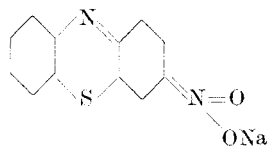
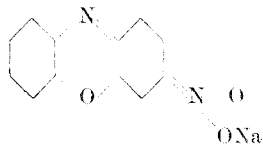
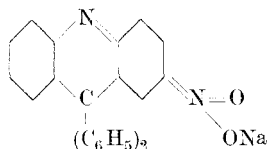
F. Kehrman et Henri Goldstein.

(I. XII. 20.)

Le but des mesures consignées dans le présent travail est de se rendre compte jusqu'à quel point une analogie de constitution implique l'analogie du spectre d'absorption.

Les dérivés nitrés furent examinés en solution dans la *soude alcoolique*; ils présentent ainsi une coloration intense caractéristique, se différenciant nettement de celle du composé solide. Cette propriété appartient d'ailleurs exclusivement aux composés possédant au moins un groupe nitro en *para* par rapport à l'atome d'azote cyclique; nous en avons conclu¹⁾ qu'il s'agit dans tous les cas de sels nitroniques paraquinoïdes et nous attribuons aux solutions alcooliques alcalines de paranitrophénazoxine et de p-dinitrodiphénylcarbazine, par exemple, respectivement les formules II et I ci-dessous.

Les quatre substances suivantes sont ainsi les chromogènes, dont dérivent tous les composés étudiés:



¹⁾ F. Kehrman et O. Nossenko, B. 46, 2820 (1913).

Planche I

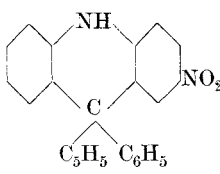
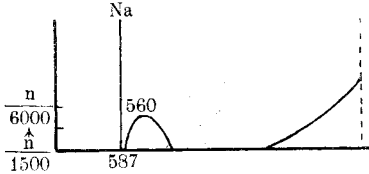
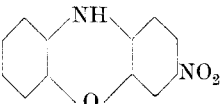
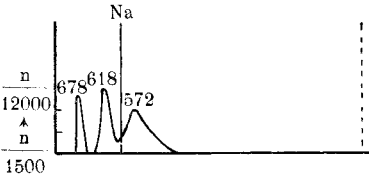
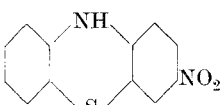
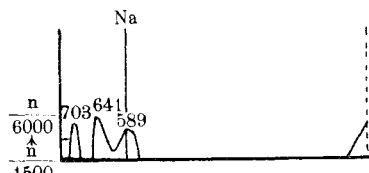
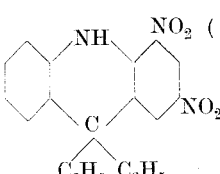
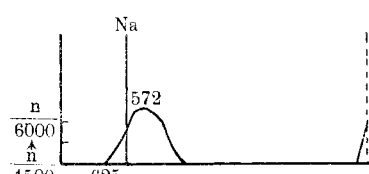
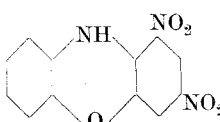
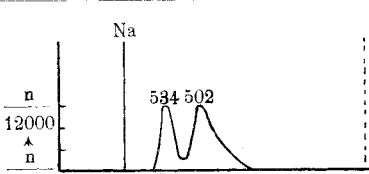
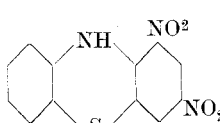
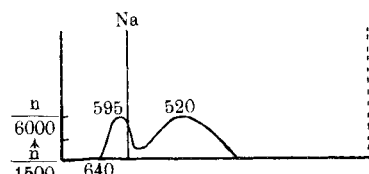
Formules	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
		560	Rouge cerise en couche épaisse Fuchsine en couche mince
		678 618 572	Violet bleuâtre
		703 641 589	Bien pur
		572	Rouge violacé en couche épaisse Violet bleuâtre en couche mince
		534 502	Violet bleuâtre en couche épaisse Violet en couche mince
		[595] [520]	Violet bleuâtre en couche épaisse Violet en couche mince

Planche II

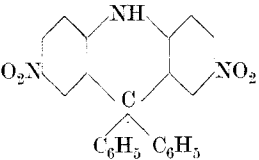
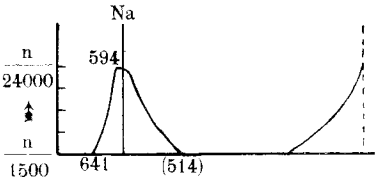
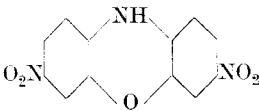
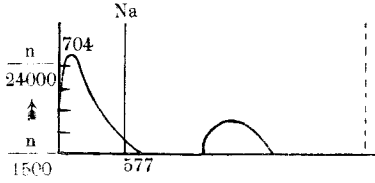
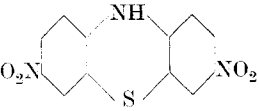
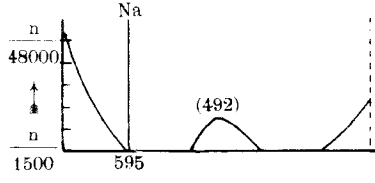
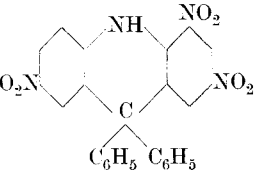
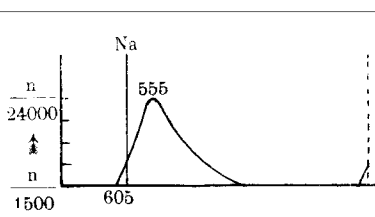
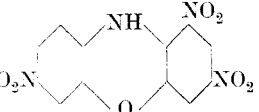
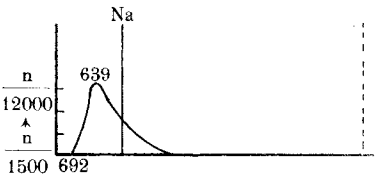
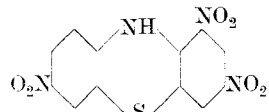
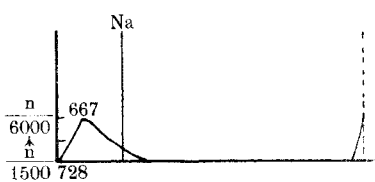
Formules	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
		594	Rouge en couche épaisse Bleu en couche mince
		704	Vert
		(492)	Vert
		555	Rouge cerise en couche épaisse Fuchsine en couche mince
		639	Bleu violacé en couche épaisse Bleu pur en couche mince
		667	Bleu violacé en couche épaisse Bleu pur en couche mince

Planche III

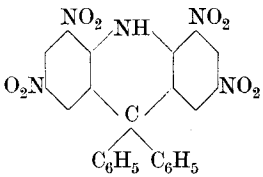
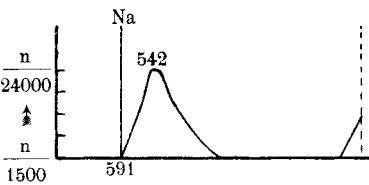
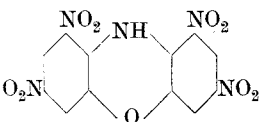
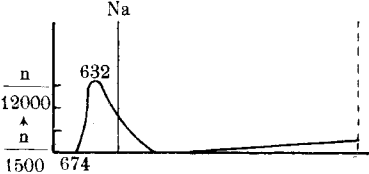
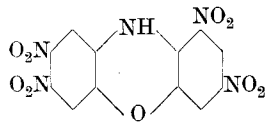
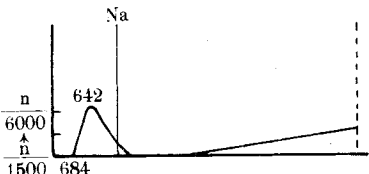
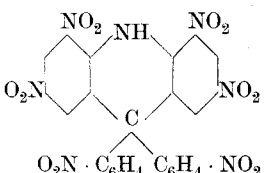
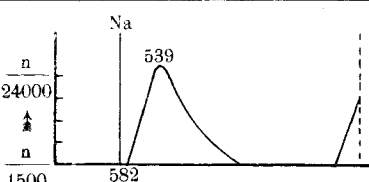
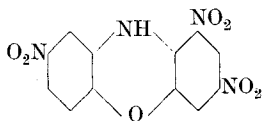
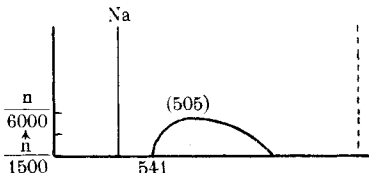
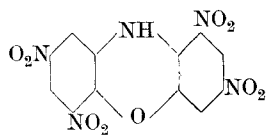
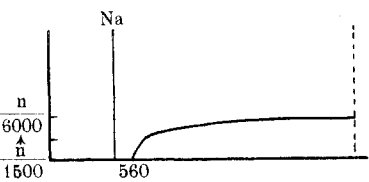
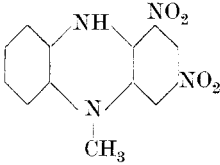
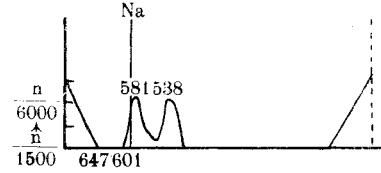
Formules	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
 <p>Chemical structure: 1,4-dinitro-2,5-bis(phenylamino)benzene. A central benzene ring has nitro groups at positions 1 and 4, and phenylamino groups at positions 2 and 5.</p>	 <p>Absorption spectrum showing a peak at 542 nm. The x-axis is wavelength in nm (1500 to 591), and the y-axis is relative intensity (n, 24000). A sodium doublet is marked at 589 nm.</p>	542	Rouge cerise en couche épaisse Fuchsine en couche mince
 <p>Chemical structure: 1,4-dinitro-2,5-bis(4-nitrophenylamino)benzene. Similar to the first structure, but the phenylamino groups are substituted with a nitro group at the para position.</p>	 <p>Absorption spectrum showing a peak at 632 nm. The x-axis is wavelength in nm (1500 to 674), and the y-axis is relative intensity (n, 12000). A sodium doublet is marked at 589 nm.</p>	632	Violet bleuâtre en couche épaisse Bleu en couche mince
 <p>Chemical structure: 1,4-dinitro-2,5-bis(4-nitrophenylamino)benzene with a different linkage between the rings.</p>	 <p>Absorption spectrum showing a peak at 642 nm. The x-axis is wavelength in nm (1500 to 684), and the y-axis is relative intensity (n, 6000). A sodium doublet is marked at 589 nm.</p>	642	Bleu en couche épaisse Bleu verdâtre en couche mince
 <p>Chemical structure: 1,4-dinitro-2,5-bis(4-nitrophenylamino)benzene with a different linkage between the rings.</p>	 <p>Absorption spectrum showing a peak at 539 nm. The x-axis is wavelength in nm (1500 to 582), and the y-axis is relative intensity (n, 24000). A sodium doublet is marked at 589 nm.</p>	539	Rouge cerise en couche épaisse Fuchsine en couche mince
 <p>Chemical structure: 1,4-dinitro-2,5-bis(4-nitrophenylamino)benzene with a different linkage between the rings.</p>	 <p>Absorption spectrum showing a broad peak at 505 nm. The x-axis is wavelength in nm (1500 to 541), and the y-axis is relative intensity (n, 6000). A sodium doublet is marked at 589 nm.</p>	(505)	Rouge cerise en couche épaisse Fuchsine en couche mince
 <p>Chemical structure: 1,4-dinitro-2,5-bis(4-nitrophenylamino)benzene with a different linkage between the rings.</p>	 <p>Absorption spectrum showing a broad peak at 560 nm. The x-axis is wavelength in nm (1500 to 560), and the y-axis is relative intensity (n, 6000). A sodium doublet is marked at 589 nm.</p>		Rouge cerise

Planche IV

Formules	Spectre visible		Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima	
		<p>581</p> <p>538</p>	<p>Bleu en couche épaisse</p> <p>Bleu violacé en couche mince</p>

Il s'agissait tout d'abord de comparer leurs nuances et spectres d'absorption, puis d'étudier l'influence des groupes nitro introduits en diverses positions de la molécule.

Ces recherches ont conduit aux résultats suivants :

I. Les nuances des solutions alcalines s'approfondissent dans l'ordre C = (C₆H₅)₂, O, S. Si l'on compare les dérivés substitués dans la même position, les dérivés de la thiodiphénylamine sont le plus profondément colorés, ceux de la carbazine le moins colorés.

II. Le remplacement du soufre par le groupe N—CH₃ provoque, dans le seul cas étudié jusqu'ici, un nouvel approfondissement de la nuance.

III. Si la position des groupes nitro est semblable, les spectres d'absorption ont dans les trois séries une forme analogue.

IV. L'introduction dans le chromogène d'un groupe nitro en *para* par rapport à l'azote cyclique approfondit la nuance. L'effet est par contre souvent fortement hypsochrome en d'autres positions.

Misslin et *Bau*¹⁾ ont déjà relevé ce fait pour les dérivés de la phénazoxine et l'ont fait remarquer tout particulièrement.

V. L'introduction de nouveaux groupes nitro dans les dérivés paranitrés éclaircit toujours la nuance; cet effet hypsochrome est plus ou moins accentué selon la place où s'effectue la substitution.

VI. La coloration *rouge* des solutions alcooliques alcalines des diphénylcarbazines mononitrée et dinitrée asymétriques n'ap-

¹⁾ *Helv.* **2**, 285 (1919). M. le Dr. *Misslin* eut l'obligeance de mettre à notre disposition de beaux échantillons des nouveaux dérivés nitrés de la phénazoxine décrits dans son article; nous lui en exprimons ici notre sincère reconnaissance.

paraît nettement que sous l'action de la chaleur; à température ordinaire la transformation en sel nitronique est à peine sensible.

Les substances suivantes ont fait l'objet de notre étude:

3-Nitrodiphénylcarbazine¹⁾, 3-Nitrophénazoxine²⁾, 3-Nitrothiodiphénylamine³⁾, 3,1?-Dinitrodiphénylcarbazine¹⁾, 3,1-Dinitrophénazoxine⁴⁾, 3,1-Dinitrothiodiphénylamine⁵⁾, 3,6-Dinitrodiphénylcarbazine¹⁾, 3,6-Dinitrophénazoxine⁶⁾, 3,6-Dinitrothiodiphénylamine³⁾, 1,3,6-Trinitrodiphénylcarbazine¹⁾, 1,3,6-Trinitrophénazoxine⁶⁾, 1,3,6-Trinitrothiodiphénylamine⁷⁾, 1,3,6,8-Tétranitrodiphénylcarbazine¹⁾, 1,3,6,8-Tétranitrophénazoxine⁶⁾, 1,3,6,7-Tétranitrophénazoxine⁸⁾, 1,3,7-Trinitrophénazoxine⁸⁾, 1,3,5,7-Tétranitrophénazoxine⁸⁾; puis encore la 1,3,6,8-Tétranitrodiphénylcarbazine dinitrée dans les groupes phényles¹⁾; enfin la 1,3-Dinitrométhyl-dihydrophénazine⁹⁾.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption

par

F. Kehrmann et Maurice Sandoz.

(10. XII. 20.)

Après une étude systématique des propriétés spectroscopiques des azines et des sels de phénazonium¹⁰⁾, nous abordons aujourd'hui l'examen de substances qui s'apparentent à l'aposafranine: les dérivés monoaminés de méthyl- et phényl-phénazonium.

La première table (planche I) que nous présentons aujourd'hui à nos lecteurs, contient les spectres d'absorption d'une substance

¹⁾ Helv. **2**, 315 (1919).

²⁾ Synthèse pas encore publiée.

³⁾ B. **46**, 2809 (1913).

⁴⁾ Soc. **59**, 714 (1891).

⁵⁾ B. **32**, 2605 (1899).

⁶⁾ B. **46**, 475 (1913).

⁷⁾ B. **46**, 3014 (1913).

⁸⁾ Helv. **2**, 285 (1919).

⁹⁾ B. **26**, 2372 (1893).

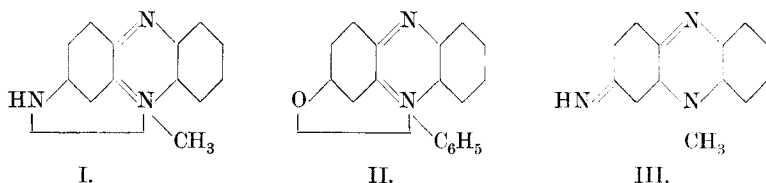
¹⁰⁾ Helv. **1**, 270 (1918); **3**, 104 (1920).

homologue de l'aposafranine, une aposofranine dans laquelle un radical méthyle, lié à l'azote azinique remplace le radical phényle habituel. Cette substance ressemble en tous points par ses propriétés à l'aposafranine, et les raisonnements que nous appliquerons à ses absorptions spectrales seront applicables à l'aposafranine.

Nous voyons que l'on peut représenter la base de cette substance par deux formules différentes.

La première (I) fut proposée par *Kehrmann* qui s'inspirait de la proposition de *Nietzki*¹⁾ concernant les Indones.

Nietzki considérait en effet les indones (II) comme des sels internes des bases de l'oxy-azonium, cela en se basant sur l'exemple de la bétaine (II). Sous l'orientation des faits postérieurs, la constitution paraquinoïdique de la base (III) paraît plus probable.



En effet, cette base est soluble dans l'éther et ressemble beaucoup par ses propriétés aux bases forcément paraquinoïdiques des matières colorantes dérivant du triphénylméthane.

C'est ici qu'il y a lieu de faire remarquer que les formules des matières colorantes proposées par *H. Fierz* et *H. Kæchlin*²⁾, en s'inspirant des idées de *Werner*, sont singulièrement impuissantes à décrire ou à laisser pressentir les phénomènes dont nous allons nous occuper.

*Georgievics*³⁾ et *Kauffmann*⁴⁾ proposèrent d'ailleurs des systèmes de formules assez semblables, mais ils présentent les mêmes inconvénients, c'est pourquoi il nous paraît prématuré d'accueillir la nouvelle notation qui passe sous silence beaucoup de notions lentement acquises, sans exposer pour cela de considérations nouvelles de première importance; sur ce point nous partageons l'opinion émise par *A. Hantzsch*⁵⁾, en réponse à l'article de *H. Fierz* et *H. Kæchlin*.

1) *Organische Farbstoffe*, III. Aufl., S. 213.

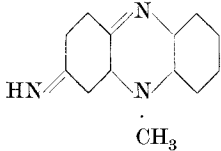
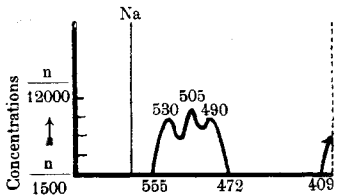
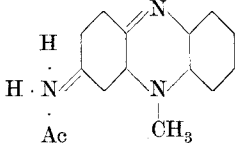
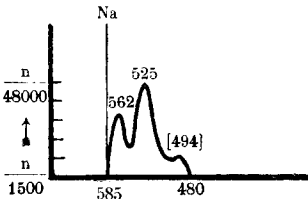
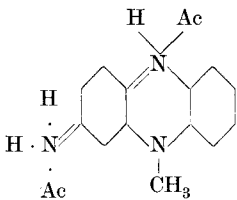
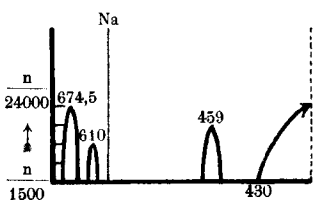
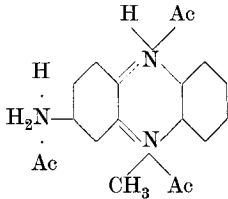
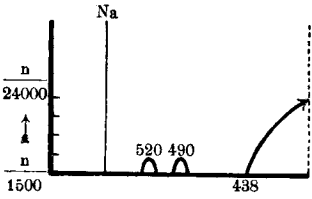
2) *Helv.* 1, 210 (1918).

3) *Zeitschrift f. Farben- u. Textilchemie* 3, 37; 117 (1904).

4) *ibid.* S. 117.

5) *B.* 52, 529 (1919).

Planche I

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
 <p>B. 46, 347 (1913)</p>		530 505 490		Base. Solution dans l'éther Tend à passer dans l'eau Rouge-orangé
		562 525 [494]	285 385	Monosol Solution alcoolique de perchlorate Cerise
		674,5 610 459	674,5 610 459	Disel H ₂ SO ₄ conc. Vert
		520 490	520 490	Trisel H ₂ SO ₄ + 40% SO ₃ Nuance brun-rouge

Revenant à notre substance, nous montrerons par la suite que son trisél est certainement orthoquinoïdique, tandis que son monosel et son disel paraissent être de constitution paraquinoïdique; dès lors il semble bien logique d'accepter la formule de constitution qui entraîne le moins de transformations totales de la disposition des doubles valences. Ce ne serait point le cas si nous passions de la base orthoquinoïdique au monosel paraquinoïdique.

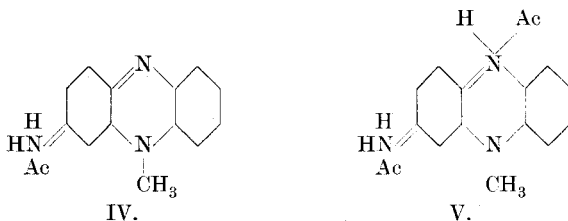
Notre base est extrêmement forte; on l'obtient en traitant le monosel par la soude caustique; sa solution étherée la laisse aisément repasser dans l'eau, même lorsque l'eau est saturée de carbonate de sodium. Sa nuance est un rouge orange assez vif, moins puissante, colorimétriquement parlant, que le monosel dont elle dérive.

Nous avons déjà fait remarquer que la fixation d'un équivalent d'acide sur un atome doublement lié, faisant partie du chromogène, entraîne un approfondissement de nuance, pour autant que cette fixation laisse subsister la double valence primitive. La substitution par un radical acide d'un hydrogène lié à un pareil atome engendre le même phénomène.

Puisque notre monosel est rouge cerise, nous admettons qu'il a conservé la structure paraquinoïdique de la base (IV), la fixation d'une molécule d'acide expliquera sa couleur.

D'autres faits viennent confirmer cette manière de voir: le monosel cerise n'est point diazotable. Il paraît donc que nous n'avons point affaire ici, à un groupe amino, mais à un groupe imino.

Le disel (V) de la substance considérée est vert; rien ne nous force à envisager une modification dans sa structure. Il dérive

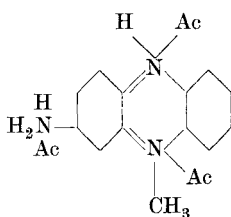


normalement du monosel par l'addition de la seconde molécule d'acide, qui cette fois encore joue un rôle dans l'approfondissement de la couleur.

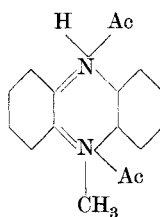
Le fait que la solution verte dans l'acide sulfurique est diazotable, n'infirme point l'existence de cette constitution. Il suffit

d'admettre que cette solution contient en équilibre une certaine quantité de trisel diazotable pour tout expliquer. D'ailleurs la comparaison du spectre vert du disel et du spectre jaune du trisel semble confirmer cette hypothèse, nous relevons en effet une extinction du violet visible commune à ces deux sels.

Passons maintenant à l'examen du trisel. Il ne se forme à l'état de pureté que dans l'acide sulfurique contenant 40 % d'anhydride. Sa couleur est brun rougeâtre, et la forme de son spectre d'absorption l'apparente nettement au spectre du disel du méthyl-phénazonium. Nous sommes donc bien fondés d'attribuer à ce trisel la constitution (VI) orthoquinoidique qui est obligatoire chez le disel de méthyl-phénazonium (VII)



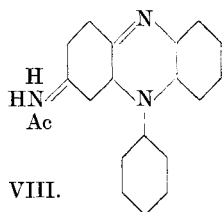
VI.



VII.

L'analogie des couleurs s'explique aisément. En effet le groupe *imino* subitement mué en groupe *amino* salifié n'a plus guère de pouvoir auxochrome et la teinte se rapprochera de la nuance du chromogène salifié. La possibilité de diazoter notre trisel acide démontre suffisamment la présence de sels d'amido-phénazonium, et confirme notre manière de voir.

Tout ce que nous venons d'établir au sujet du dérivé aminé du méthyl-phénazonium peut être répété au sujet de l'aposafranine (VIII) (planche II).



VIII.

La substitution d'un phényle au méthyle a engendré un déplacement positif de l'absorption. (Selon la proposition de G. Georgievics¹) nous entendons par déplacement positif l'avance

¹) Dr. G. Georgievics, Farbe und Konstitution bei Farbstoffen. Zürich 1921.

Planche II

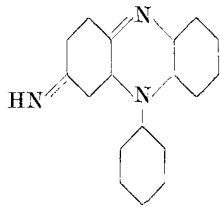
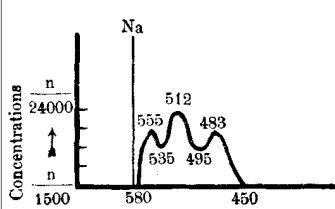
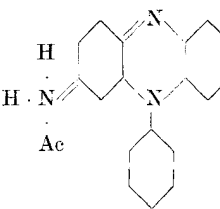
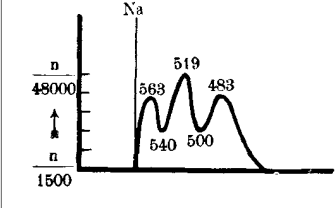
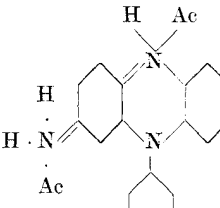
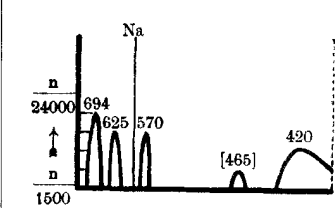
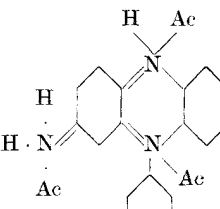
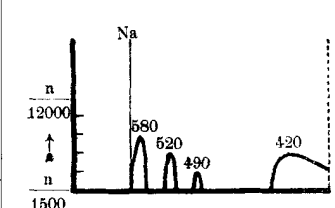
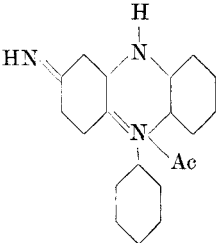
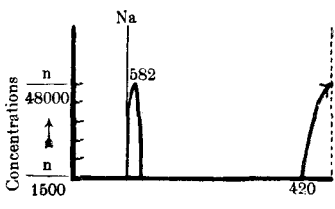
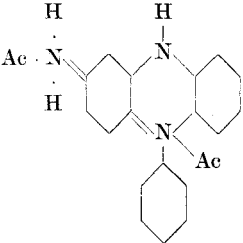
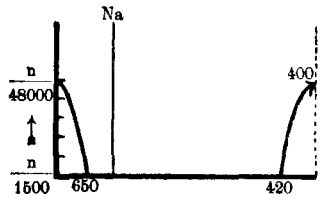
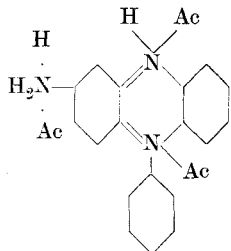
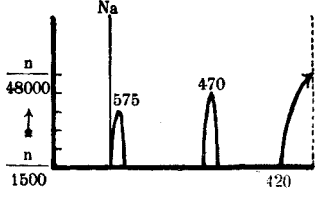
Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet n 20000 Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
 <p>B. 21, 1590 (1888)</p>		<p>555 512 483</p>		<p>Solution faite dans l'éther Nuance cerise</p>
		<p>563 519 483</p>	<p>390 285</p>	<p>Solution alcoolique Rouge-Violet</p>
		<p>694 625 570 [465]</p>	<p>420 285</p>	<p>Solution sulfurique H₂SO₄ 60 0/0 Lentement diazotable Vert</p>
		<p>580 520 490</p>	<p>420 270</p>	<p>Solution sulfurique H₂SO₄ 99 0/0 Rouge-brunâtre diazotable</p>

Planche III

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
 <p>B. 44, 2626, (1911)</p>		582	Solution alcoolique du perchlorate Bien terne	
		400 288	Solution alcoolique + H ₂ SO ₄ conc. Vert franc	
		575 470	Solution dans H ₂ SO ₄ conc. Brun-rouge dichroïque	

des bandes d'absorption vers l'infra-rouge, par déplacement négatif un recul de ces mêmes bandes vers l'ultra-violet.)

Ceci est surtout manifeste dans la comparaison des deux bases des deux monosels. Les premières sont respectivement rouge-orangé ou cerise, les seconds sont rouge cerise et rouge violacé. Cette même substitution a légèrement augmenté le pouvoir colorant de la substance primitive, on peut l'observer nettement dans les graphiques se rattachant aux bases.

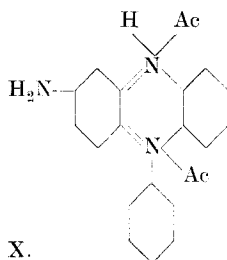
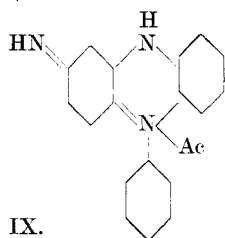
Enfin la base de l'aposafanine plus lourdement chargée que la première qui nous occupe s'en trouve affaiblie. Cela ressort

tout particulièrement dans le fait que la dite base n'a que peu de tendance à passer de sa solution étherée dans une solution aqueuse alcaline.

Ici encore, nous presentirons dans le sel vert la présence d'une petite quantité de trisel rougeâtre. La diazotation de la solution verte parle en faveur d'un état d'équilibre, sans cesse détruit et sans cesse renouvelé. Enfin le trisel rougeâtre s'apparente pour des raisons que nous avons déjà vues, au disel de phényl-phénazonium.

En examinant la planche III qui représente les spectres d'absorption d'un isomère de l'aposafranine (IX), nous sommes amenés à faire des déductions très différentes. Cette formule exclue la possibilité de la formation d'une base anhydritique, seule une base « ammonium » pourrait naître sous l'influence des alcalis. En effet il est inutile d'agiter une telle solution avec de l'éther, l'éther demeure parfaitement incolore.

En donnant au monosel et au disel des constitutions para-quinoidiques, nous obéissons à deux motifs sérieux. Le monosel étant bleu et le disel vert, on ne peut expliquer cet approfondissement que par la salification d'un groupement basique faisant partie du squelette du chromogène; le disel considéré sous sa forme orthoquinoidique aurait la constitution (X), constitution qui

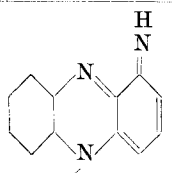
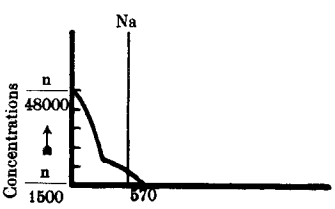
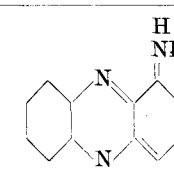
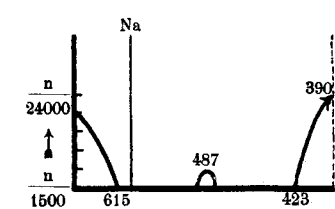
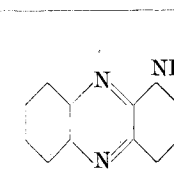
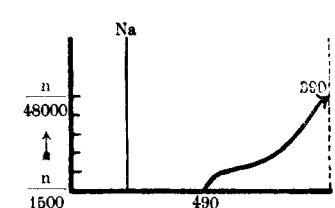
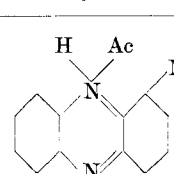
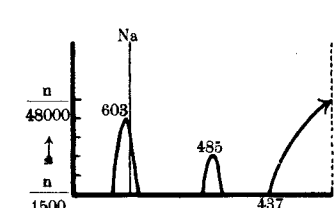


exige la présence d'un groupe amino non salifié, ce qui paraît bien improbable, surtout si l'on tient compte de la basicité toujours très faible d'un azote azinique.

En outre la grande stabilité des disels de notre isomère parle en faveur de la présence du groupement *imino*. La fonction imino étant assez fortement basique, formera des sels difficilement hydrolysables.

La formation d'un trisel brun rougeâtre, n'aura rien qui puisse nous surprendre. Ici nous sommes une fois encore ramenés au spectre du disel de notre chromogène, le phényl-phénazonium.

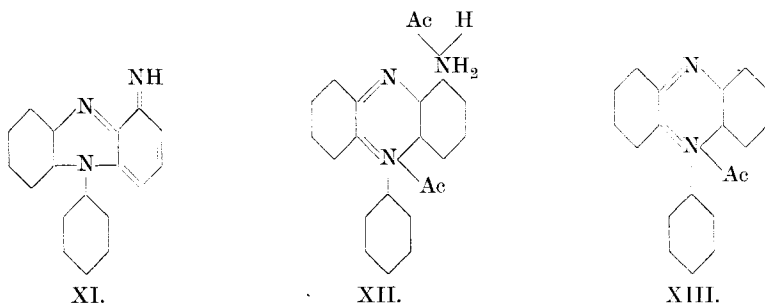
Planche IV

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
 B. 44, 2628 (1911)			Solution dans l'éther Bleu pur	
		487 390	310 240	Solution du nitrate dans C_2H_5OH Nuance verte Solution aqueuse bleue
		390	263	Solution dans H_2SO_4 conc. Nuance jaune-citron
		603 485	603 485	Solution dans H_2SO_4 100 0/0 Nuance sanglante

Passons à l'examen du second isomère (XI), planche IV.

Ici nous trouvons une base soluble dans l'éther qu'elle colore en bleu pur. Sa constitution et celle d'une orthoquinone-imine. Son monosel est vert, nous admettrons que la substance conserve la disposition des doubles liaisons qui sont caractéristiques pour la base. L'acide en se fixant sur un groupe imino, approfondit la nuance primitive.

Le disel (XII) est jaune citron, sa couleur nous rappelle beaucoup celle du monosel du phényl-phénazonium (XIII)



Ici, nous transformons le groupe imino du monosel en groupe amino salifié. On se rappelle qu'un pareil groupe perd presque tout pouvoir auxochrome. Le fait que le monoperchlorate de la substance considérée se laisse diazoter avec facilité confirme notre suggestion.

Enfin, en utilisant un acide à 100 % nous retrouvons la nuance rougeâtre qui caractérise le disel de phényl-phénazonium, nous en tirons les mêmes conclusions que précédemment.

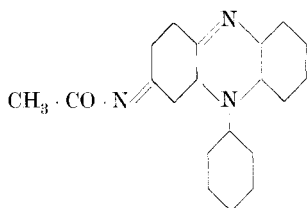
Abordons maintenant les dérivés acétylés de l'aposafranine et de son premier isomère, planche V. Nous donnerons à la base du dérivé acétylé de l'aposafranine une configuration paraquinoïdique, sous peine de devoir établir un pont interne entre un atome d'azote du chromogène et un radical acétylamino, ce qui paraîtrait peu vraisemblable. Cette base (XIV) soluble dans l'éther est violette. Le monosel qui lui correspond est jaune. Pour expliquer cet éclaircissement, nous lui attribuerons la constitution orthoquinoidique du monosel de phénylphénazonium. En agissant ainsi, nous prenons cette fois-ci une certaine liberté, car les spectres du monosel de notre corps acétylé et du monosel de phénylphénazonium diffèrent quelque peu.

Planche V

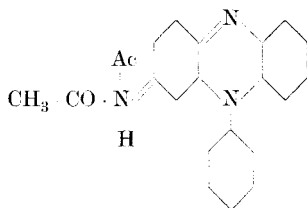
Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
<chem>CC(=O)N1C2=CC=CC=C2N3C4=CC=CC=C4N1C3</chem> B. 21, 1591 (1888)		564 530 499	Solution dans l'éther Nuance violette	
<chem>CC(=O)N1C2=CC=CC=C2N3C4=CC=CC=C4N1C3C5=CC=CC=C5</chem>		508 [489] [472] 410	Solution alcoolique du perchlorate jaune-orange	
<chem>CC(=O)N1C2=CC=CC=C2N3C4=CC=CC=C4N1C3C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6</chem>		579 520 441 415	Solution dans H_2SO_4 conc. Brun-rougeâtre Couche mince verte	
<chem>CC(=O)N1C2=CC=CC=C2N3C4=CC=CC=C4N1C3C5=CC=CC=C5</chem> B. 44, 2626 (1911)		500 400	Solution dans l'alcool Orangé terne	
<chem>CC(=O)N1C2=CC=CC=C2N3C4=CC=CC=C4N1C3C5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6</chem>		570 515 [470]	Solution dans H_2SO_4 conc. refroidi Brun-rougeâtre Couche mince verte	

Il ne faut pas oublier que, si l'acidification ou l'acétylation d'un groupe auxochrome affaiblissent son activité, il peut rester des effets résiduels appréciables spectroscopiquement.

La comparaison des monosels et disels de l'acétyl-aposafranine avec les monosels et disels de son isomère acétylé sera instructive. En effet l'analogie entre ces spectres d'absorption est frappante. Si nous donnions au monosel de l'acétyl-aposafranine une constitution paraquinoidique (XV) nous devrions donner au monosel

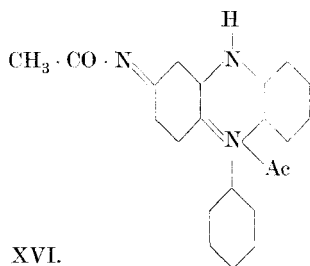


XIV.



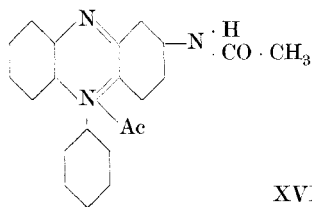
XV.

isomère une constitution analogue également paraquinoidique (XVI).

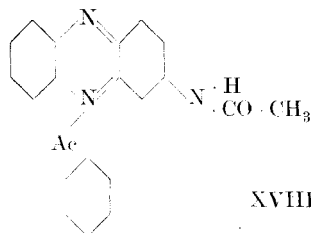


XVI.

En jetant un coup d'œil sur ces deux formules si différentes, puisque l'une d'elle est caractérisée par la fonction azonium, on s'attendra à trouver, pour de telles substances des spectres d'absorption très différents l'un de l'autre. En réalité, puisque les spectres d'absorptions se ressemblent beaucoup, les formules à proposer devront offrir également une certaine analogie; et nous nous arrêterons tout naturellement aux constitutions orthoquinoidiques (XVII et XVIII), qui présentent les similitudes désirables.



XVII.



XVIII.

Planche VI

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption			
<chem>C6H5.N=C1C=CC2=CC=CC=C2N1C3CCCCC3</chem> B. 30, 1891 (1897)		516,2		Solution dans l'éther Violet rougeâtre diébroïque
<chem>CC(=O)N=C1C=CC2=CC=CC=C2N1C3CCCCC3</chem> <chem>C6H5</chem>		569,3	400 285	Solution alcoolique Violet bleuâtre
<chem>CC(=O)N=C1C=CC2=CC=CC=C2N1C3CCCCC3</chem> <chem>C6H5</chem>		490		Solution dans H ₂ SO ₄ conc. ou fumant Olive
<chem>C6H5.N=C1C=CC2=CC=CC=C2N1C3CCCCC3</chem> <chem>CH3</chem> Substance non décrite		[525]		Solution dans l'éther Violet diébroïque
<chem>CC(=O)N=C1C=CC2=CC=CC=C2N1C3CCCCC3</chem> <chem>C6H5</chem> <chem>CH3</chem>		565	285 410	Solution alcoolique Violet bleuâtre
<chem>CC(=O)N=C1C=CC2=CC=CC=C2N1C3CCCCC3</chem> <chem>C6H5</chem> <chem>CH3</chem>		478		Solution dans H ₂ SO ₄ 100° 0 Vert

Quant à la grande ressemblance des spectres des deux disels, elle n'a rien que de très naturel; nous y retrouvons par deux fois les caractères distinctifs propres au spectre du disel de phényl-phénazonium.

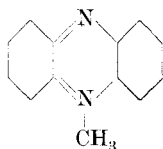
Notons en passant, qu'au point de vue colorimétrique, les dérivés acétylés sont des colorants moins intenses que les dérivés aminés dont ils dérivent.

Enfin la dernière planche VI nous montre, une fois de plus, l'action très approfondissante d'un auxochrome anilino, ainsi que son action favorable à la fusion des bandes d'extinction, et à la réunion des maxima. Il paraît que la présence du phényle rend impossible la formation de trisel orthoquinoidique, même lorsqu'on utilise des acides concentrés convenablement refroidis.

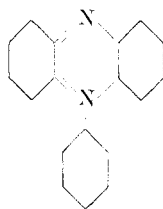
Absorption dans l'Ultra-violet.

Les clichés obtenus par le procédé habituel, à l'aide de la solution alcoolique des substances décrites nous ont été très utiles en nous renseignant sur l'emplacement des maxima lorsque ceux-ci sont voisins de l'extrémité violette du spectre visible.

D'autre part la présence constante d'une bande d'absorption dans la région comprise entre $\lambda = 270$ et $\lambda = 290$, semble indiquer que cette bande est engendrée par les deux chromogènes (XIX) et (XX):



XIX.



XX.

indépendamment de l'action des auxochromes.

M. Sandoz.

Lausanne, Ecole de Chimie de l'Université, Déc. 1920.

Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Über die Bildung von Kohlenstoff an Kontaktsubstanzen

von

V. Kohlschütter und A. Nägeli.

(11. XII. 20.)

I. Einleitung.

Die Konstitution des Graphits ist durch *Debye* und *Scherrer* aufgeklärt worden, und gleichzeitig hat sich ergeben, dass kein chemischer Unterschied zwischen graphitischem und amorphem Kohlenstoff besteht.

Unter dem Eindruck dieses schönen Erfolges der neuen Strukturchemie vergisst man leicht zwei Tatsachen, die neben der Frage des Krystallaufbaues sehr wesentliche Teile des ganzen Graphitproblems ausmachen, nämlich erstens, dass „Graphit“ mit seinen mannigfaltigen Ausbildungsformen einen bestimmten Typus schwarzen Kohlenstoffs darstellt und als solcher abzugrenzen ist, wie dies ebenso — trotz der unverkennbaren Übergänge — für amorphe Kohle gilt; und zweitens, dass der Konstitutionsbeweis nicht die Frage nach den Bedingungen und dem Mechanismus seiner Bildung beantwortet.

Es scheint vorläufig wenig Aussicht vorhanden, ein allgemeines Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs auf Grund der Lehre vom heterogenen Gleichgewicht zu erhalten, trotz des interessanten Versuches *Baur's*¹⁾, für den Diamanten ein schematisches Teildiagramm zu entwerfen. Selbst aber wenn dies gelänge, würde daraus für die spezielle Frage der graphitischen Form ohnehin wenig Gewinn zu ziehen sein, da eben die Phasenidentität zwischen Graphit und Kohle nunmehr feststeht.

In zwei früheren Arbeiten²⁾ hat der eine von uns, z. T. in Gemeinschaft mit *P. Haenni*, auf einem anderen Wege zu ihrer Lösung zu kommen und die Bildungsbedingungen des graphitischen Kohlenstoffs näher zu umschreiben versucht, indem er unter

¹⁾ Z. an. Ch. **92**, 313 (1915).

²⁾ Z. an. Ch. **105**, 35, 121 (1919).

Benützung des gesamten bekannten Tatsachenmaterials und an der Hand eigener Untersuchungen über die kohligen Zersetzungsprodukte der Graphitsäure und die Beziehung zwischen letzterer und Graphit die Auffassung begründete, dass Graphit entsteht, wenn Kohlenstoff aus einer Form molekularer Zerteilung sich durch Vorgänge abscheidet, die irgendwie örtlich gebunden sind, wie es insbesondere bei Reaktionen der Fall ist, die sich an Grenzflächen, in Grenzschichten oder inmitten fester Verbindungen abspielen.

Die Rolle, die der örtlichen Bindung der Reaktionen zugeschrieben werden musste, gab schon damals Anlass, die Bildung von Graphit als einen ausgesprochen topochemischen Prozess hinzustellen.

Die ausführlich dargelegte Anschauung, die hier nicht rekapituliert werden soll, schliesst die Annahme ein, dass keine Allotropie zwischen amorpher Kohle und Graphit besteht. Die topochemische Betrachtungsweise führt somit unabhängig zu dem gleichen Ergebnis wie die *Roentgenometrie* und wird aufs Beste auch in Folgerungen, die das Wesen des graphitischen Kohlenstoffs betreffen, durch die Beobachtungen von *Debye* und *Scherrer* bestätigt und ergänzt, wie sie selbst auch diese zu spezialisieren vermag.

Nach der Auswertung, die *Debye* und *Scherrer* dem *Roentgen*-spektrogramm gegeben, liegt der topochemische Effekt darin, dass erstens die Verkettung von C-Molekeln in Ebenen, zweitens die Übereinanderlagerung solcher Ebenen sowie ihre vertikale Verbindung ermöglicht oder begünstigt wird. Wo dies nicht der Fall ist, kann es nicht zu genügend ausgedehnter Bildung des typischen Raumgitters kommen; die normale Entwicklung wird durch die Verhältnisse des Reaktionsortes gestört, und das aus zusammengehäuften Raumgitterbruchstücken bestehende Reaktionsprodukt stellt „amorphe“ Kohle dar.

In dieser topochemischen Beförderung der Graphitbildung auf zunächst hauptsächlich physikalisch-morphologischer Grundlage ist auch bereits eine chemische Komponente enthalten, insofern die schwachen vierten Valenzen der C-Atome, die aus der Ebene nach oben oder unten gerichtet sind, durch die örtliche Reaktionsbindung in ihrer Wirksamkeit unterstützt werden können. Die C-Ausscheidung aus Graphitsäure bot ein experimentelles Beispiel hierfür.

Indessen hat die Frage der Bildung graphitischen Kohlenstoffs noch eine weitere rein chemische Seite auch schon im Sinne der Strukturtheorien alten Stiles. Im Anschluss an eine Untersuchung von *Fajans*, in der nachgewiesen wurde, dass die Energie der C-C-Bindung in Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen annähernd denselben Wert besitzt, hat *von Steiger*¹⁾ abgeleitet, dass die C-C-Bindung im Graphit und in aromatischen Kohlenwasserstoffen energetisch gleichgesetzt werden können, woraus folgen würde, dass die Sechsringsysteme der letzteren mit denen der C-Ebenen, die im Graphit und amorphen Kohlenstoff bestehen, übereinstimmen.

Wenn man daher, wie es mehrfach möglich ist, von einfachsten Verbindungen aus zu schwarzem Kohlenstoff gelangt, so bedeutet dies, dass ein Ringschluss eintritt. Da nun in einem solchen Falle schon die Kohlenstoffbildung oft, wenn nicht in der Regel, zur Voraussetzung hat, dass die Reaktion in einer Kontaktfläche oder unter ähnlichen Bedingungen örtlicher Bindung eintritt, so ist bereits in der chemischen Grundlage des ganzen Vorgangs und nicht erst bei der Ausbildung der spezifischen Form ein topochemischer Faktor in Tätigkeit, so dass die Graphitbildung eine sehr charakteristische topochemische Reaktionsfolge darstellt, die noch weiter verlängert werden kann, wenn auch die Vorgänge der Bildung und Zersetzung der Graphitsäure mit in die Betrachtung einbezogen werden, wie dies in der Abhandlung mit *Haenni* geschehen ist. —

Grenzt man das Problem zunächst wieder etwas enger auf die Bedingungen für die Ausbildung des Typus und dessen speziellere Varietäten ein, so sind aus den obigen Ausführungen zwei Folgerungen zu ziehen, die sich experimentell prüfen lassen:

1. Dieselbe chemische Reaktion muss, wenn die sonstigen Umstände gleich und nur die topochemischen Bedingungen verschieden sind, graphitischen oder amorphen Kohlenstoff liefern.

2. Das Reaktionsprodukt muss den Stempel der topochemischen Bildungsbedingungen tragen, m. a. W. die Beschaffenheit des Reaktionsortes irgendwie widerspiegeln.

Es war anzunehmen, dass die Prüfung durch Verfolgung der Erscheinungen vorgenommen werden konnte, die eintreten, wenn C aus molekularer Zerteilung unter übersichtlichen und

¹⁾ B. 53, 666 (1920).

speziell topochemisch variierbaren Bedingungen ausgeschieden wird. Als eine geeignete Reaktion kam die Zersetzung einer möglichst einfachen Verbindung, die an Kontaktflächen C liefert, in Betracht; eine solche wiederum schien in der Spaltung von CO nach der Gleichung $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ gegeben.

2. Die Reaktion.

Die Spaltung von CO wurde zuerst von *Ste. Claire-Deville*¹⁾ bei Rotglut im kalt-warmen Rohr nachgewiesen; schon vorher indessen hatte *Stammer*²⁾ beobachtet, dass sich bei der Reduktion von FeO mit CO das gebildete Eisen mit Kohlenstoff bedeckt, und *Lowthian Bell*³⁾, der dasselbe bei Reduktion von NiO und CoO fand, formulierte die Reaktion als einen durch die Gegenwart von Metallen ausgelösten Zerfall nach der Gleichung $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$.

Die umgekehrte Reaktion war längst bekannt; das Gleichgewicht $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und den Gasdrucken wurde aber erst von *Boudouard*⁴⁾ studiert, der in Übereinstimmung mit der aus den Bildungswärmen der Einzelreaktionen zu berechnenden Wärmetönung $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2 + 39000 \text{ cal.}$ fand, dass bei ca. 1000° CO_2 in Berührung mit C fast völlig zu CO, bei 445° alles CO zu C und CO_2 umgesetzt wird. Seine Daten für die Gleichgewichtskonzentrationen von CO und CO_2 sind vielleicht nicht ganz richtig, da *Smits* und *Wolff*⁵⁾ nachgewiesen haben, dass die CO-Spaltung auch bei 445° noch deutlich umkehrbar ist; immerhin ist sicher, dass das Gleichgewicht hier stark auf der Seite der Kohlenstoffbildung liegt.

Die Geschwindigkeit der CO-Spaltung ist bei tiefen Temperaturen sehr gering, wird aber durch Fe, Co, Ni sehr gesteigert, und führt dann zu praktisch vollständigem Zerfall⁶⁾.

¹⁾ C. R. **59**, 873 (1864); **60**, 317 (1865).

²⁾ Pogg. Ann. **81**, 136 (1851).

³⁾ Soc. [2] **7**, 203 (1869).

⁴⁾ A. Ch. [7] **24**, 5 (1902) (Zusammenfassung).

⁵⁾ Z. ph. Ch. **45**, 199 (1903).

⁶⁾ *P. Sabatier* (La catalyse, Paris 1920, p. 231) teilt Zahlen mit, nach denen die von 100 cm^3 CO beim Überleiten über eine Nickelschicht von 35 cm mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 cm/Min. gelieferte CO_2 -Menge betrug bei

238°	1,2	cm^3
285°	23,2	„
300°	40,5	„
349°	50,0	„ (theoret. Umwandlung).

Die Frage nach der Ordnung der Reaktion und damit nach dem Mechanismus ist noch strittig. *Schenck* und *Zimmermann*¹⁾ fanden bei 310° und 360° einen monomolekularen Verlauf, während bei 445° die Geschwindigkeit der Umsetzung einer bimolekularen Reaktion entsprach. Nach *Smits* und *Wolff* ist der Vorgang auch bei 445° monomolekular, und die abweichende Beobachtung von *Schenck* und *Zimmermann* durch eine Aktivitätsabnahme des Beschleunigers infolge C-Abscheidung beeinflusst. Es erscheint danach plausibel, dass der Vorgang sich in zwei Stufen, nämlich



abspielt, von denen nur die erstere eine messbare Geschwindigkeit hat, die letztere aber unmessbar schnell erfolgt.

Als Beschleuniger fungieren, wie *Schenck* und *Zimmermann* nachgewiesen haben, die Metalle, nicht aber ihre Oxyde, wie *Boudouard* annahm, und zwar in der Reihenfolge Ni, Co, Fe. Dagegen sind wohl auch diese nicht in allen Fällen die unmittelbar wirksamen Katalyte; wenigstens haben *Hilpert* und *Dieckmann*²⁾ gezeigt, dass Eisen zunächst in Fe₃C übergehen muss und erst, wenn diese Verbindung entstanden ist, C-Abscheidung eintritt. Für Ni und Co ist die Zwischenschaltung der Carbidbildung nicht nachgewiesen und auch nicht wahrscheinlich, während die intermediäre Entstehung von Ni(CO)₄, die auch *Sabatier*³⁾ annimmt, in Betracht gezogen werden kann. Jedenfalls ist der Mechanismus der Reaktionsvermittlung nicht völlig klargestellt und vermutlich nicht bei allen Metallen derselbe. Beachtenswert ist, dass Kohlenstoff nicht beschleunigend wirkt, wohl aber den Beschleuniger in seiner Wirksamkeit beeinträchtigen kann.

Wenn die genauere Kenntnis des Mechanismus und der Zwischenverbindungen auch zur Beurteilung einzelner Unterschiede, die im Verhalten der verschiedenen Metalle bei unseren Versuchen hervortraten, erwünscht gewesen wäre, so waren dies für uns doch sekundäre Fragen. Unser Hauptinteresse war auf die Art des festen Reaktionsproduktes der CO-Spaltung gerichtet und zwar galt es besonders dem Typus des auftretenden Kohlenstoffs und seinen speziellen Ausbildungsformen und Eigenschaften in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Beschleunigers.

¹⁾ B. 36, 1231 (1903).

²⁾ B. 41, 4575 (1908).

³⁾ l. c. p. 58.

*Gruner*¹⁾ gab schon an, dass er die bei der Einwirkung von CO auf oxydhaltiges metallisches Eisen entstehende Kohle in Graphit-säure überführen konnte. *Schenck* und *Heller*²⁾ erhielten über Kohlenstoff, der sich an Fe-imprägniertem Bimsstein aus CO gebildet hatte, in Mischung mit Eisenoxyd Gleichgewichtsdrucke, die mit denen übereinstimmten, welche sich über Gemischen von Fe, FeO, Graphit einstellten, oder — um es mit *A. Smits*³⁾ auszudrücken — sie zeigten, dass der Kohlenstoff, der sich aus CO im Kontakt mit Eisen bildet, Graphit ist. Andererseits erinnert das an feinverteiltem Eisen leicht in grösseren Mengen zu gewinnende Zersetzungsprodukt in seinem äusseren Ansehen stark an Russ und ist nicht ohne weiteres als Graphit anzusprechen.

3. Untersuchungsmethode.

Unsere Untersuchungsmethode baute sich auf folgenden Erfahrungen und Erwägungen auf.

1. Da es uns darauf ankam, die Beziehung zwischen der Beschaffenheit des Reaktionsortes, der durch die Natur und Form des Beschleunigers gegeben ist, und derjenigen des Reaktionsproduktes festzustellen, war jener derart zu gestalten, dass eine genauere Charakterisierung hinsichtlich seiner Form möglich war. Infolgedessen musste von der Verwendung der als besonders wirksam bewährten Beschleuniger, wie metallimprägniertem Bimsstein, frisch aus Oxyd abgeschiedenem Metall, Destillationsrückständen von Amalgam usw. abgesehen werden. Wir hielten uns vielmehr einerseits an elektrolytische Niederschläge, andererseits an gröbere Metallpulver, die eine geringere wirksame Gesamtoberfläche bieten, aber eine gewisse Variation in der Ausgestaltung der inneren Form einer bestimmten Masse ermöglichen.

2. Die hierdurch bedingte Abschwächung des Beschleunigers zog die Notwendigkeit nach sich, die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Temperatur auszugleichen, wobei aber natürlich eine stärkere Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der CO-Bildung vermieden werden musste. Die Temperatur von 500^o erschien und erwies sich als brauchbar, um in angemessenen Zeiten noch genügend Kohlenstoff zu liefern.

¹⁾ C. R. 73, 28 (1871).

²⁾ B. 38, 2132, 2139 (1905).

³⁾ B. 38, 4027 (1905).

3. Nach den Untersuchungen von *Schenck* und *Zimmermann* stuft sich die Wirksamkeit des Beschleunigers nach seiner Natur von Ni zu Co zu Fe ab. Ni empfahl sich daher von vornherein am meisten, und seine Verwendung lag uns auch dadurch nahe, dass wir uns über die Struktur der elektrolytischen Überzüge auf Grund von Versuchen, die in andere Richtung gingen, eine Vorstellung machen, und von Fall zu Fall die Beschaffenheit eines Niederschlags bewerten konnten. Wir haben jedoch auch Co, Fe und Ag in den Kreis unserer Beobachtungen gezogen.

4. Da zu erwarten ist, dass die Abscheidungsform der Kohle bei sonst gleichen Umständen von ihrer Bildungsgeschwindigkeit abhängt, der Umsatz aber bei gegebener Anfangskonzentration mit dem Fortschritt der Reaktion sinkt, war anzustreben, dass der von der Massenwirkung bestimmte Verlauf der Spaltung konstant blieb. Wir arbeiteten daher mit einem CO-Strom von solcher Geschwindigkeit, dass eine genügende C-Abscheidung erfolgen konnte, die Temperatur des Beschleunigers aber durch das strömende Gas nicht wesentlichen Schwankungen ausgesetzt wurde.

4. Versuchsanordnung.

Das Versuchsrohr mit der Kontaksubstanz befand sich in der Mitte eines horizontalen elektrischen Ofens; die Temperatur wurde im Rohr mit einem Stickstoffthermometer beobachtet, dessen Kugel entweder dicht über dem Beschleuniger oder symmetrisch mit ihm zur Ofenmitte lag.

Das durch Eintropfen von Ameisensäure in schwach erwärmte konzentrierte Schwefelsäure entwickelte, mit Natronlauge und Pyrogallol gewaschene CO wurde in einer grossen graduierten Pufferflasche über Wasser gesammelt und mit Hilfe von Niveaufässen vor und hinter dem Reaktionsrohr, die mit einem Flaschenzug gehoben wurden, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 Liter pro Stunde durch den Ofen getrieben, nachdem es zwei Türme mit Natronkalk passiert hatte. Das unzersetzte Gas konnte nach Befreiung von CO₂ in die Pufferflasche zurückgetrieben und wieder verwendet werden. Ein Zweigweg hinter dem Reaktionsrohr gestattete die Entnahme von Gasproben, die zur Feststellung des Eintritts und Fortgangs der Reaktion in Barytwasser geleitet wurden.

Da es sich nicht um Messungen handelte, bei denen es auf grössere Genauigkeit angekommen wäre, waren die Versuchsbedingungen auf diese Weise hinreichend vergleichbar zu halten.

Pulverförmige Beschleuniger wurden in Röhren, die beiderseits offen, aber nach der Austrittsseite verengt waren, in das Heizrohr geschoben, die elektrolytischen Niederschläge mit ihren Elektrodenblechen direkt eingelegt. Die letzteren wurden unter Verwendung der folgenden Elektrolyte hergestellt, die sämtlich gut haftende Überzüge liefern:

Ni : n. und 0,5-n. NiCl_2 , 0,5% Borsäure.

Co : n. CoCl_2 und n. CoCl_2 , 0,5 % Borsäure.

Fe : 20% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3% NaHCO_3 .

Ag : 0,1-n. AgNO_3 , 0,2-n. KCN.

Die Oberfläche der Überzüge betrug beiderseits 6 cm^2 ; die Stromdichten bei der Herstellung wurden von 5—300 MA./ cm^2 variiert. Die Metallpulver (Nic., Cob., Ferr. reduct. und Ferr. pulv.) standen als gute ältere Präparate von *Kahlbaum* zur Verfügung; des weiteren wurde ein reinstes Elektrolytnickel, sowie gefeiltes Nickel und gewalzte Metallbleche verwendet.

Die elektrolytischen Überzüge wurden absichtlich nicht sehr dick gemacht. In diesem Stadium zeigen sie vielfach noch Ungleichheiten in der Ausbildung, die sich bei fortgesetzter Elektrolyse ausgleichen. Diese und selbst ausgesprochene Unregelmässigkeiten waren uns aber ganz erwünscht, da man ihre strukturelle Eigenart einigermaßen beurteilen konnte, und gerade durch sie die Wirkung der Kontaktfläche auf die Form der Kohle recht deutlich wurde.

Für die Charakterisierung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs waren wir auf verhältnismässig primitive Methoden angewiesen, schon weil seine Menge oft recht gering war. Das Typische der auftretenden Formen war nicht zahlenmässig festzuhalten. Man bringt es aber in der Kennzeichnung und Vergleichung durch blosser Betrachtung in Verbindung mit einigen Reaktionen doch zu einer gewissen Übung, die die exaktere Erfassung der Unterschiede und spezifischen Merkmale einigermaßen zu ersetzen vermag. Infolgedessen hielten wir uns an den makroskopischen und mikroskopischen Befund, die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel und die Beschaffenheit der etwa erhältlichen Graphitsäure. Schon das Erhitzen auf dem Blech liess meist deutliche und charakteristische Unterschiede erkennen, da der

Kohlenstoff um so schwerer verbrennbar war, je graphitischer er sich auch nach dem Aussehen usw. erwies. Auf die Fähigkeit zur Graphitsäurebildung wurde mit einer Normalmischung von 1 gr KClO_3 , 10 cm^3 konz. H_2SO_4 , 5 cm^3 konz. HNO_3 (Brodie's Reagens) in der Kälte geprüft; im übrigen gab noch der Strich auf Papier und das Färbevermögen zwischen den Fingern eine Orientierung.

5. Beobachtungsergebnisse.

A. Versuche mit elektrolytischen Überzügen.

1. Da dünne elektrolytische Niederschläge natürlich auf ihren metallischen Unterlagen verwendet werden mussten, war zuerst festzustellen, wie sich die letzteren selbst unter den Versuchsbedingungen gegenüber CO verhielten. Polierte Bleche aus Pt, Cu, Ag, Fe, Ni wurden bei 300°, 400°, 500° je sechs Stunden im CO-Strom von 5 l/Stunde erhitzt. Hierbei bedeckten sich nur die Eisenbleche schon bei 300° nach kurzer Zeit mit einem Anflug von Kohle, der auf den höheren Temperaturstufen etwas zunahm; alle anderen Metalle zeigten weder eine sichtbare Veränderung, noch wurde nach der Behandlung mit Säure eine C-Abscheidung beobachtet.

2. Gleichwohl ist die Natur des als Träger für den aktiven Niederschlag dienenden Metalls nicht ohne Einfluss auf den Effekt. Durch Vorversuche war ermittelt worden, dass eine Behandlungszeit von zwei Stunden genügte, um festzustellen, ob ein Metallniederschlag CO-Spaltung bewirkte und welchen Einfluss er auf die Form des abgeschiedenen Kohlenstoffes hatte. Die Reaktion kam häufig schon nach viel kürzerer Zeit zum Stillstand, wie an dem Verschwinden von CO_2 aus dem austretenden Gasstrom konstatiert wurde.

Die Menge der erhältlichen Kohle war daher immer sehr gering und durch Wägung nicht bestimmbar. Geradeso aber wie man vielfach bei der chemischen oder elektrolytischen Erzeugung von Metallschichten den besten Aufschluss über die spezifischen Differenzen ihrer Struktur durch Untersuchung der ersten feinen Häute erhält, da die charakteristische Form in ihnen angelegt wird und die weitere Ausbildung nur eine Entwicklung derselben ist, tritt auch die Eigenart der Kohlenstoffabscheidungen schon in sehr dünnen Schichten zutage. Diese waren in vielen

Fällen nicht unmittelbar sichtbar, sondern kamen erst beim Ablösen des Metalls durch Säure zum Vorschein.

Während nun das Elektrodenmaterial auf die Beschaffenheit des metallischen Niederschlags und auf die Form des Zersetzungsproduktes von CO zwar erkennbar, aber nicht wesentlich einwirkte, variierte mit ihm die Menge des letzteren, die am gleichen Beschleuniger erhalten wurde, sehr deutlich.

Auf Platin konnten an Nickel C-Beschläge erhalten werden, die sich abtrennen liessen und mitunter hinreichten, um Graphit-säure daraus darzustellen; unter gleichen Bedingungen hergestellte Nickelniederschläge auf Silber, die, wie jene, glatt und glänzend ausfielen und keine äusserliche Veränderung nach der CO-Behandlung zeigten, gaben beim Lösen des Metalls merklich dünnere Kohlenstoffhäute, die beim Trocknen des Bleches abzublättern begannen, aber durch Erhitzen ihre Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation nachzuweisen gestatteten; die Nickelüberzüge auf Kupfer waren meist grau-metallisch, aber glanzlos, und liessen, unter Luftabschluss mit Salzsäure behandelt, eine sehr dünne, fest auf dem Blech sitzende Schicht von Kohle hervortreten.

Ein ganz analoger Unterschied wurde für Eisen bei Platin und Kupfer als Unterlage beobachtet.

3. Stärkeren Einfluss auf die Kohlenstoffabscheidung hat die *Natur der als Beschleuniger wirkenden Metalle*, und zwar macht sie sich in der *Art der Abscheidung*, der *Menge gebildeter Kohle* und ihrer *Beschaffenheit* geltend. An glatten Niederschlägen der verschiedenen aktiven Metalle kann sich Kohle sichtbar auf der Oberfläche oder unsichtbar im Inneren abscheiden. Ersteres ist bei Eisen der Fall, das immer mit einer tiefschwarzen, anfänglich sich mitunter in rosettenartigen Figuren ausbildenden Deckschicht aus der CO-Behandlung hervorgeht; Nickel und Kobalt werden in ihrem Aussehen nicht verändert und der Kohlenstoff tritt erst nach dem Ablösen des Metallniederschlags in Säuren hervor.

Recht instruktiv war ein Versuch, bei dem infolge der Verwendung einer eisenhaltigen Anode bei der elektrolytischen Abscheidung ein oberflächlich mit Eisen verunreinigter, in sonst ungewohnter Weise eigentümlich irisierender, Nickelniederschlag entstanden und hernach eine Kohlenstoffabscheidung unmittelbar zu sehen war. Nach der Säurebehandlung liess sich diese oberste C-Schicht von einer darunterliegenden bedeutend dickeren Schicht leicht abheben, die das typische Verhalten der unter reinem Nickel gebildeten Kohle

zeigte. Offenbar waren die zuerst gebildeten Metallschichten ziemlich rein ausgefallen, da in den Elektrolyten erst allmählich Eisen übergegangen war. Der Kohlenstoff von der eisenhaltigen Oberfläche gab Graphitsäure in gelblichen, doppeltbrechenden Flittern, die beim Erwärmen zu tiefschwarzer Kohle zerfielen. Der unmittelbar auf dem Platin sitzende grauschwarze Kohlenstoff haftete sehr fest, liess sich nicht abtrennen und war durch kochende, starke Salpetersäure nicht zu oxydieren.

Die Menge des an den verschiedenen Beschleunigermetallen unter vergleichbaren Bedingungen abgeschiedenen Kohlenstoffs liess sich nur schätzungsweise, aber soweit zuverlässig beurteilen, dass ihre Abstufung mit der Natur des Metalls behauptet werden kann. Am meisten Kohle schien Kobalt zu liefern, hinter dem Nickel jedoch nur wenig zurückblieb. Der Umstand, dass sich an Eisen Kohle auch auf der Oberfläche abschied, erschwerte seine Einordnung bei dieser Vergleichung, die unter dem Niederschlag erhaltene Menge war aber sicher geringer, als bei Kobalt und Nickel; sehr viel weniger wurde durch Silber zur Abscheidung gebracht.

Noch auffälliger wirkt die Natur des aktiven Metalls auf die Beschaffenheit des auftretenden Kohlenstoffs ein. Dass dieser Einfluss sich nicht nur auf die von einem Metall zum andern verschiedene Struktur des elektrolytischen Überzugs gründet, geht daraus hervor, dass er sich im gleichen Sinne geltend macht, wenn das betreffende Metall als Pulver verwendet wird. Kobalt lieferte eine nach allen äusseren Merkmalen stark graphitische Kohle, deren Eigenart sich besonders bei der Oxydation zu Graphitsäure äusserte. Sie haftete nach einstündigem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure noch unverändert auf der Platinunterlage; erst nach längerer Behandlung mit der Säure, Auskochen mit Wasser und scharfer Trocknung gelang es, sie in Lamellen vom Blech zu lösen. Mit der Normalmischung des *Brodieschen* Reagens lieferte sie Graphitsäure von gelblich-weisser Farbe, die sich im Aussehen sehr deutlich von den Oxydationsprodukten aus Kohle an anderen Metallen unterschied und durch eine besondere Neigung, sich beim Auswaschen zu einer hellgefärbten kolloiden Lösung zu zerteilen, auszeichnete und von Stannochlorid rasch tiefschwarz gefärbt wurde. — Nickel gab ebenfalls graphitisch erscheinende Kohle, die jedoch leichter oxydabel war und braungelbe, sich bald dunkel färbende Graphitsäure entstehen liess. — Die Kohle aus dem Eisenniederschlag war matt und mehr russartig. Von Salpetersäure wurde sie unter Bildung

brauner Lösungen angegriffen und beim Erhitzen relativ leicht verbrannt, was wohl einem geringen Eisengehalt zuzuschreiben ist. — Unter Silberniederschlägen kam wiederum eine glänzende Kohlehaut zum Vorschein, die, trotzdem sie so fein war, dass das Platin stellenweise durchschien, gegen Salpetersäure recht widerstandsfähig und schwer verbrennlich war.

4. Kurz zusammengefasst ergibt sich somit aus den angeführten Beobachtungen, dass der elektrolytische Überzug *zusammen mit seiner Unterlage* die Kohlenstoffabscheidung beeinflusst.

Während feinverteilte Metalle die Spaltung von Kohlenoxyd leicht und lange Zeit katalysieren, verläuft die Reaktion an kompakten Blechen so schwach, dass es nicht zu nachweisbarer Kohlenstoffabscheidung kommt. Das Verhalten ändert sich, sobald das Metall als glatter elektrolytischer Überzug vorliegt. Die dem Gasraum zugewendete Oberfläche bewirkt auch hier kein Auftreten von Kohlenstoff, wohl aber ist seine Bildung in den Grenzschichten gegen das Metall nachweisbar. Seine Menge und Beschaffenheit hängt nicht nur von der Natur des Elektrolytmetalls, sondern auch von der Unterlage ab, denn gleiche Niederschläge auf verschiedenem Elektrodenmaterial liefern sehr ungleiche Kohlemengen; zwischen Nickel und Kupfer ist in dieser Beziehung der Unterschied bedeutend.

Dass die *Kombination von Unterlage und Überzug* eine Rolle spielt, geht besonders auch daraus hervor, dass eine beträchtliche Abscheidung von Kohlenstoff nur stattfindet, wenn der Niederschlag fest auf dem Blech aufliegt. Nach der Säurebehandlung bleiben Stellen, an denen der Niederschlag abblättert, wie es gerade bei den benutzten Metallen der Nickelgruppe leicht vorkommt, frei von einem Kohlebeslag, und die abgetrennten Blätter geben gewöhnlich höchstens eine kleine Menge staubförmigen Kohlenstoffs.

Wie dieses Zusammenwirken zustandekommt, lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit sagen. Am nächsten liegt vielleicht die Annahme, dass CO sich in der Unterlage löst und sich von hier aus mit erhöhter Konzentration an der Reaktion mit dem aktiven Metall beteiligt. In dieser Richtung weist jedenfalls die Erscheinung, dass ein blankpoliertes Platinblech unter einem Nickelüberzug sich nach der Entfernung der ausgeschiedenen Kohle als stark angegriffen erweist. Platin allein wird bei der angewendeten Temperatur von CO nicht verändert, ebenso bleibt

es blank und glatt, wenn ein Ni-Niederschlag, ohne der CO-Einwirkung ausgesetzt gewesen zu sein, wieder gelöst wird; ein teilweise geblätterter Niederschlag auf einem solchen Blech aber lässt nach der Reaktion ein scharfes Negativ der abgehobenen Niederschlagsteile als glänzende Stellen inmitten der im übrigen aufgerauhten Fläche zurück.

Vielleicht steht hiermit auch eine Beobachtung in Zusammenhang, die gemacht wurde, als ein gleichmässiger, glatter Niederschlag auf Platin nach der Kohlenoxydbehandlung ausnahmsweise rasch abgekühlt wurde. Er war dann von vielen mikroskopischen kreisrunden Löchern durchsetzt, die vorher nicht vorhanden waren, während die beim Ablösen des Nickels hervortretende, fest aufliegende Kohlenstoffhaut keine Löcher zeigte. Wir hatten den Eindruck, dass es sich um eine Spratzerscheinung handelte, bedingt durch das plötzliche Entweichen aufgenommenen Gases, das beim langsamen Abkühlen allmählich durch die disperse elektrolytische Metallschicht diffundieren kann, während es hier eruptionsartig die Nickelschichten durchbrochen hatte. Es ist unwahrscheinlich, dass das Gas in der Kohlenstoffschicht adsorbiert war; diese ist sicher poröser als die Metallschicht, und es ist anzunehmen, dass das entweichende Gas aus der Platinunterlage kam.

Gewisse Beobachtungen deuten auch darauf hin, dass durch Vermittlung des Kohlenoxyds, bezw. seines Zersetzungsprodukts eine Art Verschweissung der Metallhaut mit der Unterlage stattfindet; denn nicht nur haftet der Kohlenstoff häufig ausserordentlich fest auf dem Platin, so dass es schwer hält, ihn vollständig zu entfernen, sondern auch geringe Mengen Nickel scheinen in das Platin einzudringen, denn ein in starker Salpetersäure ausgekochtes Blech nimmt beim Glühen Anlauffarben an, die bei Entfernung eines ungekohlten Niederschlags nicht auftreten.

5. Am ausgesprochensten hängt die Form des Kohlenstoffs von der *Struktur der Kontaktschicht* ab, und zwar bestimmt diese nicht nur seine äussere, unmittelbar oder mikroskopisch wahrnehmbare Ausbildungsart, sondern auch sein chemisches Verhalten, soweit es in der Angreifbarkeit durch Oxydationsmittel zum Ausdruck kommt. Die Tatsache lässt sich an jeder beliebigen Metallschicht konstatieren; spezielle Versuche darüber wurden mit Nickel auf Platin angestellt.

Die willkürliche Beeinflussung der Niederschläge wurde in der Hauptsache durch Variation der Stromdichte bei der Abscheidung vorgenommen, da namentlich in den Anfängen der Bildung eines Metallüberzugs verhältnismässig kleine Änderungen der Bildungsgeschwindigkeit sehr merkbare Strukturunterschiede hervorbringen, die sich bei der Verstärkung ausgleichen oder verschwinden. Andererseits sind aber gerade hier Unregelmässigkeiten, die in kleinen Schwankungen der Beschaffenheit des Elektrolyten und in unkontrollierbaren Zufälligkeiten ihren Grund haben, schwer zu vermeiden. Konnte infolgedessen auch keine scharfe Beziehung zwischen Stromdichte und Form des Kontaktmetalls und damit des gebildeten Kohlenstoffs aufgestellt werden, so ist die qualitative Beeinflussung doch sicher, und die verschiedenen Abscheidungsarten, die an ein und demselben Niederschlag mitunter auftraten, waren gerade besonders geeignet, die Abhängigkeit der Kohlenstoffform von der Metallschicht augenfällig zu machen.

Es liessen sich insbesondere drei typische Fälle von Strukturverschiedenheit auseinanderhalten, die charakteristische Unterschiede der Kohle nach sich zog.

a) *Dunkle Ablagerungen ohne metallischen Glanz*, die immer auf eine hochdisperse Beschaffenheit in ihrer ganzen Masse schliessen lassen, hatten eine sichtbare Kohlenstoffabscheidung zur Folge, zeigten also äusserlich ein Verhalten, wie es bei Eisen auch an vollständig blanken Flächen stets beobachtet wurde. Solche disperse Schichten treten auch an sonst glatten und metallglänzenden Überzügen teils regelmässig, teils gelegentlich an einzelnen Stellen auf. So ist z. B. der obere Rand eines Niederschlags, der sich in der Oberflächenschicht der Flüssigkeit bildet, stets durch einen dunkleren Streifen bezeichnet, der sich bei der CO-Behandlung durch ausgeschiedene Kohle noch mehr schwärzt. Mitunter bilden sich auf einem im übrigen spiegelnden Niederschlag mehr oder minder schmale regelmässige, erhabene Vertikalstreifen aus, wie sie früher bei Silberniederschlägen in besonders ausgesprochener Weise durch kleine Kupfermengen hervorgerufen und auf Elektrolytbewegungen an der Elektrode zurückgeführt werden konnten¹⁾. Ihre Struktur ist zweifellos lockerer, als die des übrigen Beschlags, und auch auf ihnen scheidet sich Kohle,

¹⁾ *Kohlschütter und Schacht*, Z. El. Ch. 19, 172 (1913).

allerdings in stets sehr geringer Menge, oberflächlich ab, die im Gegensatz zu dem im Innern der Schichten gebildeten Kohlenstoff leicht oxydabel ist. Beim Ablösen kommt auch unter den Streifen Kohle als Haut zum Vorschein, die infolge ihrer, der weniger dichten Struktur der Streifen entsprechenden, grösseren Dispersität beim Trocknen unter Rissbildung schrumpft, während die unter den glatten Teilen liegende zusammenhängend bleibt.

b) *Glatte, zusammenhängende, metallglänzende Überzüge* von Ni, Co, Ag bewirken, wie schon erwähnt, keine direkt sichtbare Kohlenstoffabscheidung; das in dieser Beziehung abweichende Verhalten von Fe wurde ebenfalls bereits angeführt. Nach der Behandlung mit Säure liefern solche Niederschläge fest auf der Platinunterlage aufliegende Kohlenstoffhäute, die in ihrer Ausgestaltung vollständig den abgelösten Metallschichten entsprechen.

Die Kohle ist in diesen Fällen immer vollständig graphitisch. Sobald sie in solchen Mengen auftritt, dass sie sich in zusammenhängenden Bruchstücken von der Unterlage abtrennen lässt, ist sie meist auf der Seite, die dem Platin anlag, glänzend und spiegelnd und erinnert an den „Harnisch“, den man in der Natur bei dichten Kohleablagerungen antrifft, wo eine oberflächliche Graphitisierung durch Kontraktdruck stattgefunden hat. Wenn die Kohlenstoffhaut eine gewisse Dicke erreicht, rollen sich manchmal Teile von ihr in derselben Art ab, wie dies bei den Metallen der Eisengruppe selbst infolge von Kontraktionsvorgängen in der Schicht oft in sehr charakteristischer Weise eintritt¹).

Der Gegensatz zwischen dem Kohlenstoff, der sich an lockeren Metallablagerungen und an glatten Überzügen bildet, trat bei einem Nickelniederschlag besonders deutlich hervor, der in der Weise erzeugt war, dass die zu vernickelnde Fläche der Pt-Elektrode der Anode abgekehrt, die dieser zugewandte Seite mit Glas abgedeckt war. Der Überzug war in der Mitte vollständig glatt und glänzend, längs der Seitenränder aber von zwei mehrere Millimeter breiten, dunklen Streifen eingefasst. Die Randstreifen waren nach der CO-Behandlung tief schwarz gefärbt, die blanke Mitte blieb unverändert; beim Weglösen des Nickels erschien unter dieser eine dünne Kohlenhaut, die durch ihren graumetallischen Glanz deutlich von der tiefschwarzen, russähnlichen Kohle abstach. Beim Erhitzen des Blechs verbrannte die letztere

¹) Vgl. *Kohlschütter und Vuilleumier*, Z. El. Ch. **24**, 302 (1918).

rasch, während die glänzende sich als sehr widerstandsfähig erwies.

c) Mitunter treten inmitten sonst glatter und gleichmässiger Metallüberzüge einige *Krystallit-aggregationen* und *rundlich-körnige bis traubige Auswüchse* auf.

An solchen Stellen wird weder auf der Oberfläche, noch im Innern der Bildungen Kohlenstoff zur Abscheidung gebracht.

Nach der Säurebehandlung zeigen sich vielmehr in der die übrige Fläche bedeckenden, zusammenhängenden und glatten Kohlehaut Löcher, durch die die Platinunterlage blossgelegt ist und die genau den Umrissen jener dichten Ausbildungsformen entsprechen.

Nickelniederschläge, in denen derartige körnige Aggregationen vorherrschen, lassen sich absichtlich erzeugen, wenn man die kathodische Abscheidung mit Überlagerung von Wechselstrom vornimmt¹⁾. Ein solcher Nickelüberzug löst sich in Säure nur schwer. Bei der Säurebehandlung eines in CO erhitzten Niederschlags tritt nach einiger Zeit eine Graufärbung hervor und unter dem Mikroskop bemerkt man Kohleteilchen, die punktförmig zwischen die Nickelkörner gelagert sind und bei weiterer Einwirkung der Säure in diese hineingespült werden. Die Graufärbung des Metalls verschwindet wieder und nach vollständiger Lösung des Metalls ist auf dem Platin auch mikroskopisch kein Kohlenstoff nachweisbar.

Stellen dichter oder grösserer Anhäufung von Metall bilden sich auch dort aus, wo einzelne grössere Wasserstoffblasen, die ganz am Anfang einer Elektrolyse zu entstehen pflegen und sich manchmal während des ganzen Prozesses unverändert am gleichen Orte halten, auftreten. An ihnen erfolgt ebenfalls keine Kohlenstoffabscheidung, und es hinterbleibt beim Ablösen des Metalls ein scharfes Negativ von ihnen in der Kohlenstoffhaut auf der Unterlage.

6. Die Menge Kohlenstoffs, die beim Lösen eines elektrolytischen Metallüberzugs nach der CO-Behandlung hinterbleibt, hängt weniger von der Dauer der letzteren, als von der spezifischen Wirksamkeit der Kombination: Unterlage/Niederschlag und von der Schichtdicke ab. Obwohl sie nie so gross ist, dass sie durch Wägung bestimmt werden könnte, lassen sich die Unterschiede doch hinreichend erfassen. Bei minimaler Schichtdicke ist die erhaltene Kohlehaut ausserordentlich fein und scheint

¹⁾ *Stäger*, Helv. 3, 584 (1920).

die Metallschicht vollkommen ersetzt zu haben. Mit steigender Dicke der Metallschicht nimmt die Menge der Kohle zu, erreicht aber sehr bald ein Maximum, das bei weiterer Verstärkung des metallischen Niederschlags nicht überschritten wird.

Die folgenden Versuche mit *Nickel und Platin* (Elektrolyt: n. NiCl_2 , 0,5 % Bors.) geben ein Bild der Verhältnisse.

I. D_K 5 MA., Dauer 5' : Ni : 0,455 mg/cm²¹⁾.

Sehr dünner, vollkommen blanker und glatter Überzug.

2^h CO, 500°: Keine sichtbare Veränderung.

In HCl gelöst: C als hauchartiger Überzug, nicht löslich in kochender konz. HNO_3 .

II. D_K 5 MA., Dauer 60' : Ni : 5,46 mg/cm².

Auf dem oberen Teil des Blechs glatter, glänzender Niederschlag; auf dem unteren geringe Streifenbildung.

2^h CO, 500°: Der glatte Teil nicht verändert, der gestreifte dunkler gefärbt. Bei der Säurebehandlung fällt die Kohle in zusammenrollenden Spänen vom Blech. Menge gegen I beträchtlich vermehrt.

III. $D_K = 5$ MA., Dauer 150' : Ni : 13,65 mg/cm².

Metallisch glänzender, teilweise aufgeblätterter Niederschlag.

2^h CO, 500°: Auf den blättrigen Stellen leichter, braunschwarzer Hauch; die glatten Teile blank wie zuvor. Beim Behandeln mit HCl: Die Kohle rollt sich in Bruchstücken vom Blech und fällt zu Boden. Die Menge ist sicher nicht grösser als bei II.

7. Aus den Beobachtungen, besonders denjenigen über die Erscheinungen an *Ni-Schichten*, muss der Schluss gezogen werden, dass sich Kohlenstoff in nennenswertem Betrage überhaupt nur dann abscheidet, wenn die Metallablagerung noch so weit dispers ist, dass ein Eindringen von CO-Gas in sie möglich ist und seine Zerlegung an einer verhältnismässig grossen Grenzfläche erfolgen kann. Daher kommt es an ausgewalzten Blechen mit ihrer nur den geometrischen Ausmassen entsprechenden Oberfläche nicht zu beobachtbarer Kohlenstoffbildung, und ebenso wenig an elektrolytischen Abscheidungen, die durch offensichtlich dichtere Krystallit-aggregationen gekennzeichnet sind; wo eine solche unmittelbar beobachtbar ist, bleibt der Vorgang auf die frei zugängigen Stellen beschränkt und erreicht verhältnismässig schnell ein Ende. Die C-Ablagerung im Inneren glatter Überzüge aber,

¹⁾ Stromausbeute 100% gerechnet.

die erst beim Ablösen des Metalls zum Vorschein kommt, ist auf die der Unterlage unmittelbar anliegenden Schichten begrenzt¹⁾.

Von der Struktur eines glatten Nickelniederschlags kann man sich auf Grund der kontraktometrischen Beobachtungen²⁾, die u. a. gerade an Abscheidungen aus den von uns verwendeten Elektrolyten studiert wurden, ein Bild machen. Aus diesen geht hervor, dass in den zuerst in hochdispenser Form auftretenden Ablagerungen unmittelbar nach ihrer Bildung eine Strukturänderung stattfindet, die als eine Sammelkrystallisation gedeutet werden muss und wohl den Vorgängen bei der Rekrystallisation an die Seite zu stellen ist. Sie äussert sich in einer auf die Unterlage übertragbaren Kontraktion, die zu Anfang am stärksten ist, mit fortschreitender Ausbildung der Schicht aber nachlässt, weil der Dispersitätsgrad dann infolge Bildung grösserer Krystalle bzw. Krystallite mehr und mehr abnimmt und der Überzug ein dichteres Gefüge erhält.

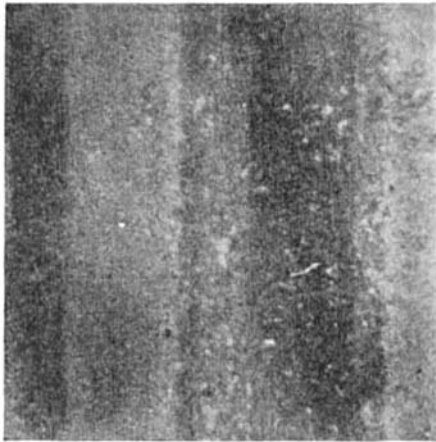
Die untersten Schichten hat man sich daher als ein Netz sehr kleiner, aus primär vorhandenen noch kleineren hervorgegangener Krystallite vorzustellen, in dessen Maschen hernach das CO eindringen kann, wenn das als Unterlage dienende Elektrodenmetall dies vermittelt oder erleichtert. Der bei seiner Zersetzung entstehende Kohlenstoff lagert sich also in den Maschen des Krystallitnetzes ab, und letztere sind es, durch die die Struktur des Niederschlags die Kohlenstoffform bestimmt.

Je kleiner in den weiter nach aussen liegenden Schichten die Abstände zwischen den Krystalliten werden, desto mehr wird das Vordringen des Gases behindert; die katalysierenden Grenzflächen verringern sich, und zugleich nimmt die Masse der zersetzbaren Verbindung ab, so dass der C-Abscheidung ein Ziel gesetzt wird.

Da sich das Metall Schicht auf Schicht abgelagert und, wie der Kontraktometereffekt zeigt, parallel der Elektrodenfläche zusammenzieht, wird der Reaktionsort für die C-Bildung selbst flächenhaft gestaltet, so dass die für die Entstehung graphitischen Kohlenstoffs angenommene Hauptbedingung geschaffen

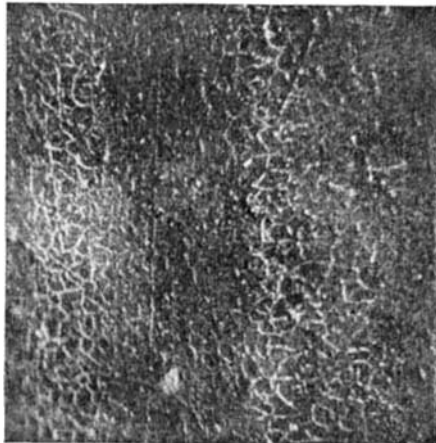
¹⁾ Von einem mit CO behandelten Niederschlag wurde soviel Nickel, als ohne Freilegung des Platins möglich war, abgeschabt. Die Späne gaben keine C-Abscheidung beim Lösen in HCl; das Platinblech wurde beim Ablösen des letzten Restes schwarz.

²⁾ Z. El. Ch. **24**, 302 (1918). — Helv. **3**, 584 (1920).



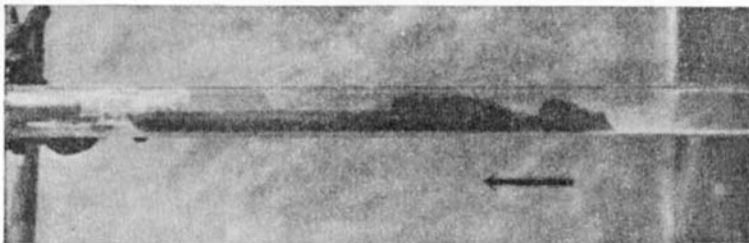
× 42

1 a) Streifiger Ni-niederschlag. (n. NiCl_2 , 0,5% Borsäure, 30 MA/cm², 15')

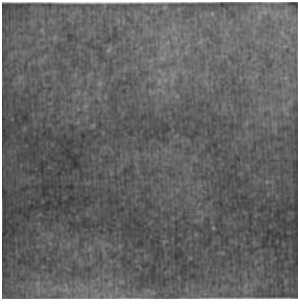


× 42

1 b) Kohlenstoffhaut aus CO nach HCl-Behandlung und Trocknung.
Die gesinterten Stellen entsprechen erhabenen Streifen.



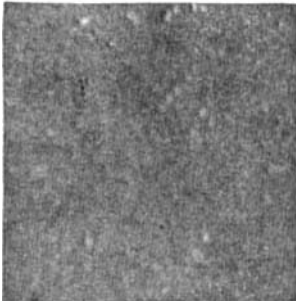
C-Bildung an Eisenpulver im CO-strom.



2 a) Glatter, nicht auflösbarer Ni-niederschlag (10 MA/cm², 20').

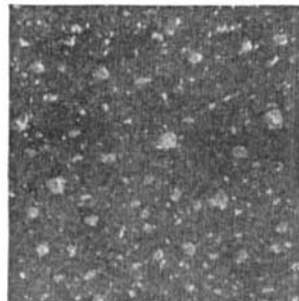


2 b) Kohlenstoffhaut aus CO nach Ablösung des Metalls.



× 45

3 a) Ni-niederschlag mit kleinen Auswüchsen.



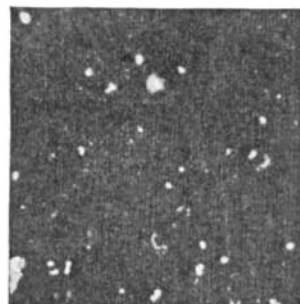
× 45

3 b) Kohlenstoffhaut aus CO durchlöchert an den Stellen der Auswüchse.



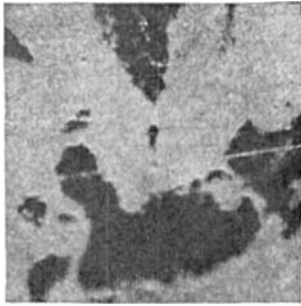
× 55

4 a) Ni-niederschlag mit dichten Stellen unter Wasserstoffblasen.



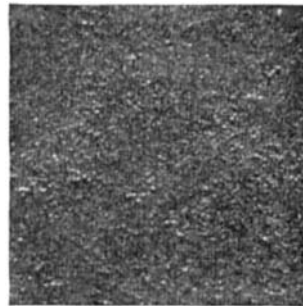
× 55

4 b) Kohlenstoffhaut durchlöchert an den dichteren Stellen.



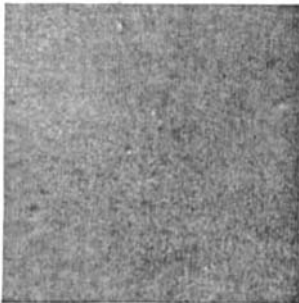
× 50

5) Platinblech nach Ablösen teilweise geblättern Nickels, das mit CO behandelt war. Die dunklen Stellen glattes Platin, die hellen aufgeraut.



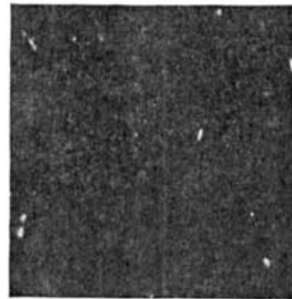
× 55

6) Ni-niederschlag mit überlagertem Wechselstrom. Liefert keine Kohlenstoffabscheidung in CO.



× 40

7 a) Glatter, etwas körniger Co-niederschlag.
(n. CoCl_2 ; 15 MA/cm², 90').



× 40

7 b) Kohlenstoffschicht aus CO nach HCl-behandlung.



× 40

8 a) Co-niederschlag mit einer unebenen Stelle.



× 40

8 b) Kohlenstoffhaut, in der sich die Unebenheit des Co-niederschlags nach der Ablösung mit HCl abzeichnet.

ist, zumal die C-Bildung unter dem Druck der fest aufliegenden oberen Krystallschichten erfolgt. — In den durch sekundäre Einflüsse locker gehaltenen Metallablagerungen entsteht auch der Kohlenstoff mehr oder weniger unter Bedingungen, die für eine Raumreaktion charakteristisch und einer ausgedehnteren Entwicklung von Sechsringebenen nicht förderlich sind, so dass hier mehr russartige Kohle erhalten wird. Die Beschaffenheit des Kohlenstoffs, der aus der gleichen Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen hervorgeht, gibt somit ein Abbild der Struktur der Metallschichten, die als Reaktionsort dienen, wie es erwartet wurde. Der Zusammenhang tritt in vielen Einzelheiten hervor, wie aus den beigefügten Aufnahmen ersichtlich; dass der C je nachdem graphitisch oder russartig „amorph“ erhalten wird, ist nach den unmittelbaren Merkmalen und dem Verhalten gegenüber der *Brodie*'schen Mischung nicht zweifelhaft. —

Die graphitischen Kohlenstoffablagerungen in den untersten Schichten der Überzüge würden hiernach im wesentlichen ein Negativ der Metallschichten sein, in denen sie sich bilden, und ihrerseits ein disperses Netzwerk verketteter, flächenhafter Teilchen darstellen, das beim Herauslösen des Metalls als zusammenhängende Haut hinterbleibt.

Indessen ist nicht ausgeschlossen, dass die eigentliche Formung zu graphitischem Kohlenstoff zum Teil erst bei der Herauslösung des Metalls eintritt, indem dann parallele Kohlenstoffebenen, die voneinander getrennt gehalten waren, die Möglichkeit erhalten, sich zu verbinden und so das charakteristische Raumgitter aufzubauen. Für eine solche Auffassung könnte vielleicht die Beobachtung geltend gemacht werden, dass der Kohlenstoff nicht als zusammenhängende graphitische Haut entsteht, sondern als flockendes Pulver in die Flüssigkeit gespült wird, wenn man die Ablösung des Metalls statt durch Säure durch anodische Behandlung in einer Chloridlösung vornimmt; doch kann dies wohl ebenso gut dadurch verursacht sein, dass Cl' teilweise am Kohlenstoff entladen und dieser dabei angegriffen wird, indem zuerst die mechanisch schwächsten Brücken zwischen grösseren C-Schichtstücken zerstört werden. —

Das Verhalten von *Co-Schichten* ist denen von Nickel analog. Die in mancher Beziehung abweichenden Verhältnisse bei Fe hängen vielleicht mit dem andersartigen chemischen Mechanismus der C-Bildung, die nach *Hilpert* und *Dieckmann* über Fe_3C

geht, zusammen; möglich ist aber auch, dass die innere Struktur der elektrolytischen Fe-Schichten eine andere ist, denn auch der Verlauf ihrer spontanen Kontraktion deutet auf eine abweichende und hohe Dispersität hin.

B. Versuche mit Metallpulverschichten.

1. Die elektrolytischen Niederschläge, die von uns benutzt wurden, erscheinen als Übereinanderschichtungen von Krystalliten und Krystallaggregaten, deren Dispersitätsgrad und Teilchenabstand nach oben mehr und mehr abnimmt; sie sind ausserdem fest an- und ineinandergefügt, und nur die untersten Lagen enthalten soviel Zwischenräume, dass die CO-Zersetzung in ihnen erfolgen kann.

Es war zu erwarten, dass der Kohlenstoff nicht nur reichlicher, sondern auch in anderer Form auftreten würde, wenn die starren Disperside, die in solchen elektrolytischen Überzügen gesehen werden müssen, durch lose gehäufte Schichten pulverförmigen Metalls ersetzt würden.

Wir haben daher Metallpulver, zu möglichst glatter Oberfläche zusammengeklopft, aber nicht gepresst, in Röhren, die in das Versuchsrohr eingeschoben wurden, ausgebreitet und in derselben Weise wie die elektrolytischen Bleche der CO-Einwirkung ausgesetzt.

Die Menge gebildeten Kohlenstoffs ist hier ansehnlicher, und die Zersetzung tritt schon bei 400° und selbst 300° ein, doch erwies sich auch in diesem Falle die Temperatur von 500° als die geeignetste; bei 600° nahm die Reaktion beträchtlich ab. Anfänglich wurde die Gewichtszunahme verfolgt; es zeigte sich aber bald, dass die Ausscheidung ganz wechselnd erfolgte, und kein Zusammenhang zwischen der angewendeten Metallmenge und dem erhaltenen Kohlenstoff bestand. Das Einzige, was sich übereinstimmend feststellen liess, war, dass der Kohlenstoff, der sich in gleichen Zeiten bildete, mit der Versuchsdauer zunahm. Eine Autokatalyse kommt dabei nicht in Frage, denn in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern konnten wir bei vielen besonderen Versuchen mit Kohlenstoff verschiedener Art keine Kohlenoxydspaltung erreichen. Ausserdem ist noch sicher, dass die Kohlenstoffbildung in gleichen Zeiten von 300° zu 400° zu 500° der Menge nach zunimmt.

Kontaktsubstanz	Angewandte Metallmenge	Temp.	Abgeschiedener Kohlenstoff					
			1. Std.	2. Std.	3. Std.	4. Std.	5. Std.	
<i>Fe</i> : (Ferr. red.)	3,2211 gr	300°	0,0011					
	4,0719 "	400°	0,0311	0,0550	0,0733	0,1784		
	4,8554 "	500°	0,0505	0,0921	0,9981	1,8644		
(Ferr. pulv.)	3,0581 "	300°	0,0016	0,0019				
	3,6678 "	400°	0,0261	0,0498	0,0711			
					Σ 0,1480			
	2,5007 "	500°				Σ 1,9396		
	10,0828 "	600°					Σ 0,2687	
<i>Ni</i> : (Nicc. red.)	2,1402 "	500°	0,142	0,0218	0,0354			
<i>Co</i> : (Cob. red.)	2,3742 "	500°	0,0821	0,0298	0,0398	0,0517		
	4,1617 "	500°	0,2129	0,4866	0,5314			

Die Bildung von Kohlenstoff beginnt unregelmässig verteilt auf der Oberfläche und schreitet ebenso unregelmässig in die Tiefe oder die Breite fort. Bisweilen finden sich in gleichmässigen weiteren Abständen erhabene Rosetten auf der im übrigen metallisch gebliebenen freien Fläche; ein anderes Mal bildet sich eine einzige grössere Insel als zusammenhängende Decke, dann wieder zeigt sich die Kontaktschicht im Aussehen wenig verändert, ist aber stark gesintert und verworfen und enthält im Innern feinpulverige Kohle; schliesslich kommt häufig vor, dass der ganze Raum über der Metallschicht von lockerem Kohlenstoff erfüllt ist, oder dass eine solche Anhäufung von den in der Strömungsrichtung vordersten Teilen aus dem Gasstrom entgegenwächst.

Eine Trennung von Kohlenstoff und Metall gelang in solchen Fällen weder mit Hilfe eines Magneten, noch durch schwere Flüssigkeiten; die Kohle ist bis in die äussersten Teile der Ablagerungen von nicht isolierbarem Metall durchsetzt.

Bei dieser Sachlage haben wir uns mit der morphologischen Charakterisierung der von Fall zu Fall erhaltenen Zersetzungsprodukte begnügt. Die gekohlten Produkte wurden, soweit dies möglich war, mechanisch von dem unverändert aussehenden Metallpulver getrennt, mit heisser Salzsäure ausgezogen, bis die Auszüge nur noch eine schwache, sich kaum mehr ändernde Metallreaktion gaben, gewaschen und im Vakuum oder bei 150° getrocknet.

2. Versuche mit Eisen.

a) Ferrum reductum. Bei der Steigerung der Reaktionstemperatur wächst nicht nur die Menge des in gleichen Zeiten ausgeschiedenen Kohlenstoffs, sondern dieser nimmt auch einen zunehmend graphitischen Charakter an. Bei 300° erhält man eine Kohle, die den Eindruck eines lockeren Russes macht: auf der Haut oder auf Papier verrieben, gab sie nur eine Schwärzung ohne jeden Glanz; im Tiegel über der Bunsenflamme war sie leicht zu verbrennen, und mit der Chloratmischung behandelt, verschwand sie beim Stehen in der Kälte in 24 Stunden zum grössten Teil; bei gelindem Erwärmen wurde auch der Rest noch oxydiert, ohne dass Graphitsäure zu beobachten war.

Der bei 400° erzeugte Kohlenstoff stellte nach dem Trocknen ein tiefschwarzes Pulver dar, das noch keinen Graphitstrich gab, aber deutlich weniger leicht verbrennbar war. Bei der ersten Behandlung mit der Chloratmischung hatte in 24 Stunden die Menge Kohlenstoffs wohl etwas abgenommen, der verbleibende Rest aber sah auch unter dem Mikroskop unverändert aus, und es war keine Graphitsäure zu sehen. Erst bei wiederholter Erneuerung des Oxydationsgemisches bildete sich solche, und die zweite Behandlung liess einen Angriff der Kohleteilchen erkennen, während die Lösung sich grünlich färbte; bei der dritten hinterblieb eine kleine Menge honiggelber Graphitsäure, die sowohl unter dem Mikroskop (namentlich durch ihre charakteristische Doppelbrechung), als auch durch ihre sonstigen Reaktionen zu identifizieren war; doch war noch immer der grösste Teil zu löslichen Produkten oxydiert worden. Die Isolierung der Graphitsäure gelang nur unvollkommen, da sie beim Auswaschen grosse Neigung zeigte, sich kolloid zu zerteilen; der Rückstand färbte sich schwarz und trocknete zu hornartigen Bruchstücken ein. Beim gelinden Erhitzen verpuffte sie unter Abscheidung eines sehr feinen Russes.

Bei 500° wurde immer sehr viel mehr Kohlenstoff gewonnen, der sich in den äusseren Eigenschaften nicht wesentlich von dem bei 400° erhaltenen unterschied; die Chloratmischung hinterliess aber mehr Graphitsäure, wenn auch noch ein beträchtlicher Teil des Kohlenstoffs verschwand. Die unter der Lösung braungelbe Substanz färbte sich beim Auswaschen wieder dunkel und verpuffte nach dem Trocknen in derselben Weise unter Russabscheidung.

b) Ferrum pulverisatum. Das Zersetzungsprodukt von 300° war ein lockeres, russartiges Pulver, das ebenfalls keinen Graphit-

strich gab, leicht vollständig verbrannte und durch das Chloratgemisch nach dreimaliger Behandlung schliesslich vollständig gelöst wurde, ohne dass Graphitsäure auftrat.

Bei der Kohle von 400° war das russartige Aussehen, das die vorhergenannten Produkte kennzeichnete, verschwunden; ihre Farbe war ein dunkles Grau, und es wurden aus ihr beträchtliche Mengen braungelber Graphitsäure erhalten.

Die bei 500° gewonnenen Produkte sind nach dem Trocknen dichter, ausgesprochen graphitisch im Aussehen und geben glänzenden Strich. Sie enthalten immer eine gewisse Menge Eisen (0,1 bis 1%), das sich auf keine Weise entfernen lässt, und dieses bewirkt, dass sie leicht verbrannt werden, wobei ein Skelett von ziegelrotem Eisenoxyd hinterbleibt. Durch die Chloratmischung wird die Hauptmenge in eine braungelbe, charakteristische Graphitsäure verwandelt, die als Pseudomorphose nach den Kohlenstoffteilchen deren Form deutlicher zeigt, als es unmittelbar möglich ist.

Die geringe Kohlemenge, die bei 600° entstand, hatte den graphitischen Charakter vollständig verloren. Sie enthielt von vornherein Eisen als nichtlösliches rotbraunes Oxyd und löste sich in der Oxydationsflüssigkeit rasch vollkommen auf. —

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass der Kohlenstoff mit steigender Bildungstemperatur bis 500° graphitischer wird und die Graphitnatur ebenfalls zunimmt, wenn die Kontaktfläche der Einzelteilchen des pulverförmigen Beschleunigers grösser wird, denn Ferr. pulv. liefert Produkte, die entschieden mehr Merkmale für die graphitische Beschaffenheit aufweisen, als Ferr. red.

3. Versuche mit Nickel.

a) Nickelfeilspäne, die sechs Stunden bei 500° mit CO behandelt wurden, änderten ihr Aussehen nicht und beim Lösen in Säure hinterblieb keine Kohle.

b) Dichtes (elektrolytisches) Nickel („Kahlbaum“), dessen Stücke blumenkohllartige Wucherungen zeigten, schwärzte sich oberflächlich bei der CO-Behandlung. Auch dieses Material hinterliess keinen Kohlenstoff beim Lösen in Säure.

c) Niccol. red. bedeckte sich auf der Oberfläche gewöhnlich zunächst mit schwarzen, regelmässig verteilten Flecken, von denen sich die C-Ausscheidung weiter ausbreitete. Die Kohle wächst als lockere Anhäufung schliesslich über die Metallschicht hinaus und erfüllt nicht nur das Rohr bis zur Decke, sondern schiebt

sich auch auf mehrere Zentimeter dem CO-Strom entgegen. Nach der Säurebehandlung ist sie schwarz und ohne Glanz, gibt aber einen schwach metallischen Strich und liefert unter teilweiser Lösung einen Rückstand von Graphitsäure, die derjenigen von Ferr. red. 500° sehr ähnlich ist.

4. Versuche mit Kobalt.

Zur Anwendung kam nur Cob. red. Dieses gab wie Nickel von dunklen, regelmässig verteilten Flecken aus eine höchst voluminöse C-Abscheidung, die sich entweder über die ganze Oberfläche der Pulverschicht als Decke ausbreitete und nach oben wuchs, oder sich unter Freilassung des hinteren Teiles der Metallschicht dem CO-Strom entgegenbewegte. Wurde die Eintrittsöffnung des Rohres mit dem Metallpulver durch einen losen Asbestpfropfen verschlossen, so füllte sich nur der Raum über dem Metall vollständig mit der Kohle an. Die Dislokation der Kohle von der Metallschicht wird also nicht etwa durch ein intermediäres, gasförmiges Produkt bewirkt, sondern der Kohlenstoff entsteht nur an der Kontaksubstanz. Das Gas dringt aber offenbar in tiefere Schichten ein, der ausgeschiedene Kohlenstoff umhüllt die Pulverteilchen und schiebt, indem er ihre Zwischenräume ausfüllt, diese auseinander. Infolgedessen ist Metall bis in die obersten Schichten zu finden und die Unterlage ist nicht mehr scharf von der darüber lagernden Kohle abgegrenzt.

Der Kohlenstoff, der sich an Co bildet, ist graustichig und unterscheidet sich merklich von den sonst erhaltenen Produkten. Strich- und Hautfärbung sind nicht von den durch Ceylongraphit veranlassten zu unterscheiden; die Dichte ist offensichtlich grösser als die der anderen Kohlearten; zur Verbrennung mussten 0,2 gr im offenen Tiegel 20 Min. im Gebläse erhitzt werden. Auch der Verlauf und das Ergebnis der Oxydation sind andere, denn die Kohle wird nur schwer angegriffen, liefert aber nach dreimaliger Erneuerung der Mischung eine fast farblose, sehr charakteristische Graphitsäure, wie wir sie sonst nie unter die Hände bekommen haben. Diese bleibt zum Teil kolloid zerteilt in der Oxydationsflüssigkeit; der isolierte Anteil dunkelt beim Trocknen etwas nach; beim Erhitzen verpufft er nicht, sondern brennt, wie es sonst bei dichten Graphitsäuren beobachtet wurde, unter Versprühen ab.

5. Die angeführten Versuche reichen in Verbindung mit den Beobachtungen an elektrolytischen Schichten aus, um folgende allgemeine Schlüsse zu ziehen:

Auf die Beschaffenheit des aus CO abgeschiedenen Kohlenstoffs haben 1. die stoffliche Natur des Kontaktmetalls, 2. die Reaktionstemperatur, 3. der Zerteilungszustand des Beschleunigers deutlich erkennbaren Einfluss. Co liefert einen graphitischen Kohlenstoff von auffallend anderem Charakter als Fe und Ni; die Übereinstimmung des an Pulver erhaltenen mit dem an elektrolytischen Co-Schichten entstehenden beweist besonders, dass hier eine spezifische Wirkung der Metallart vorliegt. Die Begünstigung der Graphitbildung durch Steigerung der Reaktionstemperatur ist sowohl bei Ferr. red., wie bei Ferr. pulv. unverkennbar. Ebenso zeigt sich bei diesen beiden Kontaktsubstanzen, dass der Zerteilungsgrad des Metalls, d. h. die grössere Ausdehnung der zusammenhängenden Kontaktflächen an den einzelnen Pulverteilchen, die Entwicklung des graphitischen Typus befördert.

Im Vergleich mit dem Kohlenstoff von elektrolytischen Schichten, der trotz seiner geringen Menge schon äusserlich stark graphitische Eigenschaften aufweist, erinnern die Zersetzungsprodukte an Pulvern — abgesehen von Co — im Aussehen und teilweise im Verhalten mehr an Russ, und namentlich die bei tieferen Temperaturen gebildeten Abscheidungen zeigen kaum mehr die typischen Merkmale für Graphit.

Trotz dieser unzweifelhaften Annäherung an die amorphe Form müssen sie aber doch wohl noch als Graphit rubriziert werden. Sie sind nur ein neuer, sehr anschaulicher Beweis dafür, dass eine kontinuierliche Abstufung zwischen den Kohlenstoffarten besteht, und zeigen weiter, dass dieselbe Reaktion bei den gleichen äusseren Bedingungen *allein durch Änderung der Beschaffenheit des Reaktionsortes, an den sie gebunden, auf das eine oder andere Produkt gelenkt werden kann.*

Der massgebende Unterschied der topochemischen Bildungsbedingungen liegt darin, dass durch die festgefügte, geschichtete Struktur der elektrolytischen Überzüge die flächenhafte Entwicklung der C-Abscheidung und die vertikale Verbindung von C-Schichten begünstigt wird, während in Pulvern die Teilchen der Kontaktmasse unregelmässig und lose gelagert sind, und infolgedessen das Auswachsen nach der Fläche erschwert wird; ausserdem fehlt der Druck, der bei jenen durch das Krystallitgefüge entsteht. Der Kohlenstoff wird daher nur so weit Graphit, als er sich entlang den Teilchenflächen bildet, und dies um so weniger, je geringer deren Ausdehnung ist. Im übrigen wächst

er in die Zwischenräume hinein und drängt seinerseits die Teilchen auseinander, statt von ihnen im Augenblicke seiner Entstehung gepresst zu werden. Man hat somit in der C-Bildung an Kontaktsubstanzen einen ausgesprochenen topochemischen Formungseffekt vor sich, dessen Mechanismus im einzelnen vielleicht noch mancher Aufklärung bedarf, grundsätzlich aber durch die bezeichneten Einflüsse bedingt ist.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Gewinnung von Amino-alkoholen und Cholin aus natürlichen Aminosäuren

von

P. Karrer

in Gemeinschaft mit

W. Karrer, H. Thomann, E. Horlacher und W. Mäder.

(20. XII. 20.)

Das Cholin $\text{HO}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ hat in letzter Zeit das Interesse der Physiologen und Chemiker in steigendem Masse beansprucht. Wir wissen heute, dass es nicht nur ein wichtiger Baustein der Lecithine, Phosphatide und des Senfalkaloïds Sinalbin ist, sondern dass es auch in vielen tierischen und pflanzlichen Organen ständig in freiem Zustande auftritt. In der Cerebrospinal- und Lumbalflüssigkeit¹⁾, im Blut²⁾, in der Nebennierenrinde³⁾, im Harn⁴⁾, Serum⁴⁾, in Milz⁴⁾, Pankreas⁴⁾, Lunge⁴⁾, Leber⁴⁾ und Dünndarm⁴⁾, im Sperma⁵⁾ und in den Muskeln⁴⁾, im Speichel⁶⁾,

¹⁾ *O. Rosenheim, C. 1907, II. 927; Kauffmann, H. 66, 343 (1910).*

²⁾ *Letsche, H. 53, 55, 74 (1907).*

³⁾ *Lohmann, C. 1907, II. 259, 418.*

⁴⁾ *Kinostita, Arch. f. ges. Phys. 132, 607 (1910).*

⁵⁾ *Florence, C. 1897, II. 1161; Bocarius, H. 34, 339 (1902).*

⁶⁾ *Houdas, C. R. 156, 824 (1912).*

in der Galle¹⁾, im Darmextrakt²⁾, in Thymus- und Lymphdrüsen³⁾, Ovarien, Niere, Thyreoidea, Knochenmark, Magen- und Darm-schleimhaut⁴⁾, im Gehirn⁵⁾ ist es nachgewiesen. Sehr viele Pflanzen sind cholinhalting⁶⁾. Die Bedeutung solcher Amino-alkohole ist noch gewachsen, seitdem *Trier*⁷⁾ zeigen konnte, dass auch der einfachste Amino-alkohol Colamin $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, dessen Methylderivat das Cholin ist, am Aufbau gewisser Lecithine (Colamin-lecithine) Teil hat. In freiem Zustande ist es bisher in Gewebsflüssigkeiten nicht nachgewiesen worden; es ist indessen zu beachten, dass das Colamin sich in kleinen Mengen analytisch viel schwieriger nachweisen lässt als Cholin, und dass es auch Jahrzehnte langer Forschung bedurft hatte, das Cholin als ständigen Bestandteil vieler tierischer Gewebe zu ermitteln.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass Cholin bei der Fäulnis des Fleisches entsteht, wie *Gulewitsch*⁸⁾ an faulemdem Pferdefleisch zeigen konnte.

Pharmakologisch ist das Cholin als einfache Alkaloidbase von hohem Interesse. Es hat ganz ausgesprochene Wirkungen auf die Funktion verschiedener Organe. Diese Wirkungen sind oft recht schwache, bisweilen, wie z. B. die Beeinflussung des Blutdruckes, je nach Umständen umkehrbar; diese Tatsachen, im Verein mit der weiten Verbreitung des Cholins in den Organen, weisen dieser Base eine grössere physiologische Bedeutung zu. In mancher Beziehung, besonders in der Beeinflussung des Blutdruckes und in der Wirkung auf Darm, Drüsen und Pupillen erscheint das Cholin als Antagonist des Adrenalins. Magensaft-, Speichel- und Pankreas-sekretion werden durch Cholin gesteigert, ebenso die Magenperistaltik. *R. Magnus*⁹⁾ fasst neuestens das Cholin direkt als das Hormon der Darmbewegung auf, unter dessen Einwirkung die Darmperistaltik vor sich geht. Die wechselnde Beeinflussung des Blutdruckes durch Cholin legt uns den Ge-

¹⁾ *Strecker*, A. **70**, 149 (1849); **123**, 353 (1862); **148**, 77 (1869).

²⁾ *Fürth* und *Schwarz*, Arch. d. Physiol. **124**, 361 (1908); **125**, 506 (1909).

³⁾ *Schwarz* und *Lederer*, ebenda **124**, 353 (1908).

⁴⁾ *Gautrelet*, C. R. **148**, 995 (1909).

⁵⁾ *Kauffmann*, H. **74**, 175 (1911) u. a.

⁶⁾ *Guggenheim*, Biog. Amine, Berlin 1920, S. 65.

⁷⁾ *Kauffmann*, H. **73**, 383 (1911); **76**, 1196 (1911).

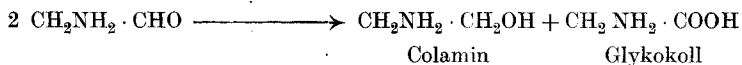
⁸⁾ H. **27**, 50 (1899).

⁹⁾ *Naturwissenschaften* **1920**. S. 383.

danken nahe, ob es in dieser Beziehung nicht ähnlich wie ein Puffer, d. h. ausgleichend wirken kann.

Nach dem Angeführten kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das Cholin ein Hormon ist, das ganz bestimmte physiologische Funktionen im Organismus zu erfüllen hat. Ob dem Colamin in dieser Beziehung auch Bedeutung zukommt, wissen wir heute noch nicht. Es drängt sich nun die Frage auf, ob unter den vielen anderen Hormonen, die im menschlichen und tierischen Organismus noch tätig sind und deren chemische Natur wir heute noch nicht kennen, sich nicht solche finden, die dem Cholin chemisch nahe stehen. *Guggenheim*¹⁾ glaubt, dass in den Hypophysenhormonen dem Cholin nahestehende Substanzen vorliegen könnten. Auch *H. Fühner*²⁾ und *R. Magnus*³⁾ diskutieren die Frage, ob cholinähnliche Stoffe in gewissen Organen (Hypophyse, Uterus) vorkommen.

Will man sich eine Vorstellung darüber machen, welche cholinähnliche Stoffe hierbei in Frage kommen könnten, so wird man zunächst dazu geführt, sich über die Möglichkeiten der Cholin- und Colamin-bildung im Organismus Rechenschaft zu geben. *Trier*⁴⁾, der sich mit dieser Frage besonders befasste, hat zwei Theorien darüber entwickelt. Nach der ersten Anschauung sollte der aus Formaldehyd durch Aldolkondensation gebildete Glykolaldehyd in der Pflanze in Amino-acetaldehyd übergehen, der eine *Cannizzaro*'sche Reaktion durchmachen würde, wobei gleichzeitig Colamin und Glykokoll entstehen müssten.



Die Methylierung dieser beiden Verbindungen muss Cholin bzw. Betain entstehen lassen.

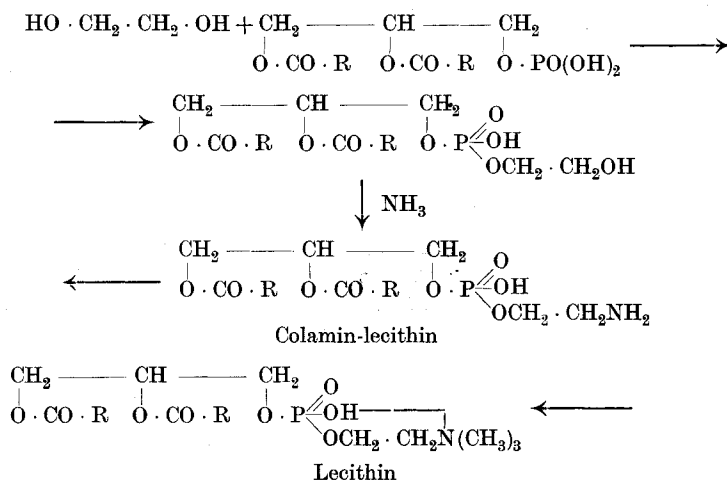
Die neuere Auffassung von *Trier* geht dahin, dass das am Glykolaldehyd durch *Cannizzaro*'sche Reaktion entstandene Glykol zunächst mit Glycerinphosphorsäure-ester in den Pflanzen zu einem stickstofffreien Glykol-lecithin zusammen tritt, das dann erst nachträglich durch Amidierung in Colamin-lecithin übergeht:

¹⁾ Bio. Z. **65**, 189 (1914).

²⁾ Bio. Z. **76**, 232 (1916).

³⁾ l. c.

⁴⁾ Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweissstoffe und Lecithine, Berlin 1912.



Eine Theorie von *Stanek*¹⁾, nach der das Cholin durch Reduktion von Betaïn entstehen soll, hat bisher wenig Anklang gefunden²⁾, weil Betaïn in vitro kaum zu Cholin zu reduzieren ist. *Stanek's* Hinweis auf die Stabilität des Betaïns gegenüber Reduktionsmitteln deckt sich z. T. mit Erfahrungen, die *Gault*³⁾ bei Aminosäure-estern machte. Er konnte solche mit sekundärer und tertiärer Aminogruppe mit Natrium und Alkohol zwar teilweise in Aminoalkohole überführen, nicht aber solche mit primären Aminogruppen (Glykokoll etc.). Nach *Gault* scheint sich Niemand mehr mit der Reduktion von Aminosäuren zu Amino-alkoholen beschäftigt zu haben, und die spätere Literatur hat die Angaben *Gault's*, dass Ester primärer Aminosäuren bei der Reduktion keine Amino-alkohole geben, übernommen⁴⁾.

Wenn wir die eben erwähnten Theorien der Cholinbildung miteinander vergleichen, so möchten wir sagen, dass ein analoges Argument, wie es gegen die *Stanek'sche* Auffassung geltend gemacht wird, auch gegen die Theorien von *Trier* sich anführen lässt. Es würde in vitro sicherlich niemals gelingen, ein stickstofffreies Glykol-lecithin (das *Trier* als Zwischenprodukt auffasst) durch Einwirkung von Ammoniak in Colamin-lecithin zu verwandeln;

1) H. 48, 334 (1906).

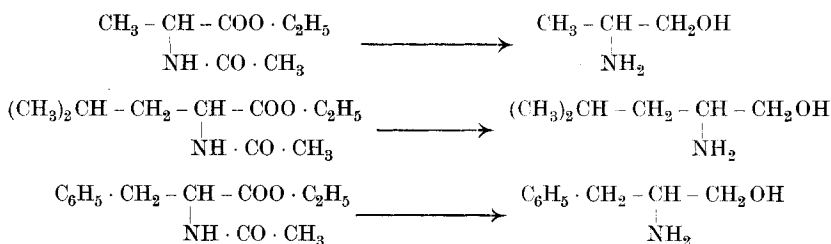
2) *Guggenheim*, Biogene Amine, Berlin 1920, S. 73.

3) C. R. 145, 126 (1907); Bl. [4] 3 366 (1908).

4) Zu Amino-aldehyden können solche Ester, wie bekannt, leicht reduziert werden: *E. Fischer* und *Kametaka*, A. 365, 7 (1909); *Neuberg* und *Kansky*, Bio. Z. 20, 456 (1909).

hierbei müsste vielmehr unter Spaltung der Esterbindungen eine Amidierung der verschiedenen Säurereste erfolgen. Auch eine Ausdehnung der *Cannizzaro*'schen Reaktion auf den Aminoacetaldehyd dürfte bei dessen Unbeständigkeit schwerlich die erwarteten Produkte ergeben. Es würde uns daher zunächst nicht möglich sein, irgend einer der drei erwähnten Auffassungen vor den andern beiden den Vorzug zu geben.

Wir haben uns demgegenüber die Frage gestellt, ob die Colamin- und Cholinbildung im Organismus nicht auf eine direkte Reduktion des Glykokolls zurückgeführt werden kann. Dass die Zelle die mannigfaltigsten Reduktionsprozesse zu leisten im Stande ist, weiss man schon lange. Mit der Hefezelle hat *Neuberg*¹⁾ in letzter Zeit diese Reduktionsprozesse besonders eingehend studiert. Nun hat ja allerdings, wie oben bemerkt wurde, *Gault* angegeben, dass Aminosäuren mit primärer Aminogruppe, speziell auch das Glykokoll in vitro sich nicht zum Aminoalkohol reduzieren lassen. Unsere Befunde lauten aber in dieser Hinsicht ganz anders. An Hand von mehreren Beispielen wollen wir im folgenden zeigen, dass die natürlichen Aminocarbonsäuren wie *Alanin*, *Leucin*, *Phenylalanin* etc. leicht und in befriedigender Ausbeute zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduziert werden können. Die Reduktion gelingt schon, wenn man die Aminosäure-ester nach der Methode von *Bouveault* und *Blanc* direkt mit Natrium und Alkohol reduziert. Die Ausbeuten sind dabei aber schlecht. Sie werden viel besser, wenn man die Aminosäure-ester zunächst acetyliert und die acetylierten Produkte mit Natrium und Alkohol reduziert:

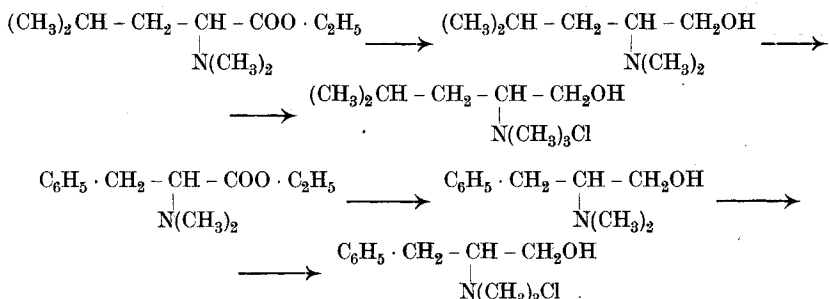


Geht man von optisch aktiven (natürlichen) Aminosäuren aus, so können die gewonnenen Aminoalkohole ebenfalls noch aktiv sein, doch dürfte bei der Reaktion immerhin eine sehr erhebliche Racemisierung Platz greifen.

¹⁾ B. 52, 2237 (1919); Vergl. dort auch die ältere Literatur.

Die meisten der so darstellbaren Amino-alkohole waren bisher unbekannt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch das Glykokoll in analoger Weise der Reduktion zugänglich sein wird (Versuche darüber sind in Aussicht genommen), so dass das Colamin aus Glykokoll in vitro zugänglich werden wird.

Durch Methylieren lassen sich die dargestellten Aminoalkohole in die zugehörigen Choline verwandeln. Die Reaktion verläuft aber nicht sehr glatt, indem wohl verschiedenartige Methylierungsstufen entstehen. Wir haben es daher vorgezogen, die gesuchten Choline so zu bereiten, dass wir die z. T. bisher noch unbekanntes Dimethylamino-carbonsäure-ester der Reduktion unterworfen und die erhaltenen Dimethylamino-alkohole durch Anlagerung von Methylchlorid bezw. Methyljodid zu den Cholinen aufbauten.

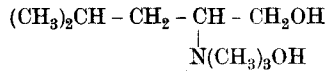


So ist eine grosse Gruppe synthetischer Choline zugänglich geworden, die mit den natürlichen Aminosäuren des Eiweisses in nächster Beziehung steht.

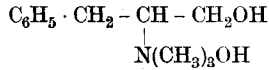
Sie ist physiologisch von besonderem Interesse.

Nachdem wir somit gezeigt haben, dass die natürlichen Aminosäuren schon in vitro leicht zu Amino-alkoholen reduziert werden können, so scheint uns der Gedanke, dass der noch feiner synthetisierende Organismus das Colamin aus Glykokoll durch Reduktion schafft, der nächstliegende zu sein. Einfache Methylierung würde daraus das Cholin entstehen lassen. Wir vermuten nun, dass auch andere Aminosäuren des Eiweisses solcher Reduktion in vitro anheimfallen können und dass daher gelegentlich noch andere Amino-alkohole bezw. Choline in Organen nachzuweisen sein werden. Aus diesem Grunde halten wir es für wichtig, möglichst viele der natürlichen Aminosäuren in die zugehörigen Amino-alkohole und Choline zu verwandeln; ihre genaue Kenntnis wird ein ev. Erkennen in Organen erleichtern.

Im Folgenden beschreiben wir das Leucin-cholin,



und das Phenylalanin-cholin



Beide Basen geben gut krystallisierende Chloride und Jodide. Die Chloride sind hygroskopisch und zerfliesslich, die Jodide lösen sich sehr leicht in warmem, etwas weniger, aber immer noch sehr gut, in kaltem Wasser, so dass sie daraus umkrystallisiert werden können.

Die freien Leucin- und Phenylalanin-choline bilden zähe, klebrige, hygroskopische Syrupe, die bisher nicht krystallisierten; sie verhalten sich somit ähnlich wie gewöhnliches Cholin. Mit diesem stimmen sie auch darin überein, dass sie mit einer ganzen Reihe von Alkaloidreagenzien schwer- oder unlösliche Niederschläge geben.

Die folgende tabellarische Zusammenstellung orientiert über diese charakteristischen Fällungsreaktionen beim Cholin, Leucin-cholin und Phenylalanin-cholin; sie zeigt die fast restlose Übereinstimmung der drei Basen den Fällungsmitteln gegenüber:

Zum Nachweis kleiner Mengen Cholin in Gewebsflüssigkeiten und Organen werden gewöhnlich die schwer löslichen und mehr oder weniger charakteristischen Doppelsalze des Cholins mit Goldchlorid, Platinchlorid oder Jod-Kaliumjodid verwendet, oder man prüft mit der sog. Alloxanreaktion. Um zu entscheiden, inwieweit diese Nachweismethoden als charakteristisch für das gewöhnliche Cholin gelten können, haben wir sie auch auf Leucin-cholin und Phenylalanin-cholin ausgedehnt.

a) *Die Goldchloridreaktion.*

1. Das gewöhnliche Cholin-goldchloriddoppelsalz krystallisiert aus konz. Lösungen in gelben, baumartig verwachsenen Nadeln, aus verd. Lösung in Prismen, darunter sind bisweilen würfelförmliche Kristalle, oder rhomboëdrische Blättchen. Der Smp. wird von verschiedenen Autoren angegeben zu 243—244°; 250—252°; 257°; 267—270°. Fig. 4.

Reagenz	Cholin-lösung		Leucin-cholin-lösung		Phenylalanincholin-lösung	
	1 %	1/100 %	1 %	1/100 %	1 %	1/100 %
Phosphormolybdänsäure	hellgelber, käsiger Niederschlag	Die Trübung tritt eben noch auf	grünlich-gelbe, käsige Fällung		grüngelbl., amorphe Fällung	Trübung tritt eben noch auf
Phosphorwolframsäure	weisser, pulv. Niederschlag aus verd. Lösg. krystall.	Eben noch schwache Niederschlagbildung	weisse, amorphe Fällung		weisse, amorphe Fällung	schwache, weisse Trübung
Kaliumwismutjodid	Amorpher, brauner Niederschlag	Keine Fällung	weisse, amorphe Fällung		amorphe, weisse Fällung	Kein Niederschlag
Kaliumzinkjodid	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag	weisse, sehr geringe Fällung	Kein Niederschlag	sehr geringe, weisse, amorphe Fällung	Kein Niederschlag
Kaliumkadmiumjodid	Kein Niederschlag (erst in 4-proz. Lösg.)	Kein Niederschlag (erst in 4-proz. Lösg.)	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag	Keine Reaktion	Keine Reaktion
Kaliumquecksilberjodid	gelber, krystalliner Niederschlag	Kein Niederschlag	Zuerst gelbl. milchiger Niederschlag, dann gelbe Krystallnadel		erst amorphe gelbl. Fällung, die bald krystallin wird	Kein Niederschlag
Jod-Kaliumjodid	dunkelbraune krystalline Fällung	dunkelbraune Kryställchen	dunkelbraune ölige Fällung, die bald krystallin wird	Krystalle mit grünem Oberflächen-glanz	Dunkle ölige Fällung bald krystallin erstarrend	Dunkle Krystallnadeln mit grünem Oberflächen-glanz
Quecksilberchlorid	Weisser, krystalliner Niederschlag	Keine Fällung	?	Keine Fällung	?	Keine Fällung
Platinchlorid	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag (nur in konz. Lösung)	Kein Niederschlag (nur in konz. Lösung)	Keine Fällung	Keine Fällung
Goldchlorid	Gelbe Krystalle	Kein Niederschlag	Gelbe Krystalle	Kein Niederschlag	gelbe, gefiederte Krystalle	Kein Niederschlag
Gerbsäure	Amorphe Fällung		Amorphe Fällung		weisse, amorphe Fällung	Keine Reaktion
Pikrinsäure	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag	gelbe Krystalle, besonders beim Reiben der Glaswand	Keine Krystallbildung	gelbe, krystalline Ausscheidung	Keine Krystallbildung

2. Das Phenylalanincholin-goldchloriddoppelsalz bildet leicht übersättigte Lösungen und krystallisiert in gefiederten, lanzettlichen, gelben Krystallaggregaten, die aussehen wie rechtwinklig durchkreuzte Penetrationszwillinge; man beobachtet ferner auch rhomboëdrische Blättchen wie beim Cholin-goldchlorid. Fig. 5. Smp. 114,5°.

3. Leucinicholin-goldchloriddoppelsalz wurde aus wässriger Lösung bisweilen in grösseren gefiederten, lanzettlichen, gelben Krystallaggregaten erhalten, die meist grösser sind als diejenigen des Phenylalanincholin-goldchlorids und zum Unterschied von jenen schief gekreuzt sind. Häufiger erwiesen sich die makroskopisch hübsch aussehenden, flimmernden Krystallblätter als schuppenförmige Krystallplättchen, durchsetzt mit kleinen Würfeln. Smp. 98—100°.

b) Die Platinchloridreaktion.

1. Cholin-platinchlorid krystallisiert aus konz. Lösungen zunächst in gelben, langen, rhombischen Nadeln, die bald in breitere, prismatische oder tafelförmige Krystalle sich verwandeln. Letztere sind meist sechsseitige, in einer Richtung verlängerte Tafeln oder Prismen mit aufgesetzten Pyramiden und gehören dem monoklinen System an, sind aber pseudohexagonal. Fig. 1. Smp. 213—216°, andere Angaben 225°, 232—233°, 240—241°.

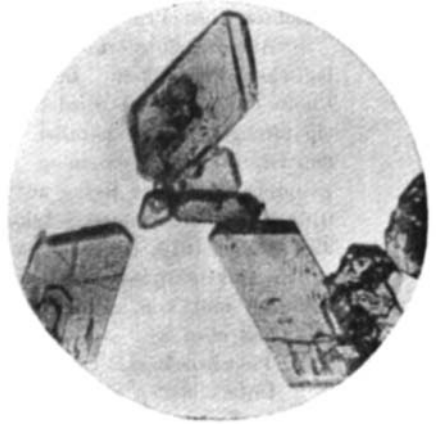
2. Leucinicholin-platinchlorid erhielten wir zuerst in Nadeln, die teils zu baumartigen Gebilden vereinigte Krystallaggregate bildeten, oder als rhomboëdrische platte Blättchen. Die letzteren zeigen auffallende Ähnlichkeit mit manchen Cholin-platinchloridkrystallen. Die Nadeln verwandeln sich in kurzer Zeit, wie diejenigen der Cholin-platinchloridverbindung, in sechsseitige Tafeln und Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Fig. 3. Smp. 211—213°.

Die krystallographische Untersuchung, die wir der Güte von Hr. Prof. *P. Niggli* verdanken, ergab, dass die plattenförmigen Krystalle des Leucinicholin-platinchlorids dem rhombischen System angehören und pseudohexagonal ausgebildet sind.

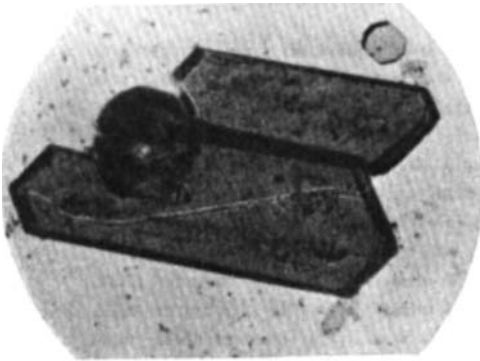
3. Phenylalanincholin-platinchlorid krystallisiert äusserlich ähnlich wie Cholin-platinchlorid; die sechsseitigen, in einer Richtung verlängerten Tafeln, die Prismen mit aufgesetzten Pyramiden herrschen vor. Fig. 2. Smp. 217°. Die Verbindung krystallisiert wahrscheinlich monoklin, aber mit grosser Annäherung an rhombische Symmetrie. Sie hat auch pseudohexagonalen Habitus.



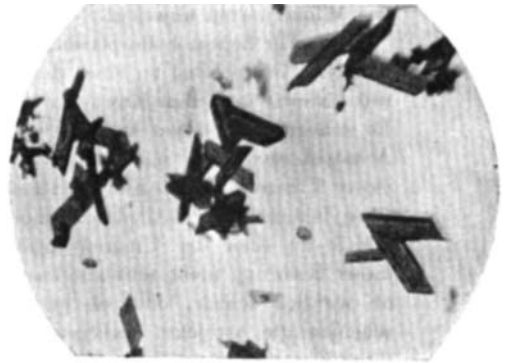
1. Cholin-platinchlorid



2. Phenylalanincholin-platinchlorid



3. Leucin-cholin-platinchlorid



4. Cholin-goldchlorid



5. Phenylalanincholin-goldchlorid

Über die genaueren kristallographischen Eigenschaften der Platinsalze berichten Herr Prof. *P. Niggli* und Herr *E. Widmer* folgendes:

Alle drei Substanzen krystallisieren pseudohexagonal mit grosser morphologischer Ähnlichkeit. In Übereinstimmung mit dem bereits untersuchten Cholin-chloroplatinat wird die Fläche, nach welcher der Habitus der Krystalle ein tafeliger ist und parallel welcher gute bis sehr gute Spaltbarkeit vorhanden ist, zu (010) genommen. Die Krystalle sind dann in allen drei Fällen pseudohexagonal in Bezug auf die kristallographische b-Achse (senkrecht zu 010) als Pseudosymmetrie-Achse. Nahezu regulär sechseckige Umgrenzung der Tafeln nach (010) ist die Folge dieser Pseudosymmetrie. Immerhin differieren, soweit mikroskopische Messungen einen Schluss zulassen, die Winkel voneinander und von denen eines regelmässigen Sechseckes um einige Grad (Maximal etwa 8°). Gemeinsam ist ferner allen drei Präparaten der sehr geringe Pleochroismus. Der optische Charakter ist für alle drei optisch positiv.

Unterscheiden kann man alle drei Substanzen schon durch qualitative optische Untersuchungen.

1. Äusserlich morphologisch sind Phenylalanincholin-platinchlorid und Cholin-platinchlorid fast identisch, während Leucincholin-platinchlorid etwas in den Winkelwerten abweicht.

2. Für Leucincholin-platinchlorid findet man innerhalb der Fehlergrenzen parallele Auslöschung zu einer der Kanten der sechseckigen Umgrenzung von 010. Nimmt man diese Kante zur kristallographischen c-Achse, hat man $n_\alpha \parallel c$. Es scheint also dieses Präparat rhombisch zu sein, mit (100) als optische Achsenebene und $a = n_\beta$. Auf (010) senkrecht steht die spitze Bisektrix n_γ mit einem kleinen Achsenwinkel und mit sehr starker Dispersion $\rho > \nu$. Für Phenylalanincholin-platinchlorid findet man eine vermutlich kleine Auslöschungsschiefe zu einer der Umgrenzungskanten von (010). Die Krystalle sind in dieser Richtung nicht sehr gut ausgebildet, so dass es vorläufig fraglich bleibt, ob wirklich schiefe, oder ob gerade Auslöschung vorhanden ist. Immerhin scheinen die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen dafür zu sprechen, dass diese Krystalle monoklin mit sehr grosser Annäherung an rhombische Symmetrie sind. Nimmt man die Richtung, die der Schwingungsrichtung fast parallel geht zur c-Achse, so hat man wieder $n_\alpha \parallel c$. c geht durch den stumpfen Winkel von Spaltrissen, die parallel $\{101\}$ und $\{\bar{1}01\}$ sein können. b wiederum = n_γ = spitze Bisektrix. Achsenwinkel aber deutlich grösser als der von 1 und Dispersion $\nu > \rho$. Cholin-platinchlorid ist nach den Untersuchungen von *Gulewitsch* und *Söffing*, die in der Hauptsache mit unseren übereinstimmen, deutlich monoklin, mit einer Auslöschungsschiefe von 16° (bezw. 74°). Hier ist aber nun kristallographisch $b = n_\alpha$ = sehr stumpfe Bisektrix, während zum Unterschied von den andern beiden Platinsalzen in (010) n_γ und n_β liegt. (Bei den anderen n_α und n_β). Es lassen sich also in Bezug auf Grösse des Achsenwinkels und Art der Dispersion der optischen Achsen die drei Präparate rasch voneinander unterscheiden.

c) Die Jod-Kaliumjodidreaktion.

Cholinsalzlösungen ebenso wie die Lösungen vom Leucincholin und Phenylalanin-cholin geben mit einer wässrigen Jod-

Kaliumjodidlösung Fällungen der Perjodide. Der Verlauf der Reaktion ist in allen drei Fällen äusserlich nahezu derselbe. Aus konzentrierten Lösungen scheiden sich die Perjodide zunächst ölig ab; die Fällungen werden bald krystallin. Verdünnte Lösungen geben direkt krystallinische, schwarze Perjodide, die manchmal sehr schönen grünen Oberflächenglanz besitzen.

d) Die Alloxanreaktion.

Cholin gibt mit Alloxan in Wasser eingedampft, einen roten Rückstand, der durch Alkalizusatz blauviolett wird.

Leucin-cholin und Phenylalanin-cholin verhalten sich ganz gleich.

Der Vergleich der bei den drei Cholinen angewandten Nachweisreaktionen lässt erkennen, dass diese zur Identifizierung des gewöhnlichen Cholins benutzten Reaktionen für Cholin nicht sehr charakteristisch sind und bei den beiden neuen Cholinen (Leucin-cholin, Phenylalanin-cholin), äusserlich betrachtet, ähnlich ausfallen. Dies trifft besonders für die Platinchlorid-, Jod-Kaliumjodid- und Alloxan-reaktion zu. Die Schmelzpunkte der drei Platinsalze sind nahezu gleich. Die Goldchlorid-doppelsalze der drei Choline zeigen im Krystallhabitus etwas grössere Unterschiede. Besonders auf die gefiederten lanzettlich ausgebildeten Krystallaggregate des Leucin-cholin-goldchlorids und Phenylalanin-cholin-goldchlorids möchten wir aufmerksam machen, da uns ähnliche Gebilde beim gewöhnlichen Cholin-goldchlorid nicht begegnet sind. Auch die Schmelzpunkte differieren stark.

Es wird nicht ganz leicht sein, kleinere Beimengungen von Leucin-cholin oder Phenylalanin-cholin im gewöhnlichen Cholin durch die eben beschriebenen, gewöhnlich benutzten Nachweismethoden mit Sicherheit zu ermitteln.

Die zahlreichen Beobachtungen aus den letzten Jahren über die Auffindung von Cholin in Organen verlieren damit etwas an innerem Wert; wir halten es für wahrscheinlich, dass dabei an Stelle des gewöhnlichen, einfachen Cholins manchmal Mischungen verschiedener Choline zur Beobachtung kamen. Die ziemlich stark voneinander differierenden Schmelzpunkte, die von verschiedenen Autoren für die Cholin-goldchlorid- und Cholin-platinchlorid-doppelsalze angegeben worden sind, scheinen uns für solche Beimengungen zu sprechen. Für das Goldsalz findet man

die Angaben Smp. 243—244°, 250—252°, 257, 267—270°; für die Platinverbindung 213—216°, 225°, 232—233°, 240—241°¹⁾).

Ein scharfes Auseinanderhalten kleiner Mengen von Cholin, Leucin-cholin und Phenylalanin-cholin ist möglich

1. durch chemische Analyse der Platin- oder Golddoppelsalze,

2. durch genauere krystallographische Untersuchung der Platinchlorid-doppelsalze. Die Platinverbindung des Cholins krystallisiert in der beständigen Form monoklin, diejenige von Leucin-cholin rhombisch, diejenige von Phenylalanin-cholin wahrscheinlich monoklin.

3. durch die Schmelzpunkte der Goldchlorid-doppelsalze.

Neben dem Betaïn, das lange Zeit das einzige bekannte natürlich vorkommende Methylierungsprodukt einer Eiweiss-Aminosäure gewesen ist, sind durch die Untersuchungen der letzten Jahre zahlreiche andere in der Natur auftretende methylierte Aminosäuren bekannt geworden: Stachydrin, das Betaïn des Prolins, Turicin und Betonicin, Betaïne des Oxyprolins, Hercynin, Betaïn des Histidins, Hypaphorin, Betaïn des Tryptophans. Als eine ebenso scharf umrissene Gruppe treten uns nunmehr die zu den Eiweiss-Aminosäuren gehörigen Choline entgegen, von denen man zweifellos manche später auch in den Organen auffinden wird.

Unser Phenylalanin-cholin ist optisch inaktiv, das Leucin-cholin sehr weitgehend racemisiert. Wir werden versuchen, auch die aktiven Verbindungen herzustellen.

Das pharmakologische Studium der neuen Choline soll die Frage klären, ob einzelne von ihnen, ähnlich wie das gewöhnliche Cholin, Reizwirkungen auf bestimmte Organe auslösen und ob sie ev. mit gewissen „Hormonen“, die man heute erst der Wirkung, nicht der chemischen Natur nach kennt, identisch sind.

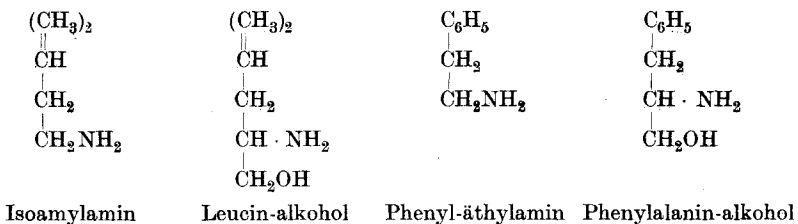
Die Prüfung der neuen Verbindungen auf ihre pharmakologische Wirkung hat Herr Prof. *M. Cloëtta* in liebenswürdiger Weise übernommen. Die Versuche, die in seinem Laboratorium von den Herren Dr. *Wünsche* und Dr. *Ritz* ausgeführt worden sind, haben bisher ergeben, dass das Leucin-cholin sehr schwach, das Phenylalanin-cholin ausserordentlich stark Uterus-kontrahierende Wirkung entfaltet.

¹⁾ *Guggenheim*, Die biogenen Amine, S. 82 und 83.

Die Wirkung des an und für sich sehr wenig Uterus kontrahierenden Cholins wird bekanntlich durch Acetylierung ausserordentlich erhöht. Dasselbe beobachtet man am Leucin-cholin: Selbst sehr schwach wirksam, wird es durch Acetylierung zu einer sehr intensiv Uterus kontrahierenden Substanz. Phenylalanin-cholin wirkt an und für sich schon stark. Der von den Biologen häufig verwendete Cholinnachweis, der sich auf die Erhöhung der Uterus kontrahierenden Wirkung durch Acetylierung gründet, ist daher für das einfache Cholin nicht spezifisch.

Es ist bekannt, dass nicht nur Ester, sondern auch Amide¹⁾ der Carbonsäuren einer Reduktion zum Alkohol leicht zugänglich sind. Da das Eiweiss zur Hauptsache aus Säureamid-artigen Komplexen besteht, so können wir uns eine biochemische Bildung von Amino-alkoholen aus Eiweiss durch Reduktion besonders leicht vorstellen. Wir halten es vor allem für überaus wahrscheinlich, dass beim Fäulnisprozess von Eiweiss diese Reduktion einsetzen kann. Vielleicht lässt sich das Vorkommen von Cholin in faulemdem Fleisch²⁾ teilweise darauf zurückführen. Es interessiert deshalb die Frage, welche toxischen Eigenschaften eine Mischung von Amino-alkoholen besitzt, die direkt aus der Gesamtheit aller Aminocarbonsäuren einer Eiweissart gewonnen ist. Man wird vor allem an Fieber erzeugende Wirkung denken. Wir haben daher verschiedene Eiweissarten hydrolysiert, das Hydrolysat verestert, das Estergemisch acetyliert und hierauf mit Natrium und Alkohol reduziert. Hierbei wurde ein Gemisch verschiedener Amino-alkohole erzielt, das durch fraktionierte Destillation sich in mehrere Fraktionen trennen lässt. Über deren Wirkungen soll später berichtet werden.

Endlich möchten wir noch die Tatsache hervorheben, dass unsere neu erzeugten Amino-alkohole mit den sog. proteinogenen Aminen in naher Verwandtschaft stehen.



¹⁾ C. R. 138, 148 (1904); M. 24, 618 (1903); 25, 341, 1081 (1904).

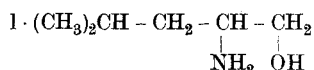
²⁾ H. 27, 50 (1899).

Von letzteren besitzen einzelne, wie Phenyl-äthylamin, p-Oxyphenyl-äthylamin, β -Imidazolyl-äthylamin etc. blutdrucksteigernde und Uterus-kontrahierende Wirkungen, die ihre Anwendung in der Gynäkologie bedingen. Man weiss, dass die zum cyclischen Kern β -ständige Aminogruppe für diese Wirkung unerlässlich ist und dass ihre Verschiebung in α - oder γ -Stellung die Wirkung beeinträchtigt. In unsern Amino-alkoholen ist die Aminogruppe in derselben Lage wie in den proteïnogenen Basen. Es muss von Interesse sein zu ermitteln, ob und wie die Wirkung durch die Alkoholgruppe modifiziert wird.

Diese Untersuchung, über die wir heute die erste Mitteilung machen, wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

l-Leucinol. (1-Isobutyl-1-amino-äthan-ol-2)



Der aus 70 gr *l*-Leucinester dargestellte Acetyl-leucin-äthyl-ester¹⁾ wird mit 250 gr absolutem Alkohol vermischt. Diese Lösung lässt man auf 60 gr metallisches Natrium in bohngrossen Stücken zutropfen (Rückflusskühler). Der Kolben bleibt in einem Ölbad, das man zeitweise erwärmt, so dass die Reaktion immer eine lebhaftete bleibt. Nachdem alle Lösung zugefügt ist, kocht man noch drei bis vier Stunden und fügt während dieser Zeit noch so viel Alkohol hinzu, dass alles Natrium in Lösung geht. Jetzt versetzt man mit ca. 200 cm³ Wasser und destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab. Die stark konzentrierte wässrige Mutterlauge wird 15—20 mal mit ca. einem halben Liter Äther ausgeschüttelt; die ätherischen Auszüge werden eingeeengt. Es bleibt ein öliger, stark basisch riechender Rückstand, den man bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Zwischen 194—200° geht die Hauptfraktion über. Sie besteht aus dem Leucinol. Eine nochmalige Fraktionierung unter Auffangen der Mittelfraktion empfiehlt sich für die Analyse.

Die Ausbeute an Leucinol beträgt ca. 20 %.

Leucinol ist eine ölige, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit. Riecht sehr ausgesprochen aminartig. Spez.

¹⁾ Vergl. *E. Fischer*, B. **34**, 449 (1901).

G_t . 0,897. Das aus *l*-Leucinester gewonnene Leucinol drehte die Polarisationsebene des Natriumlichtes schwach nach links:

$$1,7935 \text{ gr Subst. } s = 0,897 \quad l = 0,25 \text{ dm. } \alpha_D = -0,435^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,435 \cdot 100}{0,25 \cdot 0,897 \cdot 100} = -1,94^\circ$$

Da der *l*-Leucinester das gelbe Licht rechts dreht, so ist beim Übergang vom Ester in das Leucinol eine Umkehrung der Drehungsrichtung eingetreten. Es scheint uns wahrscheinlich, dass dieses Präparat schon weitgehend racemisiert ist und dass das optisch reine *l*-Leucinol eine höhere Drehung aufweist. Die Entstehungsbedingungen der Verbindung (stark alkalische Lösung) sind einer Racemisierung günstig.

Das Chlorhydrat des Leucinols bildet sich leicht, wenn man zur absolut ätherischen Lösung von Leucinol ätherische Chlorwasserstofflösung hinzusetzt. Dabei krystallisiert das Chlorhydrat des Leucinols in weissen flimmernden Blättchen, die in Wasser, auch in Alkohol leicht löslich sind. Smp. 148—150°.

0,00536 gr Subst. gaben 0,426 cm³ N₂ (18°, 734 mm)

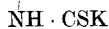
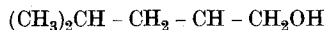
0,00565 gr Subst. gaben 0,00985 gr CO₂ und 0,00538 gr H₂O

0,04012 gr Subst. gaben 0,0381 gr AgCl

C ₆ H ₁₅ ON · HCl	Ber. C 46,88	H 10,49	N 9,11	Cl 23,08%
	Gef. „ 47,58	„ 10,65	„ 9,01	„ 23,49%

Auch dieses Chlorhydrat des Leucinols dreht schwach links (D-Linie). Zur weiteren Charakterisierung des Leucinols wurde noch das Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Alkali auf Leucinol untersucht. Nach dem Vermischen von 1,5 Teilen Leucinol mit 2 Teilen CS₂ und 0,6 Teilen fein gepulvertem Kaliumhydroxyd und zweistündigem Erwärmen krystallisieren nach dem Erkalten der Lösung schöne, rein weisse Krystalle aus. Sie werden abgesaugt, mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen und aus absolutem Alkohol einmal umkrystallisiert.

Nach der Analyse stellen sie das Kaliumsalz einer substituierten Dithiocarbaminsäure dar:

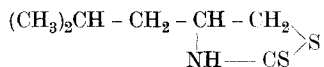


0,0133 gr Subst. gaben 0,0174 gr CO₂ und 0,00708 gr H₂O

0,0932 gr Subst. gaben 0,1938 gr BaSO₄

C ₇ H ₁₄ ONS ₂ K	Ber. C 36,32	H 6,10	S 27,71%
	Gef. „ 35,68	„ 5,95	„ 28,56%

Die Substanz ist spielend löslich in Wasser; beim Ansäuern dieser Lösung mit Mineralsäure scheidet sich ein Öl ab, das bisher nicht krystallisierte und daher auch nicht weiter untersucht worden ist; möglicherweise liegt die Verbindung

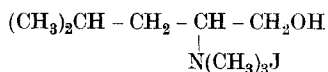


vor, die dem von *Knorr* und *Rössler*¹⁾ aus Aminoäthylalkohol gewonnen μ -Mercaptol-thiazolin entspricht.

Das Kaliumsalz unserer Dithiocarbaminsäure ist äusserst empfindlich gegen das Luftkohlendioxyd, ebenso gegen Feuchtigkeit. Es lässt sich daher nur in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahren.

Methylierung des Leucinols.

3 gr *l*-Leucinol, 10 gr Methylalkohol und 4 gr Methyljodid werden zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dann lässt man erkalten und gibt 1,5 gr fein gepulvertes Kaliumhydroxyd hinzu. Man kocht eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, fügt neuerdings 4 gr Methyljodid zu, verfährt weiter wie oben und wiederholt die ganze Operation noch ein drittes Mal. Nachdem auch das dritte Mal Kaliumhydroxyd hinzugegeben ist, kocht man noch eine Stunde, lässt erkalten und nutschts von dem ausgeschiedenen Kaliumjodid ab. Das Filtrat bringt man zur Trockene, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und lässt diese Lösung wieder eindunsten. Der Rückstand erstarrt nach längerem Stehen, besonders nach dem Impfen, teilweise. Die Nadeln, die sich nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol mit nachherigem Ätherzusatz umkrystallisieren lassen, bestehen aus dem Jodid des Leucinol-cholins



Die Ausbeute ist sehr gering. Die Eigenschaften der Verbindung finden sich unten beschrieben.

¹⁾ B. 36, 1278 (1903).

Darstellung des N-Dimethyl-leucins und des N-Dimethyl-leucin-äthylesters.

50 gr stark racemisierte *l*- α -Brom-isocaprone Säure wurden mit der fünffachen Menge 25-proz. Dimethylaminlösung nach vorheriger guter Kühlung durch Kältemischung einen halben Tag bei niedriger Temperatur stehen gelassen und dann noch etwa acht Tage sich selbst überlassen. Hierauf wurde im Vakuum bis zur Trockene abdestilliert, der feste Rückstand mit 400 cm³ absolutem Alkohol aufgenommen und ca. sechs Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Hierauf wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der feste Rückstand in kaltem Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit Äther übergossen und das Ganze mit starker Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeschüttelt, vom Äther abdestilliert und fraktioniert. Bei 195°—199° geht der N-Dimethyl-leucin-äthylester über als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Wir haben ihn nicht ganz rein in Händen gehabt, der Stickstoffgehalt war etwas zu tief. Trotzdem ist das Präparat für die weiteren Umsetzungen gut brauchbar.

Die Darstellung des entsprechenden bisher noch unbekanntem N-Dimethyl-leucins gelang durch Verseifen des Esters: Ein Teil Ester wird mit sechs Teilen Wasser im Rohr ca. sechs Stunden erhitzt, am besten bei 120°—130°. Das nicht verseifte Öl wird abgetrennt, die wässrige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, wobei eine hygroskopische, farblose Masse zurückbleibt, die, in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit absolutem Äther versetzt, bald blendend weisse Kryställchen ausscheidet. Smp. 185°.

6,57 mgr Subst. gaben 0,528 cm³ N₂ (15°, 729 mm)
 8,89 mgr Subst. gaben 19,78 mgr CO₂ und 8,04 mgr H₂O
 C₈H₁₇O₂N Ber. C 60,32 H 10,77 N 8,80%
 Gef. „ 60,68 „ 10,12 „ 9,13%

Das N-Dimethyl-leucin ist in Wasser bei Na-Licht linksdrehend, in Wasser sehr leicht löslich, gut löslich auch in Alkohol.

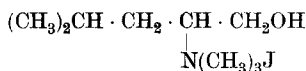
Darstellung des N-Dimethyl-leucinols.

16 gr N-Dimethyl-leucinester wurden in 60 cm³ absolutem Alkohol gelöst und allmählich durch einen Rückflusskühler auf 16 gr in kleine Stückchen zerschnittenes Natrium tropfen gelassen. Das Natrium befindet sich in einem Rundkolben, der durch ein Ölbad auf 140°—150° gehalten wird. Es wird ca. zwei Stunden

auf obige Temperatur erwärmt, dann nochmals absoluter Alkohol zugeben, bis alles Natrium gelöst ist und dann in einem Becherglas unter Kühlung vorsichtig mit Wasser versetzt. Hierauf haben wir den Alkohol auf dem Wasserbad möglichst vollständig abgedampft, drei bis vier Mal ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers den Rückstand destilliert. Das N-Dimethyl-leucinol destilliert bei 192°—195°.

13,97 mgr Substanz gaben 1,215 cm³ N₂ (15°, 733 mm)
 16,67 mgr Substanz gaben 40,31 mgr CO₂ und 18,72 mgr H₂O
 C₉H₁₉ON Ber. C 66,13 H 13,19 N 9,65%
 Gef. „ 65,95 „ 12,87 „ 9,94%

Darstellung des Jodmethylats des Leucinol-cholins.

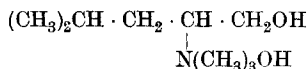


Das N-Dimethyl-leucinol wird in ungefähr dem gleichen Volumen absoluten Alkohol gelöst und unter guter Kühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid stehen gelassen. Es scheiden sich bald Krystalle aus, deren Menge durch Reiben mit einem Glasstab vermehrt werden kann. Durch nachheriges Ausfällen mit absolutem Äther erhält man das Jodmethylat in fast quantitativer Ausbeute. Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ergibt feine Nadelchen vom Smp. 138°—139°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol.

11,54 mgr Subst gaben 0,471 cm³ N₂ (19°, 724 mm)
 0,2980 gr Subst. gaben 0,2422 gr AgJ
 C₉H₂₂ONJ (287,1) Ber. N 4,88 J 44,21%
 Gef. „ 4,55 „ 43,93%

Die Substanz ist äusserst leicht verbrennbar.

Darstellung der quaternären Ammoniumbase des Leucinol-cholins.



4,5 gr Leucinol-cholin-jodmethylat wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst und nach Zugabe von 1 cm³ Wasser mit 6 gr frisch gefälltem Silberoxyd ca. sechs Stunden geschüttelt, nach negativ ausfallender Prüfung der Lösung auf Jodion wird abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Es resultierte eine zähe, klebrige,

nicht krystallisierbare, äusserst hygroskopische Masse, die nicht analysiert wurde, aber durch die Analyse ihrer Salze als das gesuchte Cholin charakterisiert ist.

Pikrat des Leucinol-cholins.

Beim Stehenlassen einer sehr konzentrierten wässerigen Lösung des Cholins mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure scheiden sich ziemlich bald spiessförmige Krystalle aus, die sich beim Reiben mit einem Glasstab vermehren. Durch Waschen mit kaltem Wasser erhält man das Cholinpikrat sofort analysenrein und vom scharfen Smp. 136°.

6,22 mgr Subst. gaben 0,794 cm³ N₂ (18°, 730 mm)
 0,00765 gr Subst. gaben 0,9849 cm³ N (15,5°, 726 mm)
 C₁₅H₂₄O₈N₄ (388,3) Ber. N 14,44%
 Gef. „ 14,38, 14,56%

Chlorid des Leucinol-cholins.

Durch direktes Einleiten von Methylchlorid in eine absolut alkoholische Lösung des N-Dimethyl-leucinols erhielt man eine wohlkrystallisierte Substanz, weisse, glänzende Nadelchen, deren scharfer Smp. bei 173° lag; sie ist Leucinol-cholin-chlorid.

Analysenrein erhielt man das Präparat auch durch Umsetzen des freien Cholins mit in der Kälte gesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol unter Zusatz von absolutem Äther umkrystallisiert.

0,0626 gr Subst. gaben 0,0458 gr AgCl
 5,36 mgr Subst. gaben 0,369 cm³ N₂ (17°, 723 mm)
 C₉H₂₂ONCl Ber. Cl 18,12 N 7,16%
 „ 18,10 „ 7,71%

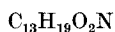
Die Substanz verbrennt äusserst leicht und soll vor der Analyse längere Zeit bei 80° getrocknet werden.

N-Dimethyl-phenylalanin-äthylester.

50 gr α-Brom-β-phenyl-propionsäure¹⁾ wurden mit 200 gr 33-proz. wässriger Dimethylaminlösung unter Kühlung versetzt. Hierauf wurde das Ganze im Vakuum bei ca. 50° zur Trockene gebracht.

¹⁾ E. Fischer, B. 37, 3062 (1904).

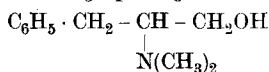
Zur Gewinnung des N-Dimethyl-phenylalanin-äthylesters ist es nicht notwendig, das reine N-Dimethyl-phenylalanin zu isolieren. Es genügt, den krystallinen Rückstand, der nach dem Abdampfen der Dimethylaminlösung zurückbleibt, direkt der Veresterung zu unterwerfen. Zu diesem Zweck haben wir ihn in absolutem Alkohol suspendiert, in diese Suspension ca. acht Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei die Hauptmenge der Krystalle in Lösung geht, die Flüssigkeit noch zwei Stunden erhitzt und den Alkohol schliesslich im guten Vakuum bei 40—45° vollständig entfernt. Den Rückstand lösten wir in wenig Wasser, machten unter sehr guter Kühlung mit Natronlauge alkalisch und schüttelten sofort mit Äther aus, wobei der gebildete N-Dimethyl-phenylalanin-äthylester leicht in die ätherischen Extrakte übergang. Nach dem Abdunsten des Äthers und Rektifikation im Vakuum erhält man ihn als ein unter 8 mm bei 130—134° siedendes, stark viskoses, farbloses Öl. Ausbeute ca. 50 %.



Ber. N 6,33

Gef. N 6,31 %

N-Dimethyl-phenylalaninol.



25 gr N-Dimethyl-phenylalanin-äthylester wurden mit der dreifachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol vermischt und diese Lösung auf 20 gr metallisches Natrium getropft. Die Reaktion geht anfangs unter starker Wärmeentwicklung von statten und wurde beim Nachlassen durch drei- bis vierstündiges Erhitzen auf 180° (Ölbadtemperatur) zu Ende geführt. Gegen den Schluss der Operation wurde langsam so viel Alkohol zugesetzt, dass sämtliches Natrium als Natriumalkoholat in Lösung ging, dann wurde mit etwas Wasser versetzt und der Alkohol abgedampft. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther wird dem stark alkalischen Rückstand der gebildete Alkohol entzogen. Die ätherischen Auszüge werden filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge fast konstant über. Wir fingen zwei Fraktionen auf: die erste von 145—150° (15 mm Druck), die zweite bei 151° konstant (14 mm Druck).

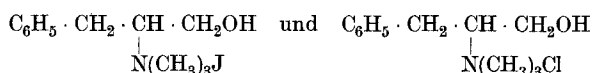
0,00416 gr Subst. gaben 0,2949 cm³ N₂ (727,2 mm)

0,01120 gr Subst. gaben 0,03028 gr CO₂ und 0,00923 gr H₂O

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}$ Ber. C 73,74 H 9,5 N 7,83 %

Gef. „ 73,73 „ 9,2 „ 8,02 %

Jodid und Chlorid des Phenylalaninol-cholins.



Das Phenylalaninol-cholinjodid entsteht sehr leicht und in guter Ausbeute beim Versetzen einer Mischung von einem Teil Dimethyl-phenylalaninol in zwei Teilen Alkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Krystallisation des Phenylalaninol-cholinjodids. Nach kurzem Stehen wird abgenutscht, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Das Jodid ist rein weiss und schmilzt bei 200°. In heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich; es kann daraus umkrystallisiert werden.

0,00665 gr Subst. gaben 0,01076 gr CO₂ und 0,00366 gr H₂O

C₁₂H₂₀ · NOJ Ber. C 44,83 H 6,28 N 4,36%
 Gef. „ 44,13 „ 6,16 „ 4,49%

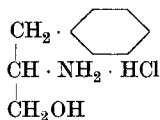
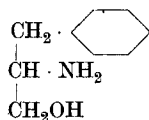
Das Phenylalaninol-cholinchlorid entsteht in analoger Weise wie das Jodid, indem man in die alkoholische Lösung von N-Dimethyl-phenylalaninol Methylchlorid einleitet. Da das Chlorid in Alkohol leicht löslich ist, so empfiehlt es sich, zu dessen Isolierung zur alkoholischen Lösung absoluten Äther zuzusetzen; es tritt dann bald Krystallisation ein.

Das Phenylalaninol-cholinchlorid schmilzt bei 194° und löst sich in Wasser sehr leicht auf.

0,00603 gr Subst. gaben 0,1389 gr CO₂ und 0,00478 gr H₂O

C₁₂H₂₀ · ONCl Ber. C 62,71 H 8,78 N 6,09%
 Gef. „ 62,82 „ 8,87 „ 5,99%

Phenylalaninol und Phenylalaninol-chlorhydrat.



35 gr Phenylalanin-äthylester wurden in absolutem Alkohol aufgenommen und auf ca. 40 gr Natrium zutropfen gelassen, das in erbsengrossen Stücken in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben sich befindet. Der Rundkolben steht in einem Ölbad.

Infolge der Reaktionswärme tritt starke Temperaturerhöhung ein, welche durch Erhitzen des Ölbadcs bei ca. 160° konstant gehalten wird.

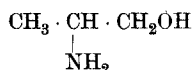
Nach und nach wird so viel Alkohol zugegeben, dass alles Natrium in Lösung geht. Nach beendigter Reaktion verdünnt man mit Wasser, bis das gebildete Natriumalkoholat sich auflöst. Das Reaktionsgemisch wird hierauf im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft.

Den Rückstand haben wir mit Äther ausgezogen und den Ätherauszug mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird der verbleibende Rückstand im Hochvakuum destilliert. Der Siedepunkt war nicht sehr konstant, ein gelbes dickflüssiges Öl ging zwischen 110° und 130° über (Druck 2—3 mm), das nach einigen Tagen zum Teil krystallisierte. Das ganze Destillat wurde zur Reinigung in wenig absolutem Alkohol unter Erwärmung gelöst, die Alkohollösung mit Salzsäure neutralisiert und die Lösung dann mit wenig absolutem Äther überschichtet, bis eine weisse Trübung entsteht. Beim Stehen in Eiswasser setzt sich das entstandene Phenylalaninol-chlorhydrat in schönen weissen Krystalldrusen ab. Smp. 128°. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,003820 gr Subst. gaben 0,008050 gr CO₂ und 0,002510 gr H₂O
 0,010520 gr Subst. gaben 0,70 cm³ N₂ (16°, 724 mm)

C₉H₁₄ONCl Ber. C 57,59 H 7,52 N 7,46%
 Gef. „ 57,50 „ 7,35 „ 7,49%

d,l-Alaninol.



d,l-Alanin-äthylester wurde in der üblichen Weise mit Essigsäure-anhydrid acetyliert.

47 gr Acetylprodukt wurden mit 140 cm³ absolutem Alkohol vermischt und durch einen Rückflusskühler auf 40 gr bohnen-grosse Natriumstücke tropfen gelassen. Zwei Stunden erhitzen und allmählich noch so viel Alkohol zusetzen, dass alles Natrium in Lösung geht. Nach der Zugabe von wenig Wasser wird der Alkohol durch Abdestillieren vollständig entfernt und der Rückstand 15-mal mit je 500 cm³ Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wird getrocknet, der Äther abdestilliert und die kleine Menge zurückbleibenden Öles bei gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Die Hauptfraktion, Sdp. 173—176°, ist das *d,l*-Alaninol (β -Aminon-propylalkohol). Basisch riechende, in Wasser, Alkohol und Äther äusserst leicht lösliche Flüssigkeit.

0,00826 gr Subst. gaben 0,01444 gr CO₂ und 0,00890 gr H₂O

0,00784 gr Subst. gaben 0,01390 gr CO₂

0,00207 gr Subst. gaben 0,34 cm³ N₂ (13°, 722 mm)

C₃H₉ON Ber. C 48,0 H 12,0 N 18,60%

Gef. „ 47,5, 48,36 „ 12,06 „ 18,63%

Reduktion der Kasein-Hydrolysenprodukte.

Kasein wurde in bekannter Weise hydrolysiert, und die Aminosäuren-mischung verestert¹⁾. Das Gemisch der Aminosäure-ester wurde acetyliert und schliesslich in ganz derselben Weise mit Natrium und Alkohol reduziert, wie es in den analogen Beispielen oben beschrieben wurde.

Aus 500 gr Kasein gewannen wir ca. 150 gr acetylierte Aminosäure-ester, diese gaben bei der Reduktion ca. 20 gr der Aminoalkoholmischung. Wir haben diese fraktioniert und folgende Fraktionen aufgefangen:

1. Siedep. bis 190° (760 mm Druck)
2. „ 140—190° (16 mm „)
3. „ 190—235° (16 mm „)

Die Bestandteile der einzelnen Fraktionen wurden noch nicht identifiziert. Nach dem, was wir über die Siedepunkte der reinen Aminoalkohole bisher wissen, lässt sich voraussetzen, dass die drei Fraktionen u. a. folgende Komponenten enthalten werden:

1. Colamin, Alaninol, Valinol, wenig Leucinole.
2. Leucinole, Phenyläthylalaninol.
3. ? ? ? ?

Nach der Methode der Isolierung, die wir anwandten, können Aminoalkohole, die gleichzeitig noch eine saure Gruppe besitzen, in der Mischung der isolierten Aminoalkohole nicht auftreten. Vor allem muss also darin fehlen das Reduktionsprodukt des Tyrosins.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ H. 33, 151 (1901).

Glucoside VIII ¹⁾. Beitrag zur Kenntnis des Glycyrrhizins

von

P. Karrer, W. Karrer und J. C. Chao.

(20. XII. 20.)

Über den Süsstoff von *Glycyrrhiza glabra*, das Glycyrrhizin, liegen aus neuerer Zeit verdienstvolle Untersuchungen von *Tschirch* und seinen Schülern²⁾ vor. Sie haben vor allem die Frage geklärt, dass das Glycyrrhizin in reinem Zustande ein Stickstoff-freier Körper ist, und sie haben uns ferner manche wertvolle Einblicke in die Zusammensetzung dieses Süsstoffes gebracht.

Wir haben das Glycyrrhizin im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über synthetische und natürliche Glucoside in Untersuchung genommen, wobei wir hofften, etwas zur Konstitutionsaufklärung dieser Substanz beitragen zu können. Die Untersuchung stiess auf weit grössere Schwierigkeiten als wir erwarteten; der beabsichtigte Abbau des Glycyrrhizins zu wohlcharakterisierten einfachen Spaltlingen ist noch nicht geglückt. Zudem erwiesen sich manche Angaben der Literatur einer Revision bedürftig.

Die Stickstofffrage. Man sollte glauben, die Frage müsste sich ohne allzugrosse Mühe entscheiden lassen, ob die Glycyrrhizinsäure³⁾ stickstoffhaltig ist oder nicht. In Wirklichkeit waren die verschiedenen Bearbeiter des Süsstoffes darüber sehr verschiedener Ansicht. *T. Lade*⁴⁾ fand in seinem Präparat 0,03—0,06 % Stickstoff, die er auf Verunreinigung zurückführte. *Roussin*⁵⁾ wies 0,14 % Stickstoff in der Glycyrrhizinsäure nach; *J. Habermann*⁶⁾ gelangte zur Formel $C_{44}H_{63}NO_{18}$. Stickstofffrei wurde die Glycyrrhizinsäure zuerst von *A. Vogel*⁷⁾ angesprochen;

¹⁾ VII. Mitteilung Helv. **3**, 573 (1920).

²⁾ Arch. d. Pharm. **245**, 97 (1907); **246**, 545 (1908); **247**, 121 (1909).

³⁾ In der Nomenklatur der Glycyrrhizinderivate halten wir uns an die Vorschläge *Tschirchs*.

⁴⁾ A. **59**, 224 (1846).

⁵⁾ Journ. d. pharm. et chim. **22**, 6 (1875); Arch. de Pharm. [3] **8**, 156.

⁶⁾ A. **197**, 105 (1879); Sitzungsber. d. Wien. Akad. **74**, 80, 731 (1876).

⁷⁾ J. pr. **28**, 1 (1843).

er gab ihr die Formel $C_{16}H_{26}O_6$; *Gorup-Besanez*¹⁾ verdreifachte diesen Ausdruck: $C_{48}H_{72}O_{18}$. *Tschirch* und *Relander*²⁾ gelangten bei der Analyse der Glycyrrhizinsäure „zu so widersprechenden Resultaten, dass sie die analytischen Daten nicht veröffentlichten“. Auch ihr Präparat war Stickstoff-haltig. Erst *Tschirch* und *Cederberg*³⁾ gelang es, durch eine ganz bestimmte Art der Isolierung den Süsstoff in stickstoffreiem, krystallisiertem Zustand abzuscheiden. Sie geben ihm die Formel $C_{44}H_{64}O_{19}$. *Tschirch* und *S. Gauchmann*⁴⁾ betonen später noch ausdrücklich, dass eine Reindarstellung nur bei Innehalten ganz bestimmter Arbeitsweise möglich ist.

Nach welcher Methode der so häufig beobachtete Stickstoffgehalt des Glycyrrhizins von den verschiedenen Autoren jeweiligen ermittelt wurde, geht aus ihren Mitteilungen nicht immer hervor; man darf aber wohl annehmen, dass in den Fällen, in denen quantitative Stickstoffbestimmungen ausgeführt wurden, das *Dumas*-sche Verfahren meist zur Anwendung kam.

Wir haben die Glycyrrhizinsäure direkt aus Süssholz über ihr gut krystallisierendes Kaliumsalz isoliert und uns dabei der ausgezeichneten Methode von *Tschirch* und *Cederberg* bedient. Wir fanden es allerdings nicht notwendig, hierbei die vielen von *Tschirch* und *Gauchmann* besonders hervorgehobenen Kautelen zu beobachten. Unser glycyrrhizinsaures Kalium war auch ohne diese schon nach dem ersten, sicher nach dem zweiten Umkrystallisieren immer rein. Stickstoff beobachteten wir in diesen Präparaten nie.

Bei der Prüfung des glycyrrhizinsauren Kaliums auf Stickstoff mittelst des Verfahrens von *Dumas* machten wir aber eine andere unerwartete Beobachtung. Wird nämlich die Verbrennung normal durchgeführt, so sammelt sich im Eudiometer regelmässig eine bestimmte Menge Gas an, das man daher als Stickstoff anzusprechen versucht ist. Wird die Verbrennung dagegen künstlich langsam geleitet, so erscheint kein Gas. Herr Prof. *W. Treadwell* hatte die Liebenswürdigkeit, das Gas analytisch zu untersuchen. Im gewöhnlichen Gang der Gasanalyse verbrannte es, mit Sauerstoff gemischt, im Kontakt mit einer dunkel-rotglühenden Platin-

¹⁾ A. 118, 236 (1861).

²⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, 189.

³⁾ Arch. d. Pharm. 245, 97 (1907).

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 246, 545 (1908).

röhre noch nicht; erst in einer hell-rotglühenden Platinröhre wurde es durch Sauerstoff verbrannt. Die Analyse ergab, dass chemisch reines Methan vorlag¹⁾. Die Ausbeute konnte bis auf ca. 7% der angewandten Menge des Kaliumsalzes steigen.

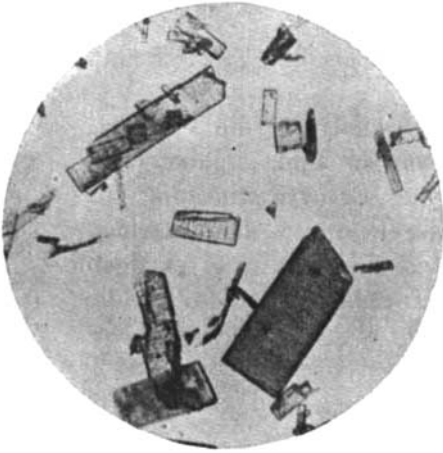
Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass glycyrrhizinsaures Kalium beim Erhitzen reines Methan abspaltet; ebenso verhalten sich aber auch, wie wir feststellten, die freie Glycyrrhizinsäure sowie das Aglucon, die Glycyrrhetinsäure, so dass diese Eigentümlichkeit auf die Glycyrrhetin-komponente zurückgeführt werden muss. Leider ist es heute noch nicht möglich, die genauere Atomgruppierung in der Glycyrrhetinsäure zu erkennen, welche die Methan-enspaltung ermöglicht.

Das Auftreten des sehr schwer verbrennlichen reinen Methan's bei der Analyse der Glycyrrhizinpräparate scheint uns aber auch die Stickstofffrage beim Süsstoff neu zu beleuchten. Es ist wahrscheinlich, dass von manchen Autoren nicht Stickstoff, sondern Methan zur Beobachtung kam. Schliesslich dürften auch die z. T. recht differierenden Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen, welche die früheren Forscher erzielten, damit in Zusammenhang gebracht werden. Im folgenden werden wir zeigen, dass bei der Glycyrrhetinsäure und ihren Verwandten auch die Analysen von *Tschirch* und *Cederberg* noch etwas zu tiefe Kohlenstoff- und Wasserstoff-werte lieferten.

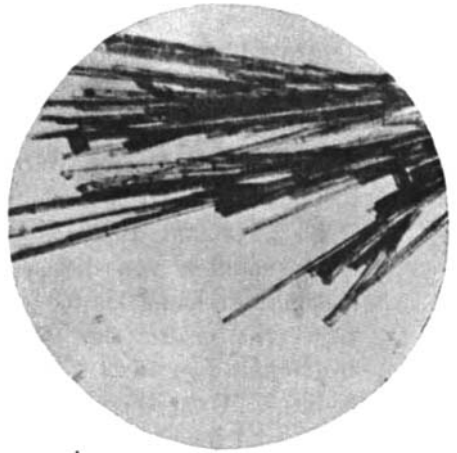
Die Glycyrrhetinsäure. Bevor wir auf die Zusammensetzung der Glycyrrhizinsäure eintreten, ist es notwendig, das zuckerfreie Spaltungsprodukt dieser Verbindung, die Glycyrrhetinsäure zu besprechen. Die Darstellung der Glycyrrhetinsäure gelingt nach *Tschirch* und *Cederberg* durch Hydrolyse des Süsstoffes mit ca. 1-proz. Schwefelsäure im Autoklaven. Wir haben meistens dieses Verfahren benutzt; man kann die Hydrolyse auch mit etwas stärkerer Schwefelsäure (ca. 3%) im offenen Gefäss sich vollziehen lassen, doch sind die Ausbeuten bei dieser Arbeitsweise geringer.

Die Roh-Glycyrrhetinsäure krystallisierten wir in der Weise um, dass wir sie in wenig Eisessig und wenig Äther lösten und diese Lösung mit Ligroin versetzten. Beim Verdunsten des Äthers schoss dann die reine Glycyrrhetinsäure in weissen, langen Nadeln an. (Fig. 2)

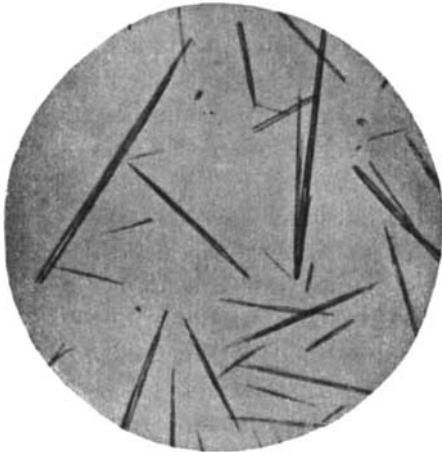
¹⁾ Es ist bekannt, dass Methan sehr schwer verbrennt, wenn es in ganz reiner Form vorliegt.



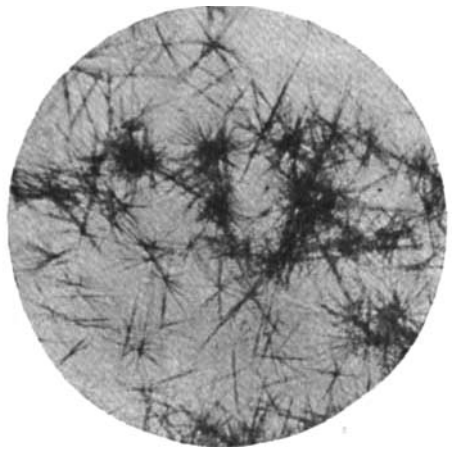
1. Kaliumsalz der Glycyrrhizinsäure



2. Glycyrrhetinsäure



3. Glycyrrhetinsäure-methylester



4. Glycyrrhetinsäure-äthylester



5. Desoxyglycyrrhizin

Smp. 297—298°, somit ca. 90° höher als ihn *Tschirch* und *Cederberg* bei ihrem Präparat fanden.

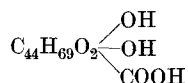
Als Mittelwert von zehn Elementaranalysen, die von drei verschiedenen Herren durchgeführt worden sind, ergaben sich Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Glycyrrhetinsäure zu: 76,23 % C und 10,23 % H. Die Abweichungen der einzelnen Analysendaten von diesen Mittelwerten sind mit einer einzigen Ausnahme kleiner als 0,3 %. Aus diesen Zahlen leiten wir für die Glycyrrhetinsäure die Formel $C_{45}H_{72}O_6$ ab, die einen Kohlenstoffgehalt von 76,21 % und einen Wasserstoffgehalt von 10,24 % bedingt. Trotz dieser guten Übereinstimmung sind aber andere sehr ähnliche Formeln nicht ganz ausgeschlossen. So würde eine Verbindung $C_{44}H_{70}O_6$ 76,01 % C, 10,15 % H enthalten müssen. Dagegen muss die Formel von *Tschirch* und *Cederberg* $C_{32}H_{48}O_7$ (C = 70,53 % H = 8,89 %) natürlich ausscheiden.

Mit diesen Autoren stimmen wir aber in der Auffassung überein, dass die Glycyrrhetinsäure eine Monocarbonsäure ist und mindestens zwei Hydroxylgruppen enthält. Der einbasische Charakter ergibt sich aus der Titration, besser noch durch die Veresterung. Durch Einwirkung von Diazomethan auf Glycyrrhetinsäure gewannen wir einen aus Alkohol ausgezeichnet krystallisierenden Methylester (Smp. 241°), dessen Analyse die Formel $C_{45}H_{71}O_6 \cdot CH_3$ erhärtete. Fig. 3. Die Bestimmung der Verseifungszahl ergab, dass ein Mono-ester vorliegt. Mit dem Methylester liesen sich Molekulargewichtsbestimmungen durchführen. Wir fanden Mol.-gew. 763 und 737, während die Formel 722 verlangt. (Molekulargewichtsbestimmungen der freien Glycyrrhetinsäure sowie der Glycyrrhizinsäure lassen sich nicht ausführen; die Werte fallen — wohl infolge Dissoziation — zu niedrig aus.)

Der Glycyrrhetinsäure-äthylester ist auf analogem Wege (mit Diazoäthan) herstellbar. Er krystallisiert gut, schmilzt bei 246—248°. Fig. 4.

Bei der Acetylierung der Glycyrrhetinsäure bildet sich ein Acetylprodukt, dessen Analyse und Acetylgruppenbestimmung auf die Formel $C_{45}H_{70}O_6 (COCH_3)_2$ stimmen. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol.

Auf den mitgeteilten Tatsachen fussend, lässt sich die Glycyrrhetinsäureformel heute auflösen in



In der Hoffnung, ein Abbauprodukt der Glycyrrhetinsäure zu gewinnen, haben wir diese Verbindung mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid in Eisessiglösung erhitzt. Dabei entstand eine neue Verbindung, die sich in allen Lösungsmitteln viel schwerer löst als die Glycyrrhetinsäure, aber ebenfalls aus Eisessig schön krystallisiert. Fig. 5. Smp. 298—300° (unkorr.). Fünf Elementaranalysen führten zum Mittelwert 78,05 % C und 10,13 % H, während sich berechnet für

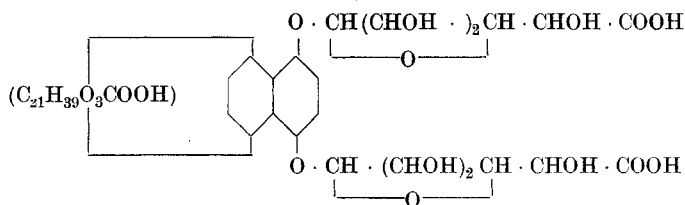
$C_{45}H_{70}O_5$	C = 78,19 %	H = 10,2 %
$C_{45}H_{72}O_5$	C = 78,00 %	H = 10,5 %
$C_{45}H_{74}O_5$	C = 77,74 %	H = 10,64 %

Es scheint aus der Analyse kaum möglich, zwischen diesen Formeln eine sichere Wahl zu treffen, so dass die Frage offen bleiben muss, ob durch die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure eine Wasserabspaltung, eine Reduktion oder beides, d. h. zuerst Reduktion, dann Wasserabspaltung stattgefunden haben. Die neue Verbindung enthält ein Sauerstoffatom weniger als die Glycyrrhetinsäure, weshalb sie die Bezeichnung Desoxy-glycyrrhetin führen soll.

Das Desoxy-glycyrrhetin ist in Laugen unlöslich.

Wird das Desoxy-glycyrrhetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, so bildet sich eine in Nadeln krystallisierende Acetylverbindung mit dem mittleren Kohlenstoffgehalt: C = 75,5 %, H = 9,45 %. Das lässt sich so interpretieren, dass zwei Acetylgruppen eingetreten sind. Für eine Diacetylverbindung $C_{45}H_{70}O_5(COCH_3)_2$ berechnen sich: C = 75,71 %, H = 9,86 %. Auch hier würde sich ein Weniger von 2 H-Atomen durch die Analyse nicht mit Sicherheit feststellen lassen. Die Substanz zersetzt sich allmählich von 260° ab.

Die Glycyrrhizinsäure. Nachdem die Zusammensetzung des Aglucons, des zuckerfreien Spaltlings der Glycyrrhizinsäure, bekannt geworden ist, können wir versuchen, uns auch mit dem Aufbau der Glycyrrhizinsäure selbst zu beschäftigen. *Tschirch* und seine Schüler waren der Auffassung, die Glycyrrhizinsäure sei zusammengesetzt aus 1 Mol. Glycyrrhetinsäure und 2 Mol. Glucuronsäure. Die empirische Zusammensetzung $C_{44}H_{64}O_{19}$ wäre aufzulösen in



Die Glucuronsäure konnten *Tschirch* und *Gauchmann* durch ihr krystallisiertes Anhydrid, das p-Bromphenyl-osazon und die Analyse sicherstellen. Den Naphtalinkern glauben sie dadurch nachgewiesen zu haben, dass die Oxydation des Glycyrrhizins kleine Mengen von Phtalsäure, die Zinkstaubdestillation Spuren von Naphtalin lieferte.

Was zunächst die Analyse der Glycyrrhizinsäure und ihres Kaliumsalzes anbelangt, so stimmen unsere Daten mit denen von *Tschirch* gut überein:

Kaliumsalz.

Tschirch und *Cederberg*: C = ? (fehlt) H = ? (fehlt) K = 4,37 %.
 Unsere Analyse: C = 56,3 (Mittelwert) H = 7,0 % (Mittelwert)
 K = 4,5 %; 4,35 %.

Freie Glycyrrhizinsäure.

Tschirch und *Cederberg*: C = 58,56 (Mittel) H = 7,36 (Mittel)
 Unsere Werte: C = 58,32; 57,98 H = 7,68; 7,72

Nachdem wir gezeigt haben, dass die Glycyrrhetinsäure nicht die früher angenommene Formel besitzt, sondern die Zusammensetzung $C_{45}H_{72}O_6$ hat, so muss naturgemäss auch die Glycyrrhizinsäure-formel modifiziert werden.

Eine quantitativ durchgeführte Hydrolyse des glycyrrhizinsäuren Kaliums ergab zunächst in zwei Versuchen 56,90 % und 57,76 % Roh-Glycyrrhetinsäure. Da diese sich als in Wasser nicht ganz unlöslich erweist, so ist ihr Anteil beim Glycyrrhizinaufbau noch um einige Prozent höher zu veranschlagen. Quantitative Glucuronsäurebestimmungen¹⁾ im glycyrrhizinsäuren Kalium durch Überführung der Glucuronsäure in Furfurol gaben uns die Werte: 26,5 und 25,7 % Glucuronsäurelacton. Dies trifft allerdings nur für den Fall zu, dass die Glucuronsäure die einzige Furfurol liefernde Komponente ist, d. h. dass keine Pentosen

¹⁾ Nach der *Kröber*'schen Furfurolmethode, siehe *Abderhalden*, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. II, p. 130.

anwesend sind. Das Verhältnis der Glycyrrhetinsäure zum Glucuron wäre dann ungefähr folgendes

$$58 : 720 = 0,0805 \text{ Glycyrrhetinsäure}$$

$$26 : 178 = 0,147 \text{ Glucuronsäurelacton}$$

d. h. auf 1 Mol. Glycyrrhetinsäure treffen in der Glycyrrhizinsäure 2 Mol. Glucuronsäure.

Eine bestimmte Formel möchten wir für die Glycyrrhizinsäure heute nicht ableiten. Dazu sind u. E. noch zu viele Unbekannte vorhanden. Die Spaltungsprodukte Glycyrrhetinsäure und Glucuronsäure geben bei einfacher Zusammenlegung Formeln, die sich mit den Analysen der Glycyrrhizinsäure nicht in Einklang bringen lassen. Es scheint daher wahrscheinlich, dass die Hydrolyse komplizierter verläuft; möglicherweise kennen wir auch noch nicht alle Spaltungsprodukte des Süsstoffes.

Endlich möchten wir die Frage nach dem Kohlenstoffskelett der Glycyrrhetinsäure noch streifen. Für die Glycyrrhetinsäure ist die Formel eines substituierten Dioxynaphtalins aufgestellt worden (siehe oben). Diese Formel muss jetzt ausscheiden, weil die Ester der Glycyrrhetinsäure in Natriumhydroxyd unlöslich sind; die beiden freien Hydroxylgruppen der Glycyrrhetinsäure müssen alkoholischen, nicht phenolischen Charakter haben.

Wir halten es für das Wahrscheinlichste, dass das Skelett der Glycyrrhetinsäure komplizierten, aliphatischen oder hydroaromatischen Charakter besitzt, und die bei der Zinkdestillation erhaltenen Spuren Naphtalin pyrogenen Kondensationen ihr Entstehen verdanken. Mit der aliphatischen oder hydroaromatischen Struktur liesse sich auch die Tatsache vereinen, dass es nicht gelingen will, durch partielle Oxydation oder ähnliche Abbauethoden gut charakterisierte Zwischenprodukte zu fassen. Alle unsere dahinzielenden Versuche fielen bisher negativ aus.

Bei der Zinkstaubdestillation und bei der Vakuumzersetzung der Glycyrrhizinsäure erhielten wir kolophonumartige, sehr sauerstoffarme Öle (nur ca. 2% Sauerstoff), aus denen sich nichts Einheitliches gewinnen liess.

Experimenteller Teil.

Glycyrrhizinsaures Kalium.

Die Gewinnung geschah im wesentlichen nach der Vorschrift von *Tschirch* und *Cederberg*. 1 kg zerkleinertes Süssholz wird mit 5 Liter Wasser auf dem Wasserbad fünf Stunden lang

erhitzt. Hierauf filtriert man durch ein Koliertuch und presst den Rückstand gut aus. Die Lösung wird auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens konzentriert und nach dem Erkalten mit ca. 200 cm³ 50-proz. Schwefelsäure versetzt, wobei ein brauner, harziger Niederschlag ausfällt. Setzt sich dieser schnell ab, so wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, anderenfalls muss man ihn durch Koliertuchfiltration abtrennen. Er wird schliesslich mit viel Wasser durchgeknetet und ausgewaschen und auf Tonteller aufgestrichen. Wenn er trocken geworden ist, so pulverisiert man ihn. Ausbeute ca. 28 gr.

Nun kocht man das Pulver mit dem vierfachen Gewicht Alkohol eine Stunde am Rückflusskühler. Filtrieren, den Rückstand nochmals mit Alkohol ausziehen. Die alkoholischen Filtrate werden unter gutem Umrühren so lange mit alkoholischer Kalilauge versetzt, bis die Farbe der Flüssigkeit nach orangerot umschlägt. Den ausgefallenen Niederschlag nutschts man ab, wäscht ihn mit etwas Alkohol und krystallisiert aus siedendem Eisessig um. Beim Erkalten der Eisessiglösung scheidet sich das rohe Kaliumsalz der Glycyrrhizinsäure aus. Nach der zweiten Krystallisation aus Eisessig und Nachwaschen mit Alkohol und Äther ist das Salz rein. Es bildet ein schneeweisses Krystallpulver. (Fig. 1).

Zur Analyse wurde ein bei 105⁰ getrocknetes Präparat benutzt.

0,00829 gr Subst. gaben	0,01719 gr CO ₂	und	0,00563 gr H ₂ O		
0,06621 gr Subst. gaben	0,13578 gr „	und	0,04110 gr „		
0,03132 gr Subst. gaben	0,06454 gr „	und	0,01921 gr „		
0,02946 gr Subst. gaben	0,06059 gr „	und	0,01883 gr „		
0,01010 gr Subst. gaben	0,02067 gr „	und	0,0636 gr „		
Gef. C	56,56	55,92	56,22	56,12	55,81%
H	7,60	6,94	6,86	7,12	7,04%

Molekulargewichtsbestimmungen, die mit glycyrrhizinsaurem Kalium in Eisessig durchgeführt wurden, ergaben Werte von 237, 243 und 225. Diese Werte, die natürlich viel zu klein sind, finden wohl eine Erklärung in der Dissoziation des Salzes.

Wird glycyrrhizinsaures Kalium in der gewöhnlichen Form einer Stickstoffanalyse nach *Dumas* unterworfen, so sammelt sich bei etwas rasch geleiteter Verbrennung im Eudiometer ein Gas an. Die Analyse desselben ergab:

13,4 cm³ Gas, durch Cuprochlorid geleitet, zeigten keine Volumenabnahme. Sie wurden mit 100 cm³ Sauerstoff gemischt und bei Weissglut mit einem Platindraht in Kontakt gebracht. Volumenkontraktion 25,4 cm³. Nach der Verbren-

nung wurden 12,7 cm³ CO₂ gefunden. Da 1 Vol. Methan bei der Verbrennung unter Aufnahme von 2 Vol. Sauerstoff 1 Vol. CO₂ geben muss, so ist aus den erhaltenen Analysenzahlen der Schluss zu ziehen, dass fast chemisch reines Methan vorlag.

Zur Bestimmung der im glycyrrhizinsauren Kalium enthaltenen Menge von Glucuronsäure wurden zwei quantitative Bestimmungen nach dem Verfahren von *Kröber*¹⁾ angesetzt:

2,0066 gr glycyrrhizinsaures Kalium werden mit 100 cm³ 12-proz. Salzsäure aus einem mit Kühler versehenen Destillationskolben abdestilliert. Für je 30 cm³ Destillat werden 30 cm³ neue Salzsäure zugefügt. Die Destillation wird erst abgebrochen, wenn Anilin-acetat im Destillat keine Rotfärbung mehr gibt. Das überdestillierte Furfurol wird mit Phloroglucin niedergeschlagen. Ausbeute an Phloroglucid 0,1774 gr. Daraus berechnen sich 0,5322 gr Glucuronsäurelacton, d. h. 26,5% des angewandten glycyrrhizinsauren Kaliums. Ein zweiter Versuch ergab:

2,0064 gr glycyrrhizinsaures Kalium lieferten 0,1715 gr Phloroglucid, entsprechend 0,5145 gr Glucuronsäurelacton. Das sind 25,7% des Ausgangsmaterials.

Das glycyrrhizinsaure Kalium wie auch die freie Glycyrrhizinsäure werden weder durch Emulsin noch durch die Enzyme der Hefe gespalten.

Glycyrrhizinsäure.

Diese Säure wurde aus dem Kaliumsalz nach den Angaben von *Tschirch* und *Cederberg* isoliert.

Der Schmelzpunkt der Glycyrrhizinsäure liegt bei ca. 220°, ist aber nicht sehr scharf. Die Verbindung ist rein weiss, etwas hygroskopisch.

0,030035 gr Subst. gaben 0,06423 gr CO₂ und 0,020615 gr H₂O
0,02317 gr Subst. gaben 0,04926 gr „ und 0,01598 gr „
Gef. C 58,32; 57,98%; H 7,68; 7,72%.

Glycyrrhetinsäure.

10 gr glycyrrhizinsaures Kalium werden in 1 Liter 1-proz. Schwefelsäure gelöst und diese Flüssigkeit drei Stunden im Autoklaven auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Hydrolysenprodukt, die rohe Glycyrrhetinsäure, abgenutscht. Der abgespaltene Zuckerrest bleibt in der Lösung. Quantitativ ausgeführte Hydrolysen gaben 56,9 und 57,6% Ausbeute an Roh-glycyrrhetinsäure. Wahrscheinlich dürfte die wirklich abgespaltene Menge noch etwas höher sein, da die Glycyrrhetinsäure in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

¹⁾ *Abderhalden*, Biochem. Arbeitsmethoden, Band II, S. 130.

Zum Umkrystallisieren der Glycyrrhetinsäure wird das Rohprodukt in wenig Eisessig und wenig Äther gelöst und diese Lösung mit viel Ligroin versetzt. Dann krystallisiert die reine Verbindung in weissen, grossen, zu Drusen vereinigten Nadeln. Fig. 2. Smp. 297—298°. Die Glycyrrhetinsäure ist in stark verdünnter wässriger Natronlauge, auch in der Hitze, nur wenig löslich, was mit einer hydrolytischen Dissoziation der Salze zusammenhängen mag.

0,01193 gr Subst. gaben	0,03343 gr CO ₂ und	0,01110 gr H ₂ O
0,01376 gr Subst. gaben	0,03856 gr „ und	0,01249 gr „
0,00961 gr Subst. gaben	0,026875 gr „ und	0,009055 gr „
0,00907 gr Subst. gaben	0,02525 gr „ und	— gr „
0,00279 gr Subst. gaben	0,00778 gr „ und	— gr „
0,00627 gr Subst. gaben	0,01752 gr „ und	0,00589 gr „
0,01021 gr Subst. gaben	0,02857 gr „ und	0,00882 gr „
0,00310 gr Subst. gaben	0,00866 gr „ und	0,00280 gr „
C ₄₅ H ₇₂ O ₆	Ber. C 76,21%	
	Gef. C 76,42 76,43 76,27 75,88 76,05 76,21 76,32 76,22%	
C ₄₅ H ₇₂ O ₆	Ber. H 10,24%	
	Gef. H 10,41 10,16 10,54 — — 10,51 9,71 10,06%	
	Weitere Wasserstoffwerte: 10,23 10,29%	

Molekulargewichtsbestimmungen der freien Glycyrrhetinsäure in Alkohol gaben nur Molekulargewichte von 408 und 390, also viel zu kleine Werte. Auch hier dürfte die Ionisation der Säure an den schlechten Resultaten die Schuld tragen.

Zur Titration der Glycyrrhetinsäure wurde diese in alkoholischer Kalilauge gelöst und mit Schwefelsäure das nicht verbrauchte Alkali zurücktitriert. Indikator Phenolphthaleïn.

1,0450 gr Subst. verbrauchten 0,093 gr KOH zur Neutralisation, für eine einbasische Säure von Mol.-Gew. 722 berechnet sich 0,081 gr KOH.

Die Glycyrrhetinsäure lässt sich acetylieren. 2,5 gr werden mit 10 gr geschmolzenem Natriumacetat und 40 gr Essigsäureanhydrid zweieinhalb Stunden zum Sieden erhitzt. Dann giesst man die klare Lösung in Wasser, wobei der Acetylkörper ausfällt. Nachdem man ihn zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids einige Zeit mit frischem Wasser digeriert hat, wird er aus Alkohol umkrystallisiert.

0,00746 gr Subst. gaben	0,02047 gr CO ₂ und	0,00642 gr H ₂ O
C ₄₅ H ₇₀ O ₆ (COCH ₃) ₂	Ber. C 74,20	H 9,55%
	Gef. „ 74,83	„ 9,63%.

Zur Bestimmung der Anzahl von vorhandenen Acetylgruppen wurden 1,1822 gr Substanz mit 35,9 cm³ alkoholischer Kalilauge durch Erwärmen verseift und hierauf die unverbrauchte Kalilauge mit Schwefelsäure zurücktitriert.

1 cm³ der angewandten H₂SO₄ enthielt 0,01891 gr H₂SO₄ und entsprach 0,874 cm³ der benutzten KOH. Verbraucht wurden bei der Verseifung 10,1 cm³ oder 0,249 gr KOH. Das entspricht unter Annahme eines Mol.-Gew. von 804 für die acetylierte Glycyrrhetinsäure 3 Mol KOH (theoretisch 0,246 gr KOH). Da hiervon ein Mol. KOH zur Neutralisation der Glycyrrhetinsäure dienen muss, so bleiben noch zwei Molekel übrig für die Abspaltung der Acetylreste. Das Acetylprodukt enthält somit zwei Acetylreste.

Glycyrrhetinsäure-methylester. Diese Verbindung haben wir in der Weise bereitet, dass wir zur ätherischen Lösung der Glycyrrhetinsäure so lange eine Ätherlösung von Diazomethan setzten, bis eine bleibende Gelbfärbung einen kleinen Überschuss von Diazomethan anzeigte. Die Reaktion spielt sich fast momentan unter heftiger Stickstoffentwicklung ab. Hierauf wird der Äther verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält den Glycyrrhetinsäure-methylester so in weissen Nadelchen. Smp. 241°.

0,0727 gr Subst. gaben 0,02034 gr CO₂ und 0,006520 gr H₂O

C₄₅H₇₁O₆ · CH₃ Ber. C 76,27 H 10,24%
Gef. „ 76,30 „ 10,03%.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Methylesters wurde in Alkohol ausgeführt und ergab:

0,4203 gr Subst. in 20 cm³ Alkohol, Siedepunktserhöhung 0,04°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1150 \times 0,4203}{0,04 \times 20 \times 0,79} = 763.$$

0,40764 gr Subst. in 22 cm³ Alkohol, Siedepunktserhöhung 0,037°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1150 \times 0,40764}{0,037 \times 22 \times 0,79} = 737;$$

für C₄₅H₇₁O₆CH₃ ber. Mol.-Gew. = 722.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl des Glycyrrhetinsäure-methylesters wurden 0,1717 gr Ester mit ca. 0,5-n. alkoholischer Kalilauge verseift und das unverbrauchte Kaliumhydroxyd mit Schwefelsäure zurücktitriert.

1 cm³ der Schwefelsäure enthielt 0,01891 gr H₂SO₄
1 cm³ der Kalilauge war äquivalent 1,25 cm³ H₂SO₄
Verbraucht wurden 5,0 cm³ KOH oder 0,133 gr.

Theoretisch sind zur Verseifung eines Monoesters (Mol.-Gew. 736) 0,130 gr KOH erforderlich.

Glycyrrhetinsäureäthylester. Der Äthylester der Glycyrrhetinsäure wurde in analoger Weise wie der Methylester dargestellt. Zur Äthylierung diente Diazoäthan. Aus Alkohol krystallisiert der Äthylester in Nadeln. Smp. 246—248°.

0,00754 gr Subst. gaben 0,02099 gr CO₂ und 0,00660 gr H₂O

0,00827 gr Subst. gaben 0,02323 gr „ und 0,00750 gr „

C₄₅H₇₁O₆ · C₂H₅ Ber. C 76,4 H 10,4%
Gef. „ 75,92; 76,60 „ 9,80; 10,15%

Desoxy-glycyrrhetin.

Beim Erhitzen des glycyrrhetinsauren Kaliums mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid wird der Zuckerrest abgespalten und es entsteht ein sauerstoffärmeres neues Produkt, das Desoxy-glycyrrhetin.

2,4 gr glycyrrhizinsaures Kalium erhitzt man mit 20 cm³ Eisessig, 10 cm³ Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und 2 gr Phosphoniumjodid drei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Manchmal scheidet sich schon während des Erhitzens ein krystalliner Niederschlag aus, den man nachher abnutscht; ist dies nicht der Fall, so giesst man nach beendigter Reaktion in Wasser, wobei die neue Verbindung sich abscheidet. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Präparat krystallisiert man aus heissem Eisessig, in dem es sehr schwer löslich ist, um.

Das Desoxyglycyrrhetin krystallisiert in weissen Blättchen, die bei ca. 298—300° schmelzen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich.

0,009290 gr Subst. gaben 0,026495 gr CO₂ und 0,00865 gr H₂O

0,010075 gr Subst. gaben 0,028795 gr „ und 0,009310 gr „

0,00767 gr Subst. gaben 0,02206 gr „ und 0,00696 gr „

C₄₅H₇₂O₅ Ber. C 77,97

H 10,48%

Gef. „ 77,78; 77,95; 78,44% „ 10,42; 10,34; 10,15%

In Natronlauge ist das Desoxy-glycyrrhetin auch in der Wärme unlöslich.

Zur Acetylierung des Desoxy-glycyrrhetins wurde dieses mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat zwei Stunden erhitzt. Die Lösung in Wasser gegossen gab einen weissen, flockigen Niederschlag, der aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Nadelchen krystallisiert. Die Substanz zersetzt sich allmählich von 260° ab. Die Analyse ergab Werte, welche auf eine Diacetylverbindung hinweisen.

0,00766 gr Subst. gaben 0,02130 gr CO₂ und 0,00670 gr H₂O

0,00776 gr Subst. gaben 0,02120 gr „ und 0,00614 gr „

0,00607 gr Subst. gaben 0,01680 gr „ und 0,00500 gr „

C₄₅H₇₀O₅(COCH₃)₂ Ber. C 75,71

H 9,86%

Gef. „ 75,86; 75,02; 75,48% „ 9,90; 9,18; 9,21%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

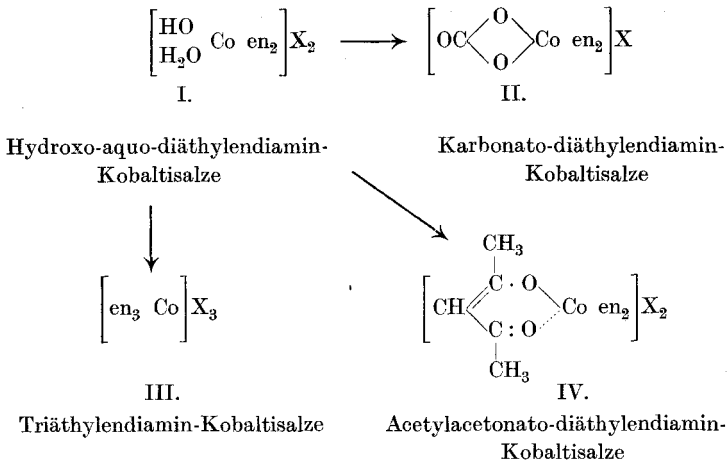
Ueber einige optisch-aktive Kobaltsalze mit β -Diketonresten im Komplex

von

A. Werner †, Jeanne E. Schwyzer und Walter Karrer¹⁾.

(20. XII. 20.)

Die schon früher ausgesprochene Auffassung, dass Metallsalze der β -Diketone als innere Komplexsalze zu formulieren sind, in welchen ein β -Diketonrest zwei Koordinationsstellen am Zentralatom besetzt²⁾, gewann an Wahrscheinlichkeit, als vor drei Jahren an dieser Stelle gezeigt wurde³⁾, dass der einfachste Vertreter der β -Diketonklasse, Acetylaceton, sich leicht an Stelle von zwei koordinativ einwertigen Gruppen in einen bekannten Kobaltkomplex einführen lässt. Der Diketonrest übernimmt dabei eine ähnliche Rolle wie die Kohlensäure, Oxalsäure oder Malonsäure in vielen bekannten Komplexsalzen.



Ist diese Auffassung richtig, so muss die letztformulierte Reihe IV infolge von Molekularasymmetrie in zwei optisch-aktiven

¹⁾ Vgl. die beiden Diss. Zürich 1919, und Helv. **3**, 472. Fussnote 1 (1920).

²⁾ A. Werner, B. **34**, 2586 (1901).

³⁾ A. Werner und S. Matissen, Helv. **1**, 78 (1918).

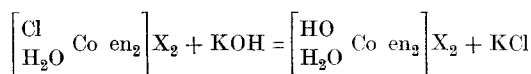
Formen auftreten; dasselbe trifft bekanntlich für die Reihen II und III zu¹⁾.

Leider gelang die direkte Spaltung der Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze nicht²⁾.

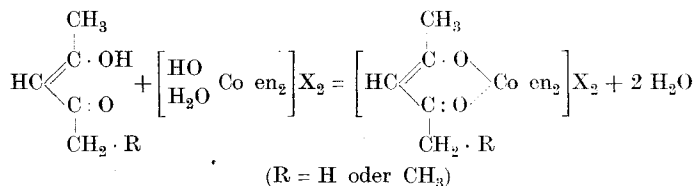
Ein ähnliches Verhalten wurde seinerzeit an den Salzen der Karbonato-diäthylendiamin-kobaltreihe II beobachtet; man konnte indessen ihre optisch-aktiven Formen auf synthetischem Wege gewinnen, indem man die Karbonatogruppe in die bereits optisch-aktiven Komponenten eines geeigneten Komplexes einführte; diesen fand man in den d- resp. l-Dichlorodiäthylendiamin-kobaltisalzen³⁾.

Wir sind nun in der Lage, über die erfolgreiche Anwendung einer analogen Methode zur Darstellung der optisch-aktiven Acetylacetonato- resp. Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze zu berichten; der Vollständigkeit halber wurde auch die bis jetzt unbekannte racemische Propionylacetonatoreihe dargestellt.

Die Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltreihe diente uns in allen Fällen als Ausgangsmaterial. Es erwies sich aber als vorteilhaft, von ihrer Isolierung abzusehen, vielmehr direkt ihre Lösungen zu verwenden, welche aus den 1,2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalzen mit der berechneten Menge wässriger Kalilauge entstehen:



Durch vorsichtiges Erwärmen mit etwas mehr als der berechneten Menge β -Diketon, erhielt man die neuen Reihen:



Bei Anwendung der optisch-aktiven Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalze sind die daraus gewonnenen Lösungen der

¹⁾ A. Werner, B. 45, 121 (1912); derselbe und Mc. Cutcheon, B. 45, 3282 (1912).

²⁾ Vgl. Diss. S. Matissen, Zürich 1912, S. 54.

³⁾ A. Werner und Mc. Cutcheon l. c.

Hydroxo-aquo-salze und die der Acetylacetonato- resp. Propionylacetonato-reihen ebenfalls optisch-aktiv. Ein Teil des Materials wird allerdings racemisiert, und zwar in besonders erheblichem Masse bei der Propionylacetonato-Reihe; doch gelingt es ohne besondere Mühe, die als Jodide isolierten Reihen durch Umkrystallisieren in reine optisch-aktive Fraktionen einerseits, und racemische Fraktionen andererseits zu zerlegen; als Lösungsmittel verwendet man dabei am besten Äthylalkohol, in welchem die erwähnten Jodide noch sehr gut, aber etwas weniger löslich sind, als in Wasser.

Die als Ausgangsmaterial benötigten optisch-aktiven Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltreihen sind durch Spaltung der racemischen Reihe mittelst d-(α -Brom-)campher- π -sulfonsäure zugänglich, worüber später ausführlich berichtet werden soll; die grosse Beweglichkeit des Cl-Atoms und der H₂O-Molekel, die im Komplex dieser Reihen enthalten sind, machen sie zu einem vorzüglichen Material für Synthesen optisch-aktiver Kobaltkomplexe.

Die neu dargestellten Verbindungen sind in ihren äusseren Eigenschaften den schon früher beschriebenen Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalzen recht ähnlich; sie sind gut krystallisierende Körper von granatroter Farbe; zerrieben, stellen sie mennigrote Pulver dar; ihre Lösungen sind leuchtend blutrot. Die β -Diketonreste sind sehr fest im Komplex gebunden: die Salze lassen sich ohne Schwierigkeit umkrystallisieren, ihre Lösungen können im allgemeinen sogar bis zur Trockne eingedampft werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

Sowohl die Salze der Acetylacetonato-reihen als auch diejenigen der Propionylacetonato-reihen sind meistens in Wasser leicht bis sehr leicht löslich; noch leichter lösen sie sich in Aceton, etwas weniger leicht in Äthylalkohol, nicht in Äther. Die Löslichkeiten sind für die letzteren Reihen allgemein grösser als für die ersten; die racemischen Formen sind weniger löslich, als die entsprechenden optisch-aktiven.

Diese letzteren weisen sehr hohe Drehungen auf, welche etwa zweimal so gross sind, wie die der entsprechenden aktiven Chloro-aquo-reihen, von welchen die Synthese ihren Ausgang nahm; hingegen bleibt die Drehungsrichtung unverändert. Es besteht eine ausgesprochene anormale Rotationsdispersion mit einem Maximum bei $\mu\mu$ 554 (s. Tabelle II im exp. Teil). Die Homologie

der komplex gebundenen β -Diketonreste scheint einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Grösse des Drehungsvermögens zu haben: die molekularen Drehungen sind in der Propionylacetonato-reihe (frisch dargestellt) durchweg um etwa 10% höher als bei den entsprechenden Salzen der Acetylacetonato-reihe (s. Tabelle I), wobei allerdings die Frage offen gelassen werden muss, ob die letzteren optisch ganz rein sind.

Tabelle I.

d- resp. l-[C ₅ H ₇ O ₂ Co en ₂](NO ₃) ₂		d- resp. l-[C ₆ H ₉ O ₂ Co en ₂](NO ₃) ₂	
[α] _D	+ 550°	+ 596° resp. - 591°	
[M] _D	+ 2217°	+ 2481° resp. - 2460°	

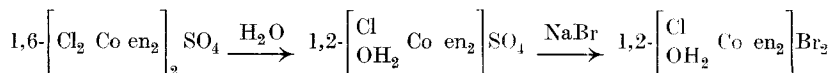
Die unreinen, z. B. kleine Mengen von Fällungsmitteln enthaltenden Salze der optisch-aktiven Reihen fallen beim Umkrystallisieren aus Wasser leicht der Racemisierung anheim, während diese in alkoholischer Lösung gehemmt ist. Lösungen der reinen Salze können dagegen bis zur Trockne eingedampft werden, ohne dass sie sich racemisieren. Merkwürdigerweise nimmt das Drehungsvermögen der reinen Propionylacetonato-salze bei Lagerung der Präparate ab, in 4 Monaten um ca. 15%.

Experimenteller Teil.¹⁾

I. Optisch-aktive Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze. (J. E. Schwyzer.)

Ausgangsmaterial.

Das racemische Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid wurde gemäss den Angaben von A. Werner²⁾ nach folgendem Schema dargestellt:



¹⁾ Die Vorversuche sind von den Assistenten, den HH. Dr. E. Lüscher und Al. P. Smirnoff ausgeführt worden.

²⁾ A. 386, 122 (1912).

Zur Spaltung dieses Salzes in optisch-aktive Komponenten wurde z. B. wie folgt verfahren¹⁾: 150 gr racemisches 1,2-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid (Rohprodukt) und 135 gr d-(α -brom)campher- π -sulfonsaures Ammonium werden in 500 cm³ Wasser bei 40° gelöst. Man filtriert vom geringen Rückstand ab und rührt nun das Filtrat unter Eiskühlung ständig mit einem Glasstab um, wobei nach ca. $\frac{3}{4}$ Std. Abscheidung des Bromcamphersulfonates der l-Reihe beginnt. Nachdem die ganze Masse fast fest geworden ist, gibt man noch 100—250 cm³ Eiswasser hinzu, bis eben ein gut filtrierbarer Brei entsteht. Man saugt nun den Niederschlag scharf ab und wäscht ihn mit 70—80 cm³ Eiswasser; hierauf verreibt man den so erhaltenen, rosafarbenen Kuchen mit 170 cm³ Bromwasserstoffsäure (D = 1,48), wobei ein Brei von glänzenden, dunkel-violettroten Kryställchen des l-Bromides sich bildet. Dieses wird abgesaugt, in Wasser bei höchstens 40° gelöst (5 cm³ Wasser auf 1 gr Salz) und unter Eiskühlung mit einem Drittel seines Volumens an Bromwasserstoffsäure ausgefällt. Das so erhaltene, abfiltrierte und mit Alkohol und Äther gewaschene l-Bromid ist meistens rein. Seine wässrige Lösung (1%) zeigt die spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -214^\circ$. Ist dieser Reinheitsgrad nicht erreicht, so wiederholt man die soeben beschriebene Reinigung, bis das reine l-Bromid vorliegt.

Das Filtrat vom Bromcamphersulfonat der l-Reihe wird unter Eiskühlung mit einem Drittel seines Volumens (200—250 cm³) an Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das d-Bromid aus, welches abfiltriert und in ähnlicher Weise wie das l-Salz gereinigt wird. Die spezifische Drehung des reinen d-Bromides ist ebenso gross, wie diejenige des l-Salzes: $[\alpha]_D = +214^\circ$. Man erhält bei obigem Ansatz 35—40 gr von jeder Form; die beiden Bromide stellen schöne, dunkel violettrote Prismen dar, welche eine Molekel Krystallwasser enthalten.

Darstellung der optisch-aktiven Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltisalze.

3 gr d- bzw. l-Chloro-aquo-bromid werden mit 6 cm³ 10-proz. Kalilauge übergossen, wobei sich das Salz in der Regel mit rotvioletter Farbe auflöst. Man fügt 1,5 cm³ Acetylaceton, gelöst in 4 cm³ Alkohol, hinzu und erwärmt etwa eine Minute lang auf

¹⁾ Vgl. auch *H. Fischlin*, Diss. Zürich, 1919.

40°, wobei die Lösung eine intensive, orangestichig-rote Farbe annimmt. Man filtriert und versetzt das Filtrat mit ca. 5 gr pulverisiertem Kaliumjodid. Das dadurch ausgeschiedene leuchtend rote Jodid wird abgesaugt und auf Ton getrocknet; eine weitere Menge erhält man beim Sättigen des Filtrats mit Kaliumjodid.

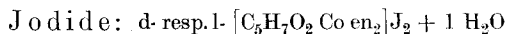
Man erhält so 4—5 gr Jodid der aktiven Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihe der gleichen Drehungsrichtung, wie sie das angewendete Chloro-aquobromid zeigt; jedoch ist das Salz nicht optisch rein, sondern mit wechselnden Mengen racemisiertem Salz vermischt.

Zur Reinigung löst man das Rohjodid in wenig siedendem Alkohol und lässt die rasch filtrierte Lösung langsam erkalten; dabei scheidet sich das reine d- resp. l-Jodid in feinen nadeligen Krystallen ab, die abfiltriert und auf Ton getrocknet werden.

Die 0,1-proz. wässrigen Lösungen der reinen Jodide zeigen die spezifische Drehung $[\alpha]_D = \pm 400^\circ$.

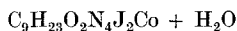
Aus der Mutterlauge dieser Fraktionen werden beim längeren Stehen weitere, jedoch viel schwächer drehende Jodidmengen erhalten.

Salze der optisch-aktiven Acetylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihen.



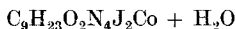
Die in der bereits geschilderten Weise dargestellten und aus Alkohol umkrystallisierten optisch-aktiven Jodide bilden dünne, granatrote Prismen, welche eine Molekel Krystallwasser enthalten, sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol und spielend in Aceton lösen.

- a) d-Jodid: 32,888 mgr Subst. gaben 1,095 mgr H₂O (105°)
 38,199 mgr Subst. gaben 10,83 mgr CoSO₄
 14,956 mgr Subst. gaben 12,72 mgr AgJ
 13,885 mgr Subst. gaben 10,65 mgr CO₂ und 6,00 mgr H₂O
 7,990 mgr Subst. gaben 0,7203 cm³ (korr.) N₂ (13°, 719 mm).



Ber. C	19,60	H	4,71	N	10,17	J	46,06	Co	10,70	H ₂ O	3,26%
Gef. „	19,97	„	4,85	„	10,18	„	45,94	„	10,78	„	3,32%

- b) l-Jodid: 48,116 mgr Subst. gaben 1,616 mgr H₂O (105°)
 47,790 mgr Subst. gaben 13,38 mgr CoSO₄
 14,712 mgr Subst. gaben 12,66 mgr AgJ
 10,320 mgr Subst. gaben 7,67 mgr CO₂ und 4,54 mgr H₂O
 7,821 mgr Subst. gaben 0,6958 cm³ (korr.) N₂ (13°, 723 mm)

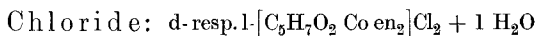


Ber. C 19,60 H 4,71 N 10,17 J 46,06 Co 10,70 H₂O 3,26%
 Gef. „ 20,27 „ 4,93 „ 10,11 „ 46,52 „ 10,65 „ 3,35%

Polarisationen. Es wurden hier und auch in den folgenden Beispielen 0,1-proz. wässrige Lösungen der betreffenden Salze verwendet; die Schichtlänge betrug 10 cm.

$$\alpha_D = \pm 0,4; [\alpha]_D = \pm 400^\circ; [\text{M}]_D = \pm 2204^\circ.$$

Aus den Jodiden können die anderen Salze der beiden Reihen dargestellt werden, und zwar entweder durch direkten doppelten Umsatz, oder auf dem Umwege über die ausserordentlich leicht löslichen Chloride.



Reines d- resp. l-Jodid wird in absolut alkoholischer Lösung mit überschüssigem trockenem Silberchlorid so lange geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe durch Silbernitrat rein weiss gefällt wird. Man filtriert die Lösung, kühlt sie im Eis ab und versetzt vorsichtig mit so viel Äther, bis eine Trübung entstanden ist. Bei ruhigem Stehen im Eis scheidet sich das d- resp. l-Chlorid in Form von feinen, leuchtend roten Nadeln aus, wobei sich die Lösung klärt. Die Krystalle werden möglichst rasch abgesaugt und sofort auf Ton in den Exsiccator gebracht. Erst nachdem sie gänzlich von den letzten Spuren des Lösungs- resp. Fällungsmittels befreit sind, können sie an der Luft liegen, ohne zu zerfliessen. Das Salz enthält eine Molekel Krystallwasser.

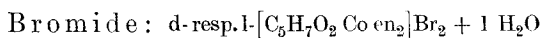
- a) d-Chlorid: 14,110 mgr Subst. gaben 11,04 mgr AgCl.
 5,570 mgr Subst. gaben 0,7546 cm³ (korr.) N₂ (16°, 723 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 15,22 Cl 19,27%
 Gef. „ 15,23 „ 19,36%

- b) l-Chlorid: 55,80 mgr Subst. gaben 28,30 mgr CoSO₄
 3,00 mgr Subst. gaben 0,400 cm³ (korr.) N₂ (17°, 726 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 15,22 Co 16,02%
 Gef. „ 14,99 „ 15,89%

Polarisationen.

$$\text{d-Chlorid: } [\alpha]_D = + 543^\circ; [\text{M}]_D = + 2107^\circ.$$

$$\text{l-Chlorid: } [\alpha]_D = - 550^\circ; [\text{M}]_D = - 2134^\circ.$$



Sowohl diese Salze wie auch die weiter unten beschriebenen entsprechenden Rhodanide, Perchlorate und Persulfate, werden aus den konzentrierten Lösungen der aktiven Chloride durch doppelten Umsatz erhalten. Es ist dabei nicht notwendig, die Chloride in fester Form zu fassen; man verfährt vielmehr wie folgt. Das fein gepulverte d- resp. l-Jodid wird mit frischem, noch feuchtem Silberchlorid im Überschuss verrieben und eine kurze Zeit im Dunkeln stehen gelassen. Hierauf versetzt man die Masse mit ungefähr dem gleichen Volumen heissem Wasser und rührt gut um, worauf die tief orangerote Lösung des gebildeten aktiven Chlorides abgesaugt wird; der Niederschlag wird auf dem Filter mit einigen Tropfen heissen Wassers gewaschen.

Die vereinigten Filtrate werden nun mit geeigneten, fein pulverisierten Fällungsmitteln (Kaliumbromid, Kaliumrhodanid etc.) verrieben, wobei ein Niederschlag entsteht, den man nachher umkrystallisiert.

Auf diese Weise erhält man bei Anwendung von Natriumbromid als Fällungsmittel die aktiven Bromide als klein krystallinische, lebhaft rote Niederschläge. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol stellen die beiden Bromide dünne, leuchtend rote bis granatrote Prismen (Nadeln) dar, welche in ihrer Löslichkeit in Aceton, Wasser und Alkohol etwa in der Mitte zwischen Jodiden und Chloriden stehen. Auch dieses Salz enthält eine Molekel Krystallwasser.

d-Bromid: 13,00 mgr Subst. gaben 10,70 mgr AgBr
7,60 mgr Subst. gaben 0,823 cm³ N₂ (13°, 727 mm)

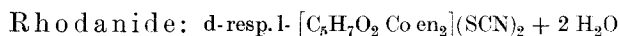
$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 12,21 Br 34,97 %
Gef. „ 12,37 „ 35,03 %.

l-Bromid: 57,80 mgr Subst. gaben 19,60 mgr CoSO₄
6,145 mgr Subst. gaben 0,690 cm³ N₂ (16°, 715 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ Ber. N 12,21 Co 12,90 %
Gef. „ 12,50 „ 12,90 %.

Polarisationen.

d- resp. l-Bromid: $[\alpha]_D = \pm 460^\circ$; $[M]_D = \pm 2102^\circ$.



Die durch Fällen konzentrierter Lösungen der aktiven Chloride mit festem Kaliumrhodanid erhaltenen Niederschläge werden aus Alkohol umkrystallisiert; die beiden aktiven Rhodanide stellen

lebhaft rote kleine Kryställchen dar und sind sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Wasser. Sie enthalten zwei Molekel Krystallwasser.

d-Rhodanid: 62,70 mgr Subst. gaben 24,48 mgr CoSO_4
 3,280 mgr Subst. gaben $0,588 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 726 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. N 21,04 Co 14,73%
 Gef. „ 20,23 „ 14,85%

l-Rhodanid: 56,22 mgr Subst. gaben 21,58 mgr CoSO_4
 5,655 mgr Subst. gaben $1,078 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17° , 715 mm)

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Co} + 2\text{H}_2\text{O}$ Ber. N 21,04 Co 14,73%
 Gef. „ 21,11 „ 14,60%

Polarisationen.

d- resp. l-Rhodanid: $[\alpha]_D = \pm 533^\circ$; $[M]_D = \pm 2107^\circ$.

Perchlorate: d- resp. l- $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \text{ Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$

Diese Salze werden aus den entsprechenden Chloridlösungen mittelst Natriumperchlorat ausgefällt; aus Alkohol umkrystallisiert, bilden sie schöne, granatrote Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen wie etwa die aktiven Bromide.

d-Perchlorat: 52,100 mgr Subst. gaben 17,00 mgr CoSO_4
 9,852 mgr Subst. gaben $1,025 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 722 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$ Ber. Co 12,33 N 11,73%
 Gef. „ 12,40 „ 11,67%

l-Perchlorat: 44,230 mgr Subst. gaben 14,44 mgr CoSO_4
 5,785 mgr Subst. gaben $0,594 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16° , 723 mm)

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$ Ber. Co 12,33 N 11,73%
 Gef. „ 12,51 „ 11,74%.

Polarisationen.

d- resp. l-Perchlorat: $[\alpha]_D = \pm 543^\circ$; $[M]_D = \pm 2107^\circ$.

Persulfate: d- resp. l- $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 \text{ Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_8$

Zur Darstellung dieser Salze werden die entsprechenden Chloridlösungen mit Ammoniumpersulfat gefällt. Die erhaltenen Niederschläge werden in diesem Falle aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert, weil die Persulfate dieser Reihen in absolutem Alkohol nahezu unlöslich sind, und in heissem Wasser der Racemisation anheimfallen.

Die schönen, granatroten Krystalle der beiden Persulfate sind wasserfrei.

d-Persulfat: 40,00 mgr Subst. gaben 13,40 mgr CoSO_4
 5,325 mgr Subst. gaben $0,586 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (20°, 715 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$ Ber. N 11,89 Co 12,61%
 Gef. „ 11,70 „ 12,74%

l-Persulfat: 53,205 mgr Subst. gaben 17,70 mgr CoSO_4
 5,60 mgr Subst. gaben $0,578 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16°, 723 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$ Ber. N 11,89 Co 12,61%
 Gef. „ 11,91 „ 12,65%

Polarisationen.

d-Persulfat: $[\alpha]_D = + 433^\circ$; $[M]_D = + 2040^\circ$

l-Persulfat: $[\alpha]_D = - 480^\circ$; $[M]_D = - 2261^\circ$.

Nitrate: d-resp. l- $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \text{ Co en}_2](\text{NO}_3)_2$

Reine aktive Jodide werden in absolutem Alkohol gelöst und mit berechneten Mengen Silbernitrat in ebenfalls absolut-alkoholischer Lösung umgesetzt. Die Lösungen der gebildeten Nitrate werden abgesaugt, im Eis gekühlt und vorsichtig mit absolutem Äther versetzt, bis eine starke Trübung eingetreten ist. Nach einigen Minuten krystallisieren schöne rote Nadeln der aktiven Nitrate aus, wobei sich die Flüssigkeit klärt. Die rasch abgesaugten Krystalle müssen eine Zeit lang im Exsikkator gehalten werden, um von Alkohol- und Ätherspuren gänzlich befreit zu werden, sonst zerfließen die Salze an der Luft. Die aktiven Nitrate enthalten kein Krystallwasser, und sind spielend löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

d-Nitrat: 5,655 mgr Subst. gaben $1,057 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17,5°, 715 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_6\text{Co}$ Ber. N 20,85%
 Gef. „ 20,65%

l-Nitrat: 5,815 mgr Subst. gaben $1,102 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (16°, 724 mm)
 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_6\text{Co}$ Ber. N 20,85%
 Gef. „ 21,33%

Polarisationen.

d- resp. l-Nitrat: $[\alpha]_D = \pm 550^\circ$; $[M]_D = \pm 2217^\circ$.

II. Racemische Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihe und ihre optisch-aktiven Formen.

W. Karrer.

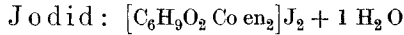
Ausgangsmaterial.

Zur Darstellung der racemischen, der rechts- und der linksdrehenden Propionylacetonato-reihe dienten die racemischen,

die rechts- und die linksdrehenden Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalze, deren Gewinnung bereits geschildert worden ist.

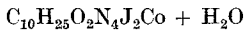
Das Propionylaceton wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Claisen* und *Ekehardt*¹⁾ dargestellt; es siedete bei 158°.

Salze der racemischen
Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihe.

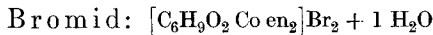


10 gr reines racemisches Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid werden in 20 cm³ 10-proz. Kalilauge und 15—20 cm³ Wasser gelöst und mit 3 gr Propionylaceton, gelöst in 20 cm³ Alkohol, versetzt. Man erwärmt 1 Minute lang auf 40°, wobei die anfänglich violettrote Lösung tief orangerot wird, filtriert und versetzt das Filtrat mit 10 gr fein gepulvertem Kaliumjodid. Das Jodid der racemischen Propionylacetonatereihe fällt sofort aus und wird nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser rein erhalten. Auf Zusatz von weiteren 5 gr Kaliumjodid zur Mutterlauge erhält man noch etwas Jodid. Gesamtausbeute beträgt 9—10 gr. Das reine Salz krystallisiert aus Wasser in prachtvoll ausgebildeten granatroten Prismen, welche eine Molekel Krystallwasser enthalten. 100 cm³ Wasser lösen 2,1 gr Jodid bei 15° und 21 gr bei 60°.

0,1228 gr Subst. gaben 0,0340 gr CoSO₄
43,91 mgr Subst. gaben 36,33 mgr AgJ
9,36 mgr Subst. gaben 0,827 cm³ N₂ (9,5°, 725 mm)
0,1546 gr Subst. gaben 0,0048 gr H₂O



Ber.	N	9,93	J	45,00	Co	10,45	H ₂ O	3,19%
Gef.	„	10,22	„	44,72	„	10,53	„	3,10%.



5 gr Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst, mit einem kleinen Überschuss an frisch gefälltem Silberbromid versetzt und etwa eine halbe Stunde lang geschüttelt. Man saugt hierauf die Lösung von überschüssigem Silberbromid und gebildetem Silberjodid ab und engt das Filtrat im Wasserbade stark ein. Nach längerem Stehen der abgekühlten Lösung scheidet sich das

¹⁾ B. 22, 1009 (1889).

Bromid in granatroten Krystallen aus; es enthält eine Molekel Krystallwasser.

0,0515 gr Subst. gaben 0,0171 gr CoSO_4
 40,71 mgr Subst. gaben 32,54 mgr AgBr
 0,1958 gr Subst. gaben 0,0074 gr H_2O (140—150°)

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$
 Ber. Br 34,00 Co 12,54 H_2O 3,83%
 Gef. „ 34,02 „ 12,63 „ 3,78%

Chlorid: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$

5 gr Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst und eine halbe Stunde lang mit einem kleinen Überschuss an frisch bereitetem Silberchlorid geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung wird bis zur Syrupdicke eingeeengt und dann ruhig stehen gelassen. Nach mehreren Stunden scheidet sich das Chlorid aus, doch sind die Krystalle nicht schön ausgebildet. Das granatrote Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert, gleich dem Jodid und dem Bromid, mit einer Molekel Wasser.

0,0694 gr Subst. gaben 0,0283 gr CoSO_4
 25,10 mgr Subst. gaben 18,88 mgr AgCl
 0,1550 gr Subst. gaben 0,0071 gr H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$
 Ber. Cl 18,60 Co 15,47 H_2O 4,73%
 Gef. „ 18,61 „ 15,51 „ 4,58%

Nitrat: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$

Man setzt 5 gr Jodid, gelöst in wenig warmem Wasser, mit einer wässerigen Lösung von 3,1 gr Silbernitrat um. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Silberjodid abfiltriert, das Filtrat mit einigen Körnchen Kochsalz versetzt, um das etwa noch als Nitrat vorhandene Silber zu fällen, von neuem filtriert und eingeeengt. Bei längerem Stehen der Lösung scheidet sich das Nitrat in Form von grossen granatroten Krystallen aus.

0,0857 gr Subst. gaben 0,0310 gr CoSO_4
 5,41 mgr Subst. gaben 0,921 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (9,5°, 721 mm)
 0,1610 gr Subst. gaben 0,0069 gr H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_6\text{Co} + \text{H}_2\text{O}$
 Ber. N 19,36 Co 13,58 H_2O 4,15%
 Gef. „ 19,52 „ 13,76 „ 4,28%

Sulfat: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2]\text{SO}_4$

Man schüttelt die konzentrierte, wässrige Lösung von 5 gr Jodid mit einem kleinen Überschuss an frisch bereitetem Silber-sulfat etwa eine halbe Stunde lang. Die hierauf abfiltrierte, wenn nötig mit einigen Körnchen Kochsalz entsilberte und wiederum filtrierte Lösung wird eingengt und ruhig stehen gelassen. Das Sulfat krystallisiert in langen, roten Nadeln aus, welche wasserfrei sind.

0,0588 gr Subst. gaben 0,0237 gr CoSO_4
 4,86 mgr Subst. gaben 0,6115 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (12,8°, 725 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_4\text{SCo}$ Ber. N 14,43 Co 15,19%
 Gef. „ 14,39 „ 15,33%

Rhodanid: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2](\text{SCN})_2$

Sowohl dieses Salz, wie auch die weiter unten beschriebenen Persulfate und Perchlorate werden auf dem Umweg über das Chlorid gewonnen, das jedoch nicht isoliert zu werden braucht.

Man bereitet, wie oben angegeben, eine Chloridlösung aus 8 gr Jodid durch Umsatz mit Silberchlorid, engt sie ein und versetzt sie mit festem Kaliumrhodanid. Der gebildete rote Niederschlag wird abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die kleinen granatroten Rhodanidkrystalle sind wasserfrei.

0,1334 gr Subst. gaben 0,0507 gr CoSO_4
 4,48 mgr Subst. gaben 0,804 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (9,5°, 725 mm)
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Co}$ Ber. N 20,58 Co 14,44%
 Gef. „ 20,68 „ 14,46%

Perchlorat: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$

Die aus 8 gr Jodid gewonnene konzentrierte Chloridlösung wird mit Natriumperchlorat verrieben, wobei sich ein reichlicher roter Niederschlag des Perchlorates bildet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhält man das reine Salz in schön ausgebildeten granatroten Krystallen, welche kein Wasser enthalten.

0,0976 gr Subst. gaben 0,0308 gr CoSO_4
 9,325 mgr Subst. gaben 0,970 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (14,5°, 722,3 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$ Ber. N 11,41 Co 12,01%
 Gef. „ 11,48 „ 12,00%

Persulfat: $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_8$

Dieses Salz fällt auf Zusatz von Ammoniumpersulfat zur Chloridlösung aus.

Man löst den abfiltrierten Niederschlag in heissem Wasser auf und lässt erkalten: es scheiden sich kleine orangerote Nadeln des reinen Persulfates aus. Es ist das am wenigsten lösliche Salz der Reihe; es enthält kein Krystallwasser.

0,0907 gr Subst. gaben 0,0287 gr CoSO_4
 8,695 mgr Subst. gaben 0,892 cm^3 N_2 (13,5°, 716 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$ Ber. N 11,57 Co 12,17 %
 Gef. „ 11,51 „ 12,04 %

Salze der optisch-aktiven
 Propionylacetonato-diäthylendiamin-kobaltreihen.

Jodide: d- resp. l- $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{Co en}_2]_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$

Man löst 10 gr d- resp. l-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltibromid in 20 cm^3 10-proz Kalilauge und 20 cm^3 Wasser, fügt 3 gr Propionylaceton, gelöst in 20 cm^3 Alkohol, hinzu und erwärmt eine Minute lang auf 40°. Die nunmehr tief orangerot gefärbte Lösung wird filtriert und mit 5 gr fein gepulvertem Kaliumjodid versetzt, worauf man sofort vom gebildeten Niederschlag — zur Hauptsache Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalz — abfiltriert. Das Filtrat wird mit weiteren 5 gr Kaliumjodid versetzt, wobei von neuem ein Niederschlag entsteht, welchen man nach fünf Minuten absaugt; er besteht hauptsächlich aus racemischem Jodid der Propionylacetonato-reihe. Man lässt nun das Filtrat bei Zimmertemperatur stehen und isoliert Krystallisationen nach ein, zwei, vier und sechs Tagen, den Rest nach drei Wochen.

Man vereinigt ungefähr gleichdrehende Fraktionen von vier bis fünf Ansätzen (also entsprechend 40—50 gr Ausgangsmaterial) und unterwirft sie weiterer fraktionierter Krystallisation aus Wasser, u. s. f. Man erhält schliesslich (nach etwa drei Fraktionsfolgen) schöne, grosse, granatrote Säulen der reinen aktiven Jodide; allerdings wurde das Drehungsvermögen der linksdrehenden Form etwas niedriger gefunden, als jenes der d-Form.

Polarisationen: 0,1-proz. wässrige Lösungen, Schichtlänge 10 cm.

d-Jodid: $\alpha_D = +0,465$; $[\alpha]_D = +465^\circ$; $[\text{M}]_D = +2623^\circ$;

l-Jodid: $\alpha_D = -0,434$; $[\alpha]_D = +434^\circ$; $[\text{M}]_D = -2448^\circ$.

Diese Drehungswerte sanken bei ca. vier Monate langem Lagern der trockenen Salze auf $[\alpha]_D = +402^\circ$ resp. — 390°.

Die leicht löslichen aktiven Jodide enthalten eine Molekel Krystallwasser.

a) d-Jodid:	0,0888 gr Subst. gaben	0,0250 gr CoSO ₄		
	0,1601 gr Subst. gaben	0,0050 gr H ₂ O		
	39,32 mgr Subst. gaben	32,80 mgr AgJ		
C ₁₀ H ₂₅ O ₂ N ₄ J ₂ Co + H ₂ O.	Ber. J 45,00	Co 10,45	H ₂ O 3,19%	
	Gef. „ 45,09	„ 10,71	„ 3,12%	
b) l-Jodid:	0,0909 gr Subst. gaben	0,0256 gr CoSO ₄		
	0,1479 gr Subst. gaben	0,0047 gr H ₂ O		
	42,00 mgr Subst. gaben	35,02 mgr AgJ		
C ₁₀ H ₂₅ O ₂ N ₄ J ₂ Co + H ₂ O.	Ber. J 45,00	Co 10,45	H ₂ O 3,19%	
	Gef. „ 45,07	„ 10,71	„ 3,19%	

Nitrate: d-resp. l- [C₆H₉O₂ Co en₂](NO₃)₂

4 gr d- resp. l-Jodid, die eine spezifische Drehung von ca. ± 400° hatten, wurden in warmem Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 2,5 gr Silbernitrat umgesetzt. Man filtriert das abgeschiedene Silberjodid ab, entsilbert das Filtrat wenn nötig mit einigen Körnchen Kochsalz, filtriert nochmals und engt ein. Aus der stark konzentrierten Lösung scheidet sich beim Stehen d- resp. l-Nitrat in Form von grossen, schön ausgebildeten Krystallen aus, welche wasserfrei sind.

Polarisationen: 0,1-proz. Lösungen, Schichtlänge 10 cm

d-Nitrat: α_D = + 0,596; [α]_D = + 596°; [M]_D = + 2481°

l-Nitrat: α_D = - 0,591; [α]_D = - 591°; [M]_D = - 2460°

Drehungswerte nach ca. vier Monaten:

[α]_D = + 496°, resp. - 511°

a) d-Nitrat:	0,1048 gr Subst. gaben	0,0393 gr CoSO ₄		
	5,21 mgr Subst. gaben	0,920 cm ³ N ₂ (12,5°, 732,5 mm)		
C ₁₀ H ₂₅ O ₈ N ₆ Co.	Ber. N 20,19	Co 14,17%		
	Gef. „ 20,35	„ 14,26%		
b) l-Nitrat:	0,1047 gr Subst. gaben	0,0389 gr CoSO ₄		
	4,765 mgr Subst. gaben	0,841 cm ³ N ₂ (13,4°, 727,8 mm)		
C ₁₀ H ₂₅ O ₈ N ₆ Co.	Ber. N 20,19	Co 14,17%		
	Gef. „ 20,14	„ 14,13%		

Perchlorate: d-resp. l- [C₆H₉O₂ Co en₂](ClO₄)₂

Zur Darstellung dieser Salze und der weiter unten beschriebenen Persulfate bereitet man zweckmässig zuerst eine Lösung

der aktiven Chloride, welche dann mit entsprechenden Fällungsmitteln versetzt wird. Die Chloride selber konnten nicht isoliert werden; diese und die Bromide sind so zerfließlich, dass nicht einmal die Fällung ihrer absolut-alkoholischen Lösungen mit trockenem Äther feste Substanz zu liefern vermag. 5 gr d- resp. l-Jodid werden in wenig warmem Wasser gelöst, mit einem kleinen Überschuss an frisch bereitetem Silberchlorid versetzt und eine halbe Stunde lang geschüttelt. Man saugt von den Silbersalzen ab, engt das Filtrat im Wasserbade ein und fällt es nach dem Erkalten mit Natriumperchlorat. Nach dem Umkrystallisieren der Niederschläge aus heissem Wasser erhält man schön ausgebildete, granatrote Krystalle des d- resp. l-Perchlorates. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Polarisationen: 0,1-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm.

d-Perchlorat: $\alpha_D = + 0,504$; $[\alpha]_D = + 504^\circ$; $[M]_D = + 2476^\circ$.

l-Perchlorat: $\alpha_D = - 0,496$; $[\alpha]_D = - 496^\circ$; $[M]_D = - 2436^\circ$.

Nach vier Monaten betrug das spezifische Drehungsvermögen noch $[\alpha]_D : + 434^\circ$ resp. $- 458^\circ$.

- a) d-Perchlorat: 0,0960 gr Subst. gaben 0,0303 gr CoSO_4
7,825 mgr Subst. gaben $0,817 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (15,8°, 716 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$. Ber. N 11,41 Co 12,01%

Gef. „ 11,63 „ 12,01%

- b) l-Perchlorat: 0,0768 gr Subst. gaben 0,0243 gr CoSO_4
9,660 mgr Subst. gaben $1,005 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (15,8°, 721 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{Co}$. Ber. N 11,41 Co 12,01%

Gef. „ 11,65 „ 12,03%

Persulfate: d- resp. l- $[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 \text{ Co en}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$

Man fällt konzentrierte Lösungen von d- resp. l-Chlorid, welche, wie oben, aus d- resp. l-Jodid durch Umsatz mit Silberchlorid gewonnen werden, mit Ammoniumpersulfat und krystallisiert die erhaltenen Niederschläge aus heissem Wasser um. Beim Abkühlen erhält man schwerlösliche orangerote Nadeln der aktiven Persulfate, welche kein Krystallwasser enthalten.

Polarisationen: 1,20-proz. Lösung, Schichtlänge 10 cm.

d-Persulfat: $\alpha_D = + 0,159$; $[\alpha]_D = + 477^\circ$; $[M]_D = + 2311^\circ$

l-Persulfat: $\alpha_D = - 0,164$; $[\alpha]_D = - 492^\circ$; $[M]_D = - 2383^\circ$.

Nach ca. vier Monaten sanken diese Werte auf

$[\alpha]_D = + 404^\circ$ resp. $- 420^\circ$.

- a) d-Persulfat: 0,1185 gr Subst. gaben 0,0379 gr CoSO_4
 8,310 mgr Subst. gaben 0,860 cm^3 N_2 (13°, 716,5 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$. Ber. N 11,57 Co 12,17%
 Gef. „ 11,65 „ 12,16%.
- b) l-Persulfat: 0,0488 gr Subst. gaben 0,0156 gr CoSO_4
 6,58 mgr Subst. gaben 0,676 cm^3 N_2 (12,4°, 716 mm)
 $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2\text{Co}$. Ber. N 11,57 Co 12,17%
 Gef. „ 11,60 „ 12,16%.

Tabelle II.

Anormale Rotationsdispersion bei d- resp. l-Propionylacetonato-diäthylen-diamin-kobaltjodiden.

Wellenlängen $\mu\mu$	Spezif. Drehungsvermögen $[\alpha]$	
	d-Jodid	l-Jodid
644	+ 115°	- 135°
626	+ 186°	- 190°
607,5	+ 276°	- 268°
589,3	+ 402°	- 390°
575	+ 518°	- 535°
560	+ 630°	- 645°
554	+ 650°	- 672°
547,5	+ 600°	- 628°
542,5	+ 554°	- 584°
537	+ 440°	- 480°
532	+ 360°	- 388°

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.
 9. Dezember 1920.

Zur Kenntnis der Glucoside IX¹⁾

von

P. Karrer

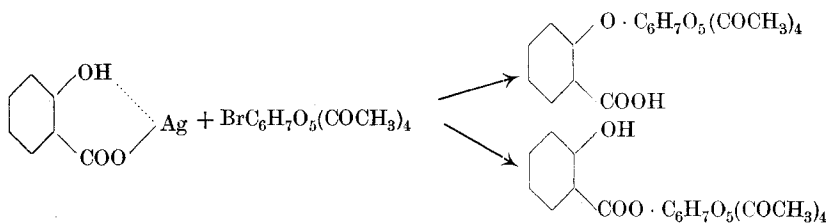
in Gemeinschaft mit

Rosa Baumgarten, S. Günther, W. Harder und Lina Lang.

(23. XII. 20.)

In einer Reihe von Abhandlungen²⁾ war gezeigt worden, dass sich Glucoside von α - bzw. ortho-Oxycarbonsäuren und von ortho-Aminocarbonsäuren bereiten lassen, indem man die Silber-salze solcher Säuren mit Acetobromglucose umsetzt. Es entstehen dann gleichzeitig die acetylierten Glucoside und Glucose-ester der angewandten Säuren. Zur Erklärung dieser in zwei Richtungen verlaufenden Reaktion haben wir ausgeführt, dass man aus dem Reaktionsverlauf schliessen muss, dass das Silber in den angewandten Silbersalzen gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenz an die salzbildenden Gruppen COOH und OH, bzw. NH₂ gebunden ist, und wir haben darin den ersten genauen Beweis für den doppelt-gebundenen Zustand der Metalle in inneren Komplexsalzen erblickt³⁾.

Für den Umsatz mit salicylsaurem Silber lässt sich die Reaktion in folgender Weise darstellen



Wenn auch diese Erklärung kaum irgendwelchen Bedenken begegnete, so schien es doch wünschenswert, sie noch durch weiteres Tatsachenmaterial zu stützen. Ist das Silber wirklich durch

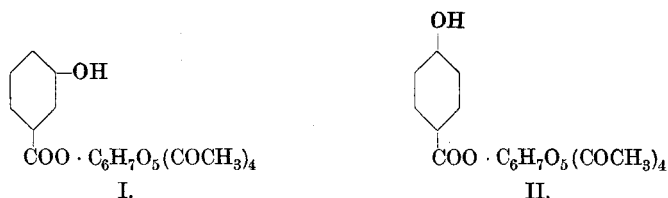
¹⁾ VIII. Abhandlung Helv. 4, 100 (1921).

²⁾ B. 50, 833 (1917); Helv. 2, 242, 425 (1919); 3, 252, 258, 573 (1920).

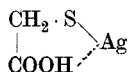
³⁾ Helv. 2, 242 (1919).

Nebenvalenz an der Hydroxylgruppe befestigt und ist dieses der Grund für die Bildung des Tetracetyl-glucosides, so war zu erwarten, dass m-oxybenzoësaures Silber und p-oxybenzoësaures Silber beim Umsatz mit Acetobromglucose nur Tetracetyl-glucose-ester, keine Glucoside liefern würden; die räumlich weiter entfernt stehenden OH-Gruppen werden, wie dies auch die Theorie der inneren Komplexsalze postuliert, keine greifbaren Affinitätsbeträge zur Bindung des Metalles beisteuern können.

Im Einklang mit dieser Auffassung fanden wir, dass sich die Silbersalze der m-Oxybenzoësäure und p-Oxybenzoësäure mit Acetobromglucose glatt zu den Tetracetyl-glucose-estern umsetzen; die Glucoside entstehen nicht. Wir bereiteten so die Verbindungen I und II.

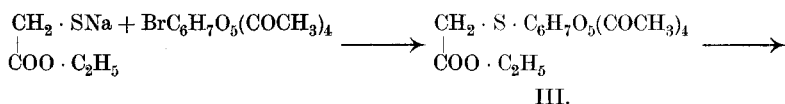


Es interessierte uns dann die Frage, wie sich die Silbersalze von α -Sulphydryl-carbonsäuren gegenüber Acetobromglucose verhalten. Wir wählten das thio glykolsaure Silber

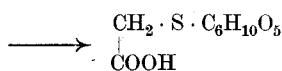


zum Umsatz. Es wäre die Möglichkeit dagewesen, dass sich der Umsatz in analoger Weise wie bei α -Oxycarbonsäuren vollziehen würde. Hierbei hätte man mehr Thioglucosid erwarten dürfen entsprechend der festen Bindung des Silbers am Schwefel. Leider war aber diese Bindung so fest, dass ein Umsatz mit Acetobromglucose überhaupt nicht eintrat. Um nun aber doch das Thio glykolsäure-glucosid kennen zu lernen, haben wir es durch Umsatz von Natrium-thio glykolsäure-ester mit Acetobromglucose bereitet; man erhält zuerst die Acetylverbindung des Thio glykolsäure-esterglucosids, die durch Verseifung das freie S-Thio glykolsäure-glucosid liefert; das Verfahren lehnt sich an die von *W. Schneider* und seinen Schülern¹⁾ wiederholt erprobte Arbeitsweise an:

¹⁾ B. 51, 220 (1918).



III.



IV.

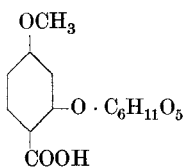
Der S-Tetracetyl-glucosido-thioglykolsäure-äthylester III kristallisiert aus viel heissem Wasser in mehreren Centimeter langen Nadeln. Smp. 63°. Er ist wenig löslich in Wasser, gut in Alkohol.

Die Verseifung zur S-Glucosido-thioglykolsäure IV geht durch Barythydrat-einwirkung glatt von statten. Die Glucosido-thioglykolsäure, in Wasser sehr leicht löslich, kristallisiert aus absolutem Alkohol in weissen Nadelchen. Smp. 148—150°.

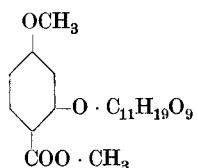
Die Gegenüberstellung der Eigenschaften des Glykolsäureglucosids mit denjenigen des Thioglykolsäureglucosids ergibt folgendes Bild

Glykolsäure-glucosid ¹⁾ Smp. 165–167°	Thioglykolsäure-glucosid Smp. 148–150°
$[\alpha]_D = -44,11^\circ$	$[\alpha]_D = -66,19^\circ$

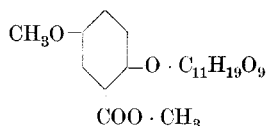
Von *P. Karrer* und *H. Weidmann*²⁾ ist der β -Glucosido-resorcyssäuremethyläther (V.) hergestellt worden



V.



VI.



VII.

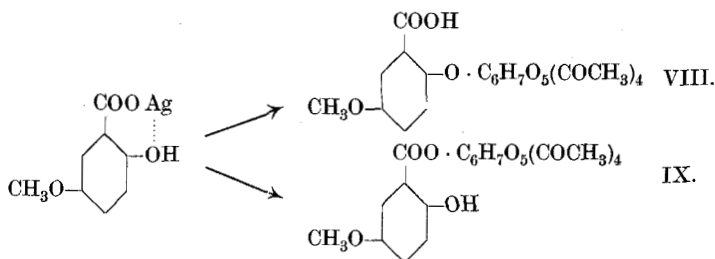
Solche Verbindungen sind von Interesse, weil analog gebaute Körper in den Pflanzen aufgefunden worden sind. So beobachtete man in *Primula officinalis* und anderen Primulaarten das Primverin VI und das Primulaverin VII. Wir haben daher versucht, diese Gruppe von Glucosiden durch weitere Synthesen auszubauen, wobei wir als Darstellungsmethode immer den Umsatz der Silbersalze der Säuren mit Acetobromglucose verwendeten.

Aus Monomethyl-gentisinsäure-äther (5-Methoxy-2-oxy-1-benzoesäure) erhielten wir auf diese Weise die β -Tetracetyl-*d*-gluco-

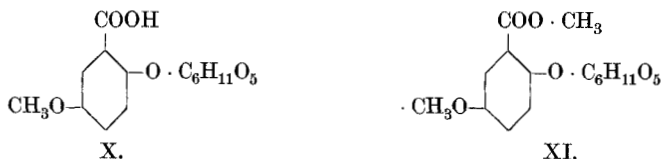
¹⁾ A. 383, 68 (1911) und Helv. 2, 242 (1919).

²⁾ Helv. 3, 252 (1920).

sido-2-oxy-5-methoxy-benzoësäure VIII und den Tetracetyl-*d*-glucose-ester des Gentsinsäure-monomethyläthers IX.



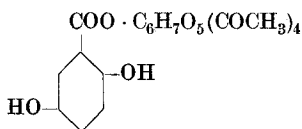
Das Tetracetyl-glucosid (VIII) liess sich in die β -*d*-Glucosido-2-oxy-5-methoxy-benzoësäure umwandeln (X) und diese durch Diazomethan in den zugehörigen Methylester XI.



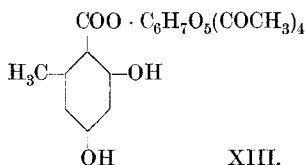
Der letztere unterscheidet sich vom Primulaverin nur durch die Art des Zuckers.

Die β -*d*-Glucosido-2-oxy-5-methoxy-benzoësäure ist eine verhältnismässig beständige Verbindung wie die β -*d*-Glucosido-salicylsäure und die Monomethyläther- β -*d*-glucosido-resorcylsäure. Das verdient besonders hervorgehoben zu werden, da es nach den früher gebräuchlichen Glucosidsynthesen nicht gelingen wollte, Glucoside von ortho-Oxycarbonsäuren aufzubauen. Sie ist linksdrehend ($[\alpha_D] = -39,6^\circ$), Smp. 166° , sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, aus dem sie in feinen Nadeln krystallisiert. Eisenchlorid gibt keine Färbung. Ihr Methylester schmilzt bei 83° , $[\alpha_D] = -48,5^\circ$.

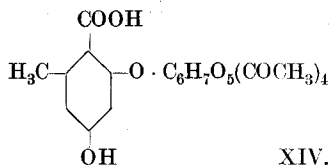
Wir versuchten auch, das Silbersalz der Gentsinsäure selbst mit Acetobromglucose in Reaktion zu bringen. Der Umsatz tritt in Toluollösung leicht ein, es ist uns aber bisher nur die Isolierung des Tetracetyl-*d*-glucose-esters der Gentsinsäure (XII) geglückt. Ebenso setzt sich das orsellinsäure Silber nur zum Tetracetyl-*d*-glucose-ester XIII um. Das β -Tetracetyl-*d*-glucosid XIV der Orsellinsäure beobachteten wir nicht.



XII.

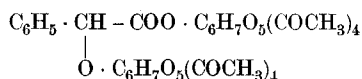


XIII.



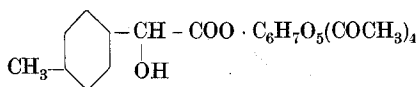
XIV.

Es war früher gezeigt worden¹⁾, dass aus *d,l*-mandelsaurem Silber und Acetobromglucose neben Tetracetyl-glucosid und Tetracetyl-glucose-ester der Mandelsäure sich noch die Verbindung

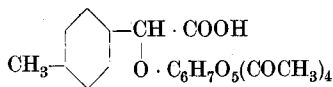


bildet, die Glucosid und Ester zugleich ist. Das Bemerkenswerte bei dieser Reaktion war gewesen, dass nur die *l*-Mandelsäure zur Aufnahme der beiden Zuckerreste befähigt ist, und dass daher auch aus *d,l*-mandelsaurem Silber der β -Tetracetyl-*d*-glucosido-*l*-mandelsäuretetracetyl-*d*-glucose-ester allein entsteht, wodurch eine asymmetrische Synthese der Mandelsäure durch chemische Spaltung erzielt ist. Wir haben jetzt untersucht, ob bei einfachen Derivaten der Mandelsäure die Verhältnisse analog liegen. Zu diesem Zwecke wurden die Silbersalze von inaktiver *o*-Chlormandelsäure und inaktiver *p*-Methylmandelsäure mit Acetobromglucose in Umsatz gebracht. Die *o*-Chlormandelsäure, die bisher unbekannt war, wurde für den vorliegenden Zweck aus *o*-Chlorbenzaldehyd gewonnen. In beiden Fällen nahmen die substituierten Mandelsäuren aber nur einen Traubenzuckerrest pro Molekel auf, so dass die beobachtete, oben erwähnte Eigentümlichkeit auf die *l*-Mandelsäure beschränkt bleibt. Aus *p*-Methylmandelsäure resultierte deren Tetracetyl-*d*-glucose-ester XV und die β -Tetracetyl-*d*-glucosido-*d,l*-*p*-methylmandelsäure XVI, aus *o*-Chlormandelsäure wurde bisher die β -Tetracetyl-*d*-glucosido-*d,l*-*o*-chlormandelsäure erhalten (XVII).

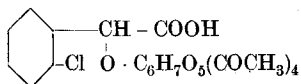
¹⁾ P. Karrer, C. Nägeli und H. Weidmann, Helv. 2, 425 (1919).



XV.



XVI.



XVII.

Über die Bedeutung der Glucoside für die Pflanzen ist man sich bekanntlich noch nicht ganz im klaren. Die Frage, ob die Überführung einer Verbindung ins Glucosid deren Entgiftung, Löslichmachung oder Deponierung an bestimmten Orten bezweckt, müssen wir heute noch offen lassen; auch andere Aufgaben der Glucoside sind denkbar. Es fragt sich, ob sie nicht mit anderen Verbindungen wie Salzen, Basen oder Säuren zu lockeren Additionsverbindungen zusammentreten können, wie man das bei manchen Zuckern beobachtete. Darüber musste man am leichtesten Kenntnis erhalten durch Untersuchung der Drehungsänderung, die Zusätze (Salze, Säuren, Basen) allfällig in Glucosidlösungen hervorrufen. Eine Beeinflussung der Drehung durch die zugefügte Substanz würde auf Additionsverbindungen deuten.

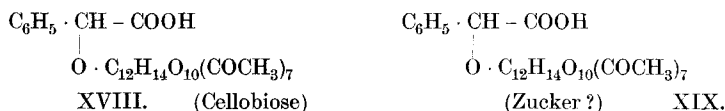
Bei den leicht zugänglichen Zuckern hat man die Beeinflussung der Drehungsänderung durch Zusätze recht genau studiert. Man hat hierbei z. T. sehr erhebliche Beeinflussung der Drehung festgestellt. In diesem Sinne wirken z. B. Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle; Chloride, Nitrate, Sulfate, Carbonate, Phosphate, Acetate, Citrate der Alkalimetalle, Magnesiumsulfat, Borax, Chloride der Erdalkalien, Arsensäure, Arseniate, Molybdänsäure etc.¹⁾.

Wir untersuchten an zwei β -Glucosiden: Salicin und Amygdalin, und an einem α -Glucosid: Menthol- α -glucosid, die Beeinflussung ihrer Drehungsvermögen durch Zusätze. Als solche kamen zur Anwendung Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Borsäure, Borax, Oxalsäure, Sauerkleesalz, Kaliumnitrat, Natriumhydroxyd, Essigsäure, Weinsäure, Ammoniummolybdat. Die

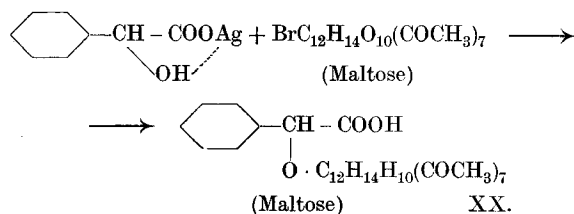
¹⁾ Vergl. z. B. die Zusammenstellungen in *Landolt*, Optisches Drehungsvermögen organ. Substanzen. Braunschweig 1898, S. 224 u. ff.

Rotationsvermögen der beiden β -Glucoside wurden nur durch Borax und Natronlauge in nennenswerter Weise beeinflusst, das Menthol- α -glucosid verhielt sich auch Borax gegenüber recht indifferent. Die Glucoside scheinen somit in weit geringerem Grade als die freien Zucker mit Salzen und ähnlichen Körpern in Bindung und Adsorption zu treten. Vielleicht lässt sich diese Beobachtung in dem Sinne deuten, dass man annimmt, es würden durch Glucosidifizierung Stoffe, die für sich zellaffin sind, in solche von geringem Adsorptionsvermögen verwandelt, damit ihr Transport, evt. ihre Ausscheidung, erleichtert ist.

Endlich steuern wir eine weitere kleine Beobachtung zur Amygdalinfrage bei. Von *P. Karrer, C. Nügeli* und *L. Lang* wurde kürzlich¹⁾ gezeigt, dass der Zucker des Amygdalins keine Cellobiose sein kann, weil die von ihnen synthetisierte acetylierte Cellosidomandelsäure XVIII mit der acetylierten Amygdalinsäure XIX in den Eigenschaften nicht übereinstimmt. Zu demselben Schluss ist auf anderem Wege inzwischen auch *Géza Zemplén*²⁾ gelangt.



Die Natur des Amygdalinzuckers ist somit noch ins Dunkle gehüllt. Wir haben aus inaktivem mandelsaurem Silber und Acetobrommaltose jetzt die Heptacetyl-maltosido-d,l-mandelsäure XX zu synthetisieren versucht



und dabei wirklich auch ein Produkt erhalten, das annähernd richtige Analysenzahlen aufweist und die erwarteten Reaktionen besitzt. Die Ausbeute ist aber so gering und von Zufälligkeiten

¹⁾ *Helv.* **3**, 573 (1920).

²⁾ *B.* **53**, 996 (1920).

abhängig, die Eigenschaften der amorphen Substanz so unerfreulich, dass eine Reindarstellung nicht möglich war. Trotzdem scheint uns die Verbindung wertvoll, weil sie sich von der synthetischen Acetyl-cellosido-mandelsäure sehr stark, von der acetylierten Amygdalinsäure aber nur wenig unterscheidet, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

		Smp.	$[\alpha]_D$ in Chloroform
Acetyl-amygdalinsäure	amorph	60–80°	9° bis + 21° ¹⁾
Acetyl-maltosido-mandelsäure	amorph	65–85°	9° bis + 35°
Acetyl-cellosido-mandelsäure	krystallisiert	179–182°	– 44°

Wenn wir bedenken, dass sicherlich weder die Acetyl-amygdalinsäure noch die Acetyl-maltosido-mandelsäure ganz reine Körper sind, so wird die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen besonders auffallend. Bemerkenswert erscheint es uns, dass beide schwach rechts drehen, denn fast alle bekannten β -Glucoside (und um solche dürfte es sich auch hier handeln) lenken die Polarisationssebene nach links ab (auch die Acetyl-cellosido-mandelsäure). Wir müssen aus diesen experimentellen Tatsachen daher denselben Schluss ziehen, den *E. Fischer* schon im Jahre 1895²⁾ aus reiner Überlegung heraus diskutierte: dass der Amygdalinzucker Maltose oder ein mit Maltose sehr nahe verwandtes anderes Disaccharid (Isomaltose?) ist. Die von biochemischer Seite gemachten Beobachtungen genügen u. E. nicht, um Maltose unbedingt auszuschliessen.

Experimenteller Teil.

β -Tetracetyl-d-glucosido-thioglykolsäure-äthylester (Formel III).

Man macht sich eine kalte Lösung von 17 gr-Acetobromglucose in 25 cm³ absolutem Methylalkohol und eine andere von 2 gr Kalium in 25 cm³ Methylalkohol zurecht, gibt zu letzterer

¹⁾ Die Drehung schwankt sehr erheblich je nachdem, wie lange das Amygdalin zur Verseifung mit Ba(OH)₂ erhitzt wird. Längeres Erhitzen scheint die Racemisierung der Mandelsäure-Komponenten weiter zu treiben.

²⁾ B. 28, 1508 (1895).

7 gr Thioglykolsäureäthylester¹⁾ und vereinigt hierauf schnell die beiden Flüssigkeiten. Fast momentan entsteht eine weisse Trübung, die sich bald zu einem dicken, krystallinen Niederschlag von Kaliumbromid verdichtet.

Nach zwei Stunden wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 30—40° von Methylalkohol befreit. Der harzige Rückstand wird zur Wiedereinführung allfällig abgespaltener Acetylgruppen auf dem Wasserbad mit Essigsäure-anhydrid und etwas Natriumacetat digeriert. Schliesslich versetzt man mit kaltem Wasser und lässt dieses so lange einwirken, bis das ganze Essigsäure-anhydrid zerstört ist. Man wäscht jetzt den zähflüssigen öligen Rückstand mit Wasser aus, nimmt ihn in Äther auf und dunstet dieses Lösungsmittel wieder ab. Das so erhaltene Rohprodukt wird wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, von dem es nur spärlich aufgenommen wird. Beim Erkalten und längeren Stehen der wässerigen Auszüge schießen lange weisse Nadeln des β -Tetracetyl-d-glucosido-thioglykolsäure-äthylesters an. Dieser ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. Smp. 63°.

0,14818 gr Subst. gaben	0,08221 gr BaSO ₄
0,13202 gr Subst. gaben	0,07202 gr „
0,020345 gr Subst. gaben	0,03524 gr CO ₂ und 0,010835 gr H ₂ O
C ₁₈ H ₂₆ O ₁₁ S	Ber. C 47,89 H 5,84 S 7,09%
	Gef. „ 47,24 „ 5,96 „ 7,62; 7,49%

Bestimmung des Drehungswinkels:

0,0937 gr Subst. gelöst in 16,7977 gr Chloroform ($d = 1,498$)

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -0,489^{\circ} \text{ 1 dm Rohr}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = \frac{-0,489 \times 16,7977}{1 \times 1,498 \times 0,0937} = -58,52^{\circ}.$$

β -d-Glucosido-thioglykolsäure (Formel IV).

4 gr β -Tetracetyl-d-glucosido-thioglykolsäure-ester werden mit gesättigter Barytlösung auf der Maschine geschüttelt. Die Substanz geht schnell in Lösung. Hierauf wird das Bariumion durch vorsichtigen Schwefelsäurezusatz quantitativ ausgefällt und das vom Barytniederschlag befreite Filtrat im Vakuum bei 40° eingedunstet. Den Rückstand löst man in wenig absolutem, heissem Alkohol auf, worauf beim Erkalten, eventuell beim Verdunsten des Lösungsmittels, die β -d-Glucosido-thioglykolsäure

¹⁾ Glaesson, A. 187, 116, 124 (1877).

auskrystallisiert. Sie wird über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Smp. 148—150°.

In Wasser ist die Glucosido-thioglykolsäure leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich.

0,00860 gr Subst. gaben 0,01190 gr CO₂ und 0,00401 gr H₂O

C₈H₁₃O₇S Ber. C 37,95 H 5,13%
Gef. „ 37,75 „ 5,21%

0,0737 gr Subst. gaben in 12,1052 gr H₂O im 1 dm Rohr $\alpha_D = -0,403^\circ$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,403 \times 12,1052}{1 \times 1 \times 0,0737} = -66,19^\circ.$$

p-Oxybenzoësäure-tetracetyl-glucose-ester (Formel II).

Das Silbersalz der *p*-Oxybenzoësäure stellten wir her durch Vereinigung einer alkoholischen Lösung von 25 gr *p*-Oxybenzoësäure mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 27,24 gr Silbernitrat und nachheriger Zugabe von einem Äquivalent Ammoniak. Das weisse, ausgefallene Silbersalz wird mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet.

25 gr *p*-oxybenzoësaures Silber werden, mit 41 gr Acetobromglucose innig vermenget, in 200 cm³ Toluol eingetragen und diese Mischung zum Sieden erhitzt. Man lässt 1½ Minuten kochen und nutschts heiss ab. Aus dem klaren Filtrat krystallisiert beim Erkalten die Hauptmenge des *p*-Oxybenzoësäure-tetracetylglucoseesters aus. Er wird abgetrennt (A). Zur Prüfung, ob gleichzeitig auch Tetracetylglucosido-*p*-oxybenzoësäure entstanden ist, haben wir das Toluol-filtrat mit sehr verdünntem kaltem Ammoniak (1 : 40) mehrmals ausgezogen und die ammoniakalischen Extrakte sofort mit verd. Salzsäure angesäuert. Es entstand ein weisser, krystallin werdender Niederschlag (B).

Die Niederschläge A und B wurden in gleicher Weise aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Der *p*-Oxybenzoësäure-tetracetylglucose-ester (A) schmolz, getrocknet, bei 197°.

0,00835 gr Subst. gaben 0,01640 gr CO₂ und 0,00370 gr H₂O

C₂₁H₂₄O₁₂ Ber. C 53,84 H 5,12%
Gef. „ 53,58 „ 4,95%

0,0900 gr Subst. in 17,752 gr Chloroform gelöst (d = 1,498)

Rohrlänge 1 dm $\alpha_D^{20} = -0,226^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,226 \times 17,752}{1 \times 1,498 \times 0,09} = -29,76^\circ$$

Das Präparat B zeigte in jeder Beziehung die gleichen Eigenschaften wie A und gab bei der vorsichtigen Verseifung mit Bariumhydroxyd p-Oxybenzoësäure und Glucose. B ist daher ebenfalls p-Oxybenzoësäure-tetracetylglucose-ester; dass dieser in Ammoniak 1 : 40 etwas löslich ist, beruht wohl auf dem freien phenolischen Hydroxyl.

m-Oxybenzoësäure-tetracetyl-glucose-ester (Formel I).

Bei der Gewinnung dieser Verbindung wird ganz analog verfahren, wie wir dies soeben für die Darstellung des p-Oxybenzoësäure-tetracetylglucose-esters schilderten. Die Erscheinungen sind hier analog. Man erhält beim Ausschütteln mit verdünntem Ammoniak ebenfalls eine geringe weisse Fällung, die sich aber nicht als Tetracetyl-glucosid, sondern als Tetracetyl-glucose-ester der *m*-Oxybenzoësäure erweist.

Der *m*-Oxybenzoësäure-tetracetyl-glucose-ester krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln. Smp. (getrocknete Substanz) = 147°.

0,00755 gr Subst. gaben 0,01490 gr CO₂ und 0,00360 gr H₂O

C ₂₁ H ₂₄ O ₁₂	Ber. C 53,84	H 5,12%
	Gef. „ 53,84	„ 5,33%

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-0,199 \times 18,022}{1 \times 1,498 \times 0,0905} = -26,45^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

Eine andere Bestimmung ergab $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -26,61^{\circ}$

β-Tetracetyl-*d*-glucosido-hydrochinoncarbonsäure-5-methyläther
(Formel VIII) und

Tetracetylglucose-ester des Hydrochinoncarbonsäure-5-methyläthers
(Formel IX).

Die 5-Methoxy-2-oxy-1-benzoësäure (Hydrochinoncarbonsäure 5-methyläther) haben wir nach der Vorschrift von C. Gräbe hergestellt¹⁾. Daraus kann man das Silbersalz in üblicher Weise erhalten: 35 gr 5-Methoxy-2-oxy-1-benzoësäure werden in Alkohol gelöst, dazu fügt man eine konzentrierte wässrige Lösung von 35 gr Silbernitrat und schliesslich tropfenweise 14 gr 20-proz. Ammoniak. Das ausgefallene Silbersalz wird abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und scharf getrocknet.

¹⁾ A. 340, 213 (1905).

20 gr dieses Silbersalzes werden mit 30 gr Acetobromglucose zusammengerieben, mit 250 cm³ Toluol übergossen und die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln aufgeköcht. Dabei tritt die Reaktion ein: Silberbromid scheidet sich ab. Die Toluollösung wird noch heiss vom Silberbromid abfiltriert und nachher in Eis gekühlt. Jetzt wird sie wiederholt mit je 50 cm³ verdünntem kaltem Ammoniak (1:40) schnell ausgeschüttelt; die Ammoniakauszüge werden nach rascher Filtration mit Salzsäure angesäuert, wobei eine weisse, bald krystallin werdende Fällung auftritt. Diese wird mit Wasser gut durchgewaschen und in verdünntem, heissem Alkohol aufgenommen, aus dem die Verbindung in weissen feinen Nadeln beim Erkalten auskrystallisiert. Durch nochmalige Krystallisation aus wenig Alkohol erhält man sie rein. Sie ist der β -Tetracetyl-d-glucosido-gentisinsäure-5-methyläther. Ausbeute 8 gr. Smp. 172—174°.

0,01221 gr Subst. gaben 0,02368 gr CO₂ und 0,00614 gr H₂O

C ₂₂ H ₂₆ O ₁₃	Ber. C 53,00	H 5,30%
	Gef. „ 52,89	„ 5,62%

Polarisation: 0,0810 gr Subst. in 17,6395 gr CHCl₃ ($d = 1,498$).

Rohrlänge 1 dm; $\alpha_D^{20} = -0,221$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,221 \times 17,6395}{1 \times 1,498 \times 0,081} = -32,13^\circ$$

Eine andere Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{20} = -31,76^\circ$

Die Toluolmutterlauge enthält nach der Extraktion mit Ammoniak noch den Tetracetyl-glucose-ester des Gentisinsäureäthers. Beim Einengen der Toluollösung krystallisiert der Tetracetyl-glucose-ester aus. Wir haben ihn aus 95-proz. Alkohol, in dem er nur in der Wärme leicht löslich ist, mehrmals umkrystallisiert und dabei in Nadeln erhalten. Smp. 163°. Er ist in Alkohol schwerer löslich als der β -Tetracetyl-d-glucosido-gentisinsäure-5-methyläther.

0,01365 gr Subst. gaben 0,02668 gr CO₂ und 0,00672 gr H₂O

C ₂₂ H ₂₆ O ₁₃	Ber. C 53,00	H 5,30%
	Gef. „ 53,30	„ 5,51%

0,1244 gr Subst. in 17,9238 gr CHCl₃ ($d = 1,498$), Rohrlänge 1 dm.

$\alpha_D^{20} = -0,418$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,418 \times 17,9238}{1 \times 1,498 \times 0,1244} = -40,20^\circ$$

Ein anderer Wert: $[\alpha]_D^{20} = -40,19^\circ$

β-d-Glucosido-hydrochinoncarbonsäure-5-methyläther.
(Formel X).

5 gr Tetracetyl-glucosido-hydrochinoncarbonsäure-5-methyläther werden mit 400 cm³ einer kalt gesättigten Bariumhydroxyd-lösung zur Verseifung einen Tag stehen gelassen. Es tritt dabei vollkommene Lösung ein. Hierauf wird das Bariumion mit verd. Schwefelsäure quantitativ ausgefällt, der Bariumsulfatnieder-schlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 35—40° zur Trockene gebracht. Den Rückstand krystallisiert man nach der Extraktion mit Äther aus wenig absolutem Alkohol zweimal um. Man erhält so den *β-d-Glucosido-hydrochinoncarbonsäure-5-methyläther* in weissen feinen Nadeln. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Eisen-chlorid gibt keine Färbung. Smp. 166°.

0,00896 gr Subst. gaben 0,01680 gr CO₂ und 0,00454 gr H₂O

C₁₄H₁₈O₉ Ber. C 50,91 H 5,45 %

Gef. „ 51,15 „ 5,69 %

Polarisation: 0,0480 gr Subst. in 7,0455 gr H₂O (d = 1) Rohrlänge 0,5 dm

$$\alpha_D^{20} = -0,135^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,135 \times 7,0455}{0,5 \times 1 \times 0,0480} = -39,63^\circ$$

Eine andere Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{20} = -39,18^\circ$

Den Methylester dieser 5-Methyläther-2,β,d-glucosido-hydrochinoncarbonsäure (Formel XI) haben wir dadurch gewonnen, dass wir die Säure in möglichst wenig Alkohol kalt lösten und dazu so lange von einer ätherischen Diazomethanlösung hinzusetzten, bis dauernde Gelbfärbung eintrat. Jetzt wurde die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft, wobei der Methylester krystal-lisiert und in reinem Zustand zurückbleibt. Smp. 83°.

0,00933 gr Subst. gaben 0,01787 gr CO₂ und 0,00522 gr H₂O

C₁₅H₂₀O₉ Ber. C 52,33 H 5,81 %

Gef. „ 52,22 „ 6,26 %

Polarisation: 0,0935 gr Subst. gelöst in 7,3885 gr H₂O (d = 1)

Rohrlänge 0,5 dm; $\alpha_D^{20} = -0,307^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,307 \times 7,3885}{0,5 \times 1 \times 0,0935} = -48,52^\circ$$

Eine weitere Polarisation ergab: $[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,210 \times 6,8455}{0,5 \times 1 \times 0,0596} = -48,24^\circ$

β-d-Tetracetylglucosido - d,l,p-Methylmandelsäure.
(Formel XVI).

13 gr p-methylmandelsaures Silber und 25 gr Acetobromglucose werden im Mörser innig verrieben, mit 125 gr Toluol übergossen und das Gemenge in einem Rundkolben während 1½ Minuten auf dem Sandbad im Sieden gehalten. Dann nutschts man heiss von ausgeschiedenem Silberbromid ab und kühlt das Filtrat auf Zimmertemperatur ab. Dabei fällt die Hauptmenge des p-Methylmandelsäure-tetracetylglucose-esters aus, der abgesaugt und an der Pumpe von der Toluollflüssigkeit befreit wird. Die Mutterlauge enthält die *β,d*-Tetracetylglucosido-p-methylmandelsäure. Dieselbe wird mit 100 cm³ 0,5 proz. Ammoniak ausgezogen, dieser Auszug schnell filtriert und sofort mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) schwach angesäuert. Dabei fällt ein zunächst öliges Niederschlag aus, der in der Kältemischung rasch erstarrt. Es ist die rohe Tetracetylglucosido-p-methylmandelsäure. Die Toluollösung wird noch zweimal mit je 50 cm³ 0,5-proz. Ammoniak ausgeschüttelt. Die Auszüge geben nach dem Ansäuern noch etwas Säure. Schliesslich wird abgenutscht, mit Wasser gut gewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren kleine, weisse verfilzte Nadeln. Smp. 149—150°. Ausbeute 5 gr.

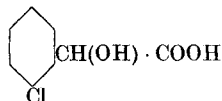
0,008425 gr Subst. gaben 0,017150 gr CO₂ und 0,004490 gr H₂O
 $C_{23}H_{28}O_{12}$ Ber. C 55,64 H 5,69%
 Gef. „ 55,53 „ 5,96%.

d,l,p-Methylmandelsäure-tetracetyl-glucose-ester.
(Formel XV).

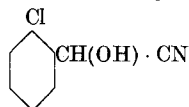
Beim Umsatz des Silbersalzes mit Acetobromglucose entsteht diese Verbindung neben der Tetracetylglucosido-p-methylmandelsäure. Sie scheidet sich beim Abkühlen der Toluollösung als Krystallbrei ab. Zur Entfernung von noch beigemengter Tetracetylglucosido-p-methylmandelsäure wäscht man mit kaltem Wasser nach. Für die Reinigung krystallisiert man mehrmals aus heissem Alkohol um. Beim Abkühlen scheidet sich der *d,l,p*-Methylmandelsäure-tetracetyl-glucose-ester in schneeweissen Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, im Vakuum und schliesslich bei 115° im Trockenschrank getrocknet werden. Smp. = 155°. Ausbeute ca. 16 gr.

0,010055 gr Subst. gaben 0,005550 gr H₂O und 0,02071 gr CO₂
 $C_{23}H_{28}O_{12}$ Ber. C 55,62 H 5,68%
 Gef. „ 56,2 „ 6,1%.

o-Chlormandelsäure.



a) *o*-Chlorbenzaldehyd-cyanhydrin.



In einem trockenen Erlenmeyerkolben versetzt man 50 gr *o*-Chlorbenzaldehyd, welcher vorher frisch destilliert wurde, mit ca. 40 cm³ Äther, gibt hierauf etwas mehr als die berechnete Menge fein gepulvertes Kaliumcyanid (98—99%) zu und kühlt das Gemisch mit Eiswasser auf 0° C. Nun lässt man die zur Zersetzung des Kaliumcyanids notwendige Menge konz. reiner Salzsäure unter öfterem Umrühren langsam zutropfen. Nachher lässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur zwei bis drei Stunden ruhig stehen, giesst dann in das fünffache Volum kaltes Wasser, wäscht mehrmals nach und trennt schliesslich im Scheidetrichter vom ausgeschiedenen Öl ab. Eine weitere Reinigung ist infolge der Zersetzlichkeit des Cyanhydrins nicht möglich. Ausbeute: 55 gr.

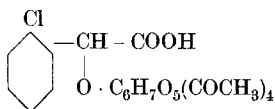
b) Verseifung des Cyanhydrins.

Das Cyanhydrin wird unter Umrühren in der fünf- bis sechsfachen Menge konz. reiner Salzsäure gelöst und die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt. Die Verseifung macht sich nach geraumer Zeit durch Schäumen bemerkbar. Man erhitzt solange, bis sich an der Oberfläche Krystalle abscheiden; dann lässt man an einem kühlen Ort stehen und trennt hierauf das ausgeschiedene Öl im Scheidetrichter ab. Es ist rohe *o*-Chlormandelsäure, der aber noch etwas Aldehyd beigemischt ist. Zur Trennung verfährt man folgendermassen: Das bei der Verseifung erhaltene Öl wird in Äther aufgenommen und im Scheidetrichter mehrmals mit 10-proz. Natronlauge geschüttelt. Nach dem Abtrennen säuert man den alkalischen Auszug mit verd. Salzsäure (1 : 1) an, wobei sich die *o*-Chlormandelsäure als gelb-braunes Öl abscheidet. Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd erstarrt die Säure nach einigem Stehen. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzol um. Ausbeute: 18 gr. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Smp. = 84—85° C.

0,2018 gr Subst. ergaben (nach Carius) 0,1500 gr AgCl
 $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ Ber. Cl 18,99% Gef. Cl 18,40%.

Zur Analyse wurde zwei Stunden im Vakuum bei 55—60° C. getrocknet.

β,d-Tetracetyl-glucosido-o-chlormandelsäure.



Das Silbersalz der o-Chlormandelsäure wird gewonnen, indem man 29,2 gr Silbernitrat, in 20 cm³ Wasser gelöst, zu einer Lösung von 32 gr o-Chlormandelsäure in 50 cm³ Alkohol langsam zugibt. Hierauf lässt man aus einer Bürette 14,6 gr (20-proz.) Ammoniak unter stetigem Umrühren zutropfen, wobei sich das Silbersalz abscheidet. Dasselbe wird an der Pumpe abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuum unter Lichtausschluss aufbewahrt. Ausbeute: 45 gr Silbersalz.

15,6 gr o-chlormandelsaures Silber und 20 gr Acetobromglucose werden im Mörser innig verrieben und hierauf im Rundkolben mit 100 cm³ reinem Toluol übergossen. Dann erhitzt man auf dem Sandbad unter fortwährendem Umrühren zum Kochen, hält während drei bis vier Minuten im Sieden und nutschts heiss vom ausgeschiedenen Silberbromid ab. Die Toluollösung wird im Scheidetrichter mit 50 cm³ 0,5-proz. Ammoniak ausgezogen, die ammoniakalische Lösung filtriert und hierauf sofort mit verd. Salzsäure angesäuert. Die Glucosidosäure scheidet sich dabei ölig ab, erstarrt aber nach einiger Zeit in der Kältemischung. Nach dem Absaugen trocknet man über Phosphor-pentoxyd und krystallisiert aus verd. Alkohol um. Es resultieren kleine weisse Nadelchen. Smp. = 182°. Ausbeute: 0,7 gr.

0,00856 gr Subst. gaben 0,01616 gr CO₂ und 0,00360 gr H₂O

C ₂₂ H ₂₅ O ₁₂ Cl	Ber. C 51,48	H 4,70%
	Gef. „ 51,08	„ 4,91%.

Tetracetyl-glucose-ester der Orsellinsäure. (Formel XIII).

8 gr Silbersalz der Orsellinsäure werden mit der äquivalenten Menge Acetobromglucose und mit 150 cm³ Toluol versetzt. Die Mischung wird unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man lässt eine Minute kochen und nutschts heiss von ausgeschiedenem Silberbromid ab. Da wir vermuteten, dass sich gleichzeitig das Tetracetyl-glucosid der Orsellinsäure bilden würde, wurde

das abgekühlte Filtrat fünf bis sechs Mal mit einer sehr verdünnten Ammoniaklösung (1 Teil konz. Ammoniak auf 100 Teilen Wasser) ausgezogen. Die ammoniakalischen Auszüge wurden schwach mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein Niederschlag aus, der nach dem Untersuchen sich als Tetracetyl-glucose-ester der Orsellinsäure erwies.

Schon beim Ausschütteln mit Ammoniaklösung erstarrte die Toluollösung zu einer weissen Masse, die aus heissem Alkohol dreimal umkrystallisiert, weisse filzige Nadelchen bildet. Es ist der Orsellinsäure-tetracetyl-glucose-ester. Smp. 153°.

0,00590 gr Subst. gaben 0,01150 gr CO₂ und 0,00300 gr H₂O

C ₂₂ H ₂₆ O ₁₃	Ber. C 53,09	H 5,22 %
	Gef. „ 53,17	„ 5,6 %

Polarisation:

0,1010 gr Subst. gelöst in 17,652 gr Chloroform (d = 1,562)

$\alpha_D^{18} = -0,373^\circ$; Rohrlänge 1 dm

$[\alpha]_D^{18} = \frac{(-0,373) \times 17,652}{1 \times 1,562 \times 0,1010} = -41,75^\circ$

Eine andere Polarisation ergab: $\alpha_D^{18} = -41,40^\circ$

Tetracetyl-glucose-ester der Hydrochinoncarbonsäure.

(Formel XII).

10 gr Silbersalz der Hydrochinoncarbonsäure werden mit der äquimolekularen Menge Acetobromglucose gemischt und mit 200 cm³ Toluol übergossen. Diese Mischung wird unter häufigem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Man lässt eine Minute kochen und nutscht heiss von ausgeschiedenem Silberbromid ab. Um allfällig entstandenes Tetracetyl-glucosid der Hydrochinoncarbonsäure auszuziehen, haben wir das abgekühlte Filtrat mit Ammoniaklösung (1 Teil Ammoniak auf 50 Teilen Wasser) drei- bis viermal ausgezogen. Die ammoniakalischen Auszüge wurden mit Salzsäure angesäuert. Kein Niederschlag.

Schon beim Ausschütteln mit Ammoniaklösung erstarrte die Toluollösung zu einer weissen Masse, die, aus heissem Alkohol dreimal umkrystallisiert, weisse Nadeln bildet. Es ist der Hydrochinoncarbonsäure-tetracetyl-glucose-ester. Smp. 185°.

0,00868 gr Subst. gaben 0,01649 gr CO₂ und 0,00411 gr H₂O

C ₂₁ H ₂₄ O ₁₃	Ber. C 52,00	H 5,3 %
	Gef. „ 51,84	„ 5,2 %

Polarisation: 0,0984 gr Subst. gelöst in 14,856 gr Chloroform

$$(d = 1,562) \alpha_D^{18} = -0,412^\circ, \text{ Rohrlänge } 1 \text{ dm}$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{(-0,412) \times 14,856}{1 \times 1,562 \times 0,0984} = -39,82^\circ$$

Eine andere Polarisation ergab $[\alpha]_D^{18} = -39,7^\circ$

Heptacetyl-maltosido-d,l-mandelsäure. (Formel XX).

5 gr mandelsaures Silber und 13,5 gr Acetobrommaltose werden mit 100 cm³ Xylol bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Dabei tritt der Umsatz ein und Silberbromid scheidet sich aus. Von diesem wird abgenutscht und das erkaltete Filtrat dreimal mit je 50 cm³ 0,5 proz. wässrigen Ammoniak ausgeschüttelt. Die Auszüge scheiden beim Ansäuern und guten Kühlen einen geringen Niederschlag ab, der nach einiger Zeit abgenutscht und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Die Ausbeute ist immer sehr schlecht, öfters war überhaupt keine Fällung zu bemerken.

Die Fällungen von vielen Ansätzen haben wir zusammen aus Alkohol umgelöst. Krystallin konnte die Verbindung nicht gewonnen werden. Die Eigenschaften (Säurecharakter, optische Aktivität, Reduktion *Fehling'scher* Lösung erst nach der Hydrolyse) sowie die Analyse zeigen, dass Heptacetyl-maltosido-d,l-mandelsäure vorliegt, die allerdings sicher nicht ganz rein ist.

Smp. unscharf zwischen 65—85°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

0,00801 gr Subst. gaben 0,01550 gr CO₂ und 0,00407 gr H₂O

C ₃₄ H ₄₂ O ₂₀	Ber. C 52,98	H 5,49%
	Gef. „ 52,77	„ 5,68%

Die Polarisation in Chloroform gab bei Präparaten verschiedener Darstellung verschiedenartige Werte, was am besten zeigt, dass die Verbindung noch nicht rein ist. Die Zahlen für $[\alpha]_D$ schwankten zwischen +9 bis +35°.

*Prüfung auf Drehungsänderung bei Glucosiden
unter dem Einfluss von Zusätzen.*

a) Salicin. Es wurde eine 2-proz. wässrige Salicinlösung hergestellt und mit folgenden Zusätzen versehen:

auf je 1 Mol. Salicin	6 Mol. NaCl	oder 6 Mol. Sauerkleesalz
	oder 6 „ KCl	„ 6 „ KNO ₃
	„ 6 „ CaCl ₂	„ 20 „ NaCl
	„ 6 „ Oxalsäure	„ 2 „ Borax
	„ 2 „ Borsäure	1 Teil 30-proz. NaOH.

Von allen geprüften Zusätzen hatte nur Borax, Borsäure und Natronlauge eine Änderung des Drehungsvermögens zur Folge.

$[\alpha]_D$ für reines Salicin wurde bestimmt zu $-62,5^{\circ}$ (Mittelwert)

$[\alpha]_D$ „ Salicinlösung mit 2 Mol. Borsäure auf 1 Mol. Salicin = $-61,0^{\circ}$

$[\alpha]_D$ „ „ „ 2 „ Borax „ 1 „ „ = $-67,3^{\circ}$

$[\alpha]_D$ „ „ „ 1 Teil NaOH (30-proz.) 1 Teil Salicin = $-59,7^{\circ}$

b) Amygdalin. Auch hier wurden Natriumchlorid, Calciumchlorid, Borsäure, Borax, Kaliumnitrat, Oxalsäure, Natronlauge, Essigsäure, Ammonmolybdat, Kaliumchlorid als Zusätze verwendet. Von ihnen beeinflussten nur Borax und Natronlauge das Drehungsvermögen deutlich, wobei durch Boraxzusatz Mutarotation ausgelöst wurde, die nach ca. 24 Std. ein Maximum erreicht hatte. Sie deutet auf einen langsam verlaufenden chemischen Vorgang hin.

c) Menthol- α -glucosid. Das Menthol- α -glucosid wurde teils in 0,5-proz. alkoholischer, teils in 0,5-proz. Glycerinlösung geprüft. Die Zusätze (Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Borax, Essigsäure, Oxalsäure, Borax, Kaliumnitrat) wurden, in Wasser gelöst, der Glucosidlösung zugefügt. Eine Beeinflussung des Drehungsvermögens durch die Zusätze war in keinem Fall nachzuweisen. Besonders auffallend ist dies für Borax, da dieses Salz sowohl beim Salicin als auch beim Amygdalin erhebliche Drehungsänderung auslöste. Ob sich darauf eine Unterscheidung von α - und β -Glucosiden gründen lässt, soll noch geprüft werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Darstellung von Limonen- und Pinen-nitrosochlorid

von

H. Rupe.

(4. I. 21.)

Die interessante Abhandlung von *Ruzicka* und *Trebler*¹⁾ (Zur Kenntnis des Pinens I) erinnerte mich daran, dass vor einiger Zeit *K. Löffl* in unserem Laboratorium ein praktisches Verfahren zur Darstellung von Limonen- und Pinen-nitrosochlorid ausgearbeitet hat²⁾. Es beruht darauf, dass man in eine Lösung des Kohlenwasserstoffs direkt eine Mischung von nitrosen Gasen und Salzsäuregas einleitet, wobei hauptsächlich darauf zu achten ist, dass die Gase möglichst kalt zur Reaktion gelangen.

Eine Absaugeflasche wird mit einem dünnen Brei von Kochsalz und roher Salzsäure beschickt, durch einen doppelt durchbohrten Korken gehen zwei Tropftrichter, durch den einen lässt man rohe konz. Schwefelsäure, durch den anderen eine ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumnitrit in dem Tempo hinzutropfen, dass das Verhältnis von Säure zu Nitritlösung ungefähr 2 : 3 beträgt; jedenfalls soll ein Überschuss von Chlorwasserstoff möglichst vermieden werden. Das Gasgemenge durchfließt zuerst eine leere, dann eine mit Calciumchlorid gefüllte Waschflasche; beide stehen in Eis. Dann gelangen die Gase in ein cylindrisches Gefäß, in welchem eine Lösung von Limonen oder Pinen in dem gleichen Volumen Äther und dem halben Volumen Eisessig sich befindet, gut gekühlt durch eine Eis-Kochsalzmischung. Die Farbe der Lösung ist anfangs hellgrün und geht dann in ein Blaugrün über; so lange sie diese Farbe besitzt, haben die Gase die richtige Mischung, ein bräunlicher Farbton zeigt Überschuss von nitrosen Gasen an, ein dunkles Grün aber ein Zuviel von Chlorwasserstoff. Das Letztere ist besonders zu vermeiden, man erhält in diesem Falle fast kein festes Nitrosochlorid, sondern

¹⁾ *Helv.* **3**, 758 (1920).

²⁾ *Karl Löffl*, Über Reduktionen in der Reihe der cyclischen Oxime und Nitrosochloride. Diss. Basel 1915. Von dieser Arbeit wurde bisher nur ein kleiner Teil veröffentlicht: Die elektrolytische Reduktion des Carvoxims. *B.* **47**, 2150, (1914).

nur ein grünes Öl. Man kann gut beobachten, wie bei Überschuss von gasförmiger Salzsäure das schon krystallinisch ausgeschiedene Nitrosochlorid sich unter sehr starker Wärmeentwicklung (durch Thermometer-Messung festgestellt) unter Aufschäumen in ein dickes grünes Öl verwandelt. Ist man aber auf das Verfahren eingearbeitet, so kann man sich leicht in kurzer Zeit grosse Mengen Nitrosochlorid darstellen, die Ausbeuten sind bedeutend bessere als nach den Verfahren, bei welchen mit Äthyl- oder Amylnitrit gearbeitet wird; sie betragen, wenn die Gasmischung stets die richtige war, 90% der Theorie, und zwar sowohl für Limonen- als für Pinen-nitrosochlorid. Von Pinen konnten wir damals ein sehr schwach drehendes Präparat von *Schimmel & Co.* beziehen; bekanntlich werden die Ausbeuten an Nitrosochlorid um so besser, je schwächer die optische Drehung des Pinens ist.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Sur la synthèse de l'acide inosito-hexaphosphorique

par

S. Posternak.

(5. XI. 20.)

J'ai fait connaître, il y a quelques mois¹⁾, une méthode permettant la préparation synthétique de l'acide inosito-hexaphosphorique. Cet acide se trouve être identique avec le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes.

Ma méthode repose sur l'emploi de l'anhydride phosphorique à chaud comme déshydratant dans l'éthérification de l'acide ortho-phosphorique par l'inosite.

A côté des éthers inférieurs de l'inosite, il se forme une quantité relativement faible d'éther hexaphosphorique. Dans le travail cité plus haut, j'ai indiqué un rendement de 3 à 5 pour cent: depuis, par une légère modification du procédé initial, je suis arrivé à en isoler jusqu'à 8 pour cent environ.

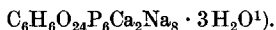
¹⁾ C. R. **168**, 1216; **169**, 79 (1919).

L'ensemble d'opérations concourant à la séparation de l'acide inosito-hexaphosphorique du mélange complexe où il prend naissance, représente, sans conteste, un des côtés essentiels de ma méthode.

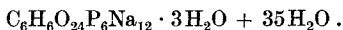
Ce mélange contient tout d'abord une quantité prépondérante d'acide métaphosphorique. On le transforme en pyrophosphate de soude peu soluble dans l'eau froide, en chauffant la masse avec un excès de lessive de soude. Un peu d'orthophosphate apparaît en même temps. Puis, on cristallise méthodiquement les sels minéraux, en concentrant les eaux-mères qui fournissent, à la fin, un sirop composé en majeure partie d'éthers inosito-phosphoriques et ne contenant que peu de phosphates.

Après acidification par l'acide acétique, on précipite les éthers avec de l'acétate de chaux. Les sels calciques insolubles sont transformés en sels acides, solubles dans l'eau, puis, en une solution de sels doubles de chaux et de soude. De cette solution cristallise bientôt l'inosito-hexaphosphate de chaux et de soude si caractéristique pour le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes.

Séché à 120°, ce sel possède la composition



Dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué, précipité avec du chlorure ferrique, débarrassé du fer au moyen de la lessive de soude et mis à cristalliser, il se dépose en beaux prismes clinorhombiques dont l'analyse conduit à la formule



Les mesures cristallographiques de ce sel, exécutées obligeamment par M. R. Sabot, ainsi que ses autres propriétés correspondent exactement à celles du sel de soude saturé du principe phospho-organique naturel.

Le problème de la constitution chimique de ce principe était donc définitivement élucidé, grâce à la synthèse de l'acide inosito-hexaphosphorique, lorsque *Anderson*²⁾ est venu tout récemment

¹⁾ Le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes à l'état libre ou sous forme de sels a, comme on sait, la curieuse propriété de retenir 3 mol. d'eau qu'il est impossible de faire partir sans décomposer la substance et qui simulent ainsi de l'eau de constitution. C'est cette propriété qui a empêché, pendant de longues années, de reconnaître la véritable constitution chimique du principe en question.

²⁾ *J. of biol. Chem.* **43**, 167 (1920).

mettre en doute mes résultats après avoir essayé, dit-il, « de répéter mon travail ».

En réalité, tout en se conformant à mes indications quant à la réaction elle-même, il a préféré suivre une voie personnelle pour isoler l'acide inosito-hexaphosphorique. Malheureusement, il a eu recours à des moyens susceptibles plutôt de décomposer l'acide et incapables de le séparer de son mélange avec les autres éthers inosito-phosphoriques en présence.

Anderson neutralise, en effet, la solution aqueuse du produit de réaction avec de la lessive de soude au tournesol et sature de cette façon environ deux tiers d'équivalents acides des éthers, en laissant le métaphosphate intact. La séparation presque complète des phosphates minéraux, réalisée par moi, devient impossible. Pour se débarrasser du métaphosphate resté en solution et qui gênerait les opérations consécutives, notre auteur ajoute de l'acide sulfurique et chauffe pendant une heure à 100°.

Or, l'acide inosito-hexaphosphorique qui ne s'altère pas à cette température sous l'influence de la lessive de soude, est assez fragile en milieu acide. D'après mes expériences, une solution deux fois normale de cet acide, chauffée au bain-marie bouillant, la température de la solution étant de 96°, fait apparaître, au bout d'une heure, 2,3 pour cent du phosphore total sous forme d'acide phosphorique minéral. Cela indique la décomposition de 13,8 pour cent de substance, dans l'hypothèse de la formation d'éther inosito-pentaphosphorique.

Ayant chauffé avec de l'acide sulfurique, *Anderson* essaye d'isoler l'acide inosito-hexaphosphorique, en transformant le mélange d'éthers en sels acides de baryte qu'il laisse précipiter de leur solution chlorhydrique spontanément ou à l'aide de l'alcool :

Cette méthode a effectivement donné d'assez bons résultats, entre les mains de cet auteur, tant qu'il ne s'agissait que de séparer le produit naturel des phosphates minéraux qui l'accompagnent. Mais, en présence de l'acide pyrophosphorique ou des éthers inférieurs de l'inosite dont les sels de baryte, sauf celui de l'éther inosito-monophosphorique, possèdent une solubilité analogue, elle est difficilement applicable.

Après un long travail de purification, *Anderson* arrive à isoler, dans une expérience avec 12 gr. d'inosite, deux préparations barytiques.

La première, d'un poids de 7,3 gr., correspond à la formule $C_{12}H_{18}O_{32}P_3Ba_3$ ou calculé pour l'acide libre $C_6H_{12}O_{16}P_4$. Ce serait « un acide inosito-dipyrophosphorique dans lequel deux oxhydryles de chaque molécule pyrophosphorique sont combinés avec deux oxhydryles de l'inosite ».

La deuxième, pesant 4 gr. et pour laquelle l'auteur ne déduit aucune formule, a donné à l'analyse :

$$C = 8,41\% ; H = 1,33\% ; P = 17,89\% ; Ba = 35,21\%$$

ou pour l'acide libre

$$C = 12,88\% ; H = 2,83\% ; P = 27,41\%.$$

Cette substance serait « un mélange des éthers inosito-phosphoriques dont la nature ne pouvait être déterminée ».

De ces recherches, *Anderson* croit pouvoir conclure que « la synthèse de l'acide phytique ou inosito-hexaphosphorique ne peut être considérée comme réalisée et il paraît douteux qu'on puisse synthétiser la substance en question par les méthodes employées jusqu'ici ».

Cette conclusion est d'autant plus étrange que l'auteur qui s'était proposé de « répéter mon travail » n'avait qu'à suivre exactement mes indications pour obtenir un résultat positif.

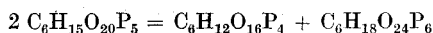
On trouve d'ailleurs dans le mémoire d'*Anderson* encore d'autres raisons de considérer sa conclusion comme injustifiée.

Avec 12 gr. d'inosite, on devrait obtenir théoriquement environ 70 gr. de sels de baryte de ses éthers. *Anderson* n'en a isolé et analysé que 11,3 gr, c'est-à-dire environ 16 pour cent. 84 pour cent de ces éthers sont restés indéterminés et pouvaient très bien contenir de l'acide inosito-hexaphosphorique.

La composition de la deuxième préparation barytique dont l'analyse est citée plus haut, se laisse également exprimer par une formule. Les nombres calculés pour l'acide libre correspondent à celle de $C_6H_{16}O_{20}P_5$ ou plutôt $C_6H_{15}O_{20}P_5$, les dosages de l'hydrogène donnant généralement des résultats trop forts.

Si cette préparation n'est réellement, comme le pense *Anderson*, qu'un mélange d'éthers inosito-phosphoriques, elle contient nécessairement de l'éther hexaphosphorique; la preuve vainement cherchée par cet auteur nous serait apportée ainsi à son insu et en quelque sorte malgré lui.

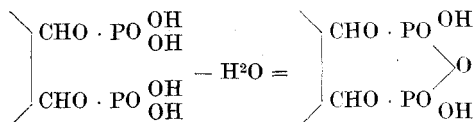
La formule ci-dessus pourrait, en effet, s'appliquer à un mélange de « l'éther dipyrophosphorique » et de l'éther hexaphosphorique de l'inosite



Quoiqu'il en soit, le seul point qui mériterait, à mon avis, d'être relevé dans le travail d'*Anderson* est la constatation de l'existence dans le produit de réaction, traité d'après lui, d'un acide *tétrabasique* contenant quatre groupements phosphoriques (acide « inosito-dipyrophosphorique »?).

J'ai eu aussi l'occasion d'isoler du mélange des éthers inosito-phosphoriques, en dehors de l'acide inosito-hexaphosphorique, un éther tétraphosphorique, mais c'était l'acide *octobasique* normal $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 [\text{PO}(\text{OH})_2]_4$.

Il n'est pas impossible que les éthers inosito-phosphoriques qui se forment de prime abord, perdent, sous l'influence de l'anhydride phosphorique en excès, une molécule d'eau pour deux restes phosphoriques voisins, d'après le schéma :



Le chauffage consécutif avec de la lessive de soude transformerait ces anhydrides internes en éthers de structure normale.

Partie expérimentale.

L'occasion me paraît bonne de compléter l'exposé qui précède par un certain nombre de faits expérimentaux et de données analytiques qui n'ont pu trouver place dans les brèves notes, présentées à l'Académie des Sciences.

Comme la séparation de l'éther inosito-hexaphosphorique se fait à l'état de sel double de chaux et de soude qu'on transforme, pour mieux l'identifier, en sel de soude saturé, il est nécessaire de rappeler, avant tout, le mode de préparation de ces sels cristallisés et de préciser leurs propriétés.

Préparation du sel double de chaux et de soude du principe phospho-organique naturel.

A un extrait faiblement acide de graines oléagineuses, à un extrait aqueux de graines de céréales ou de légumineuses, ou au jus de pommes de terre¹⁾, débarrassé de sa fécule, on ajoute de l'acétate de chaux en solution jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité blanc est essoré à la trompe, lavé à l'eau, dissous dans un petit excès d'acide chlorhydrique concentré et reprécipité au moyen de deux volumes d'alcool. Après quelques heures, on filtre de nouveau à la trompe, lave à l'alcool et sèche le produit dans le vide sulfurique. On obtient ainsi un sel acide de chaux plus ou moins pur et presque complètement soluble dans l'eau²⁾.

Il s'agit alors de remplacer la moitié environ de sa chaux par de la soude et d'achever la saturation par la même base.

Dans ce but, on dissout le sel acide de chaux pesé dans 3 volumes d'eau — la dissolution est assez lente —, et l'on ajoute 3 parties d'acide oxalique en solution pour 14 parties de sel, puis une quantité à peu près équivalente de lessive de soude, de façon à neutraliser l'acide oxalique, soit 5 parties de lessive 10-n pour les 3 parties d'acide oxalique employées. Au bout de 2 à 3 heures, on filtre l'oxalate de chaux et on le lave à l'eau. La liqueur filtrée et les eaux de lavage réunies ne doivent pas dépasser 15 fois le poids du sel acide de chaux mis en œuvre. Enfin, pour neutraliser complètement l'acide phospho-organique de réserve, on verse, d'un seul coup, dans la solution 9 parties de lessive de soude 10-n. et l'on agite vivement³⁾. Le mélange s'échauffe légèrement, le précipité formé tout

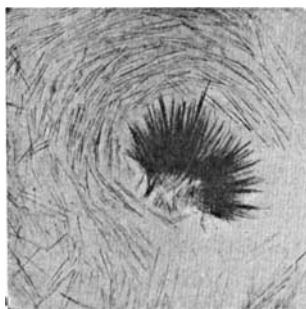


Fig. 1.

¹⁾ Ce jus doit être préparé à basse température, de préférence en hiver, sinon l'acide inosito-hexaphosphorique se dégrade rapidement sous l'influence d'une *phytase* très active, contenue dans les tubercules.

²⁾ La phytine du commerce, ayant à peu près la composition du sel acide de chaux et de magnésie ($C_6H_{12}O_{24}P_6 \cdot 3H_2O$)₂Ca₂Mg, peut être employée directement à la préparation du sel cristallisé de chaux et de soude, car la présence du magnésium, de même que de faibles quantités de manganèse ne trouble en rien la cristallisation.

³⁾ Pour faciliter les mesures, on prend de la soude normale, lorsqu'on n'a que peu de sel à cristalliser (au-dessous de 1 gr.).

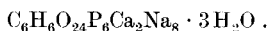
d'abord se redissout, puis la solution filtrée commence à déposer sur les parois du verre des houppettes blanches, composées d'aiguilles fines et molles, nettement visibles à la loupe ou, mieux, au microscope. Le lendemain le liquide en est rempli.

Je dois à la grande obligeance de M. le prof. *L. Maquenne* la microphotographie de ces cristaux (fig. 1).

Pour les obtenir à l'état sec, on les jette sur un filtre sans plis, on les lave à l'eau, à l'alcool et on les sèche sur une assiette poreuse. Le rendement est de 35 pour cent environ. En recommençant sur les eaux-mères les mêmes opérations on obtient de nouvelles quantités.

Trituré dans un mortier et séché à l'air, à basse température, le sel contient environ 38 % d'eau partant à 120°, ce qui correspond à 33H₂O. En été, la teneur en eau des cristaux laissés à l'air tombe à 29,9 % (23H₂O). Séchés sur l'acide sulfurique jusqu'à ce que 1 gr. de sel ne perde pas plus d'une fraction de mgr., en 3 heures, les cristaux contiennent encore 13,15 % d'eau (8H₂O). Abandonnés, pendant des mois, dans l'exsiccateur, ils continuent à perdre de l'eau pour arriver à une teneur de 3 molécules dont deux s'en vont à 100°—105° et la dernière à 110°—120°.

Il convient donc de sécher ce sel pour l'analyse à 120°. A cette température, il correspond à la formule



comme il fut indiqué déjà précédemment.

Le sel double de chaux et de soude a été préparé à partir de nombreuses graines végétales et souvent analysé. J'indiquerai ici les chiffres se rapportant à deux préparations: *A* obtenue avec de la graine de *Papaver Somniferum*, étudiée par moi en dernier lieu et *B* isolée du jus de pommes de terre. Cette dernière préparation présente un certain intérêt biologique, car la présence en quantité sensible de phosphore en combinaison organique que j'avais indiquée dès 1901¹⁾, fut niée depuis par quelques auteurs, notamment par *Stutzer*²⁾.

Analyse de la préparation A, séchée à 120°.

0,3245 subst. ont donné 0,2637 cendres, 0,0921 CaSO₄ et 0,1553 NaCl
0,1326 subst. ont donné 0,0917 Mg₂P₂O₇
0,7820 subst. ont donné 0,2091 CO₂ et 0,1070 H₂O.

Analyse de la préparation B, séchée à 120°.

0,3758 subst. ont donné 0,3051 cendres, 0,1050 CaSO₄ et 0,1817 NaCl
0,1197 subst. ont donné 0,0823 Mg₂P₂O₇
0,6231 subst. ont donné 0,1684 CO₂ et 0,0813 H₂O.

¹⁾ Revue gén. de Botanique **12**, 5 (1901).

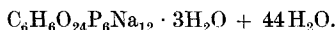
²⁾ Bio. Z. **7**, 471 (1908).

Calculé pour $C_6H_6O_{24}P_6Ca_2Na_8 \cdot 3H_2O$	cendres	81,37	Ca	8,28	Na	19,05
Trouvé pour la préparation A		„ 81,27	„	8,35	„	18,82
Trouvé pour la préparation B		„ 81,19	„	8,22	„	19,01
Calculé	P	19,25	C	7,45	H	1,24%
Trouvé A	„	19,25	„	7,29	„	1,52%
Trouvé B	„	19,13	„	7,37	„	1,45%

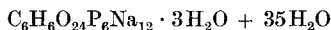
Préparation du sel saturé de soude cristallisé.

On dissout n'importe quel sel ou mélange de sels du principe phospho-organique de réserve, pur ou impur, dans de l'acide chlorhydrique dilué et l'on précipite la solution avec du chlorure ferrique jusqu'à coloration jaune persistante de la liqueur. On filtre le sel ferrique précipité, on le lave à l'eau, on le délaie avec soin dans le même véhicule de façon à en obtenir une suspension claire, puis on ajoute de la lessive de soude pure, en agitant fortement, jusqu'à ce que la suspension ne brunisse plus et qu'une goutte déposée sur du papier à filtrer ne s'étende pas, mais forme un liséré humide parfaitement incolore autour de la tache brune. Il y a alors un excès suffisant de soude pour permettre une bonne filtration et un lavage complet de l'hydroxyde. La liqueur filtrée, mélangée avec un demi-volume d'alcool, se trouble fortement et dépose un sirop qui ne tarde pas à se prendre en masse, s'il ne contient pas trop d'impuretés.

On décante alors l'alcool, on dissout la masse cristalline ou éventuellement le sirop dans 2 volumes d'eau, on chasse au bain-marie le reste de l'alcool et l'on abandonne le tout à une température de 2°—3°. La majeure partie du sel de soude cristallise bientôt sous forme de masse compacte, adhérente à la capsule et composée de prismes clinorhombiques. Ce sel est efflorescent, fond dans son eau de cristallisation au-dessous de 46° et correspond à la formule



Un autre hydrate du même sel se dépose, lorsqu'on le cristallise lentement vers 20° ou d'une solution diluée à froid. Les cristaux sont particulièrement bien formés et ne sont nullement efflorescents. Leur composition s'exprime par la formule



et c'est ce sel qu'on a avantage de préparer pour l'analyse ou pour l'examen cristallographique.

Prismes clinorhombiques aplatis, d'un aspect brillant, très peu solubles dans l'eau froide, excessivement solubles dans l'eau au-dessus de 50° et complètement insolubles dans l'alcool. Point de fusion 58°—59°. Leur solution aqueuse est alcaline à la phénolphthaléine et peut être titrée avec précision en présence de l'hélianthine: on emploie exactement 6 équivalents d'acide pour obtenir la coloration rose de cet indicateur. Avec la phénolphthaléine, le virage est progressif et par conséquent incertain. La décoloration est obtenue avec environ $\frac{10}{3}$ d'acide normal par molécule.

On analyse ce sel séché à l'air sans le déshydrater préalable-
ment. Pour le dosage de l'eau de cristallisation, on séchera le
sel pulvérisé dans le vide sur l'acide sulfurique et seulement après
dans l'étuve, à 120°. Il y a départ de 35 H₂O. A 180°, ce sel perd
encore 1,5 H₂O et, à 210°, 2,5 H₂O, mais il subit alors une décom-
position profonde, la moitié environ de son phosphore total pas-
sant à l'état de pyrophosphate de soude¹⁾.

J'ai dû renoncer au dosage du carbone, la combustion complète
du sel saturé de soude présentant de grandes difficultés.

0,5372 subst. ont perdu, à 120°,	0,2097 H ₂ O		
0,9629 subst. ont perdu, à 120°,	0,3754	„	
0,4682 subst. ont donné	0,2322 cendres et	0,2032 NaCl	
0,5867 subst. ont donné	0,2906 cendres et	0,2561	„
0,1786 subst. ont donné	0,0738 Mg ₂ P ₂ O ₇		
0,2854 subst. ont donné	0,1186	„	
 C ₆ H ₆ O ₂₄ P ₆ Na ₁₂ · 3H ₂ O + 35H ₂ O			
Calculé	35H ₂ O 39,18	Na 17,16;	P 11,57,
Trouvé	„ 39,04; 38,99	„ 17,07; 17,16	„ 11,50; 11,55
	Calculé cendres	3Na ₄ P ₂ O ₇ 49,63%	
	Trouvé cendres	„ 49,59; 49,53%	

Il est utile de se familiariser avec la préparation de ces sels
naturels avant de procéder à la séparation plus délicate de l'acide
inosito-hexaphosphorique synthétique du mélange complexe où
il prend naissance.

Synthèse de l'acide inosito-hexaphosphorique.

Ethérification. — Dans un flacon de 200 gr. à large ouverture
et bouchant à l'émeri, on chauffe jusqu'à dissolution complète
6 gr. d'inosite anhydre (1 mol.) avec 28 gr. d'acide orthophospho-
rique déshydraté dans le vide à 100°—110° (8,5 mol.).

On ajoute alors à la solution encore chaude 45 gr. d'anhydride
phosphorique, par fractions d'environ 10 gr. et à quelques minutes
d'intervalle, en ayant soin de le délayer dans la masse avec une
spatule ou en agitant et de bien boucher le flacon. La tempéra-
ture s'élève et l'on achève la réaction en maintenant le mélange,
à environ 120°, pendant 3 heures. Le contenu du flacon brunit
un peu. Il a une consistance mielleuse et tient en suspension
des grumeaux transparents d'acide métaphosphorique. Après
refroidissement il devient demi-solide et se laisse étirer en fils.

¹⁾ C. R. 169, 37 (1919).

Ce produit a une composition fort complexe et il s'agit d'en isoler l'éther inosito-hexaphosphorique. Je décrirai ici le procédé légèrement modifié donnant des rendements supérieurs.

Séparation des phosphates minéraux. — On introduit, au moyen d'une spatule en nickel, le produit de réaction refroidi, en petites portions, et en agitant continuellement dans 500 cm³ de lessive de soude 5-n. Cette quantité est calculée de façon à avoir dans la solution, après la saturation complète des éthers formés et de l'acide pyrophosphorique qui prendra tout à l'heure naissance aux dépens de l'acide métaphosphorique, un excès d'environ 25 gr. de soude caustique.

La majeure partie du produit étant dissoute, on remplit le flacon avec la solution devenue chaude pour enlever ce qui adhère aux parois, on lave le flacon et la spatule avec 100 cm³ d'eau et l'on chauffe la solution réunie à l'eau de lavage dans une capsule de porcelaine tarée, d'abord sur une toile métallique jusqu'à l'ébullition, pendant 5 minutes, puis au bain-marie bouillant jusqu'à ce que le poids de la solution atteigne 500 gr. environ. On laisse cristalliser. Le lendemain les cristaux minéraux sont essorés à la trompe et lavés, sur l'entonnoir même, avec 75 cm³ d'eau froide. A l'état humide, le sel séparé pèse environ 200 gr. Il est imbibé encore de petites quantités d'éthers inosito-phosphoriques qu'on négligera pour ne pas compliquer les choses.

Les eaux-mères sont concentrées au bain-marie jusqu'au poids de 175 gr. Au bout de quelques heures, nouvelle cristallisation qu'on essore et lave comme précédemment. Elle pèse humide environ 50 gr.

Les deuxièmes eaux-mères sont mélangées avec un volume d'alcool à 85 % et laissées une nuit. On décante l'alcool contenant la soude en excès; le dépôt est formé par un sirop épais contenant en suspension les dernières fractions du pyrophosphate cristallisé. On verse le tout sur un petit entonnoir de *Buchner* et l'on sépare à la trompe le sirop des cristaux, en s'aidant de petites quantités d'alcool à 50 %. L'opération est lente mais aboutit au résultat désiré. Enfin, on redissout les derniers cristaux, dans 10 cm³ d'eau, reprécipite avec de l'alcool à 85 % et, lorsque le sel a de nouveau cristallisé, on sépare les dernières traces de sirop qu'on réunit avec la portion principale.

Comme on le voit, il est possible de séparer par cristallisation la presque totalité des phosphates minéraux se trouvant dans

le produit de réaction. Le peu de pyrophosphate qui reste dans le sirop n'empêche plus la séparation de l'éther inosito-hexaphosphorique du mélange avec les éthers inférieurs de l'inosite.

Précipitation fractionnée des sels de chaux. — Le sirop séparé de l'alcool est dissous dans 500 cm³ d'eau, acidifié avec 15 cm³ d'acide acétique glacial et précipité avec 50 cm³ d'une solution d'acétate de chaux à 20%. Le précipité, essoré à la trompe et lavé à l'eau, est mis de côté (fraction I). La liqueur filtrée est de nouveau précipitée avec 50 cm³ de la même solution d'acétate (fraction II). On chauffe alors le filtrat à l'ébullition et l'on ajoute les derniers 50 cm³ d'acétate de chaux; le précipité, filtré à chaud et lavé à l'eau froide, représente la fraction III.

Chacune de ces trois fractions est transformée séparément en sel acide de chaux, après dissolution dans de l'acide chlorhydrique concentré, et séchée dans le vide sur l'acide sulfurique. Dans deux expériences parallèles, on a obtenu les poids suivants de sels acides de chaux:

Fraction	Expérience I	Expérience II
I	6,7 gr.	8,9 gr.
II	7,4 gr.	7,1 gr.
III	2,1 gr.	1,8 gr.

Cristallisation du sel double de chaux et de soude. — Le sel acide de chaux de chaque fraction a été soumis au traitement décrit plus haut pour le sel correspondant de l'acide inosito-hexaphosphorique naturel. Pour la première fraction de l'expérience I, on a pris, par exemple, 1,45 gr. d'acide oxalique cristallisé et 2,4 cm³ de lessive de soude 10-n. Après filtration de l'oxalate de chaux, on a ajouté 4,5 cm³ de la même lessive pour la saturation complète du sel.

Je crois utile de signaler ici une certaine différence par rapport au produit naturel. Contrairement à ce qu'on a vu pour ce dernier, le précipité qui se forme, lorsqu'on verse d'un coup la lessive de soude, ne se redissout pas complètement. L'insoluble est beaucoup plus important dans la première fraction que dans les deux dernières. On le filtre sans retard sur un petit filtre à plis et on le lave une fois avec de l'eau. Le volume total du liquide filtré et de l'eau de lavage ne doit pas dépasser, dans ce cas, 10 fois le poids du sel acide de chaux mis en œuvre.

De la fraction I se séparent tout d'abord des globoïdes qu'on filtre au bout de quelques heures, puis on voit apparaître les houpettes caractéristiques du sel double de chaux et de soude. Très lente au début, la cristallisation dure 3 à 4 jours.

La fraction II commence à cristalliser plus rapidement. L'aspect des cristaux est contrôlé chaque fois au microscope.

Voici les rendements en grammes des différentes fractions en sel double de chaux et de soude, dans les deux expériences précitées.

Exp.	Fr. I	Fr. II	Fr. III	Ensemble	
				Séché à l'air	à 120 ⁰ ¹⁾
I	1,12	2,76	0,30	4,18	2,58
„ II	1,45	2,48	0,12	4,05	2,48

6 gr. d'inosite correspond théoriquement à 32,29 gr. d'inosito-hexaphosphate de chaux et de soude séché à 120⁰; le rendement, dans la première expérience, est donc de 8,08 %, dans la deuxième, de 7,7 %.

Mais ces rendements ne sont que des *minima*, car les eaux-mères doivent en contenir encore. Cependant, on n'a pas réussi à en isoler des quantités sensibles.

Analyse du sel double de chaux et de soude synthétique, séché à 120⁰.

0,3622 subst. ont donné	0,2940 cendres,	0,0995 CaSO ₄	et 0,1751 NaCl
0,4115 subst. ont donné	0,3353 cendres,	0,1132	„
0,2129 subst. ont donné	0,1473 Mg ₂ P ₂ O ₇		
0,1197 subst. ont donné	0,0827	„	
0,4262 subst. ont donné	0,1132 CO ₂	et 0,0609 H ₂ O	
0,3666 subst. ont donné	0,1036	„	et 0,0454 „
Calculé pour C ₆ H ₆ O ₂₄ P ₆ Ca ₂ Na ₈ · 3H ₂ O	cendres	81,37	Ca 8,28
Trouvé		„ 81,17; 81,48	„ 8,08; 8,09
Calculé	Na 19,05	P 19,25	C 7,45
Trouvé	„ 19,01	„ 19,22; 19,30	„ 7,25; 7,70
			H 1,24%
			„ 1,59; 1,38%

Transformation du sel double de chaux et de soude en sel saturé de soude. — 5 gr. de sel double synthétique furent dissous dans l'eau au moyen d'acide chlorhydrique dilué et transformés en sel de soude saturé, par l'intermédiaire du sel ferrique, en suivant exactement la méthode décrite. On obtint facilement 4,2 gr. de beaux

¹⁾ On a déterminé le résidu sec dans une partie aliquote des 3 fractions mélangées de chacune des deux expériences, à 120⁰

Exp. I. 0,4237 subst. ont perdu 0,1607 H₂O = 37,93%

Exp. II. 0,3687 subst. ont perdu 0,1434 H₂O = 38,89%

cristaux fondant dans leur eau de cristallisation, à 58°—59°. Ce sel fut analysé et comparé avec le sel correspondant naturel.

0,1859 subst. ont perdu, à 120°, 0,0720 H ₂ O	
0,4024 subst. ont donné 0,1982 cendres et 0,1750 NaCl	
0,1783 subst. ont donné 0,0739 Mg ₂ P ₂ O ₇ .	
$C_6H_6O_{24}P_6Na_{12} \cdot 3H_2O + 35H_2O$	
Calculé 35 H ₂ O 39,18 Na 17,16 P 11,53 cendres 49,63%	
Trouvé „ 38,73 „ 17,10 „ 11,53 „ 49,25%	

Une solution de 0,6069 gr. de substance fut titrée en présence de phénolphtaléine et d'hélianthine avec de l'acide sulfurique 0,1-n. On a employé 12,5 cm³ d'acide pour décolorer la phénolphtaléine et 22,6 cm³ pour colorer en rose l'hélianthine. On calcule pour 6 équivalents 22,65 cm³ d'acide décimormal.

Examen cristallographique comparé des sels de soude saturés naturel et synthétique.

M. R. Sabot, chef des travaux de minéralogie à l'Université de Genève, qui a bien voulu se charger de cet examen et auquel je tiens à renouveler ici mes remerciements, m'a remis la note suivante:

«L'inosito-hexaphosphate de soude saturé cristallise dans le système monoclinique, avec allongement de préférence suivant l'arête ph^1 et aplatissement selon p ; plus rarement les cristaux présentent un allongement parallèlement à h^1g^1 avec développement sensiblement égal de p et de h^1 (fig. 2).

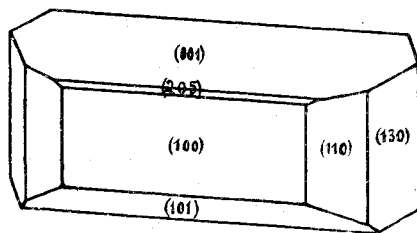


Fig. 2.

Les mesures ont porté sur des cristaux du produit naturel d'une part et du produit artificiel d'autre part. L'identité des deux produits ressort du tableau suivant, où sont indiquées les coordonnées sphériques moyennes, d'après les mesures effectuées au goniomètre théodolite.

faces	produit synthétique		produit naturel		moyenne	
	ϱ	φ	ϱ	φ	ϱ	φ
$h^1 = (100)$	90°	0° 0'	90°	0° 0'	90°	0° 0'
$m = (110)$	90°	329° 29'	90°	329° 25'	90°	329° 27'
$g^2 = (130)$	90°	300° 0'	90°	299° 42'	90°	299° 51'
$g^2 = (\bar{1}30)$	90°	240° 54'	90°	240° 51'	90°	240° 53'
$m = (\bar{1}10)$	90°	211° 19'	90°	211° 8'	90°	211° 14'
$h^1 = (100)$	90°	180° 10'	90°	179° 48'	90°	180° 0'
$m = (110)$	90°	149° 32'	90°	149° 32'	90°	149° 32'
$g^2 = (\bar{1}30)$	90°	120° 1'	90°	119° 45'	90°	119° 58'
$g^2 = (\bar{1}\bar{3}0)$	90°	60° 58'	90°	61° 3'	90°	61° 0'
$m = (\bar{1}10)$	90°	31° 22'	90°	31° 20'	90°	31° 21'
$p = (001)$	18° 17'	0° 0'	18° 9'	0° 0'	18° 13'	0° 0'
$a^1 = (\bar{1}01)$	35° 19'	180° 0'	35° 21'	180° 0'	35° 20'	180° 0'
$0^{5/2} = (205)$	36° 49'	0° 0'	—	—	36° 49'	0° 0'

Les éléments de la forme primitive, calculés à partir des angles moyens, sont les suivants:

$$Z X = 108^\circ 13' \quad a : b : c = 0,630066 : 1 : 0,639015.$$

Les formes développées sont, dans l'ordre d'importance décroissante: (001), (100), (110), (130), puis (101) parfois absente et de développement très variable, (205) plutôt rare.

Quant aux caractères optiques, le plan des axes optiques est perpendiculaire à g^1 et la bissectrice Np est approximativement perpendiculaire à p .

Autres constituants organiques du produit de réaction.

De nombreuses expériences ont été entreprises dans cette direction. N'ayant pu isoler que des sels amorphes dont le caractère n'était rien moins que défini, j'ai renoncé à leur publication. Je voudrais cependant faire exception pour celles de ces expériences qui démontrent qu'il est impossible de séparer du produit de réaction, traité d'après ma méthode, des anhydrides internes rappelant l'acide «inosito-dipyrophosphorique» d'*Anderson*.

Nous avons vu précédemment, que lorsqu'on ajoute de la lessive de soude aux différentes fractions de sels acides de chaux partiellement décalcifiées, en vue de leur saturation complète, il se forme un précipité qui, contrairement à ce qu'on observe avec

l'acide inosito-hexaphosphorique pur, ne se redissout pas intégralement. J'ai donc réuni quelques-uns de ces précipités, lavés à l'eau, et je les ai dissous dans de l'acide chlorhydrique très dilué. En ajoutant de l'acétate de chaux en excès, j'ai obtenu un précipité blanc qui, filtré, lavé à l'eau et séché à 120° pesait 3,5 gr. Il fut analysé.

0,1794 subst. ont donné 0,1342 cendres
 0,1044 subst. ont donné 0,0754 Ca SO₄ et 0,0739 Mg₂P₂O₇
 Trouvé: cendres 74,80 Ca 21,24 P 19,70% Ca : P = 5 : 6.

ce qui correspond à peu près à un sel pentacalcique d'un isomère de l'hexaphosphate d'inosite.

Ce produit présente cependant un mélange, ainsi qu'il est facile de s'en assurer, en le dissolvant dans de l'acide chlorhydrique dilué et en le transformant en sel de sodium au moyen du chlorure ferrique. La solution du sel de soude, agitée avec un volume d'alcool, laisse cristalliser petit à petit environ 2 gr. de pyrophosphate de soude. Recristallisé dans l'eau, ce sel était exempt de matière organique, donnait un précipité blanc avec du nitrate d'argent et perdait, calciné dans un creuset de platine, 10 molécules d'eau.

0,3250 subst. ont perdu 0,1310 H₂O
 Calculé pour Na₄P₂O₇ + 10H₂O H₂O 40,32%
 Trouvé „ 40,30%

Le sirop, séparé du pyrophosphate, est dissous dans l'eau et partagé en deux portions dont l'une est précipitée par de l'acétate de cuivre, l'autre par de l'acétate de chaux. Les précipités, essorés et lavés à l'eau, furent soumis à l'analyse, après dessiccation à 130°.

Sel de cuivre: 0,2045 subst. ont donné 0,0832 Cu₂S et 0,1174 Mg₂P₂O₇
 Calculé pour C₆H₈O₆(PO · O₂Cu)₄ + 2H₂O Cu 32,51 P 15,85%
 Trouvé „ 32,64 „ 16,04%

Sel de calcium: 0,2069 subst. ont donné 0,1384 CaS₄O et 0,1460 Mg₂P₂O₇

C₆H₈O₆ $\left[\begin{array}{l} (\text{PO} \cdot \text{O}_2\text{Ca})_3 \\ \text{PO}(\text{OH})_2 \end{array} \right]$
 Calculé Ca 19,54 P 20,19%
 Trouvé „ 19,67 „ 19,64%.

Il s'agit évidemment de l'éther *inosito-tétraphosphorique* normal, donnant des sels octo- et hexabasiqes, tout différent de l'acide «inosito-dipyrophosphorique» tétrabasiqes d'Anderson.

Un dosage de calcium et de phosphore dans le précipité calcique initial, obtenu du mélange des éthers inosito-hexaphosphoriques immédiatement après la séparation du pyrophosphate de soude, dans deux autres opérations, a donné :

Ca = 21,35 % et P = 19,46 % Ca : P = 5 : 6

Ca = 20,63 % et P = 19,96 % Ca : P = 4 : 5

ce qui prouve encore l'absence des anhydrides observés par *Anderson*.

Conclusions.

1. L'emploi de l'anhydride phosphorique, à 120°, comme déshydratant dans l'éthérisation de l'acide phosphorique par l'inosite, conduit indubitablement à la formation de l'acide inosito-hexaphosphorique, à côté des éthers inférieurs de l'inosite. Le rendement effectif de 8 % d'acide doit être considéré comme un *minimum*, car les eaux-mères du sel double de chaux et de soude en contiennent probablement une certaine quantité qu'il fut toutefois impossible d'isoler.

2. La séparation de l'acide inosito-hexaphosphorique doit se faire après chauffage du produit de réaction avec un excès de lessive de soude et réussit facilement, après cristallisation méthodique des phosphates minéraux, sous forme de sel double de chaux et de soude. Pour compléter l'identification, on transforme ce dernier en sel saturé de soude, également cristallisé.

3. Les résultats négatifs d'*Anderson* sont dus à la méthode défectueuse qu'il a choisie pour traiter le produit de réaction. Celui-ci semble contenir des anhydrides internes des éthers inosito-phosphoriques *avant*, mais certainement pas *après* le chauffage avec de la soude.

4. L'acide inosito-hexaphosphorique synthétique est identique, par les caractères chimiques et cristallographiques de ses sels, avec le principe phospho-organique de réserve des plantes vertes.

5. Pour rappeler la propriété de ce principe et de la plupart de ses sels connus de retenir énergiquement 3 molécules d'eau qu'il est impossible d'enlever même partiellement sans décomposer la substance, je propose d'écrire sa formule $C_6H_{18}O_{24}P_6 \cdot 3H_2O$.

Laboratoire privé de l'auteur, Chêne-Bougeries, Genève.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1920.

Avril.

54. *Duparc (Louis)*. Contribution à l'analyse des silicates naturels. Genève. — Bull. de la Soc. française de minéralogie **42**, 138.
55. *Ephraïm (Fritz)* und *Moser (Franz)*. Über die Natur der Nebervalenzen. Salze mit hohem Ammoniak-Gehalt. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **53**, 548.
56. *Frei*. Über zwei interessante Fälle von umgekehrtem Hartguss. Zürich. — Giessereizeitung **17**, 109, 130.
57. *Guggenheim (M.)*. Die biogenen Amine. (Berlin). Basel.
58. *Hallauer (Ernst Rich.)*. Zur Kenntnis der elektrochemischen Oxydation der Benzol-m- und Benzol-p-disulfosäure. Diss. Basel (Prof. Fichter).
59. *Hess (W. R.)*. Viscosimeter und Temperaturregulierung. Zürich. Physiol. Univ.-Lab. — Pflügers Archiv **180**, 61.
60. *Hofmann (Ernst)*. Die Bestimmung freier Schwefelsäure in Wolle und Leder. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
61. *Kasperovics (W.)*. Die Heissluftspritzverzinkung. Zürich — El. ch. Z. **26**, 121.
62. *Klinkert (Jan)*. Zur Kenntnis der kryptoisomeren Nitrostilbene. Diss. Univ. Zürich (Prof. Pfeiffer).
63. *Magasanik (Isaac)*. Saure Komplexe mit organischen Säureradikalen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Werner).
64. *Ott (E.)*. Über exakte gasanalytische Methoden. Zürich. Gaswerk der Stadt. — J. Gasbeleuchtung **63**, 198, 213, 246, 267.
65. *Posternak (S.)*. Sur les variations de la composition du phosphomolybdate d'ammonium. Genève. — C. R. **170**, 930.
66. *Pritzker (J.)*. Weitere Beiträge zur Backpulverfrage. Basel. — Schw. Ap. Z. **58**, 177, 190.
67. *Reutter de Rosemont (L.)*. Purification de la cocaïne brute. Genève. Univ. — Schw. Ap. Z. **58**, 225.
68. *Rosenthaler (L.)*. Der Amygdalingehalt der bitteren Mandeln. Alkaloidgehalt der Calabarbohnen. Bern. — Ber. dtsch. pharm. Ges. **30**, 8.
69. *Verda*. Rapporto fra gli acidi organici del vino e l'acido tartarico. Lugano. — Schw. Ap. Z. **58**, 193.

Mai.

70. *Araus (Julio)*. Contribution à l'étude de la stéréoisométrie géométrique. Thèse. Genève (Dr. Reich).
71. *Arbenz (E.)*. Zur Titration der Zuckerarten nach dem Verfahren von E. Rupp und F. Lehmann. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 33.

72. *Bamberger (Eugen)*. Über O. Fischers Basen aus p-Nitrosoanilinen und Arylhydrazinen, sowie Nachträgliches über Arylazohydroxyanilide. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — A. **420**, 137.
73. *Bistrzycki (A.)* und *Zen-Ruffinen (S.)*. Über Abkömmlinge von *a*-Arylphtaliden und ihre Überführung in Anthracenderivate. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 369.
74. *Briner (E.)* et *Jonas (R.)*. Sur la stabilisation de l'acide nitreux en vue des réactions opérées avec ce corps; applications à la diazotation. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **3**, 366.
75. *Fichter (Fr.)* und *Bonhôte (Gérald)*. Die elektrochemische Oxydation des p-Nitrotoluols und seiner Isomeren. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **3**, 395.
76. *Fichter (Fr.)*, *Brändlin (Robert)* und *Hallauer (Ernst R.)*. Bildung und Zerstörung aromatischer Sulfosäuren durch elektrochemische Oxydation. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **3**, 410.
77. *Fierz (Hans Eduard)*. Über die Einwirkung von wässrigem Ätznatron auf die *a*-Naphthylaminmonosulfosäuren. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 318.
78. *Fierz (Hans Eduard)* und *Weissenbach (Paul)*. Über die Reduktion von Nitronaphtalinsulfosäuren. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 305.
79. *Fierz (Hans Eduard)* und *Weissenbach (Paul)*. Zur Kenntnis der 1-Naphthalinsulfosäure. Zürich. Org.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 312.
80. *Geret (L.)*. Verwendung von Äther in Verbindung mit jodometrischen Bestimmungen. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 67.
81. *Geret (L.)*. Cumarin-Nachweis in Vanillin. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 69.
82. *Greinacher (H.)*. Zur Messung der Radiumemanation in Quellwässern. Zürich. Physikal. Inst. der Univ. — Physikal. Zeitschr. **21**, 270.
83. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Der physikalisch-chemische Mechanismus der Muskelkontraktion. Zürich. — Naturwissenschaften **8**, 359.
84. *Karrer (P.)* und *Widmer (Fr.)*. Über Oxycarbonylverbindungen. Die Synthese des Aspidinols. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 392.
85. *Laar (J. J. van)*. Quelques remarques sur la tension de la vapeur et la chaleur de vaporisation. La Tour près Vevey. — R. **39**, 215, 371.
86. *Muralt (Raoul von)*. Über die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf die *a*-Naphthylaminsulfosäuren. — Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
87. *Nägeli (Heinrich)*. Synthese des 7-Äthoxy-4'-dimethylamidoflavon. Diss. Bern (Prof. Tambor).
88. *Rius (Antonio)*. Sur la constitution de l'eau oxygénée. Bâle. Lab. de ch. inorg. de l'Univ. — Helv. **3**, 347.
89. *Schlesinger (Marguerite)*. Nouvelle synthèse de l'atophane. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
90. *Schlumpf (Emil)*. Isomeriemöglichkeiten und bekannte Isomeren bei Hexaminsalzen mit Diaminen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Werner).

91. *Schwarz (R.)*. Über die Bestimmung des Urans. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 330 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
92. *Stachelin (E.)*. Untersuchungen an Farbstoffketten. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **94**, 542 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
93. *Tonduz (Paul)*. Sur la composition chimique de deux vins vaudois de 1918. Lausanne. Station viticole. — Travaux ch. alim. **11**, 44.
94. *Verda (A.)*. Dosage du crésol dans le cresolum saponatum. Lugano. Lab. cant. d'hygiène. — Schw. Ap. Z. **58**, 238.

Jun.

95. *Baragiola (W. J.)* und *Schuppli (O.)*. Versuch einer Bilanz des spezifischen Gewichtes beim Weine. Zürich. Lab. des Kantonschemikers. — Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel **39**, 313.
96. *Beyer (Oskar)*. Neuere Beobachtungen auf dem Gebiete der Saccharinanalyse. Zürich. — Ch. Z. **44**, 437.
97. *Bonhôte (Gérald)*. Oxydation électrochimique des mononitrotoluènes isomères. Thèse. Neuchâtel (Prof. Fichter).
98. *Brenner (Carl)*. Beiträge zur Trennung des Mangans von Nickel und Kobalt Prom.-Arbeit. T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
99. *Guye (Ch. Eug.)*. Le principe de Carnot et l'évolution physico-chimique des organismes vivants. Genève. — Arch. Gen. **2**, 176.
100. *Guyot (W.)*. Sur une fermentation lactique. Genève. — Schw. Ch. Z. **1920**, 246.
101. *Häfliger (Josef)*. Untersuchungen menschlicher Organeeweisse auf Chlor. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
102. *Posternak (S.)*. Sur le dosage des petites quantités d'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate de baryum en présence et en l'absence du phosphore en combinaison organique. Genève. — Bl. [4] **27**, 507.
103. *Rosenthaler (L.)*. Mikrochemischer Nachweis des Opiums. Bern. — Schw. Ap. Z. **58**, 313.
104. *Spinner (J. R.)*. Zur Toxicologie des Eucalyptusöls und anderer ätherischer Öle, mit besonderer Berücksichtigung ihrer fruchtabtreibenden Wirkung. Zürich. — Deutsche med. Wochenschr. **46**. 389.
105. *Staudinger (H.)*. Über Polymerisation. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **53**, 1073.
106. *Staudinger (H.)*. Über Cyclobutandion-Derivate und die polymeren Ketene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **53**, 1085.
107. *Staudinger (H.)* und *Schotz (S.)*. Versuche zur Herstellung von optisch-aktiven Ketenen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **53**, 1105.
108. *Staudinger (H.)* und *Suter (E.)*. Cyclobutan-Derivate aus Diphenyl-Keten und Äthylen-Verbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **53**, 1092.
109. *Tommasi (Augusto)*. Über optisch-aktive Propylendiaminkobaltsalze. Diss. Univ. Zürich (Prof. Werner).

A. P.

Polysaccharide II¹⁾. Zur Konstitution der Diamylose

von

P. Karrer und C. Nägeli.

(20. I. 21.)

Durch die Untersuchungen von *Schardinger*²⁾ und die neueren von *H. Pringsheim*³⁾ sind durch Züchten des *Bacillus macerans* auf Stärke- und Glykogenlösungen aus diesen Polysacchariden eine Reihe neuer krystallisierter Verbindungen gewonnen worden, die man unter dem Namen „krystallisierte Dextrine“ oder „Amylosen“ zusammenfasst. Sie werden nach ihrem Verhalten gegenüber Jod in zwei Reihen, eine α -Reihe und eine β -Reihe eingeteilt. Die Saccharide der ersteren Reihe geben mit Jod grüne, in Nadeln krystallisierende Additionsverbindungen, bei den Gliedern der β -Reihe sind diese Verbindungen braunrot.

Aus der α -Reihe sind bekannt geworden:

eine Oktamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_4 + 4C_2H_5OH$
 eine α -Hexamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3 + ? C_2H_5OH$
 eine Tetramylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2 + 2C_2H_5OH$
 eine Diamylose $(C_6H_{10}O_5)_2 + 2H_2O$

Die β -Reihe umfasst:

die β -Hexamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2 + 9H_2O$
 die Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3 + 4H_2O$

Alle diese Verbindungen sind einheitlich und gut krystallisiert. Die Oktamylose, die α -Hexamylose und die Tetramylose sind Polymere der Diamylose, denn sie werden schon durch die schonendsten Substitutionsprozesse wie Acetylierung und Benzoylierung bei gewöhnlicher Temperatur in Substitutionsprodukte der Diamylose übergeführt. Auch spricht ihre gegenseitige Umwandlung durch Erhitzen in Lösungsmitteln für Polymerie.

¹⁾ I. Mitteilung, *Helv.* **3**, 620 (1920).

²⁾ *Wiener klin. Wochenschr.* **1904**, Nr. 81; *Centralbl. f. Bakt. II. Abt.* **14**, 772 (1905); **19**, 161 (1907); **22**, 98 (1909); **29**, 188 (1911).

³⁾ *B.* **45**, 2533 (1912); **46**, 2959 (1913); **47**, 2565 (1914).

Aus ähnlichen Gründen ist die β -Hexamylose ein Polymerisationsprodukt der Triamylose; durch Acetylierung und Benzoylierung gibt sie Derivate der letzteren.

Über die Konstitution der beiden „Grundamylosen“ — α -Diamylose und β -Triamylose — weiss man bisher so viel, dass sie bei hydrolytischen Prozessen ausschliesslich d-Glucose liefern. Ihre Zusammensetzung weist ferner darauf hin, dass in der Diamylose das Anhydrid eines Disaccharids, in der Triamylose dasjenige eines Trisaccharids vorliegt. Dagegen ist es noch nie gelungen, sie mit bekannten Di- bzw. Trisacchariden in Beziehung zu setzen und damit ihre innere Natur aufzuklären. Dass dies aber für das ganze Problem des Stärkebaues von grundlegender Bedeutung wäre, ist offensichtlich.

Wir haben nun beobachtet, dass α -Tetramylose beim fünf-tägigen Aufbewahren in Acetylbromid (bei Zimmertemperatur) quantitativ in Acetobrom-maltose übergeht. Den Prozess hat man sich so vorzustellen, dass die Tetramylose zunächst durch Acetylierung in acetylierte α -Diamylose verwandelt wird, worauf deren Anhydridring durch das Acetylbromid geöffnet wird. Da Acetobrom-maltose bekanntlich schlecht krystallisiert, so haben wir sie zur Identifizierung nach dem Vorschlag von *E. Fischer*¹⁾ mit Silbercarbonat in die Heptacetyl-maltose verwandelt. Unser Präparat schmolz bei 177—178° (*Emil Fischer* 176—177°) und hatte die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +80,3^\circ$ Anfangswert, $[\alpha]_D^{20} = +100,4^\circ$ Endwert nach 104 Stunden. Ein weiteres Präparat zeigte für $[\alpha]_D$ Anfangswert $+76,5^\circ$. *E.* und *H. Fischer* erwähnen „von vielen durchgeführten optischen Bestimmungen“ zwei: eine mit Anfangswert $+72,6^\circ$, Enddrehung $76,66^\circ$; die andere Anfangsdrehung $+74,2^\circ$, Enddrehung $76,0^\circ$. Es ist nicht gesagt, nach welcher Zeit die Enddrehung gemessen ist. Das Drehungsvermögen scheint somit von Präparat zu Präparat etwas zu schwanken; dasselbe beobachteten wir bei unserer Verbindung. Unsere Anfangsdrehwerte sind um eine Kleinigkeit höher als die von *E. Fischer* und *H. Fischer* bestimmten, namentlich stärker ist aber die Mutarotation. Wir haben uns daher nach den Angaben von *E.* und *H. Fischer* ein Vergleichspräparat gemacht, es mit unserem, aus Diamylose hergestellten identisch gefunden, und namentlich auch eine Mutarotation an ihm festgestellt, die wie beim zweiten Präparat verläuft:

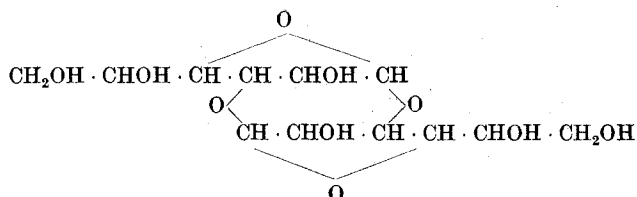
¹⁾ B. 43, 2524 (1910).

	Anfangs- drehung	nach 4 Std.	nach 24 Std.	nach 32 Std.	nach 48 Std.	nach 56 Std.	nach 96 Std.	nach 104 Std.
Heptacetylmaltose aus Di- amylose. 1. Präp. . . .	76,5°							
Heptacetylmaltose aus Di- amylose. 2. Präp. . . .	80,3°	85,8°		97,4°		100,1°		100,4°
Heptacetylmaltose aus Mal- tose	75,7°		88,6°		95,8°		99,2°	

Alle Bestimmungen sind in Tetrachloräthylen ausgeführt.

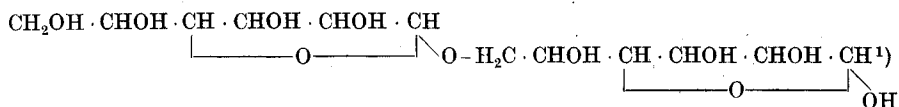
Endlich wurde unsere aus Diamylose entstandene Heptacetyl-
verbindung verseift und Maltose dabei erhalten von der Enddrehung
[α]_D = + 137,9° in Wasser, während als Mittelwert für Maltose
+ 137,5° angeführt wird.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass die α -Diamylose ein
Anhydrid der Maltose ist. Da sie *Fehling'sche* Lösung nicht redu-
ziert, so muss das Acetalhydroxyl der Maltose mit einer anderen
OH-Gruppe des Zuckers sich unter Wasseraustritt verbunden
haben. Ob diese zweite Hydroxylgruppe wirklich in der anderen
Glucosemolekel zu suchen ist, wie dies *H. Pringsheim* durch die
Formel



ausdrücken wollte, oder ob die Anhydridbildung durch Wasser-
austritt innerhalb des einen, endständigen Glucoserestes erfolgt,
soll weiter untersucht werden. Ebenso sind wir mit der Aufspaltung
der Triamylose beschäftigt.

In Anlehnung an die Maltoseformel von *Haworth* und *Leitch*



¹⁾ Soc. 115, 809 (1919).

ist die Konstitution der α -Diamylose nunmehr soweit aufgeklärt, dass in ihr ein Maltose-anhydrid vorliegt, in dem die Hydroxylgruppe 1 sich mit irgendeiner anderen anhydriert.

Die α -Amylose ist das erste bekannte Anhydrid eines Disaccharids. Von der Glucose kennt man bekanntlich deren drei: das Glucosan von *Géllis*¹⁾, das erst *Amé Pictet* und *Pierre Castan*²⁾ rein herstellen konnten, das Laevoglucosan von *Tanret*³⁾, neuerdings von *Pictet*⁴⁾ untersucht, und die Anhydroglucose von *E. Fischer* und *K. Zach*⁵⁾.

Das Auftreten einer Anhydromaltose als Abbauprodukt der Stärke und des Glykogens erlaubt, zusammen mit anderen Beobachtungen, wichtige Rückschlüsse auf den Stärkeaufbau. Wie in einer folgenden Abhandlung dargelegt werden soll, lässt sich diese als Polymerisationsprodukt eines Anhydrozuckers auffassen.

Versuch.

2 gr α -Tetramylose werden mit 20 gr Acetylbromid ein bis fünf Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf giesst man die klare Lösung in Eiswasser, wobei die Acetobrom-maltose ausfällt.

Sie wurde in Äther gelöst, und diese Lösung eine Stunde mit Silbercarbonat geschüttelt. Dabei scheidet sich Heptacetyl-maltose in Nadeln ab. Sie wird dem Silbercarbonat durch Chloroform entzogen, der Chloroformauszug eingedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Nach der ersten Krystallisation war die Heptacetyl-maltose rein. Schneeweisse Nadeln vom Smp. 177—178°.

0,0775 gr in 20,4633 gr Acetylentetrachlorid gelöst ($d = 1,594$)

Rohrlänge 1 dm $\alpha_D = + 0,460^\circ$ Anfangswert; $[\alpha]_D^{20} = + 76,5^\circ$ Anfangswert.

0,1338 gr Subst., 2 mal aus Alkohol krystallisiert, in 18,7422 gr Acetylentetrachlorid gelöst ($d = 1,594$)

1) C. R. **51**, 331 (1860).

2) Helv. **3**, 645 (1920).

3) Bl. [3] **11**, 949 (1894).

4) Helv. **1**, 87 (1918); **3**, 640 (1920).

5) B. **45**, 459 (1912).

Rohrlänge 1 dm	$\alpha_D = + 0,907^0$	Anfangswert
	$\alpha_D = + 0,95^0$	nach 2 Stunden
	$\alpha_D = + 0,97^0$	„ 4 „
	$\alpha_D = + 1,10^0$	„ 32 „
	$\alpha_D = + 1,131^0$	„ 56 „
	$\alpha_D = + 1,135^0$	„ 104 „

$[\alpha]_D^{20} = 80,3^0$ Anfangswert; hierauf 84,1⁰; 85,9⁰; 97,4⁰; 100,1⁰; 100,4⁰

Vergleichspräparat der aus Maltose dargestellten Heptacetyl-
verbindung:

0,1334 gr Subst. in 19,4989 gr Acetylentetrachlorid ($d = 1,594$)

Rohrlänge 1 dm	$\alpha_D = + 0,82^0$	Anfangswert
	$\alpha_D = + 0,96^0$	nach 24 Stunden
	$\alpha_D = + 0,982^0$	„ 28 „
	$\alpha_D = + 1,038^0$	„ 48 „
	$\alpha_D = + 1,074^0$	„ 96 „

$[\alpha]_D^{20} = 75,7^0$ Anfangswert; hierauf 88,6⁰; 89,7⁰; 95,8⁰; 99,2⁰

Die Maltose, die wir aus der aus Diamylose stammenden
Heptacetylverbindung durch Verseifung gewannen, zeigte folgendes
optisches Verhalten:

0,08405 gr Maltose in 12,7745 gr Wasser (darunter einige Tropfen Methylalkohol)

($d = 0,9915$). Rohrlänge 1 dm $\alpha_D = + 0,945^0$. $[\alpha]_D^{20} = + 137,9^0$

Mittelwert der Literatur $+ 137,5^0$

Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. *H. Pringsheim* für die
Überlassung einer Kultur des *Bacillus macerans* und Herrn Prof. *Düggeli* für
seine Unterstützung bei Anlegung der Kulturen wärmstens danken.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide III ¹⁾. Beitrag zur Kenntnis der Cellulose

von

P. Karrer und Fr. Widmer.

(20. I. 21.)

Beim Abbau der Cellulose konnte man bis vor kurzem ein einziges kristallisiertes Disaccharid, die Cellobiose, fassen. Dazu ist neustens durch die verdienstvollen Untersuchungen von *Ost*²⁾ die isomere Cello-isobiose gekommen, die allerdings nur in sehr kleinen Mengen zu isolieren war.

Für jede Betrachtung über die Struktur der Cellulosemolekel ist die Frage von grundlegender Bedeutung, wie viele Prozente Cellobiose maximal aus Cellulose entstehen können.

Zur Isolierung der Cellobiose aus Cellulose dient am besten die von *Franchimont* entdeckte Acetolyse, d. h. die Hydrolyse mit einer Mischung von Essigsäure-anhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure. Die Cellose erscheint dabei als Octacetat. Je nach der Temperatur, bei der die Acetolyse vorgenommen wird, verläuft die Acetolyse schneller oder weniger schnell und liefert sie grössere oder geringere Mengen an Cellobiose-octacetat. Die besten Ausbeuten erhielt *Ost* durch Acetolyse bei Zimmertemperatur³⁾: 35%; 37,2%; 36,1%. Wird sie bei höheren Temperaturen ausgeführt, so verläuft sie wohl schneller, doch mit geringerer Cellose-acetat-Ausbeute. So erhielten *Skraup* und *Schliemann*⁴⁾ durch Spaltung bei 105° durchschnittlich 15% der Theorie, *Ost*⁵⁾ bei 60—70° 16%; bei 45—47° 13,6% der theoretisch möglichen Menge an Cellose-octacetat.

Für die geringere Ausbeute bei höherer Temperatur sind zwei verschiedene Umstände verantwortlich zu machen. Einmal der Abbau des Cellose-octacetates zu Glucose-acetat, der durch die heisse Hydrolysierflüssigkeit durchgeführt wird und mit der Reaktionsdauer wächst. Aus diesem Grunde darf die Operation

¹⁾ Vergl. vorstehende Abhandlung. ²⁾ Z. angew. Ch. **1920**, I. 100.

³⁾ A. **398**, 337 (1913). ⁴⁾ M. **22**, 1011 (1901). ⁵⁾ A. **398**, 335 (1913).

nicht lange fortgesetzt werden. Dann liegt aber die Gefahr vor, dass die Hydrolyse der Cellulose keine vollkommene ist und z. T. bei der Dextrinstufe stehen bleibt.

Quantitative Versuche über die Zerstörungsgeschwindigkeit der Hydrolysierflüssigkeit auf Cellobiose liegen noch nicht vor; Ost¹⁾ gibt an, dass Cellobiose-acetat mit Essigsäure-anhydrid, Eisessig und 5—10-proz. Schwefelsäure bei 50° in einigen Tagen, mit weniger Schwefelsäure und bei niederer Temperatur langsamer in Dextrose-acetat übergeht. Zur Aufklärung, wie viele Cellobiosekomplexe in der Cellulose vorhanden sind, ist aber die Beantwortung der Frage, wie viele Prozente Cellobiose-acetat bei der Acetolyse zerstört werden, ausschlaggebend. Erst unter Berücksichtigung dieses Umstandes bekommen die Prozentzahlen von Cellose, die man aus Cellulose gewinnen konnte, grösseren Wert.

Wir haben eine Reihe von Parallelversuchen ausgeführt, um über die Frage Auskunft zu erhalten, wie viel Cellose-octacetat bei der Acetolyse der Cellulose zerstört werden mögen.

Zu diesem Zwecke haben wir unter analogen äusseren Bedingungen folgende Verbindungen der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure unterworfen:

- | | | |
|---------------------|----------------------|--------------------------|
| 1. Cellulose | 2. Cellobiose | 3. Methylcellosid |
| 4. Acetyl-cellulose | 5. Acetyl-cellobiose | 6. Acetyl-methylcellosid |

Die Verbindungen 1, 2 und 3 sind direkt miteinander vergleichbar; sie enthalten alle freie alkoholische Hydroxyle, Cellulose und Methylcellosid auch glucosidisch verschlossene Aldehydgruppen.

Die Verbindungen 4, 5 und 6 können einander gegenübergestellt werden. Sie sind in den Alkoholgruppen alle acetyliert, 4 und 6 sind glucosidischer Natur.

Der Gedanke, der unseren Versuchen zugrunde liegt, war der: wenn unter bestimmten Bedingungen der Acetolyse x Prozent der reinen Cellobiose oder des reinen Cellobiose-acetates zerstört werden, so ist der Schluss berechtigt, dass ungefähr ebensoviel bei der Cellulose-acetolyse dem Abbau anheimfallen. Die acetylierten Produkte wurden zum Vergleich beigezogen, weil die Frage schwer zu entscheiden ist, ob bei der Behandlung der Cellulose mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure primär die Acetylierung oder

¹⁾ 398, 334 (1913).

die Hydrolyse einsetzt. Wahrscheinlich hängt dies von der Temperatur ab und konkurrieren die beiden Prozesse miteinander.

Die gewonnenen Cellobiose-Ausbeuten werden immer in Prozenten derjenigen theoretischen Menge berechnet, die man erhalten müsste, wenn die Cellulose ganz aus Cellobiose zusammengesetzt wäre.

Gewogen wurde in allen Fällen die Octacetyl-cellose nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol. Nur dieses Verfahren garantiert Reinheit des Präparates. Durch das Umkrystallisieren geht allerdings etwas Substanz verloren; da diese Menge bei den verschiedenen Versuchen annähernd gleich gross sein wird und es uns nur auf Vergleichswerte ankommt, so sind die Zahlen trotzdem gut wertbar.

Je 5 gr trockene Cellulose (Baumwolle), Cellobiose, Methylcellosid und Acetyl-cellose wurden mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2,66 cm³ konz. Schwefelsäure auf 105⁰ erhitzt, eine halbe Minute bei dieser Temperatur belassen, dann die Mischung schnell in Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt, aus Alkohol krystallisiert, gab folgende Ausbeuten an Acetyl-cellobiose:

	Cellulose	Cellobiose	Cellulose	Cellulose	durchschnittlich
aus Cellulose . . .	16,0%	12,7%	13,0%	14,0%	14,0%
aus Cellobiose . . .	16,0%	12,0%	18,0%		15,3%
aus Methylcellosid .	28%				28%
aus Octacetyl-cellose	30,0%	27,5%	34%		31%

Es ist diesen Versuchen zu entnehmen, dass unter den angewandten Reaktionsbedingungen im Durchschnitt nur 30% der angewandten Octacetyl-cellose, bezw. des Methylcellosids in Form von Octacetyl-cellose zurückgewonnen werden können; der Rest wird zerstört oder geht anderweitig verloren. Cellulose und Cellobiose liefern innerhalb der Fehlergrenzen gleich grosse Quantitäten Octacetyl-cellobiose, die 14—15% Cellobiose entsprechen.

Da hier der Nachweis geführt ist, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen 70% der benutzten reinen Octacetyl-cellose verloren gehen, so ist zu folgern, dass mindestens derselbe Prozentsatz auch bei der Acetolyse der Cellobiose zerstört wird.

Die durchschnittlich erhaltenen 14% Ausbeute an Cellobiose bei der Cellulose-hydrolyse können demnach höchstens etwas über 30% der in der Cellulose vorgebildeten Cellobiosekomplexe ausmachen, oder mit andern Worten: die Cellulose muss mindestens gegen 50% vorgebildete Cellobiosekomplexe enthalten.

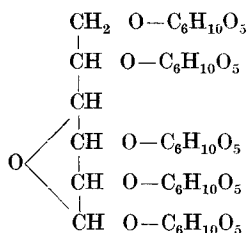
Vielleicht ist dieser Anteil noch grösser; denn bei der Acetolyse der Cellulose bei 105° während einer halben Minute ist die Hydrolyse noch keine ganz vollständige; es treten immer noch dextrinartige Nebenprodukte auf.

Da in 5 gr Octacetyl-cellose nur ca. 2,5 gr Cellose enthalten sind, so kann man sich fragen, ob es zu einem einwandfreien Vergleich mit der Cellulose-acetolyse richtiger ist, die 5 gr Octacetyl-cellose mit derselben oder nur mit der halben Menge der für 5 gr Cellulose benutzten Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure-Mischung zu erhitzen. Unsere höheren Ausbeuten an Octacetyl-cellose (34%, 35%) rühren von Versuchen her, die mit der halben Menge des Hydrolysegemisches angesetzt waren; die kleineren Ausbeuten (27,5%, 30%) bekamen wir mit der ganzen Menge der Spaltungsflüssigkeit.

Wenn wir die Annahme machen, die Cellulose enthalte nur 40—50% Cellobiose — und das ist der kleinste Wert, der sich mit unseren Versuchen verträgt — dann ist in 5 gr Cellulose gleich viel Cellobiose vorgebildet wie in 5 gr Octacetyl-cellobiose und die Spaltungsversuche sind nur dann vergleichbar, wenn sowohl auf 5 gr Cellulose wie auf 5 gr Octacetyl-cellobiose zur Spaltung die gleiche Menge Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure Anwendung findet. Daher sehen wir die aus Octacetyl-cellose erhaltenen Ausbeuten von 27,5% und 30% als die richtigeren Vergleichswerte an. Ob man aus den gleichen Octacetyl-cellose-Ausbeuten, die man aus Cellulose einerseits, aus Cellobiose andererseits gewinnt, schliessen darf, dass die Cellulose zu 100% aus Cellobiose besteht, ist dagegen eine Frage, die an Hand des vorliegenden Materials noch nicht, jedenfalls nicht in bejahendem Sinn, beantwortet werden kann.

Wir sehen durch die geschilderten Versuche den Beweis für erbracht an, dass in der Cellulose mindestens gegen 50% als Cellobiosekomplexe vorgebildet sind. Die neulich aufgestellte Celluloseformel von Hess¹⁾

¹⁾ Z. El. Ch. **26**, 232 (1920).



die an und für sich sehr unwahrscheinlich war, und die nur 33% Cellobiose präformiert enthält, kann daher nicht aufrecht erhalten werden¹⁾. Sie ist auch unverträglich mit dem Befund von *H. Pringsheim*²⁾, wonach aus Cellulose Cellobiose abgespalten werden kann, ohne dass gleichzeitig Glucose auftritt. Wir können diese Beobachtung übrigens auf anderem Wege bestätigen und werden später darüber berichten.

Es wurde schon oben hervorgehoben, dass bei der Acetolyse der Cellulose wahrscheinlich gleichzeitig Acetylierung und Hydrolyse vor sich gehen, wenn bei höherer Temperatur (z. B. 105°) gearbeitet wird. Es bot einiges Interesse zu untersuchen, wie sich fertig-acetylierte Cellulose gegen die Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure-Mischung verhalten würde. Das Cellulose-triacetat, dargestellt nach *Ost*³⁾, haben wir bei verschiedenen Temperaturen der Acetolyse unterworfen. Hierbei stellte es sich heraus, dass es dem Reagens gegenüber viel widerstandsfähiger ist als Cellulose. Folgende Versuche orientieren über dieses Verhalten.

Je 5 gr getrocknete und gebeutelte Acetyl-cellulose werden mit 20 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2,66 cm³ Schwefelsäure erhitzt:

¹⁾ Zu ihrer Stütze beschreibt *K. Hess* einen einzigen Experimentalversuch. Bei der Acetolyse von äthylierter Cellulose wurden nach dem Eingießen der Mischung in Wasser zwei Fraktionen isoliert: 1. Eine anfangs emulsionartige Fällung und 2. ein Produkt, das der von dem Niederschlag abgetrennten Flüssigkeit durch Äther entzogen wurde. (Beide Präparate sind amorph.) Nach dem Trocknen weisen beide Produkte gleiche Löslichkeit auf: sie sind leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Das zweite Produkt, der „Dextroseanteil“, soll anfangs nur wegen der vorhandenen Essigsäure im Wasser gelöst geblieben sein. Da aber das erste Produkt, der „Dextrinanteil“, dieselben Löslichkeitsverhältnisse besitzt, so ist nicht einzusehen, wie durch die Wasserfällung eine einigermaßen saubere Trennung möglich sein soll. Deshalb ist dieser Versuch u. E. für die Ermittlung der Celluloseformel nicht zu verwenden.

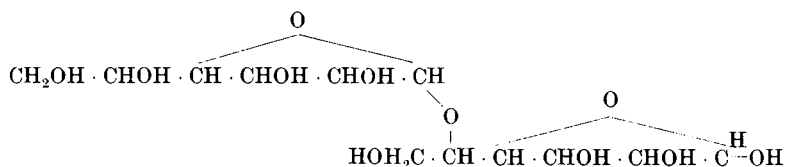
²⁾ *H.* **78**, 266 (1912).

³⁾ *Z. ang. Ch.* **19**, 993 (1906); **32**, 66—70, 76—79, 82—89 (1919).

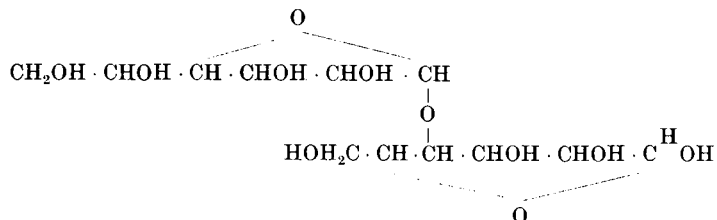
1.	1 Minute	auf 105°	Ausbeute an Cellose	8,6%	viel Dextrine
2.	1/2 "	" "	110°	" "	" 8,6% viel Dextrin
3.	3/4 "	" "	110°	" "	" 10,3% weniger Dextrin
4.	1 "	" "	110°	" "	" 10,3% weniger Dextrin
5.	1/2 "	" "	116°	" "	" 7% wenig Dextrin
6.	1/2 "	" "	120°	" "	" 7% kein Dextrin.

Die Versuche zeigen, dass die Maximalausbeute an Cellobiose bei der Reaktionstemperatur 110° liegt, falls 3/4—1 Minute erhitzt wird. Bei 105° ist die Spaltung noch unvollkommen; es blieben viele Dextrine übrig; Cellulose gibt bei der gleichen Temperatur fast die doppelte Cellosemenge. Bei 120° ist die Hydrolyse zwar vollständig; bei dieser Temperatur wird aber bereits so viel Cellobiose vernichtet, dass die Ausbeute bei 7% stehen bleibt. Unter den gleichen Bedingungen (120°) konnten wir aus Cellulose 8% Cellobiose isolieren, aus Octacetyl-cellobiose 18%. Die letzteren beiden Zahlen führen übrigens zu denselben Erwägungen wie oben: weil 82% der Acetyl-cellose bei 120° innert einer Viertelsminute zerstört werden, so weisen die aus Cellulose unter gleichen Bedingungen erhaltenen 8% Cellobiose auf gegen 50% Cellobiosegehalt in der Cellulose hin.

Die Ermittlung der Celluloseformel muss auf der Formel der Cellobiose fussen. Über sie ist noch nichts Sicheres bekannt. *Haworth* und *Leitch*¹⁾ vermuten, dass sie in folgender Weise aufzulösen ist



*F. Wrede*²⁾ neigt dagegen zu folgender Strukturformel der Cellulose



¹⁾ Soc. **115**, 809 (1919).

²⁾ H. **112**, 4 (1920).

Wir versuchten, durch die Methylierung und Spaltung der Methylcellose einen Einblick in ihre Konstitution zu gewinnen. Derselbe Weg hat *Haworth* und seinen Mitarbeitern bei der Konstitutionsaufklärung des Rohrzuckers, der Maltose, Lactose und Melibiose bereits gute Dienste geleistet.

Vorversuche zeigten uns, dass die Methylierung der Cellose mit Alkali und Dimethylsulfat selbst wenig günstige Resultate ergibt. In sehr schwach alkalischer, nahezu neutraler Lösung ist die Methylierung unvollkommen, die Ausbeute an Methylierungsprodukten schlecht. In stark alkalischem Medium tritt teilweise Spaltung und Zersetzung ein und man kann neben methylierten Celloseprodukten auch methylierte Glucose aus der Reaktionsmasse isolieren.

Sehr gut gelingt aber die Methylierung, wenn die Aldehydgruppe der Cellobiose durch Glucosidifizierung festgelegt wird. Wir stellten uns das Methylcellosid her und methylierten dieses mit einem grossen Überschuss von Dimethylsulfat in starker Natronlauge. Dann konnte man der Reaktionsflüssigkeit fast in quantitativer Ausbeute durch Chloroform das methylierte Methylcellosid in Form eines Öles entziehen. Nach der Destillation im Hochvakuum erstarrte es grossenteils. Die Krystalle, aus wenig Äther mehrmals unkrystallisiert, erwiesen sich als Hexamethylmethylcellosid. Smp. 82—83°. $[\alpha]_D$ in Wasser = $-7,73^{\circ}$.

Die Methylierungen der Disaccharide sind bisher immer in schwachem Alkali ausgeführt worden; wir haben hier in ca. 20-proz. Natronlauge gearbeitet und trotzdem keine Spaltung des Disaccharids beobachtet. Darauf möchten wir besonders hinweisen, da auf der Beständigkeit der glucosidifizierten Polysaccharide gegen Natronlauge die Methylierung von Stärke, Glykogen und Inulin beruht, die wir in den nachstehenden Abhandlungen beschreiben.

Weiter als zur Heptamethylverbindung führte die Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali nicht. Dagegen kann die Verbindung mit trockenem Methyljodid und Silberoxyd weiter methyliert werden. Zu diesem Behufe wurde das durch alkalische Methylierung gewonnene Rohöl ca. zwei Tage lang mit Methyljodid und Silberoxyd gekocht. Nach dem Abdestillieren des Methyljodidüberschusses und der Destillation im Vakuum erstarrte die ganze Masse. Sie wurde aus Äther wiederholt krystallisiert.

dabei in schneeweissen Nadeln erhalten. Diese zeigten folgende Eigenschaften:

Smp. = 86°	[α] _D in Wasser = -15,91°		
C ₁₂ H ₁₈ O ₃ (OCH ₃) ₈	Ber. C 52,8	H 8,4	OCH ₃ 54,7%
	Gef. „ 52,86	„ 8,53	„ 54,12%

Es liegt somit Heptamethyl-methylcellosid, die vollkommen methylierte Cellose vor. Sie darf — entsprechend ihrer Darstellung — wohl mit grosser Sicherheit als Heptamethyl- β -methyl-cellosid angesprochen werden.

Reines Heptamethyl-methylcellosid löst sich leicht im Wasser, Alkohol, ziemlich leicht in Äther (je reiner das Produkt, um so geringer ist die Ätherlöslichkeit). *Fehling'sche* Lösung wird naturgemäss nicht reduziert.

Die Octamethyl-cellose haben wir durch Kochen mit 5-proz. Salzsäure gespalten und dabei einen Syrup methylierter Glucosen gewonnen, der sich im Hochvakuum destillieren, aber nur sehr schwierig fraktionieren liess. Immerhin gelang es uns schliesslich, durch mehrmalige fraktionierte Destillation bei unter 1 mm Druck eine Fraktion (Sdp. 120—125°, 0,3 mm Druck) zu isolieren, die einen für Tetramethyl-glucose annähernd richtigen Methoxylgehalt aufwies und eine Fraktion mit dem Kp. 155—160°, deren Methoxylgehalt auf eine Trimethyl-glucose stimmte. Die beiden Fraktionen erstarrten indessen auch bei wochenlangem Stehen nicht. Wir fraktionierten sie daher nochmals und kochten dann die am tiefsten siedenden Anteile mit Ligroin aus. Aus den Ligroinauszügen setzten sich bald lange Krystallnadeln ab, die aus sehr wenig Äther zweimal umkrystallisiert wurden. Wir erhielten so β -Tetramethyl-glucose, die in reinstem Zustand bei 94° schmolz. Der von früheren Autoren angegebene Smp. von 89° ist offenbar etwas tief. [α]_D²⁰ fanden wir = 101° Anfangswert, 83° Enddrehung. Diese Zahlen stimmten mit denjenigen der β -Tetramethyl-glucose vollkommen überein. Der Methoxylgehalt erhärtete das Vorliegen der Tetramethyl-glucose. Die zu erwartende Trimethyl-glucose konnten wir in reinem Zustande noch nicht fassen.

Der Versuch soll mit grösseren Materialmengen wiederholt werden.

Experimenteller Teil.

Die Methylierung des Methylcellosids.

50 gr Heptacetyl-methylcellosid¹⁾ $C_{12}H_{13}O_{10} (COCH_3)_7 (OCH_3)$ wurden mit einer Lösung von 180 gr krystallisiertem Bariumhydroxyd in 3 l Wasser so lange bei Zimmertemperatur geschüttelt bis Lösung eingetreten war. Dann liess man noch zwölf Stunden stehen und fällte hierauf mit Schwefelsäure das in Lösung befindliche Bariumion genau aus. Die vom Bariumsulfatniederschlag abgetrennte Lösung, die das entstandene Methylcellosid enthält, dunsteten wir schliesslich im Vakuum bei 50° auf 300 cm³ ein. Diese Flüssigkeit wurde direkt für die Methylierung verwendet.

Es wurden ihr nacheinander unter gutem Rühren 100 cm³ einer 30-proz. NatronlaugeLösung, hierauf 37 cm³ Dimethylsulfat zugesetzt, und die Flüssigkeit hierauf allmählich bis zum Siedepunkt erhitzt. Dann lässt man erkalten, fügt neue 100 cm³ der Lauge und 37 cm³ Dimethylsulfat dazu, erhitzt wieder und wiederholt diesen Prozess im ganzen 8 mal. Es scheidet sich schliesslich beim Erkalten viel anorganisches Salz ab. Dieses nutschts man ab und extrahiert die immer noch stark alkalische Flüssigkeit schliesslich mehrmals mit Chloroform.

Die Chloroformauszüge, welche die Methylierungsprodukte der Cellose enthalten, haben wir mit Calciumchlorid getrocknet, und das Chloroform nachher abgedampft. Es hinterblieb ein fast farbloses, zähes Öl, das im guten Vakuum destilliert wurde. Bei 1 mm Druck ging es ganz konstant bei 223—224° bis zum letzten Tropfen über. Die Ausbeute überstieg 30 gr, war also sehr gut.

Trotz des einheitlichen Siedepunkts ist das Öl nicht einheitlich. Es erstarrt nach einigem Stehen grossenteils, nach dem Impfen sehr schnell. Aber neben den Krystallen bleiben immer noch flüssige Anteile übrig. Von diesen haben wir abgenutschts und die Krystalle in wenig warmem Äther gelöst. Beim starken Abkühlen des Äthers krystallisiert die Verbindung wieder in schönen, schnee-weissen Nadeln aus. Nach dreimaliger Krystallisation aus Äther hatte sie folgende Eigenschaften:

Löslich in den meisten organischen Solventien, auch in Ligroin, ferner in Wasser. Smp. 83—84°.

¹⁾ M. 22, 1034.

0,00841 gr Subst.	gaben	0,01612 gr CO ₂	und	0,00615 gr H ₂ O	
0,00882 gr Subst.	gaben	0,03338 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)		
0,00453 gr Subst.	gaben	0,01706 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)		
$C_{12}H_{14}O_4(OCH_3)_7$		Ber. C	51,8	H 8,2	(OCH ₃) 49,4%
		Gef. „	52,28	„ 8,2	„ 49,95 49,71%

Es liegt somit ein Hexamethyl-methylcellosid vor.

Polarisation in Wasser:

0,0522 gr Subst. Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 7,122 gr
 $d = 1$; Rohrlänge 0,5 dm; $\alpha_D = -0,028^\circ$ bei 18° .

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{0,028 \times 7,122}{1,05 \times 0,0522} = -7,73^\circ$$

Das von dieser krystallisierten Heptamethyl-cellose abfiltrierte Öl enthält vielleicht noch isomere Verbindungen; denn sein Methoxylgehalt entspricht auch ungefähr demjenigen einer Heptamethyl-cellose und das Öl geht, wie die krystallisierte Heptamethyl-cellose, bei weiterer Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd restlos in die Octamethyl-cellose über.

Heptamethyl- β -methyl-cellosid.

Man kocht die reine Heptamethyl-cellose oder auch das Rohöl, das nach der Destillation im Vakuum erhalten wurde, mit trockenem Methyljodid und Silberoxyd ca. zwei Tage am Rückflusskühler. Auf 17 gr Heptamethyl-cellose wurden 100 gr Methyljodid und 40 gr Silberoxyd angewandt. Hierauf wird filtriert, der Silberoxydrückstand mit etwas Chloroform extrahiert und Methyljodid und Chloroform abdestilliert. Es hinterbleibt ein Öl, das schnell vollkommen erstarrt. Durch zweimalige Krystallisation aus wenig Äther gewinnt man die Verbindung, die Octamethyl-cellose, rein.

Sie schmilzt bei 86° , ist leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

0,00807 gr Subst.	gaben	0,01564 gr CO ₂	und	0,00615 gr H ₂ O	
0,00380 gr Subst.	gaben	0,01558 gr AgJ	(Methoxylbestimmung)		
$C_{12}H_{13}O_3(OCH_3)_8$		Ber. C	52,8	H 8,4	OCH ₃ 54,7%
		Gef. „	52,86	„ 8,53	„ 54,12%

Polarisation: 0,1806 gr Subst. Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 14,021 gr
 $\alpha_D = -0,205^\circ$ bei 20°

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0,205 \times 14,021}{1 \times 1 \times 0,1806} = -15,91^\circ$$

Hydrolyse des Heptamethyl- β -methyl-cellosids.

16 gr Heptamethyl-methylcellosid wurden mit 200 cm³ 5-proz. wässriger Salzsäure zwei Stunden gekocht, die Salzsäure hierauf mit Silbercarbonat entfernt und das vom Silberniederschlag abgetrennte Filtrat bei 50° so weit als möglich eingedampft. Es bleibt ein Öl zurück, das man in Alkohol aufnimmt. Diese Lösung wird filtriert und wieder eingedampft. Dann zieht man den Rückstand mit Äther aus, filtriert abermals und dampft den Äther ab. Nunmehr wird das Öl im Hochvakuum vorsichtig fraktioniert und auf diese Weise in vier Fraktionen zerlegt.

Fraktion 1 und 2 werden zusammen nochmals fraktioniert. Wir fingen bei 0,3 mm Druck auf:

1. eine Fraktion Kp. 110—120° $\text{OCH}_3 = 45,92\%$
2. eine Fraktion Kp. 120—125° $\text{OCH}_3 = 47,88\%$
3. eine Fraktion Kp. 125—132° $\text{OCH}_3 = 44,43\%$

Die ursprüngliche 4. Fraktion haben wir durch erneute Destillation nochmals zerlegt

in eine Fraktion vom Kp. 150—155° (3 mm) $\text{OCH}_3 = 43,26\%$
 und „ „ „ Kp. 155—160° (3 mm) $\text{OCH}_3 = 42,21\%$

Die Fraktionen vom Kp. 110—125° wurden mit Ligroin ausgekocht. Beim Erkalten des Ligroins schieden sich lange weisse Nadeln ab, die auf Ton abgepresst und aus Äther umkrystallisiert worden sind.

Sie schmolzen dann bei 88°, nochmals krystallisiert bei 94°.

Polarisation: 0,02627 gr Subst. Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 3,992 gr; $d = 1$; Rohrlänge 0,25 dm; $\alpha_D = +0,166$ bei 20° Anfangswert; + 0,137 Enddrehung

$$[\alpha]_D^{20} = +101,0^{\circ} \longrightarrow 83,26^{\circ}$$

Methoxylgehalt: 52,2% Ber. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$ $\text{OCH}_3 = 52,6\%$

Es liegt somit Tetramethyl-glucose vor.

Die Trimethyl-glucose, die jedenfalls in den Fraktionen Kp. 150—160° enthalten ist, haben wir bisher nicht rein gefasst.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis der Polysaccharide IV ¹⁾. Über den Aufbau der Kartoffelstärke

(2. Mitteilung)

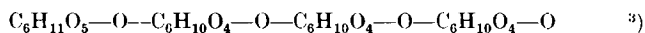
von

P. Karrer und C. Nägeli.

(20. I. 21.)

Die vorliegende Mitteilung enthält die Ergänzung und Erweiterung der kürzlich publizierten Versuche über die Methylierung der Stärke²⁾.

Bis vor kurzem hat man die Stärke und andere, zuckerunähnliche Polysaccharide als hochmolekulare Stoffe aufgefasst, in denen sehr viele Hexosemolekel zu einer grossen neuen Polysaccharidmolekel glucosidartig oder ätherartig vereinigt sind. Schematisch lässt sich diese Auffassung durch folgendes Bild ausdrücken:



In der ersten Mitteilung haben wir ausgeführt, dass man durch Methylierung der Kartoffelstärke in neutraler oder alkalischer Lösung zu Methylostärken gelangen kann, deren Molekulargewichte leicht bestimmbar sind. Sie wurden als sehr niedrig befunden, was den Schluss gestattete, dass auch die Stärkemolekel selbst dementsprechend klein ist. Der letztere Schluss erscheint nur dann gerechtfertigt, wenn unter den angewandten Reaktionsbedingungen eine Spaltung chemischer Normalbindungen in der Stärkemolekel nicht erfolgt.

Nun ist es seit den schönen Arbeiten von *Haworth* und *Leitch*, und *Haworth* und *Law* über die Methylierung der Disaccharide Rohrzucker, Lactose, Melibiose und Maltose⁴⁾ bereits erwiesen, dass durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali oder mit Methyljodid und Silberoxyd glucosidische Bindungen nicht gelöst werden. Denn die Methylierung der genannten Disaccharide erfolgt glatt und ohne Spaltung. Allerdings in sehr schwach alkali-

¹⁾ III. Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ Helv. **3**, 620 (1920).

³⁾ Vergl. z. B. *Ost*, A. **398**, 323 (1913).

⁴⁾ Soc. **107**, 8 (1915); **109**, 1314 (1916); **113**, 188 (1918); **115**, 809 (1919).

scher Lösung. Aber *P. Karrer* und *Fr. Widmer* haben dasselbe beim Methylcellosid in sehr stark alkalischer Lösung festgestellt¹⁾. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass rein glucosidische Bindungen bei den gebräuchlichen Methylierungsverfahren intakt bleiben.

Durch Parallelversuche haben wir festgestellt, dass Silberoxyd, Barytwasser und verdünntes Alkali, die bei der Stärkemethylierung in Anwendung kamen, für sich allein auf Stärke bei mittleren Temperaturen nicht merklich einwirken.

Wir lassen nun zunächst unsere Versuche folgen und wollen deren Diskussion nachher anschliessen.

1. Methylierung der Kartoffelstärke mit Methyljodid und Silberoxyd.

Die Kartoffelstärke wurde nach dem Verfahren von *Malfitano*²⁾ gereinigt. Durch wiederholtes Ausfrieren wurde ihr Aschegehalt auf unter 0,1% reduziert.

Die Methylierung erfolgte in Wasser bei 45- 65°. Zur Isolierung der Methylstärke wurde die von Silberjodid befreite Lösung bei 35° im Vakuum zur Trockene gebracht, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert und nochmals bei 35° verdunstet; endlich mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet.

Bei verschiedenen Darstellungen wurden verschieden grosse Mengen von Methyljodid und Silberoxyd angewandt.

Als Beispiel beschreiben wir folgendes Präparat:

10 gr Stärke, methyliert mit 580 gr Methyljodid und 174 gr Silberoxyd. Farbloses, amorphes Pulver, in kaltem Wasser spielend löslich, ebenso in Phenol. Fast unlöslich in Alkohol, Chloroform, Bromoform.

Jodreaktion: violettrot. Aschegehalt 4,1%.

Methoxylgehalt 17,8%; unter Abzug der 4% Asche ist der Methoxylgehalt 18,55%. Berechnet für $(C_6H_9O_5 \cdot CH_3)_x$ ist O·CH₃ 17,60%.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser gab Mol.-Gew. 500, ein andermal 800.

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol gab Mol.-Gew. 1259.

¹⁾ Vergl. vorstehende Mitteilung.

²⁾ C. R. **150**, 710 (1910); **151**, 817 (1910); *Abderhalden*, Biochem. Arbeitsmeth. Bd. **6**, 1.

Andere, ähnlich ausgeführte Methylierungen lieferten wenig abweichende Resultate. Der Methoxylgehalt konnte nicht höher gebracht werden. Der Aschegehalt, der vorzugsweise auf Silberverbindungen zurückzuführen ist, liess sich nicht verringern. Das gefundene Molekulargewicht von 500—800 in wässriger Lösung halten wir für zu niedrig; der tiefe Wert dürfte in dem grossen Aschegehalt des Präparates seine Erklärung finden¹⁾. Dem in Phenol gefundenen Molekulargewicht 1250 legen wir grössere Bedeutung bei. Es stimmt in der Grössenordnung mit den meisten Bestimmungen überein, die an stärker methylierten Präparaten gemacht wurden und über die wir weiter unten berichten. Dass die anorganischen Beimengungen in Phenol die Molekulargewichtsbestimmung weniger beeinflussen, mag vielleicht an deren Unlöslichkeit in Phenol liegen.

Kontrollversuch. 5 gr Stärke, in 500 cm³ Wasser gelöst, wurden mit 15 gr Silberoxyd mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Zum Kontrollversuch wurde also wesentlich höhere Temperatur angewandt als bei der Methylierung. Das Silberoxyd ging dabei grossenteils kolloidal in Lösung, Stärke wirkt als Schutzkolloid. Bei den Methylierungsversuchen löste sich Silberoxyd dagegen nur spurenhaf auf. Schliesslich wurde der Kolbeninhalt zur Trockene gebracht und der Rückstand mit warmem Wasser ausgelaugt. Der Auszug zeigte die Stärkejodreaktion, war aber durch etwas gelöstes Silberoxyd noch braun gefärbt. Er wurde daher nochmals eingedampft, der Rückstand wieder mit Wasser ausgezogen. Dabei lösten sich nur 0,06 gr in 500 cm³ Wasser auf. Es waren somit durch die Silberoxydbehandlung der Stärke auch unter viel extremeren Bedingungen, als sie bei den Methylierungsversuchen in Anwendung kamen, lösliche, niedrig molekulare Produkte in nennenswerter Menge nicht entstanden.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Methylierung der Kartoffelstärke mit Methyljodid und Silberoxyd nicht zu befriedigenden Resultaten führt, versuchten wir

2. Die Methylierung der Kartoffelstärke mit Dimethylsulfat und Barytwasser.

Barytwasser erzeugt zwar in einer kolloidalen, wässrigen Stärkelösung einen Niederschlag einer Stärke-barium-verbindung²⁾, die Stärke ist aber in dieser Form einer Methylierung zugänglich

¹⁾ *Biltz* hat zwar nachgewiesen, dass der Aschegehalt der Stärke die Molekulargewichtsbestimmung nicht wesentlich beeinflusst. Es kann das indessen nur zutreffen, wenn die Asche an die Stärke chemisch gebunden, und ihr nicht mechanisch beigemischt ist. Für unser Präparat dürfte wohl letzteres zutreffen.

²⁾ *Lintner*, B. 21, R. 454 (1888); Z. angew. Ch. 1, 232. (1888).

und löst in dem Masse, wie sie methyliert wird, ihre Bindung mit dem Bariumhydroxyd auf.

Baritwasser und Dimethylsulfat sind von *H. Pringsheim*¹⁾ vor einigen Jahren zur Methylierung der Glucosaminsäure gebraucht worden. Zur Zerstörung des primär gebildeten methylsulfosauren Bariums in Methylalkohol und Bariumsulfat haben sie nach der Methylierung die Flüssigkeit angesäuert und gekocht. Es ist selbstverständlich, dass wir bei der Stärkemethylierung saure Reaktion der Methylierungsflüssigkeit nicht gebrauchen können. Wir fanden, dass die Zersetzung des methylsulfosauren Bariums auch in baryt-alkalischer Lösung ganz gut durchführbar ist, wenn man die Lösung etwas länger zum Sieden erhitzt, sehr schnell, wenn sie im Autoklaven auf 100—120° erhitzt wird.

Zur Methylierung von 10 gr Stärke benutzten wir meist 1320 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd und 504 gr Dimethylsulfat, also einen sehr grossen Überschuss. Trotzdem konnten bei diesem Verfahren nicht mehr als 2 O · CH₃-Gruppen auf den Komplex C₆H₁₀O₅ eingeführt werden. Selbst bei Anwendung von 2604 gr Bariumhydroxyd und 1000 gr Dimethylsulfat für 10 gr Stärke blieb die Methylierung bei diesem Punkt stehen.

Nach erfolgter Methylierung wurde die Lösung zur Trockene gebracht und der Trockenrückstand mit Chloroform extrahiert. Die Methylostärke löst sich im Chloroform auf und man erreicht so eine bequeme Trennung von anorganischen Verbindungen und gewinnt leicht aschearme, ziemlich reine Präparate.

Wir beschreiben nun einige von vielen, auf diese Art gewonnenen Substanzen:

Präparat a. Aus 10 gr gereinigter Kartoffelstärke, 1320 gr krystallisiertem Bariumhydroxyd und 500 gr Dimethylsulfat.

Löslichkeit: leicht löslich in Wasser, in heissem Alkohol, Chloroform, Bromoform, Aceton, Phenol, Methyljodid. Unlöslich in Äther.

Aschegehalt 0,4%.

Methoxygehalt 32,6% O · CH₃; berechnet für C₆H₈O₃(O · CH₃)₂ ist (O · CH₃) 32,6%.

Jodreaktion: kleine Mengen Jod geben keine Färbung; ein Überschuss bringt Rotbraunfärbung hervor.

Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser: Mol.-Gew. 990.

¹⁾ B. 48, 1159 (1915).

Präparat b. Dargestellt aus 10 gr Stärke mit 2640 gr Barythydrat und 1000 gr Dimethylsulfat.

Löslichkeit, Jodreaktion, Verhalten gegen *Fehling'sche* Lösung wie bei Präparat a.

Methoxylgehalt 31,5%. $O \cdot CH_3$

Präparat c. Dargestellt aus 10 gr Stärke, 1,3 kg Bariumhydroxyd und 0,5 kg Dimethylsulfat. Die Löslichkeitsverhältnisse, Jodreaktion und Beständigkeit gegenüber *Fehling'scher* Lösung wie bei den andern Präparaten.

Aschegehalt 1,1%.

Methoxylgehalt 31,3% $O \cdot CH_3$, unter Berücksichtigung von 1,1% Asche ist der Methoxylgehalt 31,6%.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser: Mol.-Gew. 1026; 991¹⁾.

Molekulargewichtsbestimmung in Bromoform: Mol.-Gew. 1689²⁾.

In Chloroform lässt sich das Molekulargewicht der Methylostärke ebullioskopisch nicht gut bestimmen, weil durch das Auflösen derselben im Lösungsmittel infolge gleichmässigerer Wärmeverteilung kleinblasigeres Kochen ausgelöst wird, wodurch ein erhebliches Fallen des Thermometers eintritt. Ähnliche Verhältnisse sind bei Molekulargewichtsbestimmungen häufig beobachtet worden³⁾.

Die Lösungen der Präparate a, b und c in Wasser oder Chloroform zeigen das Tyndallphänomen und im Ultramikroskop kolloide Teilchen. *Wir fanden aber, dass sich diese wässerigen Lösungen glatt ultrafiltrieren lassen*, wobei nur wenig auf dem Filter zurückbleibt. Durch ein *De Haën'sches* Membranfilter mit der Porengrösse $20\mu\mu$ filtriert die Lösung der Methylostärke gut. Die filtrierten Lösungen, die fast die ganze Methylostärke enthalten,

¹⁾ Die 1,1% Asche könnten, selbst wenn sie nicht organisch gebunden, sondern lediglich beigemengt wären und das extrem kleine Molekulargewicht von 50 hätten, die Molekulargewichtsbestimmungen nicht entscheidend beeinflussen. Die Molekulargewichte 1026 und 991 würden in diesem Falle auf ca. 1200 für Dimethylostärke zu erhöhen sein.

²⁾ Dass das Molekulargewicht in Bromoformlösung grösser erscheint, dürfte auf Assoziation der Methylostärke beruhen und ist nicht unerwartet. Man hat bekanntlich häufig beobachtet, dass hydroxylhaltige Substanzen in hydroxylfreien Lösungsmitteln assoziiert sind.

³⁾ Siehe *A. Stähler*. Handbuch der anorganischen Arbeitsmethoden (1913), Bd. 3, 151.

sind im Ultramikroskop optisch leer und geben im Lichtkegel keinen Tyndalleffekt. Sie enthalten daher keine kolloiden Teilchen mehr, sondern echte Krystalloide. (Die wässrige, wie auch die Chloroform- und Bromoformlösungen sind optisch leer; es ist damit erwiesen, dass nicht etwa gleiches Brechungsvermögen von Methylostärke und Lösungsmittel eine echte Lösung vortäuschen.) Die wässrigen, ultrafiltrierten Methylostärkelösungen lassen sich im Vakuum ohne Veränderung zur Trockene bringen. Die trockene Methylostärke löst sich nachher in Wasser und anderen Lösungsmitteln wieder klar auf; die Lösungen sind wieder optisch leer. Wenn man aber eine solche wässrige oder Bromoform-Lösung ausfriert oder einige Zeit erwärmt, so trübt sie sich wieder, der Tyndalleffekt wird positiv und im Ultramikroskop sind kolloide Teilchen wahrzunehmen. Die Diskussion dieser Tatsache soll weiter unten erfolgen.

Das oben beschriebene Präparat c wurde in Wasser gelöst, die Lösung ultrafiltriert, im Vakuum eingedunstet, und der Rückstand im Vakuum bei 100° getrocknet. Dieses

Präparat c zeigte folgende Eigenschaften:

Aschegehalt 0,73 %.

Löslichkeit, Jodreaktion und Beständigkeit gegenüber *Fehling*'scher Lösung wie bei Präparat c.

Methoxylgehalt 31,5 % O · CH₃, unter Berücksichtigung von 0,7 % Asche, 31,8 % Methoxyl.

[α]_D in Wasser + 202⁰¹).

Analyse: [C ₆ H ₈ O ₃ (OCH ₃) ₂]	Ber. C 50,52	H 7,37%
	Gef. „ 49,04; 49,21 ²	„ 7,38; 7,49%

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser: Mol.-Gew. 1108

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol: Mol.-Gew. 1300 (±150); 1000

Aus diesen Daten geht hervor, dass das ultrafiltrierte Präparat mit dem nichtfiltrierten in den Eigenschaften weitgehend übereinstimmt. Methoxylgehalt und Molekulargewichtsbestimmungen fallen annähernd gleich aus. Die kolloiden Partikelchen, die in dem Präparat c noch enthalten waren, müssen ebensoweit methyliert gewesen sein wie die echt gelösten. Die Molekulargewichtsbestim-

¹) Andere Präparate gaben z. T. etwas abweichende spezifische Drehungen, meist + 190°.

²) Der um ca. 1% zu tiefe Kohlenstoffgehalt ist auf die 0,73% Asche zurückzuführen.

mung kann begreiflicherweise durch die kolloidalen Anteile nicht wesentlich beeinflusst werden.

Die Präparate a bis c wurden der Einwirkung von Enzymen ausgesetzt. Weder Diastase, noch Ptyalin brachten einen Abbau. Der Bacillus macerans, der die gewöhnliche Stärke in die kristallisierten Dextrine abbaut, wuchs in Lösungen von Methylstärke nicht und verursachte keine Depolymerisation.

Es wurde untersucht, ob die methylierte Stärke vom elektrischen Strom überführt wird. Zu diesem Zweck wurde ihre wässrige Lösung einem Potentialgefälle von 60 Volt ausgesetzt. Eine Wanderung der methylierten Stärke war kaum bemerkbar; in einigen Versuchen konnten wir Spuren an der Kathode nachweisen, aber es handelte sich nur um äusserst kleine Mengen, so dass von einer eigentlichen Überführung nicht die Rede sein kann.

Die partiell methylierten einfachen Zucker (Monosaccharide, Disaccharide) lassen sich bequem zu Ende methylieren, wenn man sie mit trockenem Methyljodid und Silberoxyd einige Zeit erhitzt. Da die Dimethylstärke sich in Methyljodid recht gut löst, so versuchten wir, sie in solcher Lösung durch Kochen mit trockenem Silberoxyd zu Ende zu methylieren. Trotz zweitägiger Einwirkung nahm der Methoxylgehalt nur wenig zu. Ein solches Präparat zeigte z. B. folgende Daten:

Methoxylgehalt 35,5 %.

Molekulargewicht in Wasser ca. 1200.

1. Kontrollversuch. Eine kolloidale Lösung von 5 gr Kartoffelstärke wurde mit einer Lösung von 35 gr Barythydrat versetzt, wobei eine weisse Fällung der Stärke-Barythydratverbindung eintrat. Die ganze Flüssigkeit wurde zwei Tage auf 100° erhitzt, hierauf durch vorsichtigen Schwefelsäurezusatz das ganze Bariumion als Sulfat niedergeschlagen und die davon abfiltrierte Lösung in zwei Teile geteilt. Sie zeigte die charakteristische Stärkejodreaktion. Die eine Hälfte wurde ausgefrozen, wobei die Stärke in den bekannten weissen Fäden sich auschied, die alle Stärkeeigenschaften besaßen. Die andere Hälfte wurde zur Trockene eingedampft und der Trockenrückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Dabei blieb der grösste Teil ungelöst; er erwies sich als unveränderte Stärke. Die Lösung hinterliess beim Eintrocknen 0,07 gr Trockenrückstand mit 12,5% Asche. Auch in ihm sind noch erhebliche Mengen von Stärke enthalten, wie die intensive Jodreaktion beweist. Die Kartoffelstärke wurde somit durch die Barytbehandlung bei 100° nicht in irgendwie nennenswerter Weise abgebaut.

2. Kontrollversuch. Eine bei 130° im Autoklaven bereitete kolloidale 1-proz. Stärkelösung, die absolut klar war, gab bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung gegenüber reinem Wasser keine bemerkbare Depression des Erstarrungspunktes.

3. Die Methylierung der Kartoffelstärke mit Dimethylsulfat und Natronlauge.

Nachdem wir die Eigenschaften der Methylostärke kennen gelernt hatten, versuchten wir, auch mit Dimethylsulfat und Alkali eine Methylierung zu erzielen.

Eine kolloidale Lösung von gereinigter Stärke wurde durch wechselnden Zusatz von Natronlauge und Dimethylsulfat bei ca. 50—100° methyliert. Das Dimethylsulfat wird besser ausgenützt als bei der Barytwasser-Dimethylsulfat-Methylierung. Auf 10 gr Stärke brauchten wir 90 gr Natriumhydroxyd und 126 gr Dimethylsulfat. Gegen Schluss der Operation wird die erzeugte Methylostärke infolge der in der Lösung eintretenden Salzanreicherung ausgesalzen. Sie wird abgehoben, in Chloroform gelöst und daraus in der oben angegebenen Weise isoliert.

Die so hergestellten Präparate haben unverkennbar stärker kolloidale Eigenschaften, als die mit Barytwasser und Dimethylsulfat erzeugten. Sie lösen sich in kaltem Wasser klar, beim Erhitzen dieser Lösungen tritt aber Trübung, event. Ausfällung der Methylostärke ein; nach dem Abkühlen geht sie wieder in Lösung. Ein ähnliches Verhalten ist bei der methylierten Cellulose beobachtet worden¹). Die mit Barytwasser-Dimethylsulfat erzeugte Dimethylostärke zeigt diese Erscheinung übrigens auch, doch in bedeutend schwächerem Masse. — Durch Salze und Laugen werden die Methylostärkepräparate teilweise ausgesalzen. Sie lösen sich leicht in Chloroform und Bromoform und reduzieren alkalische Kupfersulfatlösung nicht.

Geringe Mengen Jod erzeugen keine Färbung; ein Überschuss bringt Braunrotfärbung hervor.

Aschebestimmung 0,34 % Asche.

Methoxylbestimmung: 35,5 %, 35,38 % $O \cdot CH_3$. Der Methoxylgehalt ist somit etwas grösser als bei den oben beschriebenen Produkten.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser: Mol.-Gew. 1830.

Die wässrige Lösung des Präparates wurde ultrafiltriert. Ein grosser Teil der Methylostärke diffundierte; ein Restbetrag blieb auf dem Filter. Er war grösser als bei den mit Barytwasser und Dimethylsulfat erzeugten Präparaten. Die ultrafiltrierte Lösung

¹) La Revue des Produits chimiques 1920, 535.

erwies sich optisch leer und verhielt sich in allen Beziehungen wie die weiter oben beschriebenen.

Diskussion der Versuche.

In der ersten Mitteilung über die Stärke wurde die Ansicht ausgesprochen, die Stärke sei ein krystallisierter, in Wasser unlöslicher Körper, weshalb es nicht gelinge, echte, molare Lösungen mit ihr herzustellen. Die Bildung löslicher Substitutionsprodukte wurde als Vorbedingung für die Krystallzertrümmerung und damit für die wahre Auflösung postuliert.

Seit der Veröffentlichung unserer Arbeit sind zwei kurze Abhandlungen von *P. Scherrer* einerseits, *R. Herzog* und *W. Jancke* andererseits erschienen¹⁾, in denen mit Hilfe der *Debeye-Scherrer'schen Roentgenspektrographie* bewiesen wird, dass die Stärke rhombische Krystalle bildet. Da sie, wie wir wissen, zudem in Wasser unlöslich ist, so liegen die Verhältnisse tatsächlich genau so, wie wir sie in unserer ersten Mitteilung voraussahen.

Man kann, wie bei dem damals zum Vergleich herbeigezogenen Silberkrystall, nur dann erwarten, eine molare Verteilung zu erreichen, wenn man den unlöslichen Stärkekrystall in lösliche Derivate verwandelt.

Wir haben durch die oben geschilderten Versuche zunächst bewiesen, dass glucosidische (und natürlich auch ätherartige) Bindungen in Polysacchariden durch Methylierungen mit Methyljodid und Silberoxyd in Wasser bei 65°, mit Barytwasser und Dimethylsulfat bei 90—100°, durch Natronlauge und Dimethylsulfat bei 60° nicht gelöst werden. Wir haben ferner gezeigt, dass die mit diesen Methoden erzeugte leicht lösliche Methylostärke durchschnittlich ein Molekulargewicht von 900—1200 besitzt, dass sie ultrafiltrierbar ist und echte Lösungen gibt. Wir leiten daher den Schluss ab, dass in der Stärke höchstens sechs Glucosemolekel glucosid- oder äther-artig miteinander verbunden sind.

Die genauere Kenntnis der Methylostärke, besonders ihr Verhalten bei der Ultrafiltration und in Lösung, hat uns dazu gebracht, unsere frühere Auffassung des Stärkeaufbaues etwas zu erweitern: zwischen dem Stärkekrystall und der „Stärkemolekel“ existiert eine Zwischenstufe, die wir als „assozierte Stärke“ bezeichnen möchten.

¹⁾ *Zsigmondy*, Kolloidchemie, 3. Auflage, S. 408. *Zt. f. Physik* 3 (1920); B. 53, 2162 (1920).

Wir glauben, dass der Aufbau der Stärke aus den „Stärkemolekeln“ durch Assoziation zustande kommt, ähnlich wie wir das seit langem beim Wasser kennen. Auch da steht zwischen dem Eiskrystall und der Molekel H_2O das assoziierte Wasser $(H_2O)_x$. Seine Auflösung in Einzelmolekel ist durch Methylieren möglich: Methylalkohol $CH_3 \cdot OH$ ist schon bedeutend schwächer assoziiert, Methyläther gar nicht mehr. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Stärke: auch hier wird mit der Methylierung das Assoziationsbestreben vermindert. In dieser Annahme bestärken uns hauptsächlich die folgenden Beobachtungen:

1. Die Präparate der Methylostärke sind, kolloidchemisch betrachtet, nicht ganz einheitlich. Der grösste Teil ist ultrafiltrierbar, ein kleiner Teil kolloidal und nicht dialysierfähig. Wird die optisch leere, filtrierte Lösung ausgefroren oder erhitzt, so tritt Trübung, event. Ausflockung von Methylostärke ein. Bezeichnenderweise erfolgt diese Rückbildung kolloidaler Teilchen besonders leicht in Chloroform- und Bromoformlösung, also in hydroxylfreien Lösungsmitteln, die allgemein die Polymerisierung hydroxylhaltiger Körper begünstigen. Die Erscheinung lässt sich daher nur als Assoziationsvorgang deuten.

2. Durch einen verschiedenen Assoziationsgrad der Methylostärke werden auch die beobachteten, voneinander etwas differierenden Molekulargewichtsbestimmungen erklärt.

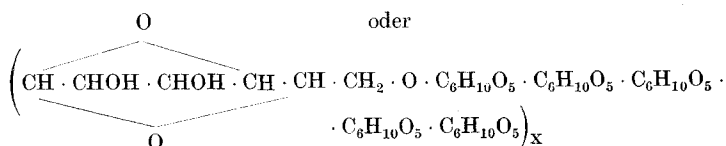
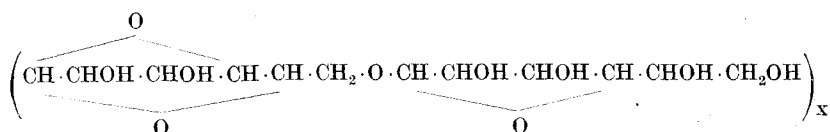
3. Ganz analoge Verhältnisse sind schon bei den von *Schar-dinger* aus Stärke durch den *Bacillus macerans* gewonnenen krystallisierten Dextrinen bekannt. Man hat da als reine, krystallisierte chemische Individuen isoliert: eine Diamylose, eine Triamylose, eine Tetra-amylose, 2 Hexa-amylosen, eine Oktamylose¹). Die Diamylose ist neuestens von *P. Karrer* und *C. Nägeli* als ein Maltose-anhydrid erkannt worden²). Die drei letzteren Amylosen sind Polymere der ersten beiden, denn bei allen Substitutionsprozessen wie Acetylierung, Benzoylierung entstehen aus Tetramylose und Oktamylose die Derivate der Diamylose, aus β -Hexa-amylose diejenigen der Triamylose. Durch Erhitzen in wässriger Lösung oder in Glycerin wandeln sich die Amylosen gegenseitig bis zu einem

¹) Wiener Klin. Wochenschr. **1904**, No. 8; Centralbl. f. Bakt. II. Abt., **14**, 772 (1905); **19**, 161 (1907); **22**, 98 (1909); **29**, 188 (1911); *H. Pringsheim* und *Langhans*, B. **45**, 2533 (1912); *H. Pringsheim* und *Eissler*, B. **46**, 2959 (1913); **47**, 2565 (1914).

²) Helv. **4**, 169 (1921).

bestimmten Gleichgewicht ineinander um: Tetra-amylose geht in Okta- und Hexa-amylose, Hexa-amylose in Oktamylose über. Das sind Verhältnisse, wie man sie nur bei polymeren, assoziierten Körpern antrifft und wie wir sie auch bei der Methylostärke wiederfinden. Bei der Stärke selbst wird der Assoziationsgrad ein höherer sein.

Was nun die Frage nach der Grösse der „Stärkemolekel“ an betrifft, so kann vorläufig so viel gesagt werden, dass sie nicht mehr als 6 Glucoseresste mit chemischen Normalverbindungen verbunden enthält; wahrscheinlich sind es weniger; denn es ist keineswegs gesagt, dass wir mit unserer Methylierung bereits die Grenze der Entpolymerisation erreicht haben. Es ist denkbar, dass die Stärke eine polymere Form des Maltose-anhydrides, der *Schardinger'schen* Diamylose wäre, wie es Tetra- und Oktamylose sind, nur höher polymer als diese. Es wäre reizvoll, in diesem Zusammenhang die Methylierung der krystallisierten *Schardinger'schen* Dextrine auszuführen, doch sehen wir auf Wunsch von Herrn Prof. *H. Pringsheim*, der sich zurzeit mit diesem Gegenstand befasst, vorläufig davon ab. Überaus wahrscheinlich erscheint es uns aber nach allen vorliegenden Beobachtungen, dass ein Anhydropolysaccharid (Anhydrodi-, oder Anhydrotetra-, oder Anhydrohexasaccharid) durch Assoziation bzw. Polymerisation die Stärke gibt, so dass deren Formel etwa in folgender Weise zu schreiben wäre



Diese Auffassung berührt sich mit einer Hypothese, wie sie *H. Pringsheim* und *Eissler*¹⁾ gelegentlich ihrer Amyloseuntersuchungen entwickelt haben. *A. Pictet*²⁾ hat durch Polymerisation

¹⁾ B. 46, 2965 (1911).

²⁾ Helv. 1, 226 (1918).

von Laevoglucosan ebenfalls dextrinartige Stoffe erzeugt, die allerdings mit Stärkedextrinen nicht identisch sein können, da letzteren mindestens ein **Disaccharidanhydrid** zugrunde liegen muss. Und soeben lesen wir, dass *Irvine* und *Steele* sich die Frage vorlegen, ob das Inulin als ein polymeres Fruktose-anhydrid aufzufassen sei¹⁾. Aus der Möglichkeit, methyliertes Inulin im Vakuum zu destillieren, folgern sie, dass die Inulinmolekel recht klein sein müsse. Molekulargewichtsbestimmungen liegen nicht vor. Die englischen Forscher gelangen hier also zu ähnlichen Vorstellungen, wie wir sie zuerst²⁾ an der Stärke entwickelt haben und die wir mit Molekulargewichtsbestimmungen belegten. Auch beim methylierten Inulin haben wir solche Messungen ausgeführt, worüber in einer nächsten Abhandlung berichtet werden soll.

Das von uns und von verschiedenen Seiten beigebrachte Material möchten wir daher in den Gedanken zusammenfassen: *Stärke und verschiedene andere zuckerähnliche Polysaccharide sind Polymere von Anhydrozuckern, die nur aus wenigen Monosacchariden zusammengesetzt sind.*

Die nicht reduzierenden Dextrine fassen wir als Polysaccharide auf, deren Assoziationsgrad gegenüber den Ausgangsstoffen vermindert ist, ohne dass chemische Normalvalenzen gelöst wurden. Sobald die Dextrine reduzieren, liegen Stoffe mit freien Aldehydgruppen vor, die nur durch gleichzeitige Entpolymerisation und Hydrolyse sich gebildet haben können³⁾.

Die Dimethylostärke zeigt in einem Punkte eine gewisse Ähnlichkeit mit *Schardinger's* β -Amylosen. Tri- und β -Hexa-amylose geben mit Jod rotbraune Additionsverbindungen. Die Dimethylostärke zeigt die blaue Stärke-jodreaktion nicht mehr. Geringe Jodmengen erzeugen keine Färbung, mehr Jod gibt dagegen tief dunkelrotbraune Lösungen, wie mit den erwähnten Amylosen. Diese verwandtschaftlichen Zusammenhänge sind jedenfalls bemerkenswert.

Das Verschwinden der typischen Jodreaktion bei steigender Methylierung der Stärke wurde schon früher als ein Zeichen ge-

¹⁾ Soc. **118**, 1474 (1920) Dezemberheft.

²⁾ Helv. **3**, 620 (1920).

³⁾ *Maquenne* unterscheidet bei der Stärke bekanntlich zwei Bestandteile: die Amylose und das Amylopektin. Diese unterscheiden sich unseres Erachtens sicherlich nicht durch verschiedene Struktur, höchstens durch verschiedenen Assoziationsgrad. Doch ist selbst das nicht unbedingt nötig.

deutet, dass eine Zerteilung der kolloiden Teilchen vor sich geht. Zum Teil wird aber auch die Substituierung der Hydroxylgruppe an sich der Jodreaktion entgegenwirken.

Die weiteren Untersuchungen sollen vornehmlich die Frage klären, ob die Stärkemolekel aus sechs oder weniger Glucosemolekeln zusammengesetzt ist, d. h. ob in unseren Methylostärkepräparaten noch assoziierte Verbindungen vorliegen.

Die Methylierung der Kartoffelstärke mit Methyljodid und Silberoxyd in Wasser führte zu Produkten, die maximal eine $O \cdot CH_3$ -Gruppe auf sechs Kohlenstoffatome enthielten; mit Barytwasser und Dimethylsulfat liessen sich auch bei noch so grossem Überschuss an Methylierungsmittel genau zwei Methoxyle einführen. Es scheint demnach, dass zwei von den drei freien Hydroxylgruppen, die wir in dem Komplex $C_6H_{10}O_5$ anzunehmen haben, leichter methylierbar sind als die dritte. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Methylostärke annähernd einheitlicher Natur ist.

Dimethylsulfat und Alkali treiben die Methylierung der Stärke noch um einige Prozent höher, aber zum Trimethyläther führte auch dieses Reagens bisher nicht.

Schliesslich konnte die Dimethylostärke auch mit trockenem Methyljodid und Silberoxyd, einer Methode, die sich für die Endmethylierung der Disaccharide eignet, noch nicht ganz zu Ende methyliert werden. Doch werden diese Versuche fortgesetzt.

In einer kürzlich erschienenen Erwiderung¹⁾ an den einen von uns²⁾ hat Herr *K. Hess* ausgeführt, dass meine Auffassung über den Stärkebau mit seinen kurz vorher³⁾ an der Cellulose entwickelten Vorstellungen parallel gehen. Dass ich nicht ganz dieser Meinung bin, habe ich schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben, und es wurde dort auch eingehend auseinandergesetzt, warum nicht. Es ist indessen wenig fruchtbar, über solche Auffassungen zu diskutieren; unsere Vorstellung über den Stärkebau und denjenigen der anderen zuckerähnlichen Polysaccharide ist durch die vorausgegangenen Ausführungen zum Teil bestätigt, zum Teil erweitert worden. Entscheidend bleibt immer der Versuch; Experimental-

¹⁾ *Helv.* **3**, 866 (1920).

²⁾ *P. Karrer.*

³⁾ *Z. El. Ch.* **26**, 232 (1920).

beweise für die Anschauung, wonach nur wenige Glucosemolekel in den zuckerunähnlichen Polysacchariden durch Normalvalenzen verbunden sind und die so entstandenen Molekel durch Restaffinitäten zu assoziierten Verbindungen und unlöslichen Krystallen sich vereinigen, sind zum erstenmal in meiner Abhandlung „Methylierung der Stärke“ gegeben worden.

Herr *K. Hess* hat in seiner ersten Abhandlung die Cellulose als eine komplexe Hydroxoverbindung angesprochen und er führt später aus, dies entspreche meiner Auffassung, dass das Stärkekorn ein unlöslicher Krystall sei, „denn bekanntlich ist von *Pfeiffer* erkannt worden, dass wir uns in den Krystallen die Vereinigung der Atome vorzustellen haben, wie sie auch in den Komplexverbindungen zustande kommt“. Es ist meiner Meinung nach nötig, auszusprechen, dass dieser Gedanke in der eben zitierten, oft gebrauchten Form berufen erscheint, in unsere Wissenschaft unklare Vorstellungen zu bringen. Denn es ist etwas anderes, ob ich sage, ein Krystall ist eine Komplexverbindung oder er lässt sich mit einer Komplexverbindung vergleichen. Das letztere trifft zu, das erstere ist unrichtig. Es ist das Charakteristische des Komplexes in den Komplexsalzen, dass ein solcher Atomverband z. B. bei Lösungsprozessen beisammenbleibt und sich unverändert in andere Verbindungen überführen lässt. Für die Krystalle aber ist charakteristisch, dass sie bei jeder echten Auflösung in die einzelnen Atome und Atomgruppen zerfallen. Es sollte daher der Begriff der „Komplexverbindung“ im *Werner'schen* Sinne für wirkliche Komplexsalze reserviert bleiben und nicht zur Umschreibung anderer Vorstellungen dienen. Im speziellen Fall der Cellulose ist es mir nicht klar geworden, was man sich unter „komplexer Hydroxoverbindung“ vorstellen könnte.

Experimenteller Teil.

1. Methylierung mit Methyljodid und Silberoxyd.

10 gr gereinigte Stärke werden im Autoklaven bei 130° in 300 gr Wasser gelöst und die klar filtrierte Lösung in einem Rundkolben mit 64 gr gut pulverisiertem Silberoxyd und 28 gr Methyljodid versetzt. Der Kolben wird nun mit Rückflusskühler und Rührvorrichtung versehen und in einem Wasserbad unter lebhaftem Rühren mit der Turbine vorsichtig auf 43—45° erhitzt. Wenn die Hauptmenge des Methyljodids aufgebraucht ist, steigert man die

Temperatur langsam auf 65° während einer Viertelstunde. Zu dem wieder auf 40° gekühlten Kolbeninhalt gibt man dann weitere 28 gr Methyljodid und wiederholt den Prozess, fügt schliesslich noch ein drittes Mal 28 gr Methyljodid hinzu. Nachdem auch dieses zur Hauptsache aufgebraucht ist, wird die Reaktionsmasse zwei Stunden unter lebhaftem Rühren bei 65° gehalten, dann abgenutscht und der Silberjodidniederschlag mit 150 cm³ Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden auf das ursprüngliche Volumen eingeengt und der ganze Methylierungsprozess nochmals von neuem begonnen. Endlich wird die filtrierte und mit etwas Tierkohle völlig geklärte Lösung im Vakuum bei 30—40° zur Trockene gebracht, der Rückstand fein verrieben, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Ausbeute 5 gr.

Das Präparat war leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Chloroform. Die wässrige Lösung liess sich ultrafiltrieren.

0,09740 gr Subst. gaben 0,00398 gr Asche.

0,00839 gr Subst. gaben 0,01131 gr AgJ (*Zeisel'sche* Methoxylbestimmung).

$(C_6H_9O_4O \cdot CH_3)_x$ Ber. OCH₃ 17,61%
 Gef. Asche 4,1%
 Gef. O · CH₃ 17,8%

Molekulargewichtsbestimmungen:

in Phenol: 0,296 gr Subst. in 18,80 gr Phenol; Gefrierpunktserniedrigung = 0,090°.

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{7200 \times 0,296}{18,8 \times 0,09} = 1259$$

in Wasser: 0,518 gr Subst. in 14,98 gr Wasser; Gefrierpunktserniedrigung = 0,126°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1850 \times 0,518}{0,126 \times 14,98} = 508^1)$$

Andere, ganz ähnlich dargestellte Präparate zeigten leider keinen geringeren Aschegehalt.

2. Methylierung mit Dimethylsulfat und Barytwasser.

10 gr der nach *Malfitano*²⁾ gereinigten Kartoffelstärke werden auf dem Wasserbad unter Umschütteln in 800 cm³ destilliertem Wasser zu einem körnchenfreien Kleister gelöst und dieser in einem

¹⁾ Diese Bestimmung halten wir, wie früher betont, zu niedrig. Vielleicht bedingt der hohe Aschegehalt des Präparates die starke Depression. Bei einem andern, ähnlich dargestellten Produkt fanden wir in Wasser das Mol.-Gew. 800 bis 900.

²⁾ C. R. 150, 710 (1910); 151, 817 (1910).

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser:

0,813 gr Subst. in 14,36 gr H₂O, Gefrierpunktserniedrigung = 0,106°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1850 \times 0,8131}{0,106 \times 14,36} = 988$$

2. Präparat (aus 10 gr Stärke, 2640 gr Ba(OH)₂ und 1000 gr (CH₃)₂SO₄):

0,00566 gr Subst. gaben 0,01348 gr AgJ (Methoxylbest.)

0,00594 gr Subst. gaben 0,01410 gr AgJ (Methoxylbest.)

Gef. O · CH₃ 31,45; 31,3%.

3. Präparat (aus 10 gr Stärke, 1,3 kg Ba(OH)₂ und 0,5 kg (CH₃)₂SO₄):

0,07573 gr Subst. gaben 0,00083 gr Asche

0,00667 gr Subst. gaben 0,01579 gr AgJ (Methoxylbest.)

Gef. Asche 1,1%; (O · CH₃) 31,25%

Molekulargewichtsbestimmungen:

in Wasser: 0,2494 gr Subst. in 14,980 gr H₂O: Gefrierpunktserniedrigung = 0,03°

0,5538 gr Subst. in 14,985 gr H₂O: Gefrierpunktserniedrigung = 0,069°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1850 \times 0,2494}{0,03 \times 14,98} = 1026$$

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1850 \times 0,5538}{0,069 \times 14,985} = 991$$

in Bromoform: 0,2306 gr Subst. in 38,5470 gr CHBr₃; Gefrierpunktsern. = 0,051°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{14,400 \times 0,2306}{0,051 \times 38,547} = 1689$$

$$[\alpha]_D^{18} = + \frac{100 \times 0,1786}{1 \cdot 1 \cdot 0,8835} = + 202^{\circ}$$

Dieses Präparat wurde in wässriger Lösung durch ein *De Haën*'-sches Membranfilter mit 20 $\mu\mu$ Porenweite ultrafiltriert. Die filtrierte Lösung, die im Ultramikroskop optisch leer war, wurde im Vakuum bei 35° zur Trockene gebracht. Der Trockenrückstand löste sich nachher in Wasser wieder vollkommen klar, zeigte gegen Jod und *Fehling*'sche Lösung dasselbe Verhalten wie das nicht filtrierte Präparat und gab folgende Analysendaten:

0,14182 gr Subst. gaben 0,00104 gr Asche

0,00782 gr Subst. gaben 0,01406 gr CO₂ und 0,00516 gr H₂O

0,01062 gr Subst. gaben 0,01918 gr CO₂ und 0,00712 gr H₂O

0,00644 gr Subst. gaben 0,01539 gr AgJ (*Zeisel*'sche Methoxylbest.)

Gef. Asche 0,73%

[C₆H₈O₃(OCH₃)₂]_x Ber. C 50,52 H 7,37 OCH₃ 32,6%

Gef. „ 49,04, 49,25 „ 7,38, 7,49 „ 31,5%

Molekulargewichtsbestimmungen:

in Wasser: 0,4487 gr Subst. in 14,98 gr H₂O; Gefrierpunktserniedrigung = 0,050°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1850 \times 0,4487}{14,98 \times 0,050} = 1108$$

in Phenol: 0,4002 gr Subst. in 17,16 gr Phenol; Gefrierpunktsern. = 0,177°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{7200 \times 0,4002}{17,16 \times 0,177} = 949$$

0,3490 gr Subst. in 16,15 gr Phenol; Gefrierpunktserniedrigung = 0,12°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{7200 \times 0,35}{0,12 \times 16,15} = 1300 (\pm 150)$$

3. Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge.

10 gr Stärke werden im Autoklaven bei 130° in 250 cm³ Wasser gelöst, dazu 45 gr Natriumhydroxyd (in 50 cm³ Wasser) gefügt und 63 gr Dimethylsulfat zugetropft. Nach einer halben Stunde werden nochmals dieselben Mengen Lauge und Dimethylsulfat zugegeben und das Gemenge unter Rühren mit der Turbine erhitzt. Die ausgesalzene, methylierte Stärke wird aufgefangen, in heissem Chloroform gelöst, die Chloroformlösung getrocknet und eingedampft. Es hinterbleibt methylierte Stärke, die man pulverisiert und bei 100° im Vakuum trocknet. Das Präparat ist leicht löslich in kaltem Wasser, scheidet sich daraus aber beim Kochen der Lösung teilweise wieder ab; durch Abkühlung findet erneute Auflösung statt. Salze und Laugen salzen die Methylostärke aus wässrigen Lösungen teilweise aus. In Chloroform löst sich das Produkt auf.

Wir haben indessen bei verschiedenen Darstellungen manchmal auch solche Präparate gewonnen, die in Chloroform schwer löslich werden. Worauf dieser Unterschied beruht, können wir nicht sagen.

Gegenüber Jod und *Fehling'scher* Lösung verhält sich die Substanz wie die oben beschriebenen Präparate von Methylostärke.

0,07603 gr Subst. gaben 0,00026 gr Asche

0,00439 gr Subst. gaben 0,01181 gr AgJ (*Zeisel'sche* Methoxybest.)

0,00542 gr Subst. gaben 0,01453 gr AgJ (*Zeisel'sche* Methoxybest.)

Gef. Asche 0,34%

O · CH₃ 35,5%, 35,38%

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser:

0,6187 gr Subst. in 24,985 gr H₂O; Gefrierpunktserniedrigung = 0,025°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1850 \times 0,6187}{0,025 \times 24,985} = 1830$$

An einigen der vorstehend beschriebenen Versuche hat sich Herr *A. Wälti* beteiligt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Oxycarbonylverbindungen V¹⁾. Die Einwirkungsprodukte von Dicyan und Chlorwasserstoff auf Resorcin und Orcin

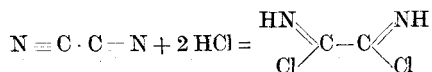
von

P. Karrer und J. Ferla.

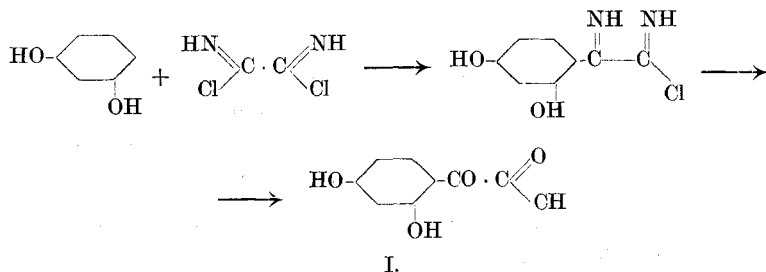
(22. I. 21.)

Während die Einwirkung von Blausäure auf mehrwertige Phenole mit metaständigen Hydroxylgruppen durch die Arbeiten *Gattermann's* und anderer gründlich untersucht worden ist, hat man solche Phenole der Behandlung mit Dicyan noch nicht unterworfen.

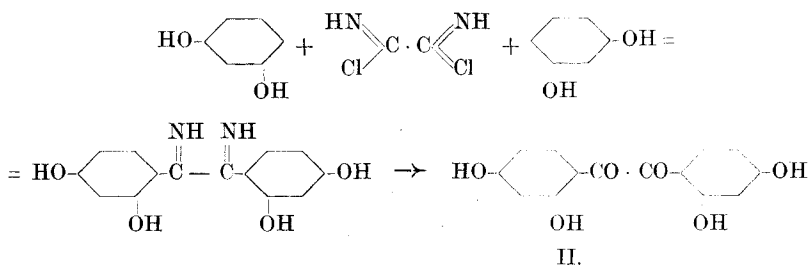
Wir haben Dicyan und trockenen Chlorwasserstoff auf ätherische Lösungen von Resorcin und Orcin wirken lassen. Es bestand die Möglichkeit, dass sich Dicyan hierbei analog wie Blausäure verhalten würde, und mit Chlorwasserstoff zusammen als Diimidchlorid der Oxalsäure wirken würde:



Dieses könnte sich entweder mit einer oder mit zwei Mol. Resorcin zu Imiden umsetzen, die bei der Verseifung Resorcylglyoxylsäure I oder Diresorcyl-diketon (2,4,2',4'-Tetraoxybenzil) II liefern müssten:

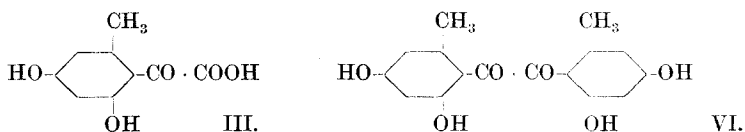


¹⁾ IV. Mitteilung, *Helv.* **3**, 392 (1920).

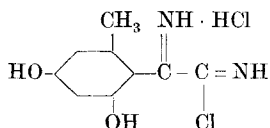


Der Versuch verlief in der vorausgesehenen Weise. Wir konnten sowohl die Resorcyglyoxylsäure als auch das 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil in recht guten Ausbeuten fassen. Daneben entstehen noch andere Produkte, die wir aber nicht genügend reinigen und daher auch in ihrer Konstitution nicht aufklären konnten.

Aus Orcin, Dicyan und Chlorwasserstoff bildet sich nur die Orcylglyoxylsäure III bzw. ihr Anhydrid, das Diketon IV haben wir nicht nachgewiesen.



Das Diimid-dichlorid der Oxalsäure (resp. die Mischung Dicyan-Chlorwasserstoff) reagiert mit Orcin leichter als mit Resorcin. Schon wenige Minuten nach dem Einleiten des Gasgemisches fällt aus der ätherischen Orcinlösung ein gelber Niederschlag aus, der in der Hauptsache aus der Verbindung:



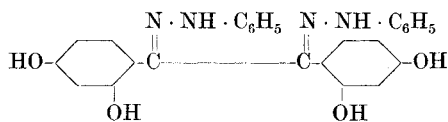
besteht. Diese wird dadurch so schnell der weiteren Reaktion entzogen, dass sie mit einer zweiten Orcinmolekel sich umzusetzen nicht mehr imstande ist. Daraus erklärt es sich, dass bei der Aufarbeitung der Masse kein Diorecyl-diketon erhalten wird.

Unsere Resorcyglyoxylsäure I krystallisiert aus wenig Wasser oder Äther-Ligroin in gelben nadeligen Krystallen. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid braunrot. Smp. 168°. Die angenommene Konstitutionsformel basiert zunächst auf der

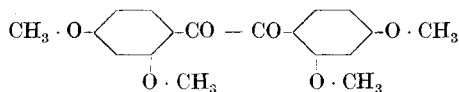
Erfahrungstatsache, dass im Resorcin Substitution immer in ortho-para-Stellung zu den beiden Hydroxylen erfolgt. Die Resorcyglyoxylsäure der Formel I ist vor vielen Jahren¹⁾ schon von *C. Bülow* und *H. Wagner* synthetisiert worden. Sie sind von der 2-Phenyl-7-oxy-1,4-benzopyranol-4-carbonsäure ausgegangen und haben diese durch Verseifung in die Resorcyglyoxylsäure verwandelt. Ihre Konstitution wurde durch die Überführung in 2-Phenyl-7-oxy-1,4-benzopyron festgelegt. *Bülow* und *Wagner* geben aber für ihre Verbindung den Smp. 193° an. Diese Unstimmigkeit mit dem Schmelzpunkt unserer Resorcyglyoxylsäure veranlasste uns, die Substanz auch nach dem Verfahren von *Bülow* und *Wagner* herzustellen; sie schmolz ebenfalls bei 167°—168°. Die ältere Angabe muss daher auf einen Druckfehler zurückgeführt werden und ist in dem angeführten Sinne zu berichtigen.

Aus der Resorcyglyoxylsäure haben wir gut krystallisierende Ammonium- und Silber-Salze gemacht. Versuche, das Oxim, Phenylhydrazon und Methylierungsprodukt der Säure zu gewinnen, führten zu nicht krystallisierenden Körpern. Ebensovienig gelang uns die Reduktion zur 2,4-Dioxymandelsäure, auf deren Gewinnung wir besonderen Wert gelegt hätten, da man Oxymandelsäuren schon als Bestandteile von Naturprodukten erkannt hat.

Das 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil krystallisiert zwar sehr schön in gelben Drusen, die manchmal eine stattliche Grösse haben können, trotzdem ist die Reinigung schwer durchzuführen. Das Diketon schmilzt bei 263° unter Zersetzung. Die Konstitution wurde bewiesen durch die Darstellung eines gut krystallisierenden Diphenylhydrazons V und des Tetramethyläthers VI.



V.

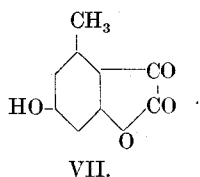


VI.

Der Tetramethyläther kann in grossen, farblosen, derben Prismen auftreten.

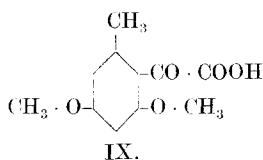
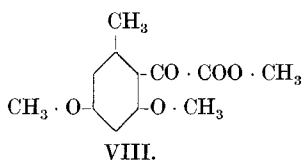
¹⁾ B. 36, 1949 (1903).

Die aus Orcin, Dicyan und Chlorwasserstoff darstellbare Orcyl-glyoxylsäure IV erhält man merkwürdigerweise in Form eines Anhydrids, dem daher vielleicht die Formel VII zuzuweisen ist.



Es ist recht eigentümlich, dass die chemisch sich sehr nahestehenden Resorcyglyoxylsäure und Orcylglyoxylsäure in dieser Beziehung eine so grosse Verschiedenheit aufweisen: die letztere tritt als Anhydrid auf, erstere nicht. Das Orcylglyoxylsäureanhydrid ist orangegelb, Smp. 212°.

Durch Methylierung des Orcylglyoxylsäureanhydrids in schwach alkalischer Lösung wurde der Dimethylätherorcylglyoxylsäuremethylester VIII gewonnen. Dieser bildet grosse weisse, derbe Krystalle. Smp. 73—74°.



Beim Erhitzen mit Natronlauge wird die Estergruppe verseift, und man kann den Orcylglyoxylsäuredimethyläther IX aus der Lauge isolieren. Er bildet weisse Nadeln, Smp. 139°, und ist in Alkalien leicht löslich.

Die Reduktion des Orcylglyoxylsäureanhydrids mit verd. Essigsäure und Zinkstaub gab ein überraschendes Resultat. An Stelle der erwarteten Dioxy-methylmandelsäure erhielten wir Orcin. Die milden Bedingungen einer essigsäuren Reduktion bei ca. 60° genügen somit schon zur Zerstörung der Orcylglyoxylsäure unter Abspaltung des Glyoxylsäurerestes und unter Rückbildung von Orcin.

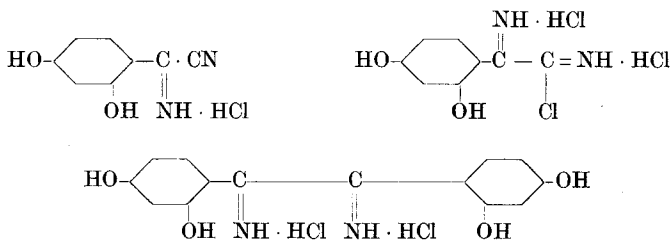
Experimenteller Teil.

Der Umsatz von Resorcin mit Dicyan und Chlorwasserstoff.

In eine Lösung von 150 gr trockenem Resorcin in 2 l absolutem Äther leitet man unter Kühlung während ca. 45 Minuten einen

ziemlich lebhaften Strom von trockenem Salzsäuregas ein. Hierauf wird, ohne Unterbrechung des Chlorwasserstoffstromes, durch ein zweites Einleitungsrohr trockenes Dicyan in die Lösung eingeführt. Die beiden Gase strömen längere Zeit nicht zu schnell in die Flüssigkeit ein. Diese beginnt sich schliesslich zu trüben und ein gelber krystalliner Niederschlag scheidet sich aus, dessen Menge rasch zunimmt. Zur Vervollständigung der Ausscheidung setzt man das Einleiten der Gase noch ca. zwei Stunden fort, stellt dann den Dicyanstrom ab und verdrängt überschüssiges Dicyanogas, indem man zum Schluss noch einige Zeit Chlorwasserstoff allein durch die Flüssigkeit führt.

Wir haben dann das Reaktionsgemisch in verschlossenem Kolben über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen den ausgefallenen Krystallkuchen trocken abgenutscht. Er besteht aus einem Gemenge verschiedener Imidchlorhydrate, die sich nicht voneinander trennen lassen. Aus ihren Umsetzungsprodukten muss man schliessen, dass die folgenden Verbindungen den wesentlichsten Teil des Gemenges bilden:



Zur Aufarbeitung dieses gelben Niederschlags wird dieser in kaltem Wasser aufgelöst. Wird diese wässrige Flüssigkeit sofort ausgeäthert, so lässt sich manchmal eine Substanz in den Äther ziehen, die aus Essigester-Ligroin in sehr schönen, harten, grünen Kryställchen krystallisierte, noch stickstoffhaltig, aber chlorfrei ist, bei 173° scharf schmilzt, aber trotz vieler Versuche nicht analysenrein zu erhalten war. Sie ist ohne Zweifel ein Zwischenprodukt der Hydrolyse eines der oben erwähnten Ketimide. — Bei späteren Ansätzen haben wir auf die Isolierung dieser Verbindung verzichtet und die wässrige Lösung des ursprünglich erhaltenen gelben Krystallniederschlags mehrere Stunden stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheidet sich aus ihr ein grauer Niederschlag A aus, dessen Menge mehr und mehr zunimmt. Es ist vorteilhaft, den Niederschlag in verschiedenen Portionen von der

Mutterlauge B abzunutschen, da die später ausfallenden Anteile bereits reiner sind und so eine rohe Trennung schon bei der Isolierung möglich wird.

Die Niederschläge A sind alle noch nicht einheitlich. Sie enthalten neben dem 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil eine stickstoffhaltige Verunreinigung. Die letztere ist in heissem Wasser leichter löslich als das Diketon und kann daher durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser abgetrennt werden. Das hierbei ungelöst zurückgebliebene 2, 4, 2', 4'-Tetraoxybenzil krystallisiert man aus heissem, verdünntem Alkohol um.

Die Mutterlauge B (aus der man den Diketonniederschlag abgetrennt hatte) wird mit Äther mehrmals ausgezogen. Die ätherischen Auszüge hinterlassen beim Verdunsten lange, hellgelbe Krystalle. Diese können aus Äther mit Ligroinzusatz gut umkrystallisiert werden und stellen die reine Resorcyglyoxylsäure (Formel I) dar.

Die ausgeätherte Mutterlauge B wurde auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht und der erhaltene Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus diesem krystallisierten beim Erkalten und Eindunsten hübsche gelbe Nadelchen, die das Ammoniumsalz der Resorcyglyoxylsäure sind.

2,4,2',4'-Tetraoxybenzil. (Formel II.)

Die Verbindung gewinnt man aus verdünntem Alkohol in bräunlichgelben, zu Drusen vereinigten Krystallen. Smp. 256° unter Zersetzung. Trotz vielfachem Umkrystallisieren fielen die Kohlenstoffwerte bei der Elementaranalyse etwas zu niedrig aus, so dass dem Körper möglicherweise noch kleine Mengen von Verunreinigungen anhafteten.

0,01558 gr Subst. gaben 0,03421 gr CO₂ und 0,00551 gr H₂O

C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Ber. C 61,2	H 3,65%
	Gef. „ 59,88	„ 3,93%

Zur Gewinnung des Phenylhydrazons wurde das 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil in siedendem Alkohol gelöst und mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin und wenig Essigsäure ca. 20 Stunden gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzte sich ein krystalliner Niederschlag ab, den man aus Alkohol nochmals umkrystallisierte.

Er ist das Diphenylhydrazon des Diketons. Smp. 263° unter Zersetzung.

0,00579 gr Subst. gaben 0,01462 gr CO₂ und 0,00262 gr H₂O
 0,00914 gr Subst. gaben 0,02320 gr CO₂ und 0,00423 gr H₂O
 0,01077 gr Subst. gaben 1,11 cm³ N₂ (14°, 722 mm)

C₂₆H₂₂O₄N₄ Ber. C 68,70 H 4,88 N 12,33%
 Gef. „ 68,88; 69,23 „ 5,03; 5,14 „ 11,92%

Zur Methylierung wurde das 2,4,2',4'-Tetraoxybenzil in Natronlauge gelöst und diese Lösung mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt. Die Reaktion tritt unter Erwärmen ein. Schliesslich wird die sauer gewordene Flüssigkeit wieder schwach alkalisiert und das ausgefallene Öl von der wässerigen Lauge abgetrennt. Das Öl, mit Wasser gewaschen und hernach getrocknet, erstarrte bald krystallin. Der Krystallkuchen wurde aus Alkohol umkrystallisiert und der Tetraoxybenzil-tetramethyläther so in grossen, dicken, säuligen Krystallen gewonnen. Smp. 125—126°.

0,00720 gr Subst. gaben 0,01720 gr CO₂ und 0,00380 gr H₂O
 0,00711 gr Subst. gaben 0,01709 gr „ und 0,00357 gr „
 0,00594 gr Subst. gaben bei der *Zeisel*'schen Methoxylbestimmung
 0,01682 gr AgJ

C₁₈H₁₈O₆ Ber. C 65,45 H 5,46 O · CH₃ 37,56%
 Gef. „ 65,15; 65,55 „ 5,86; 5,58 „ 37,38%

Resorcyl-glyoxylsäure. (Formel I.)

Diese Verbindung, die in der oben geschilderten Weise isoliert worden ist, gab nach dem Trocknen bei 105° folgende Analysenzahlen:

0,00904 gr Subst. gaben 0,01750 gr CO₂ und 0,00268 gr H₂O.

C₈H₆O₅ Gef. C 52,74 H 3,30%
 Ber. „ 52,66 „ 3,30%

Smp. 168°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und warmem Wasser.

Das Ammoniumsalz der Resorcyl-glyoxylsäure krystallisiert in gelben Nadelchen; es ist spielend löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, aus dem man es, zweckmässig unter Ätherzusatz, umkrystallisiert.

0,00928 gr Subst. gaben 0,01642 gr CO₂ und 0,00349 gr H₂O
 0,01071 gr Subst. gaben 0,01893 gr „ und 0,00441 gr „
 0,00896 gr Subst. gaben 0,556 cm³ N₂ (17°, 729 mm)
 0,00838 gr Subst. gaben 0,515 cm³ „ (15°, 715 mm)

C₈H₉O₅N Ber. C 48,22 H 4,55 N 7,04%
 Gef. „ 48,26; 48,20 „ 4,18; 4,58 „ 7,01; 6,85%

Versetzt man eine wässrige Lösung des resorecyl-glyoxylsauren Ammoniums mit der äquivalenten Menge von Silbernitratlösung, so fällt das Silbersalz der Säure aus. Beim Arbeiten in starker Verdünnung krystallisiert es nach wenigen Augenblicken in Nadeln, die sich schnell grau bis dunkel färben.

0,1099 gr Subst. gaben 0,0541 gr AgCl.

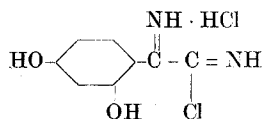
$C_8H_5O_5Ag$	Ber. Ag	37,31%
	Gef. „	37,06%

Der Umsatz von Orcin mit Dicyan und Chlorwasserstoff.

Die Einwirkung der beiden Gase auf Orcin lässt man in ganz analoger Weise vor sich gehen wie oben für den Fall des Resorcins geschildert wurde. Die Erscheinungen sind, äusserlich betrachtet, in beiden Fällen ähnlich, nur dass der krystalline, gelbe Niederschlag der Ketimidchlorhydrate bei Verwendung des Orcins bedeutend schneller ausfällt. Er wurde trocken abgenutscht und in einem Falle analysiert. Wir fanden:

C 44,07% H 6,0% Cl 25,5% N 9%

Die Analyse weist darauf hin, dass der Hauptbestandteil dieses Gemenges die Verbindung



sein dürfte. Für diese berechnen sich

C 43,4% H 4,2% Cl 28,5% N 11,3%

Wir haben den Niederschlag durch Aufkochen mit Wasser in diesem zur Lösung gebracht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich gelbe Nadelchen ab, die man aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Sie sind das

Orcyl-glyoxylsäure-anhydrid. (Formel VII.)

Diese Verbindung löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf, allerdings bedeutend schwerer als die Resorecyl-glyoxylsäure. Von Alkohol und Äther wird sie gut aufgenommen. Die wässrige

Lösung bläut Kongopapier. Smp. 212° (nach vorheriger Dunkel-färbung).

0,00639 gr Subst. gaben 0,01431 gr CO₂
 0,00798 gr Subst. gaben 0,01756 gr CO₂ und 0,00243 gr H₂O
 0,00744 gr Subst. gaben 0,01676 gr „ und 0,00238 gr „
 C₉H₆O₄ Ber. C 60,67 H 3,37%
 Gef. „ 61,07; 60,02; 61,44 „ — ; 3,41; 3,50%

Zur Methylierung wurde das Orcyl-glyoxylsäure-anhydrid in ziemlich starker Natronlauge gelöst und diese Flüssigkeit solange mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis sie deutlich sauer reagierte. Der Dimethyl-orcylsäure-methylester (Formel VIII) fällt dabei ölig aus, erstarrt aber nach einigem Stehen. Aus verdünntem Alkohol erhielten wir ihn in grossen, weissen Krystallen. Smp. 73 bis 74°.

0,02100 gr Subst. gaben 0,02446 gr CO₂ und 0,00576 gr H₂O
 0,00967 gr Subst. gaben 0,02864 gr AgJ (Zeisel'sche Methoxylbest.)
 0,00830 gr Subst. gaben 0,02462 gr „ (Zeisel'sche Methoxylbest.)
 C₁₂H₁₄O₅ Ber. C 60,50 H 5,88 O · CH₃ 39,07%
 Gef. „ 60,64 „ 5,85 „ 39,09; 39,16%

Durch Kochen mit 5-proz. Natronlauge wird der Dimethyl-äther-orcyl-glyoxylsäure-methylester zur Dimethyläther-orcyl-glyoxylsäure verseift. Das Erhitzen mit Natronlauge wird bis zur völligen Lösung des Methylesters durchgeführt. Die Lösung wird nach dem Erkalten angesäuert und hierauf ausgeäthert. Der Ätherrückstand krystallisiert aus Benzol in kleinen weissen Nadeln vom Smp. 138—139°. Die Substanz ist die Dimethyläther-orcyl-glyoxylsäure (Formel IX).

0,00667 gr Subst. gaben 0,01438 gr CO₂ und 0,00340 gr H₂O
 0,00708 gr Subst. gaben 0,01511 gr AgJ (Zeisel'sche Methoxylbest.)
 0,00700 gr Subst. gaben 0,01459 gr „ (Zeisel'sche Methoxylbest.)
 C₁₁H₁₂O₅ Ber. C 58,92 H 5,36 O · CH₃ 27,70%
 Gef. „ 58,80 „ 5,66 „ 28,18; 27,52%

Die Reduktion der Orcyl-glyoxylsäure wurde in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub durchgeführt. Die vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltrirte Lösung gibt beim Durchschütteln mit Äther an diesen das Reaktionsprodukt ab. Beim Verdunsten des Äthers bleibt ein öliges Rückstand, der beim Reiben mit dem Glasstab schnell krystallinisch erstarrt.

Die Verbindung wurde erst aus Wasser, dann aus Benzol umkrystallisiert, und schmolz dann bei 55—56°, wie wasserhaltiges Orcin. Beim vorsichtigen Trocknen im Trockenschrank stieg der Schmelzpunkt auf etwas über 100°. Wasserfreies Orcin schmilzt bei 106°. Die wässerige Lösung unserer Substanz färbte sich mit Ferrichlorid tief dunkelviolett, mit Chlorkalklösung rot. Die Analyse des getrockneten Präparates ergab:

0,00718 gr Subst. gaben 0,01800 gr CO ₂ und 0,00410 gr H ₂ O
für Orcin C ₇ H ₈ O ₂ Ber. C 67,74 H 6,45%
Gef. „ 68,37 „ 6,34%

Es liegt somit Orcin vor.

An den Vorversuchen zu dieser Arbeit hat sich Fräulein Dr. *J. Schwyzer* beteiligt, der wir für diese Hilfe zu bestem Dank verpflichtet sind.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über aliphatische Diazoverbindungen,

20. Mitteilung¹⁾.

Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium

von

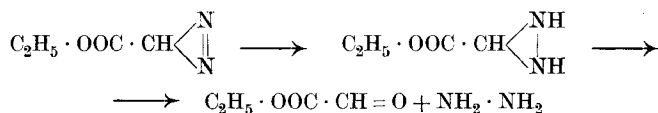
H. Staudinger, Alice Gaule und J. Siegwart.

(30. I. 21.)

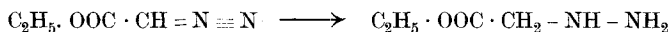
Die Reduktion von aliphatischen Diazoverbindungen ist schon vielfach bearbeitet worden. *C. Curtius* hat bekanntlich aus dem Diazo-essigester das Hydrazin erhalten, wobei er annahm, dass zuerst der Hydrazi-essigester gebildet wird, der dann durch Hydrolyse in Glyoxylsäure-ester und Hydrazin zerfällt. Der Hydrazi-essigester wurde aber nie im reinen Zustand isoliert²⁾.

¹⁾ 18. Mitt. siehe *Helv.* **3**, 840 (1920); 19. Mitt., *Helv.* **4**, 3 (1921.)

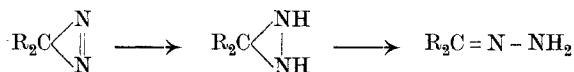
²⁾ *Curtius*, *B.* **17**, 956 (1884); **27**, 775 (1894); *J. pr.* [2] **38**, 440 (1888); **39**, 31, 128 (1889).



A. Darapsky¹⁾ beobachtete weiter die Bildung von Hydrazino-essigester bei der Reduktion des Diazo-essigesters mit Natrium-amalgam; er nimmt die Thiele'sche Formulierung für die Diazo-verbindungen an, da diese ihm die Reaktion besser zu erklären scheint.



In einer früheren Mitteilung²⁾ zeigten wir nun, dass Hydrazinverbindungen sehr leicht in Hydrazone umgelagert werden. Es schien deshalb möglich, dass sich aus den Diazoverbindungen, für die wir anfangs die Curtius'sche Formulierung annahmen, durch Reduktion zuerst sehr unbeständige Hydrazinverbindungen bilden, die dann in die Hydrazone übergehen.



Wir untersuchten deshalb die Reduktion der aliphatischen Diazoverbindungen von neuem und nahmen sie derart vor, dass Einflüsse, die eine Umlagerung herbeiführen können, möglichst vermieden wurden. Wir reduzierten daher mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium, also in neutraler Lösung. Die Resultate dieser Versuche lassen sich mit der Angeli-Thiele'schen Formulierung in Einklang bringen, die nach neueren Untersuchungen der von Curtius aufgestellten vorzuziehen ist³⁾.

Aus Diphenyl-diazomethan wird auffallenderweise als Hauptprodukt Diphenylmethan gebildet; in geringer Menge entsteht nebenher Benzophenon-hydraxon. Das Auftreten des Kohlenwasserstoffes kann nicht durch Reduktion von primär entstandenem Benzophenon-hydraxon erklärt werden; denn Ammoniak oder Hydrazin ist unter den Reaktionsprodukten nicht aufzufinden. Die Reaktion verläuft auch nicht etwa so, dass aus dem Diazokörper durch das Palladium zuerst Stickstoff abgespalten wird und dann der Wasserstoff sich an das Methylenderivat anlagert;

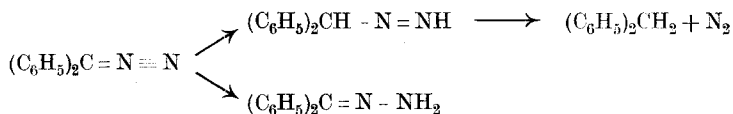
¹⁾ Darapsky, B. **45**, 1654 (1912); J. pr. [2] **96**, 251 (1917).

²⁾ B. **49**, 1961 (1916).

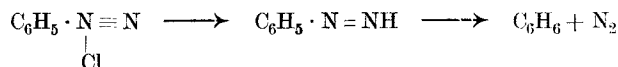
³⁾ Über diese Arbeiten wird an anderer Stelle berichtet.

denn Diphenyl-diazomethan wird durch Schütteln mit kolloidalem Palladium allein viel langsamer zersetzt, als bei Gegenwart von Wasserstoff.

Vielmehr entsteht wohl als primäres Reduktionsprodukt durch Anlagerung in 1,3-Stellung¹⁾ in der Hauptmenge ein Diimidderivat, das unter Stickstoffabspaltung den Kohlenwasserstoff liefert, während Reaktion am endständigen Stickstoff nur in geringem Masse erfolgt.

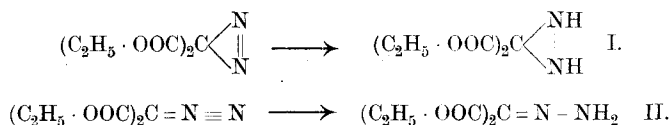


Der Reaktionsverlauf erinnert an die Entstehung von Kohlenwasserstoffen bei der Reduktion von aromatischen Diazoverbindungen mit alkalischer Stannosalzlösung.



Ebenso wie das Diphenyl-diazomethan verhält sich das Diphenylen-diazomethan, das bei Gegenwart von Palladium fast quantitativ zu Fluoren reduziert wird; ebenso der Diazo-essigester, der zu 60—70% in Essigester übergeht.

Dagegen wird aus dem Diazo-malonester kein Malonester erhalten, sondern das schon bekannte Oxomalonester-hydrazon²⁾.



Bei Annahme der Curtius'schen Formulierung für die Diazokörper sollte in dem reaktionsträgen Diazo-malonester ein recht stabiler Dreiring vorliegen; anfangs kamen wir deshalb zur Annahme, dass in dem Reduktionsprodukt nicht das Oxomalonester-hydrazon II, sondern der Hydrazi-malonester I vorliege, was uns auch nach dem sonstigen Verhalten wahrscheinlich schien.

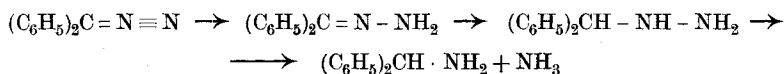
Wie in der folgenden Arbeit gezeigt wird, kommt aber dem Körper sicher die Hydrazonformel zu, und es ist also die einfachste

¹⁾ Additionen in 1,3-Stellung erfolgen in der Regel bei aliphatischen Diazoverbindungen.

²⁾ Neeresheimer, Diss. München 1908.

Annahme, dass sich der Wasserstoff hier nur an dem endständigen Stickstoff der Diazoverbindung angelagert hat (II).

Ein anderer Reduktionsverlauf als der beschriebene wurde bei den meisten Diazokörpern bei der Anwendung von Aluminium-amalgam in ätherischer Lösung — also auch bei vollständig neutraler Lösung, — beobachtet. Hier wird das Diphenyl-diazomethan unter Entwicklung von Ammoniak glatt zu dem Diphenyl-methylamin reduziert; als Zwischenprodukt muss man hier Benzophenon-hydrazon annehmen, das allerdings nicht gefasst werden konnte, da es zu leicht zu reduzieren ist. Die Reaktion ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



Aus dem Diphenylen-diazomethan entsteht dagegen unter Ammoniakentwicklung Fluoren. Da Fluorenon-hydrazon ebenfalls durch Aluminium zu Fluoren reduziert wird, so muss das Diphenylen-methylamin sehr unbeständig sein¹⁾.

Aus Diazo-essigester endlich bildet sich unter Ammoniakentwicklung wohl eine Aluminiumverbindung des Glykokoll-esters, dagegen kein Essigester²⁾.

Experimentelles.

Reduktion des Diphenyl-diazomethans.

Nach Versuchen von Dipl.-Ing. *R. von Muralt*.

a) Mit Palladium und Wasserstoff.

Diphenyl-diazomethan wurde etwa in 60-proz. alkoholischer Lösung mit kolloidalem Palladium bei Gegenwart von Wasserstoff einige Tage bis zur völligen Entfärbung der Lösung geschüttelt, wobei eine Abnahme des Gasvolumens nicht bemerkbar ist. Die Lösung zeigte neutrale Reaktion; nach Abdunsten des Alkohols konnte mit Petroläther Diphenylmethan isoliert werden, ungelöst blieben geringe Mengen von Benzophenon-hydrazon.

¹⁾ Phenyl-benzoyl-diazomethan wird durch Zinkstaub in Eisessig analog zu Desoxybenzoin reduziert, *Curtius und Lang*, J. pr. [2] **44**, 549 (1891).

²⁾ Vergl. die Reduktion des Diazo-essigesters zu Glykokoll-ester mit Zinkstaub und Eisessig. *Curtius*, J. pr. [2] **38**, 440 (1888).

b) Reduktion mit Aluminiumamalgam.

Diphenyl-diazomethan wird in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam in der Kälte reduziert; schon vor der Entfärbung ist Ammoniak nachzuweisen. Nach dem Aufarbeiten konnte Diphenyl-methylamin erhalten werden, ein Öl, das von 161—166° bei 12 mm destilliert, und das zur Kontrolle analysiert wurde.

$C_{13}H_{13}N$	Ber. C 85,24	H 7,10	N 7,65%
	Gef. „ 85,09	„ 7,01	„ 7,64%

Diphenylmethan bildet sich dabei nicht. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhalten, nur dass hier die Reduktion viel rascher verläuft.

Bei der Reduktion des Benzophenon-hydrazons mit Aluminiumamalgam oder Natriumamalgam entsteht ebenfalls Diphenyl-methylamin.

Reduktion von Diphenylen-diazomethan.

a) Mit kolloidalem Palladium.

6 gr Diphenylen-diazomethan wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 200 cm³ Wasser und 10 cm³ einer Lösung von kolloidalem Palladium sechs Tage lang geschüttelt. Beim Aufarbeiten konnten 5 gr Fluoren in unreinem Zustand erhalten werden. Die Lösung war wieder völlig neutral.

b) Mit Aluminiumamalgam.

Bei der Reduktion von Diphenylen-diazomethan, wie von Fluoren-hydrazon, mit Aluminiumamalgam in der Gegenwart von viel Äther entsteht reichlich Ammoniak; beim Aufarbeiten wurde in beiden Fällen Fluoren erhalten.

Reduktion von Diazo-essigester.

(Zum Teil nach Versuchen von Hrn. Dr. J. Lublin.)

Diazo-essigsäure-äthylester wie Diazo-essigsäure-methylester wurden, der eine in äthylalkoholischer, der andere in methylalkoholischer Lösung, bei Gegenwart von kolloidalem Palladium reduziert, dann wurde abdestilliert und im Destillat der Ester mit einer abgemessenen Menge von überschüssiger alkoholischer Natronlauge verseift, das Alkali zurücktitriert und so die Menge

des Essigesters bestimmt. Diese schwankte zwischen 65 und 75 %. Bei besonderen Versuchen wurde der Ester isoliert.

Im Kolbenrückstand befanden sich meistens schmierige Produkte; in einem Fall konnte aus der wässrigen Lösung in geringer Menge ein krystallisiertes Produkt vom Smp. 97—98° gewonnen werden, das nach der Analyse ungefähr die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_6N_2$ hat, also aus 3 Molekeln Diazoessigester durch Reduktion und Verlust von Stickstoff entstanden ist¹⁾.

Reduktion von Diazo-malonsäure-äthylester.

5 gr Diazo-malonester wurden in wässriger alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladium während zwei Tagen reduziert; beim Aufarbeiten wurde Oxomalonester-hydrason erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther bei 80° schmolz und nach Mischprobe mit einem aus Mesoxalester und Hydrazinhydrat erhaltenen Produkt vom Smp. 80° identisch war.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über aliphatische Diazoverbindungen,

21. Mitteilung²⁾.

Über die Konstitution der Hydrazone, insbes. des Mesoxalester-hydrazons

von

H. Staudinger und L. Hammet.

(30. I. 21.)

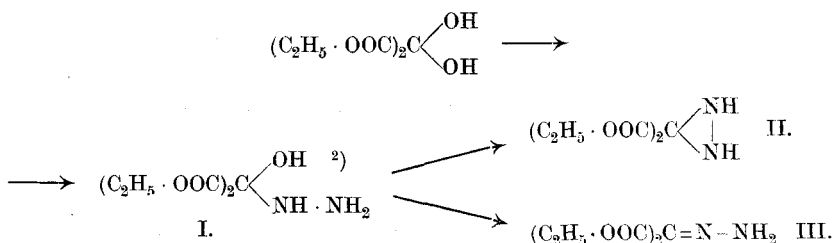
Wie in der vorstehenden Arbeit mitgeteilt ist, lässt sich der beständige Diazo-malonester durch Reduktion nach der *Paal'schen* Methode in ein Hydrazinderivat überführen, das wir anfangs für Hydrazi-malonester (II) hielten³⁾ und nicht für das Mesoxal-

¹⁾ Vergl. Diss. *Sieewart*, Zürich 1917, S. 93.

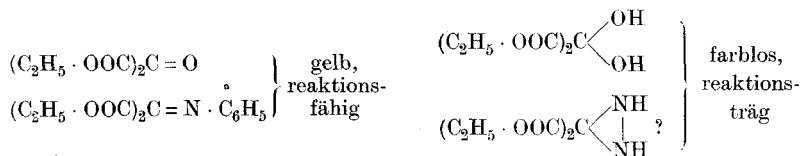
²⁾ 20. Mitteilung, siehe vorstehende Abhandlung.

³⁾ Diese Ansicht vertritt auch *O. Dimroth*, A. **373**, 336 (1910).

ester-hydraxon resp. Oxomalonester-hydraxon III. Die Bildung dieses Körpers aus Mesoxalester und Hydrazin, die von *Neeresheimer* beschrieben ist¹⁾, glaubten wir in folgender Weise (nach Formel II) wiedergeben zu sollen:



In dieser Annahme wurden wir dadurch bestärkt, dass der Phenyl-iminomalonester von *Curtiss*, zum Unterschied vom Hydraxon, farblich und wie der Oxomalonester eine sehr reaktionsfähige Substanz ist³⁾.



Scheinbar in Übereinstimmung damit reagiert das Produkt zum Unterschied von den echten Hydrazonen nicht mit Benzaldehyd unter Bildung eines gemischten Azins⁴⁾. Erst bei längerer Einwirkung in der Wärme tritt Reaktion ein, dann bildet sich aber Benzalazin.

Weiter reagiert der vermeintliche Hydrazin-malonester langsam mit Phenylisocyanat, gar nicht mit Diphenylketen, während die echten Hydrazone, wie z. B. Benzalhydraxon, Acetophenonhydraxon, sich sehr lebhaft mit diesen Reagentien umsetzen.

Diese anfänglichen Annahmen erwiesen sich als unrichtig. Es liegt auch hier ein echtes Hydraxon der Formel III vor, wofür folgende Tatsachen beweisend sind.

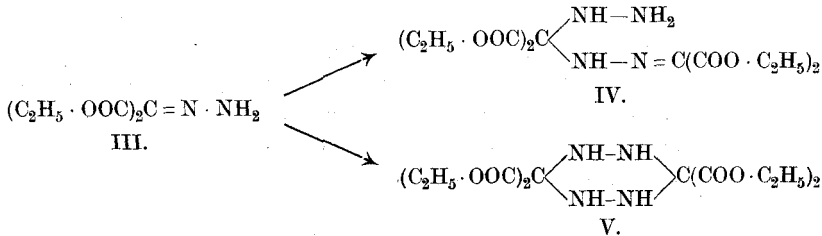
¹⁾ Vgl. *Neeresheimer*, Diss. München 1908.

²⁾ Das Zwischenprodukt I ist von *R. S. Curtiss* isoliert, vgl. *C.* **1909**, I, 1468; *Am. Soc.* **31**, 416 (1909).

³⁾ *R. S. Curtiss*, *C.* **1911**, II, 550; *Am. Soc.* **33**, 985 (1911).

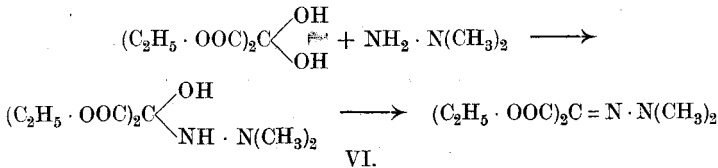
⁴⁾ Vgl. *S. Müller*, Diss. München 1912.

Das Hydrazon bildet in Benzollösung Doppelmolekeln, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration der Lösung ist; durch Bestimmung des Mol.-Gew. kann man die Assoziation verfolgen. Dieses Verhalten ist mit der Ringformel II unvereinbar, dagegen kann es mit der offenkettigen (Formel III) leicht erklärt werden; denn viele Oxomalonester-derivate haben eine sehr unbeständige Doppelbindung und gehen leicht in Mesoxalester-derivate über. In dem festen Hydrazon liegt also wohl ein Mesoxalester-derivat vor (Formel IV oder V), in verdünnter Benzollösung dagegen hauptsächlich das Oxomalonester-produkt (Formel III).

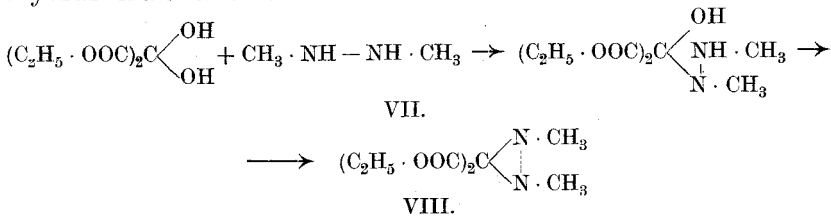


Weiter ist das Verhalten des asymmetrischen und des symmetrischen Dimethyl-hydrazins gegen Mesoxalester für die Hydrazonformel beweisend.

Das asymmetrische Dimethyl-hydrazin setzt sich in der gleichen Art, wie das Hydrazin mit Mesoxalester um und es bildet sich Oxomalonester-dimethylhydrazon; bei diesem ist die Bildung von Doppelmolekeln ausgeschlossen und es zeigt dementsprechend auch normales Verhalten bei der Molekulargewichtsbestimmung.

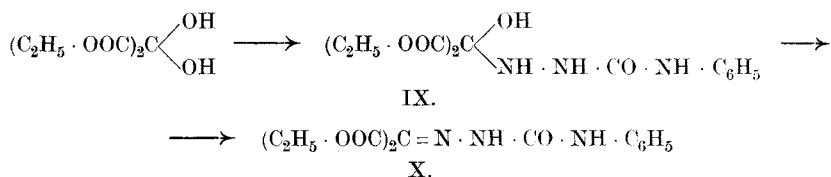


Das symmetrische Dimethyl-hydrazin hätte Dimethyl-hydrazin-malonester liefern sollen, falls mit Hydrazin wirklich der Hydrazi-malonester entstanden wäre.

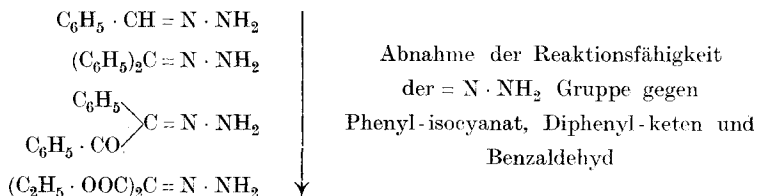


Mit Mesoxalester setzt sich das symmetrische Dimethylhydrazin sehr schwer um; mit Oxomalonester reagiert es lebhaft, doch entsteht nicht das erwartete Produkt, sondern die Reaktion verläuft komplizierter.

Vergleicht man weiter das Verhalten verschieden substituierter Hydrazinderivate gegen Oxomalonester, resp. Mesoxalester, so findet man, dass ausser Hydrazin und dem asymmetrischen Dimethylhydrazin auch die aromatischen Hydrazinderivate normale Hydrazone liefern, also beständige Oxomalonester-derivate geben; in derselben Weise reagiert auch Hydroxylamin, das Isonitrosomalonester liefert. Dagegen erhält man mit Phenyl-semicarbazid, ebenso mit Benzoylhydrazin, beständige Hydrate, also Mesoxalesterderivate (vgl. Formel IX), die beim Behandeln mit Phosphorpentoxyd in Oxomalonesterderivate (X) übergeführt werden können. Das gleiche Verhalten finden wir bei der Einwirkung von Anilin auf Oxomalonester¹⁾.



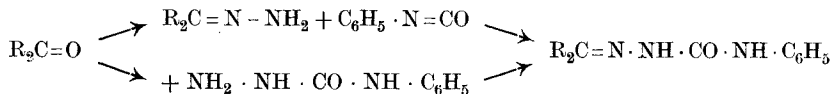
Weiter wurde bei einer grösseren Anzahl von Hydrazone von anderen Carbonylverbindungen das Verhalten gegen Phenylisocyanat und Diphenylketen untersucht mit dem Ergebnis, dass dasselbe je nach der Natur der Aldehyde und Ketone sich stark ändert, wie folgende Tabelle zeigt. Ein verschiedenartiges Verhalten der Hydrazone gegen Benzaldehyd war ja schon früher bekannt²⁾.



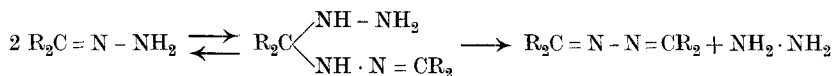
¹⁾ R. S. Curtiss, C. 1911, II., 549; Am. Soc. 33, 985 (1911).

²⁾ Staudinger und Kupfer, B. 44, 2203 (1911).

Die aus Phenyl-isocyanat und Hydrazone erhaltenen Phenyl-semicarbazone wurden mit den aus Phenyl-semicarbazid direkt hergestellten Produkten verglichen; die Verbindungen sind identisch und somit ist die frühere Annahme, dass in manchen Fällen Hydrazi-derivate vorliegen sollen, hinfällig¹⁾.



Schliesslich haben wir noch bei einigen Hydrazinderivaten Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt und gefunden, dass die Hydrazone von gewöhnlichen Aldehyden und Ketonen keine oder nur geringe Neigung zur Bildung von Doppelmolekeln zeigen. Entsprechend haben ja auch die zugrundeliegenden Carbonylverbindungen keine Tendenz zur Hydratbildung. Die grosse Neigung einiger Hydrazone (hauptsächlich des Benzal-hydrazons, des Acetophenon-hydrazons, dann hauptsächlich der Hydrazone von isocyclischen Ketonen), beim Stehen unter Hydrazinabspaltung in Azine überzugehen, kann dadurch erklärt werden, dass die Doppelmolekeln, wenn sie einmal durch Anlagerung sich gebildet haben, im Sinne folgender Gleichung zerfallen²⁾:



Zusammengefasst ist das Resultat dieser Arbeit, dass allen bisher bekannten Hydrazinderivaten von Carbonylverbindungen die Hydrazonformel zukommt.

Experimenteller Teil.

Oxomalonsäure-äthylester-hydrazon.

Das Mesoxalester-hydrazon ist schon in der Dissertation von Neeresheimer beschrieben³⁾. Gibt man Mesoxalester und Hydrazin in neutraler Lösung zusammen, so erhält man, wie Curtiss⁴⁾ schon

¹⁾ H. W. Armstrong und Robertson, Soc. **87**, 1272 (1905).

²⁾ Dieser Zerfall ist bei dem Mesoxalesterderivat (Formeln IV und V) nicht beobachtet worden.

³⁾ Vgl. Neeresheimer, Diss. München 1908.

⁴⁾ Vgl. R. S. Curtiss, C. **1909**, I, 1468.

untersucht hat, kompliziertere Reaktionsprodukte, lässt man dagegen Hydrazin mit Mesoxal-ester in schwach essigsaurer Lösung in der Wärme reagieren, so bildet sich fast quantitativ das Mesoxalester-hydrazon, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bei 80° schmilzt. Das Hydrazon krystallisiert in farblosen Krystallen, es lässt sich im Vakuum unzersetzt destillieren, Sdp. 100° bei 0,15 mm. Kocht man das Hydrazon mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler, so erhält man Benzalazin vom Smp. 93°.

Mol.-Gewichtsbest. $C_7H_{12}O_4N_2$ Ber. 188.

Benzol- menge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrier- punkts- erniedr.	Mol.-Gew.	Abweich- ungen
13,48	0,1115	8,27	0,044	0,205	202	7,2%
13,48	0,2915	21,61	0,115	0,468	231	23,0%
13,48	0,4767	35,38	0,188	0,703	252	33,9%
13,04	0,1865	14,30	0,076	0,328	218	16,0%
13,04	0,3735	28,65	0,152	0,586	244	29,9%
13,62	0,1137	8,35	0,044	0,211	198	5,3%
13,62	0,2531	18,59	0,099	0,420	221	17,8%
13,62	0,4126	30,30	0,161	0,624	243	29,1%

Oxomalonsäure-äthylester-phenylsemicarbazon. (Vgl. Formel X.)

Das ölige Hydrazon reagiert in der Kälte sehr langsam mit Phenylisocyanat, besser beim Erhitzen auf dem Wasserbad; das so erhaltene Oxomalonester-phenylsemicarbazon bildet weisse Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 117° schmelzen.

0,1781 gr Subst. gaben 0,3562 gr CO_2 und 0,0906 gr H_2O

0,1496 gr Subst. gaben 18,4 cm^3 N_2 (19°, 721 mm)

$C_{14}H_{17}O_5N_3$ Ber. C 54,69 H 5,58 N 13,7%

Gef. „ 54,55 „ 5,69 „ 13,5%

Um dieses Phenyl-semicarbazon zu erhalten, wurde Mesoxal-ester und Phenyl-semicarbazid aufeinander einwirken gelassen, ohne dass in wässriger Lösung eine Umsetzung erfolgt. Dagegen reagiert der Oxomalonester sehr lebhaft mit Phenyl-semicarbazid, das feste Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren

aus Alkohol bei 126—128°; es ist das Hydrat des Phenyl-semicarbazons, ein Mesoxalesterderivat der Formel IX.

0,1931 gr Subst. gaben 0,3660 gr CO₂ und 0,0996 gr H₂O
 0,1578 gr Subst. gaben 18,5 cm³ N₂ (18,5°, 721 mm)
 C₁₄H₁₉O₆N₃ Ber. C 51,68 H 5,89 N 12,9%
 Gef. „ 51,71 „ 5,77 „ 12,9%

Das Mesoxalesterderivat verliert auch bei längerem Erhitzen im Vakuum auf 100° kein Wasser; wird es in Benzollösung mit Phosphorpentoxyd gekocht, so geht es in das obige Phenyl-semicarbazon (Formel X) über, Smp. 117°, Mischprobe 117°.

Oxomalonsäure-äthylester-dimethylhydrazon.

(Formel VI.)

5,8 gr Mesoxalester wurde zu der mit Essigsäure neutralisierten wässrigen Lösung von 1,8 gr asymmetrischem Dimethylhydrazin zugegeben und die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt; nach kurzer Zeit tritt Trübung ein und das Reaktionsprodukt scheidet sich als hellgelbes Öl aus. Die Reaktion verläuft also genau so wie die Umsetzung mit Hydrazin. Zum Aufarbeiten wird das Öl in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Bicarbonat geschüttelt, dann wird das Dimethylhydrazon im absoluten Vakuum destilliert. Man erhält es als dickflüssiges schwachgelbes Öl, das bei 106—108° unter 0,1 mm Druck siedet.

0,2045 gr Subst. gaben 0,3715 gr CO₂ und 0,1355 gr H₂O
 0,2366 gr Subst. gaben 28,1 cm³ N₂ (19°, 726,8 mm)
 C₉H₁₆O₄N₂ Ber. C 49,95 H 7,47 N 12,96%
 Gef. „ 49,54 „ 7,41 „ 13,2%

Mol.-Gewichtsbest. C₉H₁₆O₄N₂ Ber. 216.

Benzolmenge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrierpunkts-erniedr.	Mol.-Gew.	Abweichungen
12,16	0,1212	9,97	0,0462	0,252	198	— 8,5%
12,16	0,3093	25,42	0,1177	0,630	202	— 6,5%
12,16	0,5663	46,55	0,2154	1,120	208	— 3,8%

Versuche mit Hydrazi-methan.

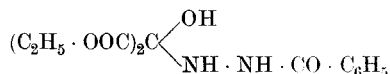
Hydrazi-methan setzt sich in essigsaurer Lösung mit Mesoxalester nicht um, dagegen reagiert es lebhaft mit Oxomalonester.

4,2 gr Oxomalonester werden mit 1,3 gr Hydrazi-methan ver-
setzt, wobei unter Erwärmung Reaktion eintritt. Das dickflüssige
Reaktionsprodukt wird im Hochvakuum destilliert und siedet bei
90—91° bei 0,15 mm. Die Substanz ist nicht rein, kann aber nach
der Analyse nicht den Dimethyl-hydrazi-methanmalonester dar-
stellen; vielmehr ist das primäre Reaktionsprodukt aus Hydrazi-
methan und Oxomalonester unter Abspaltung einer NH-Gruppe
oder Ammoniak zerfallen. Der neue Körper muss noch näher
untersucht werden.

0,1397 gr Subst. gaben 0,2531 gr CO₂ und 0,0872 gr H₂O
0,1673 gr Subst.¹⁾ gaben 0,3040 gr „ und 0,1085 gr „
0,2084 gr Subst.¹⁾ gaben 0,3786 gr „ und 0,1351 gr „
0,1377 gr Subst. gaben 7,4 cm³ N₂ (19°, 727 mm)
0,2085 gr Subst.¹⁾ gaben 12,4 cm³ „ (16,2°, 716,5 mm)

C ₉ H ₁₆ O ₄ N ₂ (Hydrazikörper)	C	49,95	H	7,47	N	12,96%
C ₉ H ₁₅ O ₅ N ²⁾	Ber. „	49,8	„	6,9	„	6,4%
C ₉ H ₁₇ O ₅ N ³⁾	Ber. „	49,3	„	7,8	„	6,4%
	Gef. 1. C	49,41	H	6,78	N	6,0%
	Gef. 2. „	49,56	„	7,24	„	6,71%
	Gef. 3. „	49,55	„	7,23	„	— %

Oxomalonester + Benzoyl-hydrazin.



1,4 gr Benzoyl-hydrazin wird mit 2,1 gr Oxomalonester ver-
setzt, wobei sofort Reaktion unter Wärmebildung eintritt. Das
Anlagerungsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus
Benzol bei 100°; ob sich das Oxomalonesterderivat mit Phosphor-
pentoxyd herstellen lässt, wurde nicht weiter geprüft.

0,1716 gr Subst. gaben 0,3410 gr CO₂ und 0,0933 gr H₂O
0,1457 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (20°, 721 mm)
C₁₄H₁₈O₆N₂ Ber. C 54,16 H 5,85 N 9,03%
Gef. „ 54,20 „ 6,08 „ 9,20%

¹⁾ Nach Analysen von Herrn dipl. Fachlehrer W. *Enz.*

²⁾ $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC})_2\text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{NCH}_3\text{—NH} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ minus NH₃

³⁾ $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC})_2\text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3\text{—NH} \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ minus NH

Oxomalonester-p-tolyl-hydrazon.

Dargestellt aus Mesoxalester und p-Tolyl-hydrazin in essigsaurer Lösung. Der Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroïn schwach gelb-grüne Krystalle vom Smp. 77°.

Mol.-Gewichtsbest. C₁₄H₁₈O₄N₂. Ber. 278.

Benzolmenge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrierpunkts-erniedr.	Mol.-Gew.	Abweichungen
13,84	0,1928	13,98	0,0501	0,249	279,5	0,5%
13,84	0,2918	21,08	0,0758	0,365	289	3,9%
13,84	0,3938	28,45	0,1023	0,484	294	5,7%

Versuche mit Benzal-hydrazon.

Mol.-Gewichtsbest. von Benzalhydrazon. Ber. 120.

Benzolmenge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrierpunkts-erniedr.	Mol.-Gew.	Abweichungen
15,42	0,1454	9,43	0,079	0,410	115	-4,2%
15,42	0,2864	18,57	0,155	0,771	120,5	0,4%
15,42	0,4892	31,75	0,265	1,244	127,5	6,2%

Benzal-hydrazon reagiert auch in ätherischer Lösung sehr heftig mit Phenylisocyanat; das schon bekannte Phenyl-semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 175° und ist identisch mit dem aus Benzaldehyd und Phenyl-semicarbazid erhaltenen Produkt, Smp. 175°¹⁾). Auch mit Phenylsenföl reagiert das Hydrazon bei längerem Stehen; das Thiosemicarbazon schmilzt bei 189° und ist wieder identisch mit dem aus Phenyl-thiosemicarbazid und Benzaldehyd erhaltenen Produkt, Smp. 189°.²⁾

Mit Diphenyl-keten in ätherischer Lösung setzt sich das Benzal-hydrazon sehr leicht und energisch um, zum Unterschied vom Mesoxalester-hydrazon. Das erhaltene Benzaldehyd-diphenyl-

¹⁾ *Curtius und Hofman, J. pr. [2] 53, 526 (1896).*

²⁾ *Vgl. Pulvermacher, B. 27, 613 (1894); Curtius und Franzen B. 35, 3236 (1902).*

acetyl-hydrazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 196°.

0,1856 gr Subst. gaben 0,5470 gr CO₂ und 0,0948 gr H₂O

0,1930 gr Subst. gaben 15,3 cm³ N₂ (15°, 717 mm)

C₂₁H₁₈ON₂ Ber. C 80,25 H 5,73 N 8,92%
 Gef. „ 80,38 „ 5,72 „ 8,86%

Versuche mit Acetophenon-hydrazon.

Das Acetophenon-hydrazon wird am besten durch Behandeln des Ketazins mit einer Molekel wasserfreiem Hydrazin-hydrat hergestellt; es kann aus Äther und Petroläther umkrystallisiert werden. In ganz reinem Zustand schmilzt es bei 24—25°¹⁾.

Mol.-Gewichtsbest. von Acetophenon-hydrazon. Ber. 134.

Benzolmenge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrierpunkts-erniedr.	Mol.-Gew.	Abweichungen
14,46	0,1799	12,44	0,093	0,439	142	5,8%
14,46	0,5003	34,60	0,258	1,159	149	11,4%
14,46	0,5869	40,60	0,303	1,313	154	15,3%

Das Acetophenon-hydrazon reagiert in ätherischer Lösung äusserst heftig mit Phenyl-isocyanat; das Phenyl-semicarbazon schmilzt bei 187—188°, entsprechend den Angaben von *W. Borsche*²⁾. Es ist völlig identisch mit dem aus Phenyl-semicarbazid und Acetophenon dargestellten Produkt.

Versuche mit Benzophenon-hydrazon.

Phenyl-isocyanat wirkt hierauf nicht so lebhaft als auf die vorigen Verbindungen ein; es entsteht das von *W. Borsche* und *C. Merkwitz*³⁾ beschriebene Benzophenon-phenylsemicarbazon, identisch mit einem aus Benzophenon hergestellten Produkt.

¹⁾ *W. Schilt* gibt in seiner Diss. (Zürich 1920) an, dass das Acetophenon-hydrazon bei längerem Stehen einen etwas höheren Schmelzpunkt hat; eine Umlagerung in eine stereoisomere Modifikation konnte aber nach Untersuchungen von Herrn *W. Enz* nicht aufgefunden werden; mit Phenyl-isocyanat wird immer ein und dasselbe Produkt erhalten.

²⁾ Vgl. *W. Borsche*, B. **34**, 4301 (1901).

³⁾ Vgl. *W. Borsche* und *C. Merkwitz*, B. **37**, 3181 (1904).

Mit Diphenyl-keten erfolgt ebenfalls die Umsetzung nicht so lebhaft, wie mit Benzal-hydraxon; das Benzophenon-diphenyl-acetyl-hydraxon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 151—152°.

0,1586 gr Subst.	gaben 0,4822 gr CO ₂ und 0,0836 gr H ₂ O	
0,1808 gr Subst.	gaben 12 cm ³ N ₂ (17,5°, 708 mm)	
C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O	Ber. C 83,08	H 5,64 N 7,18%
	Gef. „ 82,92	„ 5,89 „ 7,33%

Versuche mit Fluorenon-hydraxon.

Nach Versuchen von Herrn cand. chem. *G. Maffei*.

Auch hier tritt die Umsetzung weniger lebhaft ein. Man erwärmt die Komponenten in ätherischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad; das entstandene Fluorenon-phenyl-semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 222°. In Alkohol und in Benzol ist es sehr schwer löslich.

0,1678 gr Subst.	gaben 0,4729 gr CO ₂ und 0,0745 gr H ₂ O	
0,2414 gr Subst.	gaben 29,4 cm ³ N ₂ (25°, 730 mm)	
C ₂₀ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 76,7	H 4,8 N 13,4%
	Gef. „ 76,85	„ 4,93 „ 13,41%

Das Phenyl-semicarbazon wurde ebenfalls aus Fluorenon und Phenyl-semicarbazid hergestellt und zwar in warmer Eisessig-lösung; die beiden Produkte waren wieder identisch.

Es sei noch bemerkt, dass verschiedene Fluorenon-hydraxone genauer untersucht wurden, weil, wie schon früher angeführt, einige Hydraxone sich bei der Autoxydation¹⁾ ganz andersartig verhalten. Anfangs wurde vermutet, dass das Fluorenon-hydraxon event. in verschiedenen Formen vorliegen könne. Die Reaktionsprodukte mit Phenyl-isocyanat sind aber in allen Fällen identisch.

Versuche mit Benzil-hydraxon.

Nach Versuchen von Herrn cand. chem. *G. Avril*.

Das Benzil-hydraxon reagiert mit Phenyl-isocyanat recht träg, die Umsetzung wurde in kochender Benzollösung vorgenommen; das Phenyl-semicarbazon schmilzt etwas unscharf zwischen

¹⁾ Vgl. *Staudinger* und *Miescher*, *Helv.* **2**, 578 (1919).

167—169°. Es ist identisch mit einem, aus Benzil und Phenylsemicarbazid in alkoholischer Lösung erhaltenen Produkt¹⁾.

0,1745 gr Subst. gaben 0,4705 gr CO₂ und 0,0750 gr H₂O

0,1411 gr Subst. gaben 15,45 cm³ N₂ (23°, 723 mm)

C₂₁H₁₇O₂N₃ Ber. C 73,47 H 4,96 N 12,24%

Gef. „ 73,53 „ 4,81 „ 12,01%

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über aliphatische Diazoverbindungen,

22. Mitteilung²⁾.

Über die Reduktion des Diazo-essigesters

von

H. Staudinger, L. Hammet und J. Siegwart³⁾.

(30. I. 21.)

Im Zusammenhang mit anderen Versuchen prüften wir die Einwirkung von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium auf Diazo-essigeste⁴⁾. Der erstere wirkt auf die relativ reaktionsträge Diazoverbindung sehr langsam ein. Bei Gegenwart von Ammoniak⁵⁾ erhält man dagegen ein Reduktionsprodukt, das den Gegenstand folgender Untersuchung bildet. Anfangs sahen wir dasselbe für

¹⁾ Bei letzterer Reaktion könnten sich natürlich stereoisomere Produkte bilden, worauf der anfänglich unscharfe Schmelzpunkt hinweist; die Frage wurde nicht weiter untersucht.

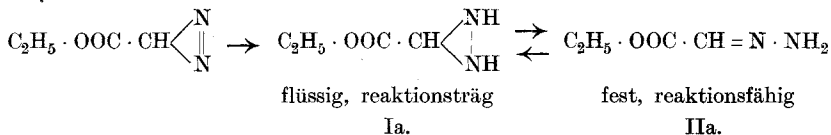
²⁾ 21. Mitteilung vorstehend.

³⁾ Vgl. *J. Siegwart*, Diss. Zürich 1917.

⁴⁾ Phenyl-benzoyl-diazomethan liefert dabei ein Thiodiazolderivat; vgl. *H. Staudinger* und *J. Siegwart*, B. **49**, 1918 (1916). Hier wollten wir analoge Produkte erhalten.

⁵⁾ Die Reduktion von aliph. Diazoverbindungen mit Schwefelammonium ist schon häufig untersucht worden, z. B. beim Diazo-acetophenon, *L. Wolff*, A. **394**, 33 (1912); beim Diazo-malonester; vgl. *Neeresheimer*, Diss. München 1908 und *S. Müller*, Diss. München 1912; endlich beim Diazo-campher, *Forster* und *Zimmerli*, Soc. **97**, 2156 (1910). Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf verschieden substituierte Diazoverbindungen vgl. *H. Staudinger* und *J. Siegwart*, B. **49**, 1918 (1916).

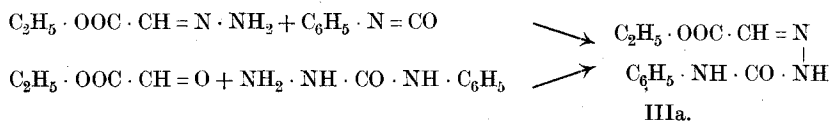
den schon lange gesuchten Hydrazi-essigester an¹⁾, und damit wäre die Frage nach der Konstitution des Diazo-essigesters endgültig im Sinne der *Curtius*'schen Formulierung erledigt²⁾ gewesen. Das flüssige, in Wasser schwer lösliche Reaktionsprodukt lagert sich beim längeren Stehen, — rascher beim Erhitzen — in ein festes, in Wasser lösliches Isomeres um, das wir für das Glyoxylesterhydrazon ansahen.



Die leichte Umlagerung eines Hydraziproduktes in ein Hydrazon stand in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen³⁾.

Für diese Auffassung sprach weiter das stark verschiedene Verhalten der beiden Körper. Das flüssige Produkt, der vermeintliche Hydrazikörper, gibt bei Molekulargewichtsbestimmung normale Werte, das umgelagerte Produkt dagegen assoziierte stark in Benzollösung, und diese Erscheinung liess sich bei dem ungesättigten Derivat durch Bildung von Doppelmolekeln leicht erklären.

Weiter reagiert das „Hydraziprodukt“ langsam mit 1 Mol. Phenyl-isocyanat⁴⁾, gar nicht mit Diphenyl-keten, während das Hydrazon sich sehr leicht und lebhaft mit beiden Reagentien umsetzt. Die Iminogruppe erschien auch hier, wie in anderen Fällen, sehr viel weniger reaktionsfähig, als die Aminogruppe des Hydrazins; das Phenyl-semicarbazon endlich war identisch mit einem aus Glyoxylester und Phenyl-semicarbazid erhaltenen Produkt.



¹⁾ *Curtius*, B. **27**, 775 (1894).

²⁾ In dieser Weise ist die Reaktion in der Diss. *Sieglwart* beschrieben.

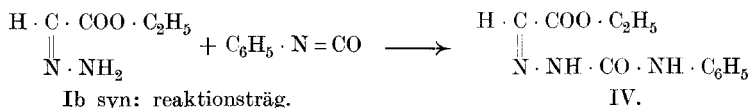
³⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *A. Gaule*, „Über die Umlagerung des Hydrazifluoren-dicarbonesters in den Fluoren-hydrazon-carbonester“. Diese Untersuchungen wurden von *Eugen Wulkan* in seiner Diss. fortgesetzt.

⁴⁾ Wir versuchten vergeblich, 2 Mol. Phenyl-isocyanat mit dem vermeintlichen Hydrazikörper umzusetzen, ohne Erfolg; aber auch bei anderen Hydrazinderivaten beobachtet man Gleiches; z. B. reagiert der Hydrazi-isobuttersäureester ebenfalls nur mit 1 Mol. Phenylisocyanat, was uns gerade für die obige Formel beweisend erschien.

Diese starken Unterschiede liessen anfangs nicht vermuten, dass stereo-isomere Modifikationen vorliegen; tatsächlich ist dies aber der Fall. Es zeigt dies vor allem ein Vergleich der Hydrazone mit dem in der vorigen Arbeit beschriebenen Oxomalonesterhydrazon.

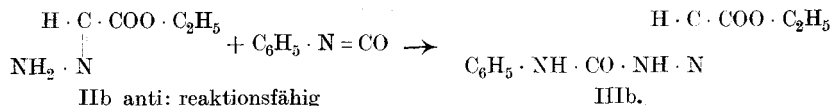
Das vermeintliche Hydraziprodukt — der flüssige Körper — ist das syn-Hydrazon.

Entsprechend den Erfahrungen beim Oxomalonesterhydrazon ist durch die Nachbarschaft der Carboxylgruppe die Reaktionsfähigkeit der NH_2 -Gruppe stark herabgedrückt; in beiden Fällen finden wir, dass die NH_2 -Gruppe sich nur langsam mit Isocyanat umsetzt, und mit Diphenylketen gar nicht reagiert.

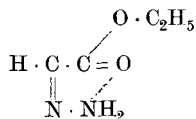


Da die NH_2 -Gruppe sehr wenig reaktionsfähig ist, ist sie auch nicht imstande, sich an eine zweite Molekel Hydrazon unter Bildung von Doppelmolekeln anzulagern.

Bei dem festen Produkt, dem anti-Hydrazon, ist dagegen die NH_2 -Gruppe reaktionsfähig, wie bei den einfachen Hydrazonen, z. B. beim Benzaldehydhydrazon und Acetophenonhydrazon. In allen diesen Fällen setzt sich die NH_2 -Gruppe, worauf schon in voriger Arbeit hingewiesen wurde, sehr leicht mit Phenylisocyanat und Diphenylketen um¹⁾.



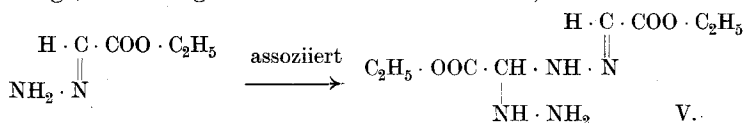
¹⁾ Bei dem Syn-produkt ist die Reaktionsfähigkeit der NH_2 -Gruppe ev. dadurch gehindert, dass eine Reaktion zwischen der NH_2 -Gruppe und der CO-Gruppe in folgender Weise stattfindet:



Aber nötig ist eine solche Annahme nicht, da wir auch sehen, dass die Nachbarschaft der Phenylgruppe die Reaktionsfähigkeit der NH_2 -Gruppe stark herabsetzt; die rein aromatischen Hydrazone sind ja viel weniger reaktionsfähig, als die aliphatischen.

Bei der Einwirkung von Phenyl-semicarbazid auf Glyoxyl-ester entsteht also nicht das Syn-, sondern das Anti-produkt¹⁾.

Hier ist weiter durch die grosse Reaktionsfähigkeit der NH₂-Gruppe eine Assoziation möglich; die Doppelbindung im Glyoxyl-ester-hydrazon ist, wie die des freien Glyoxyl-esters, stark ungesättigt, und neigt zu Additionsreaktionen²⁾.



Das feste Oxomalonester-hydrazon vereinigt in sich also gewissermassen die Eigenschaften der Syn- und Anti-Verbindung; die NH₂-Gruppe ist hier wenig reaktionsfähig, wie bei der Syn-Verbindung. Trotzdem assoziiert der Körper, weil die Doppelbindung in einem Oxomalonester-derivat noch ungesättigter ist, als in einem Glyoxylester-derivat, die Addition wird dadurch begünstigt. Die Assoziation ist infolge der Reaktionsträgheit der NH₂-Gruppe aber viel weniger ausgeprägt, als beim anti-Glyoxyl-ester-hydrazon.

	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ IIb.	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \cdot \text{N} \end{array}$ Ib.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ VI.
	syn: flüssig in H ₂ O schwer lösl. NH ₂ -Gruppe re- aktionsträg	anti: fest in H ₂ O leicht löslich NH ₂ reaktionsfähig	fest in heissem Wasser löslich NH ₂ reaktionsträg
<i>gelöst:</i>	assoziiert nicht	assoziiert stark	assoziiert schwach
<i>in flüssigem Zustand in der Wärme:</i>	assoziiert nicht	assoziiert stark	assoziiert nicht

Ein auffallendes Resultat ergibt der Vergleich der Siedepunkte der drei Hydrazone. Das anti-Glyoxylester-hydrazon siedet wesentlich höher als die Syn-Verbindung; dies lässt sich durch

¹⁾ Die von Curtius und Lang (J. pr. [2] 44, 557 (1891)) aus Brenztraubensäure-ester und Hydrazinhydrat erhaltenen Hydrazone — die vermeintlichen Hydrazi-propionester — sind vermutlich wegen ihres hohen Schmelzpunktes als anti-Hydrazone anzusehen. Die Einwirkung von Hydrazin auf Glyoxyl-ester soll noch untersucht werden.

²⁾ Der Unterschied in der Löslichkeit in Wasser ist schwer zu erklären; man könnte wie bei der Glyoxylsäure an Hydratbildung denken; diese sollte aber bei beiden Isomeren leicht eintreten.

Bildung von auch in der Wärme beständigen Doppelmolekeln erklären (vgl. Formel V). Das Oxomalonester-hydrason sollte, wie ein Vergleich der Siedepunkte von Glyoxylester und Oxomalonester, Isobuttersäure-ester und Dimethylmalonester ergibt, ca. 70 bis 90° höher siedend, als die Glyoxylester-Verbindung. Nach folgender Zusammenstellung ist das Hydrason also zum Unterschied von der Anti-Verbindung im flüssigen Zustand nicht oder nur sehr wenig assoziiert.

$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Sdp. 110°, 760 mm	}	Differenz 85°
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Sdp. 195°, 760 mm		
$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Sdp. ca. 130°, 760 mm ¹⁾	}	Differenz 70°
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	also 30°, 14 mm		
	Sdp. 101°, 14 mm		
$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \cdot \text{N} \end{array} \quad \text{IIb}$	Sdp. 105—106°, 0,2 mm in der Wärme also assoziiert		
$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \quad \text{Ib}$	Sdp. 38—40°, 0,2 mm nicht assoziiert	}	Differenz 60°
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OOC} \cdot \text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \quad \text{VI.}$	Sdp. 100°, 0,15 mm in der Wärme also nicht assoziiert		

In ihrem sonstigen Verhalten sind die beiden Hydrazone gleich. Sie lassen sich durch Hydrolyse in Glyoxylester und Hydrazin zerlegen, bei der Oxydation mit Quecksilber liefern sie Diazotessigester, bei der Einwirkung von Benzaldehyd Benzalazin. Ein gemischtes Ketazin konnte hier, wie beim Oxomalonester-derivat, nicht erhalten werden.

Die Untersuchung ergab also ein ähnliches Resultat, wie die der Hydrazone des Campherchinons, wo *Forster* und *Zimmerli*²⁾ schon vor einigen Jahren zwei Stereo-isomere aufgefunden haben, die durch Reduktion des Diazo-camphers entstehen und durch Oxydation in denselben wieder übergeführt werden. Die Kon-

¹⁾ Vgl. *W. Traube*, B. **40**, 4942 (1907).

²⁾ Vgl. *M.O. Forster* und *A. Zimmerli*, Soc. **97**, 2156 (1910); C. **1911**, I. 147. — Ferner *Zimmerli*, Stereoisomere Hydrazone, Diss. Zürich 1911.

stitution der Verbindungen ist hier durch andere Reaktionen sicher aufgeklärt. Die Syn-verbindung, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, assoziiert in Benzollösung nicht — entsprechend obigen Beobachtungen —, die höher schmelzende Anti-verbindung konnte wegen der zu geringen Löslichkeit nicht untersucht werden. Auch lässt sich das Verhalten gegen Phenyl-isocyanat nicht vergleichen; der Anti-körper reagiert event. wegen seiner geringen Löslichkeit langsamer als die leicht lösliche Syn-verbindung.

Hinzuweisen ist noch darauf, dass von der Glyoxylsäure stereoisomere aromatische Hydrazonderivate, die sich ebenfalls in ihren Reaktionen stark unterscheiden, schon seit einiger Zeit bekannt sind¹⁾.

Experimenteller Teil.

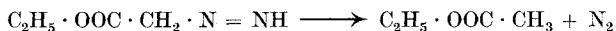
Diazo-essigester und Schwefelwasserstoff.

Während vier Tagen wurde Schwefelwasserstoff in eine konzentrierte Lösung von Diazo-essigsäure-äthylester (10 gr) in Alkohol (20 gr) eingeleitet; dabei findet keine bemerkbare Reaktion statt. Beim Aufarbeiten wurden 7 gr Diazo-essigester unverändert durch Destillation zurückerhalten. Es wurden weiter 2 gr eines hochsiedenden (zwischen 100 und 150° im absoluten Vakuum) gelben schwefelhaltigen Öls gewonnen, das nicht einheitlich war und nicht weiter untersucht wurde. Thio-glykolester wurde dagegen nicht beobachtet.

Diazo-essigester und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak.

30 gr Diazo-essigester werden in 150 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 cm³ einer 2-n. Ammoniaklösung vier Tage Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei täglich noch 1 cm³ einer solchen Ammoniaklösung zugesetzt wird. Nach dem Abfiltrieren des Schwefels wird der Alkohol abgesaugt, der Rückstand mit

¹⁾ M. Busch, F. Achterfeldt und R. Seufert, J. pr. [2] **92**, 1 (1915). Die in dieser Arbeit diskutierte Möglichkeit, dass strukturisomere Verbindungen — Hydrazone und Azoderivate — vorliegen, kann für obige Körper nicht in Betracht kommen, da eine Verbindung folgender Konstitution



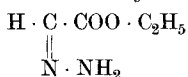
in Essigester und Stickstoff zerfällt, wie in der vorstehenden Arbeit durch die katalytische Reduktion des Diazo-essigesters nachgewiesen wurde.

Vgl. ferner L. J. Simon, C. R. **131**, 682 (1900), über stereoisomere Brenztraubensäure-ester-hydrazone.

Äther und etwas Petroläther versetzt und so Schwefel und schmierige Substanzen ausgeschieden. Der in Äther lösliche Teil wird dann im Vakuum destilliert.

Das syn-Glyoxylester-hydraxon destilliert bei 0,3 mm zwischen 40—60° über (Ausbeute 8—10 gr); bei über 100° geht ein Öl über, das keinen einheitlichen Siedepunkt zeigt; es ist schwefelhaltig und event. mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Produkt identisch. Das höher siedende anti-Glyoxylester-hydraxon ist in diesem Öl nur in geringer Menge vorhanden, da das Produkt in Wasser fast unlöslich ist und nicht mit Phenyl-isocyanat reagiert. Im Kolben bleibt schliesslich ein verharzter Rückstand.

syn-Glyoxylsäure-äthylester-hydraxon.



Das zwischen 40—60° erhaltene Reaktionsprodukt zeigte bei einer nochmaligen Destillation einen konstanten Sdp. von 38—40° (bei 0,2 mm). Der Ester ist eine farblose, geruchlose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die durch Abkühlen auf -20° nicht fest wird. Unter 13 mm Druck siedet er bei 82° unter schwacher Zersetzung. In org. Lösungsmitteln, ausser Petroläther, ist er leicht, in Wasser wenig löslich.

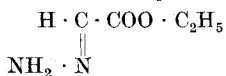
0,1590 gr Subst. gaben 0,2405 gr CO₂ und 0,0994 gr H₂O
0,0953 gr Subst. gaben 20,8 cm³ N₂ (19,5°, 719,5 mm)

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 41,34 H 6,95 N 24,13%
Gef. „ 41,25 „ 6,99 „ 24,11%

Mol.-Gewichtsbest. von syn-Glyoxylester-hydraxon. Ber. 116.

Benzolmenge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrierpunkts-erniedr.	Mol.-Gew.	Abweichungen
13,81	0,1122	8,12	0,070	0,349	116	0%
13,81	0,2770	20,05	0,173	0,848	118	2%
13,81	0,5646	40,9	0,353	1,596	128	10,3%
8,83	0,1629	18,5	0,16	0,813	113,5	-2,2%
8,83	0,3087	35,0	0,30	1,468	119,1	2,7%

anti-Glyoxylsäure-äthylester-hydraxon.



Die Syn-Verbindung ist nicht sehr beständig, sondern lagert sich beim Stehen in die Anti-Verbindung um, und schon nach drei

bis fünf Tagen ist der dünnflüssige Ester zähflüssig geworden und wird beim Einstellen in Kältemischung teilweise fest. Die Umlagerung ist nie vollständig, da die reine Anti-Verbindung, die man durch Destillation leicht erhalten kann, beim Stehen zum Teil in die Syn-Verbindung übergeht. In dem Gleichgewichtester, der noch genauer untersucht werden muss, sind schätzungsweise zwei Drittel der Anti-Verbindung und ein Drittel der Syn-Verbindung enthalten.

Zur Trennung der beiden Isomeren destilliert man im absoluten Vakuum; bei ca. 40° und 0,2 mm geht die Syn-Verbindung über, während bei 105—106° die Anti-Verbindung überdestilliert. Sie erstarrt beim Abkühlen zu einer festen weissen Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton zwischen 38—38,5° schmilzt. Die Anti-Verbindung ist, wie die Syn-Verbindung, in organischen Lösungsmitteln ausser in Petroläther sehr leicht löslich; zum Unterschied von der Syn-Verbindung löst sie sich aber auch sehr leicht in Wasser auf; möglicherweise tritt dabei eine Anlagerung von Wasser ein¹⁾.

0,0697 gr Subst. gaben 0,1064 gr CO₂ und 0,0429 gr H₂O

0,1546 gr Subst. gaben 33,4 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

C₄H₈O₂N₂ Ber. C 41,34 H 6,95 N 24,13%
 Gef. „ 41,63 „ 6,89 „ 24,0%

Mol.-Gewichtsbest. von anti-Glyoxyester-hydrazon. Ber. 116.

Benzolmenge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrierpunkts-erniedr.	Mol.-Gew.	Abweichungen
14,20	0,1620	11,41	0,098	0,422	135	16,4%
14,20	0,4772	33,58	0,289	0,820	205	76,7%
14,20	0,5433	38,22	0,329	0,873	219	88,8%
13,69	0,0735	5,4	0,046	0,207	129,7	11,8%
13,45	0,0938	7,0	0,066	0,263	132,6	14,3%
13,33	0,1472	11,0	0,095	0,369	149,6	28,9%
13,33	0,1786	13,7	0,118	0,433	158,3	36,5%
13,33	0,2741	20,6	0,177	0,575	178,8	54,1%
9,60	0,2653	27,6	0,288	0,740	186,7	60,3%

¹⁾ Bei längerem Stehen werden die Krystalle schmierig und z. T. flüssig, da die Anti- sich teilweise in die Syn-Verbindung zurückverwandelt. Die Bildung des Syn-hydrazons aus der Anti-Verbindung wurde durch Überführen des durch Destillation abgetrennten Hydrazons in das nachher beschriebene Phenyl-semicarbazon sicher nachgewiesen.

Reaktionen der beiden Glyoxylester-hydrazone.

Die beiden isomeren Körper zeigen in den meisten Reaktionen gleiches Verhalten. Konzentrierte Salzsäure zersetzt beide momentan, unter Abscheidung von Hydrazin-chlorhydrat. Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Hydrazin-sulfat; den Glyoxylester, der gleich leicht aus beiden Hydrazonen erhalten wurde, identifizierten wir durch Überführen in das Phenyl-hydrazon, das nach dem Umkrystallisieren bei 128—129° schmolz.

Der Ester konnte hier, ebensowenig wie bei anderen Versuchen zu seiner Darstellung, in reinem Zustand isoliert werden. Er wurde in Äther aufgenommen, nach dem Abdampfen des Äthers trat Polymerisation ein und es bildete sich das schon früher beobachtete hochmolekulare Polymerisationsprodukt¹⁾.

Die beiden Hydrazone geben beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenyl-hydrazin ebenfalls das obige Phenyl-hydrazon.

Benzaldehyd reagiert mit beiden Hydrazonen unter Erwärmung; als Reaktionsprodukt wurde Benzaldazin erhalten, Smp. 90 bis 91°. Stereoisomere Benzalverbindungen, wie sie *Forster* und *Zimmerli* aus dem Campherchinon-hydrazon erhalten haben, konnten hier nicht isoliert werden.

Mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Petroläther werden beide Hydrazone in Diazo-essigester übergeführt, der allerdings zum Teil mit dem überschüssigen Quecksilberoxyd unter Bildung von Quecksilber-diazo-essigester reagiert²⁾.

Endlich gehen die beiden Hydrazone bei längerem Erhitzen auf 200° unter Stickstoffabspaltung zum Teil in Essigester über; es erfolgt also hier ein Zerfall der Hydrazone, wie er schon früher des öfters beobachtet worden ist³⁾.

Phenyl-semicarbazone des Glyoxylsäure-äthylesters.

a) Syn-Verbindung. (Vgl. Formel IV.)

Das syn-Glyoxylester-hydrazon reagiert mit Phenylisocyanat sehr langsam; gibt man die Komponenten ohne Lösungsmittel zusammen, so ist keine Wärmeentwicklung bemerkbar, nach mehrstündigem Stehen hat sich das Phenyl-semicarbazon

¹⁾ Vergl. *W. Traube*, B. **40**, 4942 (1907).

²⁾ Vergl. *Buchner*, B. **28**, 215 (1895).

³⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *Kupfer*, B. **44**, 2204 (1911); ferner *Wolff*, A. **394**, 86 (1912).

als krystallische Masse abgeschieden; es ist in Wasser und Äther sehr schwer löslich, aus heissem Benzol oder Alkohol kann es leicht umkrystallisiert werden, und die farblosen Krystalle schmelzen darnach bei 128—130°.

0,2077 gr Subst. gaben 0,4260 gr CO₂ und 0,1020 gr H₂O

0,1430 gr Subst. gaben 23,6 cm³ N₂ (22°, 705 mm)

C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N ₃	Ber. C 56,17	H 5,57	N 17,9%
	Gef. „ 55,94	„ 5,49	„ 17,6%.

b) Anti-Verbindung. (Vgl. Formel III b.)

Wird das anti-Glyoxylester-hydrazon unverdünnt mit Phenyl-isocyanat versetzt, so tritt momentan eine sehr heftige Reaktion ein. Man arbeitet deshalb in Ätherlösung, wobei noch Kühlung notwendig ist. Das Reaktionsprodukt, das anti-Phenyl-semicarbazon, krystallisiert fast momentan aus. Es ist in Benzol viel schwerer löslich, als die Syn-Verbindung und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weisse Krystalle vom Smp. 176°.

0,1855 gr Subst. gaben 0,3815 gr CO₂ und 0,0947 gr H₂O

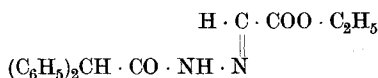
0,1444 gr Subst. gaben 23,8 cm³ N₂ (23°, 708 mm)

C ₁₁ H ₁₃ O ₃ N ₃	Ber. C 56,17	H 5,57	N 17,9%
	Gef. „ 56,09	„ 5,71	„ 17,6%

Dieser Anti-Körper wird auch aus Glyoxylester-alkoholat und Phenyl-semicarbazid erhalten und zwar entsteht er hier ohne Beimengung der Syn-Verbindung. Die beiden Komponenten wurden in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure zur Reaktion gebracht, das Phenyl-semicarbazon schied sich dabei momentan aus und war nach Smp. und Mischprobe identisch mit dem obigen Produkt; Smp. 176°.

Ohne Ergebnis verliefen Versuche, 2 Mol. Phenyl-isocyanat mit dem Hydrazon in Reaktion zu bringen, die in der Meinung unternommen wurden, es liege in der einen Komponente die Hydrazin-Verbindung vor.

anti-Diphenyl-acetyl-hydrazon des Glyoxylsäure-äthylesters.



Durch Einwirken von Diphenyl-keten auf die beiden Hydrazone sollten zwei isomere Diphenyl-acetyl-hydrazone erhalten werden.

Hier macht sich aber der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit besonders stark bemerkbar. Die Syn-Verbindung reagiert in ätherischer Lösung nicht mit Diphenylketen; bei längerem Stehen, ebenso beim Erwärmen auf dem Wasserbad, erfolgt langsam Reaktion, aber das Reaktionsprodukt besteht aus schmierigen Massen und der Anti-Verbindung.

Diese entsteht sehr leicht und fast in quantitativer Ausbeute, wenn man das anti-Hydrason mit der berechneten Menge des Diphenylketens in ätherischer Lösung versetzt, wobei man kühlen muss, weil hier die Umsetzung sehr heftig verläuft. Das Reaktionsprodukt scheidet sich momentan aus, und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Krystalle vom Smp. 178°.

0,1766 gr Subst. gaben 0,4523 gr CO₂ und 0,0928 gr H₂O

0,1557 gr Subst. gaben 13,1 cm³ N₂ (22°, 710 mm)

C₁₈H₁₈O₃N₂ Ber. C 69,68 H 5,85 N 9,03%

Gef. „ 69,87 „ 5,88 „ 9,03%

Campherchinon-hydrasone.

Mol.-Gewichtsbest. von *syn*-Campherchinon-hydrason. Ber. 180.

Benzolmenge	Angew. Subst.	gr Subst. in 1000 gr Benzol	Mol. Subst. in 1000 gr Benzol	Gefrierpunkts-erniedr.	Mol.-Gew.	Abweichung
13,52	0,1026	7,59	0,0422	0,226	168	- 6,6
13,52	0,1934	14,20	0,0795	0,421	170	- 5,5
13,52	0,3368	24,91	0,1384	0,719	173	- 3,7
13,52	0,5076	37,55	0,2085	1,056	178	- 1,2

Die Anti-Verbindung ist in Benzol zu schwer löslich, als dass sich Molekulargewichtsbestimmungen mit ihr ausführen liessen.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über aliphatische Diazoverbindungen,

23. Mitteilung¹⁾.

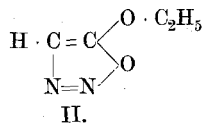
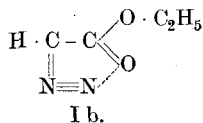
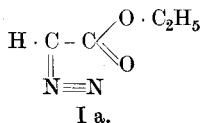
Zur Formulierung des Diazo-essigesters und der Diazo-anhydride

von

H. Staudinger.

(30. I. 21.)

Es ist interessant, dass bei der vorsichtigen Reduktion des Diazo-essigesters mit Schwefelammonium primär nur die Syn-Verbindung entsteht²⁾. Danach ist entweder in dem Ester die Diazo-Gruppe nach der Seite der $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe hin gelagert (Formel I a) — event. tritt eine Bindung der beiden Gruppen durch Nebenvalenzen ein (I b), —



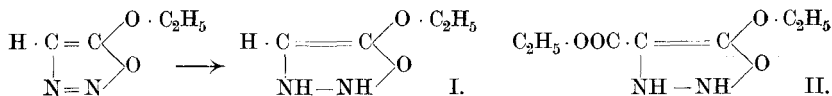
oder man kann — wie früher schon vorgeschlagen³⁾ — annehmen, der Diazo-essigester sei ein Diazo-anhydrid⁴⁾, ein Furodiazol-

¹⁾ 22. Mitteilung vorstehend.

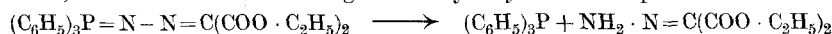
²⁾ Diazo-campher liefert übrigens bei der Reduktion nach Angaben von *Forster* und *Zimmerli* (l. c.) ein Gemisch von syn- und anti-Hydrazon, während Diazo-acetophenon nur ein Hydrazon gibt, das wegen seines hohen Schmelzpunktes und seiner Reaktionsfähigkeit vermutlich eine Anti-Verbindung ist, aber noch näher untersucht werden muss. Vgl. *Wolff*, A. **394**, 33 (1912).

³⁾ Vgl. *Beilstein*, 3. Aufl. Bd. I, 1492 (1893), wo die Formel schon vorgeschlagen ist.

⁴⁾ Für das syn-Glyoxylester-hydrazon könnte dann auch folgende Formel I in Betracht kommen, die das Verhalten des Körpers in vieler Hinsicht erklären würde.



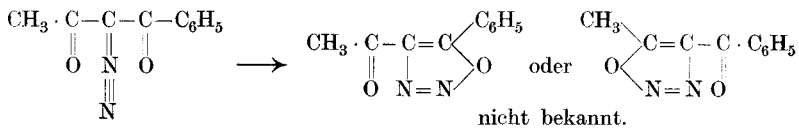
Sie lässt sich aber nicht auf das Oxomalonester-hydrazon übertragen, dem dann Formel II zuzuteilen wäre. Diese erklärt aber weder die Assoziation dieses Hydrazons, noch seine leichte Bildung durch Hydrolyse des Phosphazins.



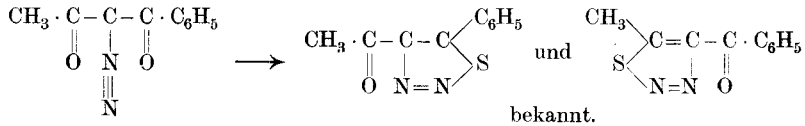
Das syn-Hydrazon des Glyoxylestere ist analog dem Oxomalonester-hydrazon zu formulieren, so dass auch hier die obige Formel nicht in Betracht kommt.

derivat (Formel II). *Wolff*¹⁾ formulierte so die dicarbonyl-substituierten Diazoverbindungen. Diese Formel ist aber nicht richtig, wie schon *G. Schroeter*²⁾ und *O. Dimroth*³⁾ angenommen haben, und worauf in einer früheren Arbeit⁴⁾ ausführlicher eingegangen ist, und zwar aus folgenden Gründen:

Es müssten dann bei den Diazo-anhydriden isomere Produkte gefunden werden, z. B. bei dem Acetyl-benzoyl-diazomethan, was nicht der Fall ist⁵⁾:



Dagegen sind von den entsprechenden Thiodiazol-derivaten, denen sicher die Ringformel zukommt, isomere Produkte bekannt, die nebeneinander aus dem Acetyl-benzoyl-diazomethan — dem vermeintlichen Diazo-anhydrid — entstehen⁶⁾.



*C. Mächling*⁷⁾ hat ferner im hiesigen Institut Versuche gemacht, isomere Diazo-malonsäure-methyläthylester zu synthetisieren, dadurch, dass er einmal Diazo-essigsäure-methylester mit Phosgen und Äthylalkohol, dann Diazo-essigsäure-äthylester mit Phosgen und Methylalkohol zur Reaktion brachte. Aber auch dabei konnte er isomere Produkte nicht nachweisen, obwohl Umlagerungen hier wegen des ähnlichen Baus kaum anzunehmen sind.

¹⁾ *L. Wolff*, A. **325**, 129 (1903).

²⁾ *G. Schroeter*, B. **42**, 2348 (1909).

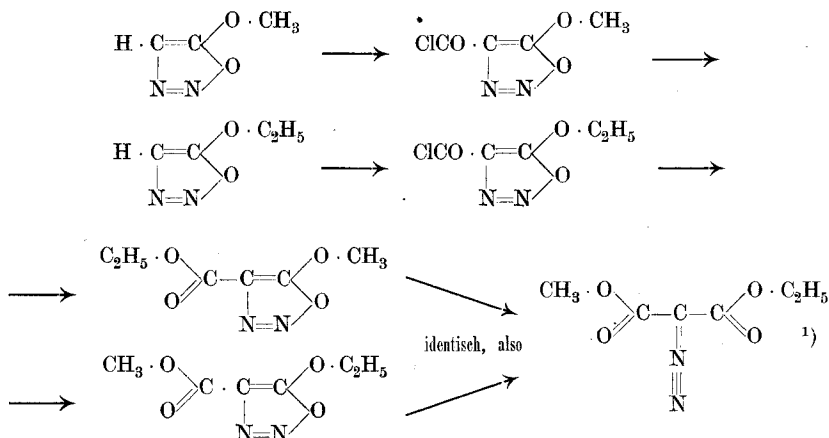
³⁾ *O. Dimroth*, A. **373**, 339 (1910).

⁴⁾ *H. Staudinger*, B. **49**, 1884 (1916).

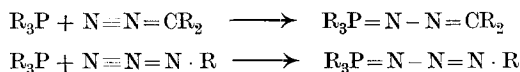
⁵⁾ *L. Wolff*, A. **325**, 129 (1903) und A. **394**, 23 (1912).

⁶⁾ *L. Wolff*, A. **325**, 169 (1903); A. **333**, 1 (1904).

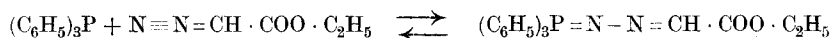
⁷⁾ Vgl. *C. Mächling*, Zur Konstitution der Diazoanhydride. Diss. Zürich 1916.



Für die Annahme, dass alle Diazoverbindungen — also auch Diazo-malonester und die Diazo-anhydride, ebenso die Azide — in gleicher Weise, und zwar nach *Angeli-Thiele* zu formulieren sind, spricht endlich ihr Verhalten gegen tertiäre Phosphine, an die sich alle Verbindungen fast gleich leicht anlagern²⁾.



Die Phosphazine können beim Erhitzen wieder dissoziieren und liefern die Ausgangsmaterialien zurück, falls der Diazokörper in der Hitze genügend beständig ist, wie z. B. von *G. Lüscher* beim Triphenyl-phosphin-glyoxylester-hydrizon beobachtet wurde.



Mit der *Angeli-Thiele*'schen Formulierung lassen sich auch die andern Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen erklären, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Die flüssigen Ester wurden durch Überführen in die Amide charakterisiert, die mit den von *Dimroth* (A. **373**, 352 [1910]) bei der Umlagerung von Oxytriazol-carbonester erhaltenen Produkten identisch waren. Das experimentelle Material ist in der *Diss. Mächling* enthalten.

²⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *J. Meyer*, *Helv.* **2**, 619 (1919).

Sur le pouvoir additif de quelques dérivés du styrolène

par

S. Reich†, R. van Wijck et C. Waelle.

(4. II. 21.)

Dans un précédent article¹⁾, on a cherché, par une étude de la vitesse de bromuration des acides cinnamiques chlorés, à établir quelle est l'influence qu'exerce l'halogène sur le pouvoir additif de la double liaison. Mais on a rappelé en même temps que cette influence ne dépend pas seulement de la nature chimique du substituant, mais aussi de sa masse ou de son volume.

Afin de mieux préciser ce dernier point, nous avons entrepris de nouvelles recherches sur une série de composés dérivant du *styrolène*



par substitution de divers atomes ou radicaux aux hydrogènes du chaînon terminal CH_2 . Nous avons considéré deux groupes de ces composés:

1° Ceux où les radicaux introduits sont des alcoyles, possédant tous la même nature électropositive, mais différant par leur masse ou leur volume,

2° ceux où les substituants, tels que Br, C_6H_5 , CN, COOH, ont au contraire un caractère électronégatif commun.

Nous avons déterminé la quantité de brome que fixe chacun de ces corps dans un même temps donné, espérant établir ainsi par comparaison, chez les dérivés du premier groupe quelle est l'influence de la masse des substituants, chez les dérivés du second groupe quelle est celle de leur nature chimique.

¹⁾ Helv. **3**, 793 (1920).

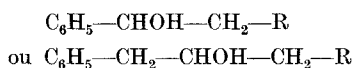
PREMIER GROUPE.

Nous nous sommes adressés aux 9 hydrocarbures suivants:

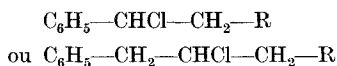
Méthylstyrolène	$C_6H_5-CH = CH-CH_3$
Ethylstyrolène	$C_6H_5-CH = CH-CH_2-CH_3$
Diméthylstyrolène	$C_6H_5-CH = C(CH_3)_2$
Isopropylstyrolène	$C_6H_5-CH = CH-CH(CH_3)_2$
Isobutylstyrolène	$C_6H_5-CH = CH-CH_2-CH(CH_3)_2$
Méthyl-n-butylstyrolène	$C_6H_5-CH = C(CH_3)-C_4H_9$
n-Hexylstyrolène	$C_6H_5-CH = CH-C_6H_{13}$
Cyclohexylstyrolène	$C_6H_5-CH = CH-C_6H_{11}$
Benzylidène-cyclohexane	$C_6H_5-CH = C \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} \diagup CH_2$

Plusieurs de ces corps étaient déjà connus et avaient été obtenus par différentes méthodes. Nous avons utilisé, pour préparer toute la série, un procédé uniforme, reposant sur les trois opérations suivantes:

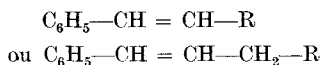
1° Réaction de l'aldéhyde benzoïque ou de l'aldéhyde phénylacétique sur les composés organo-magnésiens $Cl-Mg-CH_2-R$, ce qui donne les alcools secondaires



2° Action du gaz chlorhydrique à 0° sur ces alcools, ce qui les convertit en dérivés chlorés



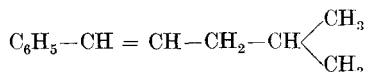
3° Chauffage de ces dérivés à 125° avec de la pyridine, qui enlève une mol. HCl et fournit les styrolènes



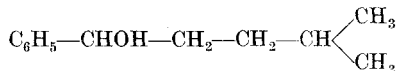
Dans plusieurs cas, on a pu remplacer les deux dernières réactions par une seule, consistant à chauffer les alcools secondaires, pendant quelques minutes, avec de l'acide sulfurique de densité 1,50. Il y a alors déshydratation, et formation directe des mêmes styrolènes que par le procédé précédent.

Nous ne décrivons ici que ceux de ces hydrocarbures qui n'avaient pas été préparés jusqu'ici. Ce sont les cinq suivants:

Isobutylstyrolène



En faisant réagir le bromure d'iso-amylmagnésium sur l'aldéhyde benzoïque, nous avons obtenu le *phényl-isoamyl-carbinol*

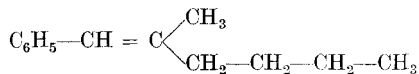


sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 132° sous 8 mm de pression. Nous l'avons refroidi à 0°, saturé de gaz chlorhydrique et chauffé avec de la pyridine. Le produit constitue l'*isobutylstyrolène*; rectifié dans le vide sur du sodium, il bout à 107—109° sous 11 mm de pression; c'est un liquide mobile, d'une odeur agréable.

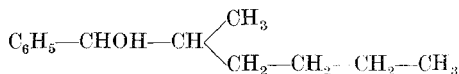
0,1866 gr. subst. ont donné 0,6107 gr. CO₂ et 0,1670 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₂ H ₁₆	C 89,98	H 10,02%
Trouvé	„ 89,26	„ 10,00%

Méthylbutylstyrolène



Le 2-chlorohexane, préparé par chloruration de l'hexane normal, est traité, en solution étherée, par le magnésium, puis chauffé avec la quantité calculée d'aldéhyde benzoïque. On obtient ainsi le *phényl-isohexyl-carbinol*



à l'état d'un liquide un peu huileux, qui distille à 144—145° sous la pression de 13 mm. Densité 0,9574 à 17°. Indice de réfraction 1,50310.

0,2246 gr. subst. ont donné 0,6684 gr. CO₂ et 0,2084 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₃ H ₂₀ O	C 81,18	H 10,49%
Trouvé	„ 81,14	„ 10,39%

Chauffé pendant un quart d'heure avec trois fois son poids d'acide sulfurique, ce carbinol se convertit en *méthylbutylstyrolène*,

liquide mobile, doué d'une odeur qui rappelle celle des pommes de pin. Point d'ébullition 114—116° sous 12 mm. Densité 0,8974 à 17°. Indice de réfraction 1,51505

0,2057 gr. subst. ont donné 0,6741 gr. CO₂ et 0,1900 gr. H₂O

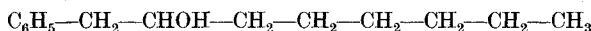
Calculé pour C₁₃H₁₈ C 89,58 H 10,42%

Trouvé „ 89,37 „ 10,33%.

Hexylstyrolène



En faisant agir la combinaison magnésienne du 1-chlorohexane sur l'aldéhyde phénylacétique, on obtient le *benzyl-hexyl-carbinol*



C'est un liquide huileux, incolore, possédant une odeur faible mais agréable. Il a une densité de 0,9348 à 17° et un indice de réfraction de 1,50151. Il bout à 163—165° sous 13 mm de pression.

0,3118 gr. subst. ont donné 0,9298 gr. CO₂ et 0,3023 gr. H₂O

Calculé pour C₁₄H₂₂O C 81,47 H 10,77%

Trouvé „ 81,33 „ 10,85%

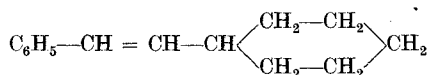
L'acide sulfurique le transforme en *hexylstyrolène*, qui passe à 136—138° sous 13 mm et possède une densité de 0,9063 à 17° et un indice de réfraction de 1,50728.

0,2441 gr. subst. ont donné 0,7944 gr. CO₂ et 0,2256 gr. H₂O

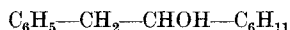
Calculé pour C₁₄H₂₀ C 89,29 H 10,71%

Trouvé „ 88,76 „ 10,35%

Cyclohexylstyrolène.



La réaction de l'aldéhyde phénylacétique sur la combinaison magnésienne du chlorocyclohexane donne naissance au *benzyl-cyclohexyl-carbinol*



C'est un corps cristallisé, qui fond à 60° et distille à 175—177° sous une pression de 18 mm. Il est insoluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

0,2336 gr. subst. ont donné 0,7037 gr. CO₂ et 0,2009 gr. H₂O

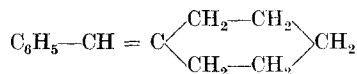
Calculé pour C ₁₄ H ₂₂ O	C 82,29	H 9,88%
Trouvé	„ 82,16	„ 9,62%

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il se convertit en *cyclohexylstyrolène*, liquide incolore d'odeur agréable. Point d'ébullition 145—147° sous 14 mm, densité 0,9595 à 17°, indice de réfraction 1,53701. Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit un mélange d'acides benzoïque et hexahydrobenzoïque.

0,2071 gr. subst. ont donné 0,6835 gr. CO₂ et 0,1788 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₄ H ₁₈	C 90,25	H 9,75%
Trouvé	„ 90,02	„ 9,66%

Benzylidène-cyclohexane



En faisant réagir l'aldéhyde benzoïque sur la combinaison magnésienne du chlorocyclohexane, nous avons préparé le *phénylcyclohexyl-carbinol* déjà décrit par *Sabatier*¹⁾. Nous l'avons transformé par l'acide sulfurique en *benzylidène-cyclohexane*, qui est un liquide incolore, à odeur d'anis, bouillant à 122—123° sous 11 mm. Densité 0,9640 à 17°. Indice de réfraction 1,53950.

Pour déterminer le pouvoir additif de ces hydrocarbures pour le brome, nous avons procédé comme suit:

Dans un flacon bouché à l'émeri, d'une capacité de 100 cm³ environ, on dissout 0,15—0,2 gr. de l'hydrocarbure dans 10 cm³ de sulfure de carbone bien desséché, puis on ajoute la quantité théorique de brome (2 atomes pour 1 mol. de l'hydrocarbure), dissout également dans 10 cm³ de sulfure de carbone: on agite et on laisse reposer dans l'obscurité pendant un temps déterminé. (Pour chaque hydrocarbure nous avons fait deux essais, l'un de 1 minute, l'autre de 13 minutes.)

¹⁾ C. R. 139, 345 (1904).

On ajoute alors 2 gr. d'iode de potassium, dissous dans 10 cm³ d'eau, et on agite fortement. Le brome qui n'as pas été fixé déplace un poids correspondant d'iode. On détermine ce poids par titrage au moyen d'une solution décimale d'hyposulfite de soude, et on en déduit celui du brome qui a été fixé. Nous l'exprimons, dans le tableau suivant, en centièmes du poids théorique de brome qui aurait été fixé si la réaction avait été complète.

$C_6H_5-CH=C \begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$	A	B	1 min.	13 min.
1. Méthylstyrolène	H	CH ₃	92,8	94,1
2. Ethylstyrolène	H	C ₂ H ₅	83	83,6
3. Diméthylstyrolène	CH ₃	CH ₃	95	95,5
4. Isopropylstyrolène	H	CH(CH ₃) ₂	74,5	75,2
5. Isobutylstyrolène	H	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	70,7	94,2
6. Méthylbutylstyrolène	CH ₃	C ₄ H ₉	90	95
7. Hexylstyrolène	H	C ₆ H ₁₃	80,4	—
8. Cyclohexylstyrolène	H	C ₆ H ₁₁	93,3	100
9. Benzylidène-cyclohexane	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -		95,8	100

En considérant les chiffres de ce tableau, on voit :

1° que la capacité additive du styrolène pour le brome est légèrement augmentée par la substitution d'alcoyles aux atomes d'hydrogène du groupe CH₂. Elle l'est davantage par une double substitution que par une simple (comparez les corps 1 et 3, 5 et 6, 8 et 9). L'alcoyle, par sa nature électropositive, facilite l'entrée d'un élément négatif,

2° que l'allongement de la chaîne droite de cet alcoyle abaisse le pouvoir additif (1, 2 et 7, 3 et 6),

3° qu'il semble en être de même lorsque la chaîne droite fait place à une chaîne ramifiée,

4° qu'en revanche la structure cyclique de la chaîne augmente la capacité d'addition (7 et 8, 6 et 9). La cyclisation semble maintenir le groupe en dehors de la sphère d'action de la double liaison.

Tous les alcoyles ayant une même nature chimique, les différences observées dans le pouvoir additif des corps considérés ne peuvent être attribuées qu'à des facteurs d'ordre stéréochimique, se rattachant à la masse ou au volume des groupes avoisinant la double liaison.

SECOND GROUPE.

Il s'agissait ici de considérer des produits de substitution du styrolène, contenant, non plus des alcoyles, mais des radicaux divers de nature électronégative. Nous avons préparé, par les procédés connus, les composés suivants :

Stilbène	$C_6H_5-CH = CH-C_6H_5$
o- et p-méthoxystilbènes	$C_6H_5-CH = CH-C_6H_4-OCH_3$
Chlorostyrolène	$C_6H_5-CH = CHCl$
Bromostyrolène	$C_6H_5-CH = CHBr$
Nitrile cinnamique	$C_6H_5-CH = CH-CN$
Acide cinnamique	$C_6H_5-CH = CH-COOH$
Cinnamate de méthyle	$C_6H_5-CH = CH-COO \cdot CH_3$
„ „ phényle	$C_6H_5-CH = CH-COO \cdot C_6H_5$
Acide bromocinnamique	$C_6H_5-CH = C \begin{matrix} \text{Br} \\ \text{COOH} \end{matrix}$
Acide phénylcinnamique	$C_6H_5-CH = C \begin{matrix} C_6H_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$
Phénylcinnamate de méthyle	$C_6H_5-CH = C \begin{matrix} C_6H_5 \\ \text{COO} \cdot CH_3 \end{matrix}$
„ „ phényle	$C_6H_5-CH = C \begin{matrix} C_6H_5 \\ \text{COO} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Nous avons mesuré leur capacité d'addition de la même manière que celle des corps du premier groupe, en laissant agir le brome pendant 13 minutes. Pour les derniers composés de la série, il a fallu prolonger l'action pendant beaucoup plus longtemps, soit pendant 72 heures, aucun résultat appréciable n'ayant été obtenu dans la première expérience.

$C_6H_5-CH = C \begin{matrix} A \\ B \end{matrix}$	A	B	13 minutes	72 heures
1. Stilbène	H	C_6H_5	68,9	—
2. o-Méthoxystilbène	H	$C_6H_4-O \cdot CH_3$	78	—
3. p-Méthoxystilbène	H	$C_6H_4-O \cdot CH_3$	76,3	—
4. Chlorostyrolène	H	Cl	64,2	—
5. Bromostyrolène	H	Br	66,9	—
6. Nitrile cinnamique	H	CN	4,9	—
7. Acide cinnamique	H	COOH	38,9	—
8. Cinnamate de méthyle	H	$COO \cdot CH_3$	60,3	—
9. „ „ phényle	H	$COO \cdot C_6H_5$	52,7	—
10. Acide bromocinnamique	Br	COOH	0	0,8
11. „ phénylcinnamique	C_6H_5	COOH	0	10,7
12. Phénylcinnamate de méthyle	C_6H_5	$COO \cdot CH_3$	0	18,4
13. „ „ phényle	C_6H_5	$COO \cdot C_6H_5$	0	12,12

Les chiffres de ce second tableau montrent:

1° Que le remplacement d'un radical aliphatique par le radical phényle diminue considérablement le pouvoir additif (comparez le stilbène et les hydrocarbures du premier groupe, ainsi que les corps 8 et 9, 7 et 11, 12 et 13 du second groupe),

2° que le remplacement d'un H du noyau phénylique par un méthoxyle augmente le pouvoir additif (1, 2 et 3),

3° que l'entrée d'un halogène abaisse ce pouvoir, mais moins que celle du radical cyanogène (4, 5 et 6),

4° que le carboxyle a une influence particulièrement déprimante, et qui se rapproche de celle du radical CN (5 et 10, 1 et 11),

5° que l'éthérification diminue beaucoup l'influence du carboxyle (7, 8 et 9; 11, 12 et 13).

6° enfin qu'une double substitution par les atomes ou radicaux précédents (Br, C₆H₅, COOH) abolit presque entièrement le pouvoir additif (10, 11, 12 et 13),

En résumé, on peut dire d'une façon générale que, chez les styrolènes substitués, la capacité d'addition pour le brome est en raison inverse du caractère électronégatif du substituant.

Genève, Laboratoire de chimie organique
de l'Université.

Polysaccharide V¹⁾. Die Methylierung des Inulins

von

P. Karrer und Lina Lang.

(5. II. 21.)

Im Anschluss an die Methylierung der Stärke²⁾ wurde auch diejenige des Inulins untersucht. Soeben haben *Irvine* und *Steele*³⁾ über den gleichen Gegenstand berichtet. Die Ergebnisse unserer

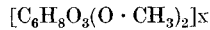
¹⁾ IV. Abhandlung Helv. **4**, 185 (1921).

²⁾ Helv. **3**, 620 (1920); **4**, 185 (1921).

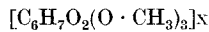
³⁾ Soc. **118**, 1474 (1920). Dezember.

Untersuchung decken sich zum Teil mit denjenigen der englischen Forscher, zum Teil weichen sie davon ab oder bringen eine Erweiterung des Tatsachenmaterials.

Wir haben die Methylierung des Inulins mit Dimethylsulfat und Alkali ausgeführt und uns vorher durch Parallelversuche überzeugt, dass durch dieselbe Alkalikonzentration das Inulin ohne Dimethylsulfatzusatz nicht verändert wird. Wir erhielten auf diese Weise bei mehreren Versuchen methyliertes Inulin mit dem Methoxylgehalt 39%—39,7%. Für Dimethylo-inulin



berechnet sich $O \cdot CH_3 = 32,7\%$, für Trimethylo-inulin



ist der Methoxylgehalt 45,5%. *Irvine* und *Steele* konnten mit Dimethylsulfat und Alkali die Methylierung nur bis zum Dimethylo-inulin treiben. Unser Präparat war nahezu aschefrei (0,1% Asche); in demjenigen der englischen Forscher waren 1,76% Asche enthalten.

Das Methylo-inulin löst sich nicht nur in Alkohol, Chloroform, Aceton, sondern auch in Äther. Es kann durch Umlösen aus letzterem Lösungsmittel von anorganischen Beimengungen und allenfalls unvollkommen methylierten Anteilen bequem getrennt werden. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich gut, doch ist die Lösung stark trüb und die Trübung nimmt beim Erwärmen zu. Die wässrige Lösung reduziert *Fehling'sches* Reagens nicht. Sie ist ultrafiltrierbar, wie diejenige der methylierten Stärke, nach der Ultrafiltration ist sie absolut klar und optisch leer; der *Tyndall*-effekt fehlt, im Ultramikroskop sind keine Kolloidteilchen sichtbar. Beim Einengen einer solchen Lösung selbst bei 30° tritt aber wieder Trübung ein und das eingetrocknete Präparat des Methylo-inulins löst sich nur trübe, nicht vollkommen in Wasser auf. Die Erscheinungen sind analog denjenigen, die an der methylierten Stärke beschrieben wurden¹⁾: ein grosser Teil des Methylo-inulins ist echt wasserlöslich, doch neigt die Verbindung in Lösung zur Assoziation und zwar bedeutend stärker als methylierte Stärke.

Weil es daher schwer hält, klare wässrige Lösungen vom Methylo-inulin herzustellen, so halten wir Molekulargewichtsbestimmungen in diesem Lösungsmittel für ungenau: trotzdem

¹⁾ Helv. 4, 185 (1921).

haben wir einige solche in Wasser ausgeführt und hierbei Mol.-Gewichte von 2600, 2000 etc. gefunden. Viel besser lassen sich die Bestimmungen in Phenol ausführen, hier löst sich methyliertes Inulin spielend auf. Die Mol.-Gewichte, an verschiedenen Präparaten gemessen, waren 1650, 1711, 1890. Die in Wasser bestimmten Werte sind also sicher zu hoch und auf die unvollkommene Auflösung des Methylo-inulins zurückzuführen.

Das eben beschriebene Präparat kann durch wochenlanges Erhitzen mit trockenem Methyljodid und Silberoxyd weiter methyliert werden. Wir erhielten so ein Trimethyl-inulin mit dem Methoxylgehalt 45,6% (Theorie 45,5%; *Irvine* und *Steele* maximal 43,8% O · CH₃).

Unser Trimethyl-inulin hat indessen andere Eigenschaften als das von *Irvine* und *Steele* beschriebene Präparat. Letzteres sei ein Öl, viskos wie wasserfreies Glycerin mit der spezifischen Drehung + 55,6° (in Chloroform). Für Dimethyl-inulin geben *Irvine* und *Steele* $[\alpha]_D = -42^\circ$ an, und sie heben die starke Drehungsänderung besonders hervor, die beim Übergang von Dimethyl-inulin zu Trimethyl-inulin eintrete. Eine solche Drehungsveränderung um beinahe 100° bei Einführung der dritten Methylgruppe ist aber sehr unwahrscheinlich. Schon bei der Methylierung der Stärke beobachteten wir bei fortschreitender Methylierung eine nur geringe Änderung der spezifischen Drehung. (Stärke ca. 195—200°; Dimethylstärke ca. 190—202°). Beim Glykogen liegen die Verhältnisse ähnlich und beim Inulin gelangten wir zu keinen anderen Resultaten:

$[\alpha]_D$ für wasserfreies Inulin = -38° in Wasser

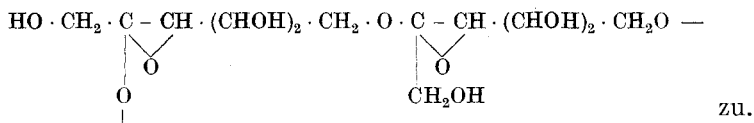
$[\alpha]_D$ „ Methylo-inulin mit 39% O · CH₃ = -41,2° in Wasser
-47,0° in Chloroform

$[\alpha]_D$ „ Trimethyl-inulin = -43° in Chloroform.

Diese Angaben über die Drehung machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da bei dem amorphen Charakter der Methylo-inulinpräparate deren Einheitlichkeit nicht verbürgt ist. In der Grössenordnung sind die gemessenen Drehungswinkel aber richtig.

Unser Trimethyl-inulin ist kein Öl wie das Präparat der englischen Kollegen, sondern (nach dem Trocknen im Vakuum bei 90°) eine feste, pulverige Masse, Smp. ca. 102—107°, die *Fehling'sche*

Struktur besitze wie ein Tetrasaccharid, wenn auch das Molekulargewicht viel kleiner sein müsse als man gewöhnlich glaube, und sie geben wieder die Möglichkeit der alten langen Kettenformel



Wir fassen den Aufbau des Inulins ähnlich auf wie denjenigen der Stärke. Es ist sehr wahrscheinlich ein Anhydrozucker (deren eminente Polymerisationsfähigkeit jetzt klar erkannt ist¹⁾), welcher durch Assoziation bzw. Polymerisation das Inulin liefert. Durch Methylierung wird der Assoziationsgrad sehr stark vermindert, die von uns gemessenen Molekulargewichte von 1650, 1700, 1890 sprechen dies aus. Welcher Anhydrozucker nun dem Inulin zugrunde liegt, ist einstweilen noch nicht zu entscheiden; es ist möglich, dass es Anhydrofruktose ist. Dafür könnte man anführen, dass es noch nie gelungen ist, ein Disaccharid oder Trisaccharid bei der Hydrolyse von Inulin nachzuweisen. Trifft diese Anschauung zu, so wäre durch die Methylierung des Inulins noch keine vollkommene Entpolymerisation erzielt worden. Unbedingt zu verwerfen ist aber nach unseren Molekulargewichtsbestimmungen ein Saccharid als Grundlage des Inulins, das mehr als 8—10 Fruktosereste durch Normalvalenzen verbunden enthält.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen Stärke und Inulin besteht vielleicht darin, dass der Stärke ein Anhydro-disaccharid (Anhydromaltose-Diamylose), dem Inulin ein Anhydro-monosaccharid (Anhydrofruktose?) zugrunde liegt.

Experimenteller Teil.

Die Methylierung des Inulins mit Dimethylsulfat und Kalilauge.

Das benutzte Inulin wurde durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Es zeigte schliesslich für *Fehling'sche* Lösung kein Reduktionsvermögen mehr und hatte in lufttrockenem Zustand die Drehung $[\alpha]_{\text{D}} = -32,96^\circ$ in Wasser. Da das Inulin lufttrocken 10—11 % Wasser enthält und in wasserfreiem Zustand die spezifische Drehung -38° hat, so ist der an unserem Präparat beobachtete Drehungswert recht genau.

¹⁾ Siehe die Polymerisation der Diamylose-Anhydromaltose: *H. Pringsheim* und *Eissler*, B. **46**, 2959 (1913), und *P. Karrer*, *Helv.* **4**, 169 (1921); die Polymerisation des Laevoglucosans: *A. Pictet*, *Helv.* **1**, 226 (1918).

Zunächst prüften wir, ob Inulin durch eine Natronlauge, wie wir sie zur Methylierung benutzten, nicht verändert wird: 5 gr Inulin wurden in 80 cm³ Wasser und 25 cm³ einer 30-proz. Natronlauge gelöst und die Mischung während zehn Stunden unter Rühren mit der Turbine auf 70° erwärmt. Hierauf wurde mit viel Alkohol gefällt, der Niederschlag in verdünnter Essigsäure aufgelöst und nochmals mit Alkohol ausgefällt; schliesslich abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das Präparat hatte dann die spez. Drehung von $-33,5^{\circ}$ und war indifferent auf *Fehling'sche* Lösung; es war also unverändertes Inulin.

Die Methylierung. Zu einer Lösung von 10 gr Inulin in wenig Wasser werden im Laufe von zwei Tagen neun Portionen von je 28 gr Kalilauge in 30-proz. Lösung und 25 gr Dimethylsulfat gegeben. Die Flüssigkeit wird ständig durchgerührt und auf 70° gehalten; nur vor dem Hinzufügen einer neuen Portion Dimethylsulfat senkt man die Temperatur jeweilen auf ca. 30°. Im Laufe der Methylierung scheidet sich meist ein Teil des Methylo-inulins unter der aussalzenden Wirkung des gebildeten Kaliumsulfates aus; man hebt dieses dann ab, löst es in frischem Wasser und vereinigt diese Lösung mit der gesamten Methylierungsflüssigkeit; selbst wenn das Methylo-inulin dabei partiell wieder ausfallen sollte, so geschieht das erst in so feiner Verteilung, dass die Methylierung trotzdem fortschreitet.

Nachdem die ganze Dimethylsulfatmenge eingetragen ist, sammelt man das ausgefallene Methyl-inulin, löst es in Chloroform und schüttelt auch die Methylierungsflüssigkeit wiederholt mit Chloroform aus. Die Chloroformauszüge werden getrocknet und nachher im Vakuum zur Trockene gebracht. Wir haben den Rückstand hierauf mit Äther aufgenommen, in dem sich der grösste Teil gut auflöst, und die Ätherlösung nach der Filtration eingedunstet. Es hinterbleibt so das Methylo-inulin als fast farblose, amorphe, leicht pulverisierbare Masse.

Für alle Bestimmungen wurde das Präparat im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,14047 gr Subst. gaben	0,00015 gr Asche		
0,00484 gr Subst. gaben	0,00902 gr CO ₂ und	0,00335 gr H ₂ O	
0,00438 gr Subst. gaben	0,1297 gr AgJ	(Methoxylbest.)	
C ₁₂ H ₁₅ O ₅ (OCH ₃) ₅	Ber. C 51,74	H 7,65	O · CH ₃ 39,3%
	Gef. „ 50,87	„ 7,74	„ 39,07 Asche 0,1%

Die Analyse ergibt somit Zahlen die anzeigen, dass ca. zweieinhalb Methoxyle auf den Komplex ($C_6H_{10}O_5$) eingetreten sind.

Polarisation: 0,1574 gr Subst. Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 13,2156 gr

$$d = 1, \text{ Rohrlänge } 1 \text{ dm}, \alpha_D = -0,515^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,515 \times 13,2156}{1 \times 1 \times 0,1574} = -43,2^\circ$$

Das Präparat wurde durch ein Membranfilter ultrafiltriert, und das absolut klare Filtrat im Vakuum bei 30° eingedunstet; dabei trübte es sich bereits wieder. Der Trockenrückstand gab nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° folgende Analysen:

0,00428 gr Subst. gaben 0,01279 gr AgJ (Methoxylbest.)

Gef. $O \cdot CH_3$ 39,4%

Polarisation: 0,0914 gr Subst. Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 12,991 gr

$$d = 1, \text{ Rohrlänge } 1 \text{ dm}, \alpha_D = -0,290^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,29 \times 12,991}{1 \times 1 \times 0,0914} = -41,2^\circ$$

0,1939 gr Subst. Gesamtgew. der Chloroformlösung 21,8543 gr.

$$d = 1,482, \text{ Rohrlänge } 1 \text{ dm}, \alpha_D = -0,620^\circ$$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,620 \times 21,8543}{1 \times 1,482 \times 0,1939} = -47,05^\circ$$

Molekulargewichtsbestimmung:

0,5635 gr Subst. in 16,34 gr Phenol; Gefrierpunktserniedrigung = 0,145°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{7200 \times 0,5635}{16,34 \times 0,145} = 1711$$

Trimethyl-inulin. Durch achttägiges Erhitzen des vorbeschriebenen methylierten Inulins (Methoxylgehalt 39%) mit trockenem Methyljodid und Silberoxyd wurde dieses zu Ende methyliert. Auf 3 gr Methylinulin verwendeten wir ca. 100 gr Methyljodid und 75 gr Silberoxyd. Nach beendeter Reaktion wird die Methyljodidlösung von den Silberverbindungen abfiltriert, und das Methyljodid hierauf vorsichtig abgedunstet. Das dabei zurückbleibende Methylo-inulin trockneten wir durch mehrtägiges Erwärmen im Vakuum (Endtemperatur ca. 90°).

Das Präparat stellte dann eine feste Masse dar, die sich leicht pulverisieren liess. Smp. ca. $102\text{--}107^\circ$. Es liegt Trimethyl-inulin vor wie die folgenden Methoxylbestimmungen ergeben.

0,00507 gr Subst. gaben 0,01754 gr AgJ (Methoxylbest.)

0,00276 gr Subst. gaben 0,00954 gr AgJ (Methoxylbest.)

$C_6H_7O_2(O \cdot CH_3)_3$ Ber. $O \cdot CH_3$ 45,59%

Gef. „ 45,7; 45,6%

Polarisation:

0,1884 gr Subst., Gesamtgewicht der Chloroformlösung 21,481 gr

$d = 1,485$, Rohrlänge 1 dm, $\alpha_D = -0,56^\circ$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,56 \times 21,481}{1 \times 1,485 \times 0,1884} = -43,0^\circ$$

0,1603 gr Subst., Gesamtgewicht der Chloroformlösung 19,844 gr

$d = 1,485$, Rohrlänge 1 dm, $\alpha_D = -0,508^\circ$

$$[\alpha]_D = \frac{-0,508 \times 19,844}{1 \times 1,482 \times 0,1603} = -42,4''$$

Molekulargewichtsbestimmung:

0,4230 gr Subst. in 20,1040 gr Phenol, Gefrierpunkterniedrigung = 0,08°

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{7200 \times 0,423}{20,104 \times 0,08} = 1892$$

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Versuche zur Photolyse des Wassers

von

Emil Baur und A. Rebmann.

(10. II. 21.)

Wenn man zwei unangreifbare Elektroden in den Lösungen gewisser lichtempfindlicher Farbstoffe polarisiert und dann belichtet, so treten an beiden Elektroden Potentialänderungen auf und dadurch bedingte Depolarisationsströme. Die Erscheinungen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, dass der lichtempfindliche Farbstoff eine photochemische Zersetzung des Wassers hervorbringt, die aber so geringfügig bleibt, dass es nicht zu

sichtlicher Knallgasentwicklung kommt¹⁾. Nach dem Betrage der bezüglichen potentiometrischen Messungen zu urteilen, musste man allerdings damit rechnen, dass die im stationären Zustand anzunehmende Konzentration des Sauerstoffs und Wasserstoffs vielleicht nicht hinreichen möchten, um den Versuch zum analytischen Nachweis der Gase aussichtsreich erscheinen zu lassen; immerhin musste er gemacht werden. Man durfte wenigstens hoffen, bei Gegenwart geeigneter Depolarisatoren die eine oder die andere Komponente des Knallgases für sich zu gewinnen. Unsere Bemühungen haben indessen ihr Ziel nicht erreicht, so dass dieser Bericht, ausser der Verzeichnung einer Schwierigkeit, die der Bestätigung der obigen Hypothese entgegensteht, nur dazu dienen kann, eine allgemeine Bedingung darzulegen, welche chemischen Lichtwirkungen überhaupt einschränkend entgegentritt.

Bei Belichtung von Lösungen von Uranylsalzen, Eosin, Rhodamin, Chinin und anderen den *Becquerel*-Effekt liefernden Farbstoffen bekommt man ohne weiteres bekanntlich kein Knallgas. Es war also nur zu prüfen, ob in der Luftleere ein solcher Effekt zu beobachten wäre. Zu diesem Zweck bedienten wir uns des Differentialtensimeters in einer Form, die sich an die von *Schottky*²⁾ angegebene anschliesst. Die beiden Rezipienten des Tensimeters werden mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, hierauf evakuiert, bis die Lösungen ausgiebig ins Kochen gekommen sind und die gelöste Luft abgegeben haben, dann zugeschmolzen, die eine Hälfte verdunkelt, die andere am Tages- oder Sonnen- oder intensiven künstlichen Licht belichtet, und beobachtet, ob der Meniskus in dem mit Quecksilber oder Paraffinöl beschickten Manometer irgendwie regelmässig wachsende Ausschläge zeigen würde. Bei der Ablesung war im allgemeinen durch Eintauchen des ganzen Tensimeters in einen wassergefüllten Glastrog für Temperaturengleichung zu sorgen. Wir konnten aber in keinem Fall einen sichern Ausschlag bekommen. Auch die Exposition von festem kristallisiertem Uranyl nitrat verlief ergebnislos.

Es war noch möglich, dass hartnäckige Übersättigungen das Gas am Entweichen hinderten. Um dem zu begegnen und zugleich kurzweiliges Licht auszunützen, benutzten wir Belichtungsgefässe

¹⁾ *E. Staechelin*, Z. ph. Ch. **94**, 542 (1920). — *E. Baur*, Depolarisation durch Licht. Vortrag auf der Vers. d. Schweiz. Chem. Ges. Bern 1920.

²⁾ Z. ph. Ch. **64**, 434 (1908); vergl. *K. Arndt*, Handbuch d. physik.-chem. Technik. Stuttgart. Enke 1915, S. 224.

in Form liegender Pipetten (sog. „Ente“) aus Uviolglas, geeignet zur Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe. Der eine Pipettenhals wurde durch Saugschlauch mit einer quecksilbergefüllten Bürette verbunden, der andere nach Evakuieren abgeschmolzen. Die Lösungen — es wurde in dieser Anordnung mit Uranylsulfat und Chininsulfat gearbeitet — geraten bei der starken Bestrahlung ins Sieden; um Stossen zu vermeiden, müssen die über der Lampe aufgehängten Belichtungsgefäße andauernd geschüttelt werden, was bei der biegsamen Schlauchverbindung mit der Bürette unschwer durch eine mechanische Vorrichtung erreichbar ist. Zur Ablesung muss von Zeit zu Zeit die Bestrahlung unterbrochen und Temperatúrausgleich abgewartet werden. Zur Erkennung und Messung der durch Bestrahlung aus Lösungen mit oder ohne Bodenkörper entwickelten Gase scheint diese Anordnung sehr geeignet. Wir haben aber bei den genannten Lösungen auch so keine Anzeichen für Gasentwicklung im Licht erhalten.

Wenn der Grund für das Ausbleiben sichtlicher Wasserphotolyse darin besteht, dass sich ein stationärer Zustand ausbildet, der bei sehr tiefen Knallgas-Konzentrationen liegt¹⁾, so wäre wohl zu erwarten, dass Knallgas von gewöhnlichem Druck in Berührung mit einer der genannten lichtempfindlichen Lösungen durch Wasserbildung verschwinde. Dies wäre eine photochemische Knallgas-Katalyse. Zum Nachweis einer solchen bedienten wir uns wieder des Differentialtensimeters, welches, nachdem es mit den Lösungen beschickt und mit Knallgas gefüllt war, auf der Schüttelmaschine montiert und, einseitig verdunkelt, dem Tages- oder Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Gearbeitet wurde mit Chininsulfat, Rhodamin, reinem Uranylsulfat und Gemischen von Urano- und Uranylsulfat. Es hat sich aber, auch bei wochenlanger Belichtung, kein sicherer Effekt gezeigt.

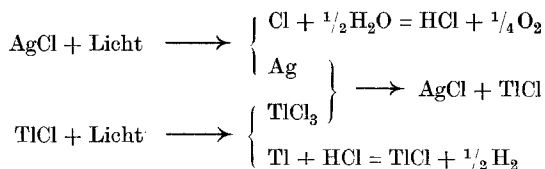
Man darf daraus nicht schliessen, dass der stationäre Zustand der Wasserphotolyse, auf den wir Bezug nehmen, nicht existiere. Wohl aber muss man folgern, dass, wenn derselbe stattfindet, er nicht zwischen Wasser und gewöhnlichem Wasserstoff und Sauerstoff besteht, sondern zwischen Wasser und z. B. atomarem Wasserstoff und Sauerstoff.

Die gemachten Erfahrungen schienen zu lehren, dass eine fortlaufende Wasserphotolyse erst dann in Gang kommen kann, wenn

¹⁾ Vergl. *E. Baur*, *Helv.* **1**, 192 (1918).

das lichtempfindliche System die Rückverbindung des Knallgases ausschliesst oder wirksam erschwert. Man konnte vermuten, dass dies eher zu erreichen sei, wenn zwei lichtempfindliche Stoffe zugleich gegeben sind, die etwa in folgender Weise ineinandergreifen:

Wenn Silberchlorid unter Wasser belichtet wird, entsteht primär das Photochlorid des Silbers und freies Chlor, aus dem sekundär (und gerade im Licht) Salzsäure und Sauerstoff entstehen. Belichtet man Thallochlorid, so erhält man das Photochlorid des Thalliums und ein gelbes Thallothallchlorid (3 TlCl , TlCl_3). Durch Behandlung des dunkeln Thallium-Photochlorids mit Salzsäure kann man dasselbe aufhellen, allem Anschein nach durch Umsetzung zu Wasserstoff und Thallochlorid. Vom Thallchlorid als starkem Oxydationsmittel ist zu erwarten, dass es das Silber-Photochlorid zu Silberchlorid oxydiert¹⁾. Energetisch liegt also bei günstigen Werten der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten die Möglichkeit vor, dass ein inniges Gemisch von Silberchlorid-Thallochlorid bei Bestrahlung Knallgas erzeuge, ohne im ganzen selbst eine chemische Änderung zu erleiden, nach dem Schema:



Diesen Versuch haben wir angesetzt. Es stellte sich aber heraus, dass statt der beabsichtigten Wasserphotolyse nur eine weitgehende Herabsetzung der Lichtempfindlichkeit erzielt wurde.

Bevor wir an die Belichtung dieses Systems herantraten, hatten wir uns mit dem Verhalten seiner beiden Teile zu befassen, über die wir sehr ungleich unterrichtet sind. Während über die Lichtempfindlichkeit des Silberchlorids eine weitverzweigte Literatur vorhanden ist, besitzen wir über die des Thallochlorids nur die jüngst in diesen Akten erschienene Studie von *C. Renz*²⁾.

¹⁾ *Abegg* und *Spencer*, *Z. an. Ch.* **44**, 379 (1905).

²⁾ *Helv.* **2**, 704—717 (1919).

Dass unter Wasser belichtetes Silberchlorid Sauerstoff entwickelt, wird von *H. W. Vogel*¹⁾ und anderen²⁾ berichtet; allein es fehlen quantitative Angaben. Gegen unsere Voraussetzung fanden wir, dass im geschlossenen System nur recht geringe Mengen Sauerstoff entwickelt werden. Wir belichteten etwa 25 gr in der Hitze gefälltes, feinpulveriges, gut ausgewaschenes Silberchlorid, aufgeschwemmt in Wasser, in der weiter oben erwähnten Schüttel-Pipette aus Uviolglas vor der Quecksilberlampe. Die Pipette, die in Verbindung mit einer quecksilbergefüllten Bürette stand, wurde vor Beginn der Belichtung evakuiert bis zur Entfernung aller Luftreste aus dem Wasser. Es zeigte sich, dass die Druckzunahme während der Belichtung bald stationär wird. Nach neun Stunden intensiver Bestrahlung liessen sich, auf gewöhnlichen Druck gebracht, nur wenige cm³ Gas aufsammeln, die ausser einem kleinen Rest zu zwei Dritteln aus Sauerstoff, zu einem Drittel aus Kohlendioxyd bestanden. Das letztere rührt augenscheinlich von der Oxydation der Schlauchverbindung her. Wir müssen hieraus schliessen, dass es nicht nur für Chlor bei gegebenen Belichtungsverhältnissen einen stationären Maximaldruck gibt, sondern ebenso für Sauerstoff. Wahrscheinlich wird Sauerstoff vom Photochlorid gebunden, wobei sich bei Gegenwart von Salzsäure wieder Silberchlorid zurückbildet, sodass ein Kreislauf entsteht, der an die Stelle desjenigen tritt, welcher im wasserfreien System zwischen Silberchlorid, Photochlorid und Chlor stattfindet.

Einer fortdauernden Wasserphotolyse ist diese Feststellung hinderlich; durch das Verhalten des Thallium-Photochlorids wird sie aber überhaupt in Frage gestellt. *C. Renz*³⁾ hat beobachtet, dass unter salzsäurehaltigem Wasser Thallochlorid im Licht erst nach sehr langen Belichtungen eine beginnende Graufärbung erleidet. Die Empfindlichkeit ist herabgesetzt, aber doch nicht ganz aufgehoben, denn das gelbe Thallo-Thallichlorid tritt nach *C. Renz* immerhin auch unter saurer Lösung auf. Für das fehlende Photochlorid wäre also das entsprechende Äquivalent an Wasserstoff zu erwarten; Gasblasen konnte indessen *Renz* nicht beobachten, was vielleicht durch Eingreifen des bei seinen Versuchen nicht aus-

¹⁾ Poggend. Ann. d. Phys. **119**, 407, 497 (1863).

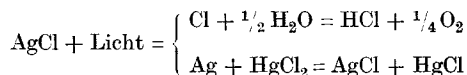
²⁾ Vergl. *J. M. Eder*, Photochemie. Knapp. Halle 1906, S. 208. — *K. Sicking*, Z. ph. Ch. **77**, 20 (1911).

³⁾ a. a. O., S. 710, 711, 712.

geschlossenen Luft-Sauerstoffs zu erklären ist. Arbeitete man aber in der Luftleere, so musste der Wasserstoff nachweisbar werden. Wir haben daher den analogen Versuch, wie mit Silberchlorid, auch mit Thallochlorid gemacht und zwar unter verdünnter Salzsäure wechselnden Gehaltes. Es ergab sich aber nach zehnstündiger intensiver Bestrahlung mit der Quecksilberlampe gar keine Gasentwicklung. Auch wird das Thallo-Thallichlorid unter diesen Verhältnissen nicht bemerkt. Wir bekommen also eine völlige Unempfindlichkeit des Thallochlorids durch die Gegenwart von Säure, während in genau neutraler Lösung der Umsatz zu Photochlorid und gelben Krystallflittern von Thallo-Thallichlorid nach *C. Renz*¹⁾ augenfällig ist. Wir müssen annehmen, dass in schwach saurer Lösung das Photochlorid und Thallichlorid rasch aufeinander reagieren und sich so schnell gegenseitig vernichten, dass die Gesamtarbeit des Lichtes nahezu null wird.

Unter diesen Umständen war die Aussicht, dass bei gleichzeitiger Gegenwart von Silberchlorid und Thallochlorid die Reaktionen in andere Bahnen gelenkt würden, nämlich in diejenigen des oben verzeichneten Schemas, recht gering. Wirklich ergab auch ein etwa äquimolares Gemenge der beiden Chloride, aus gemeinsamer Lösung gefällt, vor der Quecksilberlampe bei vielstündiger Belichtung keine merkliche Gasentwicklung. Der Bodenkörper wurde zwar dunkel, wahrscheinlich von Silber-Photochlorid, entwickelte aber kein Gas, indem vermutlich das aus dem Silberchlorid abgespaltene Chlor sogleich vom Thallium-Photochlorid verzehrt wird, so dass dieses im ganzen unverändert bleibt.

Derartigen Empfindlichkeits-Schädigungen durch Zusätze, die als Depolarisatoren gedacht sind, begegnen wir in der Photochemie häufig. Als wir Silberchlorid unter Mercurichloridlösung in derselben Apparatur wie oben belichteten, um die Sauerstoffentbindung zu befördern nach dem Schema:



blieb dieselbe vielmehr ganz aus, indem offenbar das Chlor unter Wiederherstellung von Sublimat eher auf Kalomel einwirkt, als auf Wasser, sodass dem System jede Lichtempfindlichkeit benommen erscheint.

¹⁾ a. a. O., S. 708, 710, 711.

Desgleichen schlugen bisher alle Kombinationen fehl, um bei der angenommenen Wasserphotolyse durch Uranylsalze z. B. durch Zusätze anodischer Depolarisatoren wie Urano-ion und Ferro-ion die Wasserstoffkomponente für sich zu erhalten. Belichtungen solcher Systeme im luftleeren Gefäss, wie oben, geben keine merkliche Gasentwicklung.

Die verhältnismässige Seltenheit chemischer Lichtwirkungen ist dadurch bedingt, dass die primären Photolysenprodukte meist die Fähigkeit haben, sei es durch anschliessende Dunkelreaktion, oder durch einen zweiten, dem ersten entgegengesetzten photolytischen Prozess, wieder die Ausgangsstoffe zu liefern. In diesem Fall ist der chemische Gesamteffekt des Lichtes null. Wir müssen nun als Erfahrung konstatieren, dass es schwierig ist, einen solchen Reaktionszyklus durch das Hilfsmittel zugesetzter Depolarisatoren zu durchbrechen. Es gibt aber gewiss Bedingungen, die gestatten, die Rückverbindung primärer Photolysenprodukte auszuschalten. Sie ausfindig machen, hiesse den Bereich der Photochemie entscheidend erweitern.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule.

Polysaccharide VI¹⁾. Die Konstitution der Stärke und des Glykogens

von

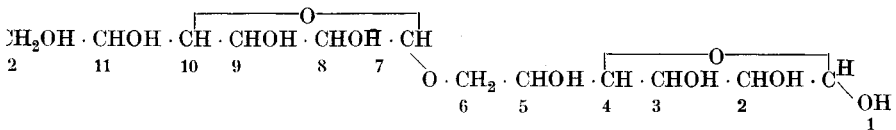
P. Karrer und C. Nägeli.

(18. II. 21.)

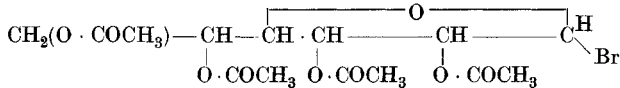
Nachdem uns die Überführung der Diamylose bzw. α -Tetraamylose mittelst Acetylbromid in Acetobrom-maltose gelungen war²⁾, haben wir auch die trockene Kartoffelstärke mit Acetylbromid bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Dabei entstand in reichlicher Menge Acetylbrom-maltose, die wir durch Überführung in Heptacetyl-maltose besser charakterisierten. Die Reaktion nimmt somit genau denselben Verlauf, wie wenn man ihr Diamylose oder andere α -Amylosen unterwirft. Diese Analogie ist von Bedeutung.

¹⁾ V. Mitteilung, Helv. 4, 249 (1921)

²⁾ Helv. 4, 169 (1921). Die Diamylose-Anhydro-maltose ist, wie wir früher nachwiesen, ein Anhydrid der Maltose, bei dem die Hydroxylgruppe 1 mit irgend einer anderen OH-Gruppe der Molekel sich unter Wasseraustritt vereinigt hat:



Durch Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf Hexacetyl-diamylose erhielten wir jetzt grosse Mengen Tetracetyl-bromglucose:



Daraus könnte vielleicht gefolgert werden, dass in der Hexacetyl-diamylose der zweite Glucoserest vier Acetylgruppen enthält, wodurch er imstande wäre, mit Eisessig-Bromwasserstoff Tetracetyl-bromglucose zu liefern; in der Diamylose müsste dann die Anhydro-sauerstoffbrücke vom Hydroxyl 1 nach dem Hydroxyl 2,3 oder 5 führen. Doch ist dieser Schluss noch etwas unsicher und durch weitere Versuche zu kontrollieren, da der Eisessig eventuell auch acetylierend gewirkt haben könnte. In letzterem Falle könnte auch dann Acetobrom-glucose entstehen, wenn die Brücke zwischen der OH-Gruppe 1 und einer solchen in der zweiten Glucosemolekel geschlagen wäre.

Denn wir müssen uns erinnern, dass bei gewöhnlicher Temperatur Acetyl-bromid Polysaccharide nicht spaltet; selbst so überaus empfindliche Disaccharide wie Rohrzucker und Maltose werden durch dieses Reagens nicht zerlegt. Auch Cellobiose und Lactose, kurz alle daraufhin untersuchten Polysaccharide bekannter Natur erfahren keine Spaltung. Die glucosidische Bindung ist gegen Acetyl-bromid resistent. Wenn daher Stärke durch Acetyl-bromid in Acetbrom-maltose übergeführt wird, so kann diese Tatsache wohl nicht anders interpretiert werden, als dass in der Stärke nicht mehr als zwei Traubenzuckermolekel glucosidisch, durch Normalvalenzen vereinigt sind.

Wir stellen im folgenden alle jene „Stärkespaltungen“ zusammen, die bisher zu gut definierten Produkten geführt haben:

1. Durch Fermente kann Stärke zu 100% in Maltose übergeführt werden. Ein höheres Saccharid, etwa ein Tri- oder Tetrasaccharid ist dabei nie aufgefunden worden.

2. Bei vorsichtiger Säurehydrolyse der Stärke lässt sich neben Traubenzucker Maltose isolieren, dagegen kein Tri- oder Tetrasaccharid.

3. Acetyl-bromid, das glucosidische Bindungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht spaltet, führt Stärke in Maltose über. Auch hier wurden weder Tri- noch Tetrasaccharid beobachtet.

4. Der *Bacillus macerans* baut Stärke zu den sog. Amylosen ab. Sie gehören zwei Reihen an: die α -Reihe umfasst die α -Tetraamylose, α -Hexamylose und α -Oktamylose¹⁾, die alle Polymere der Diamylose sind. Letztere haben wir als Maltose-anhydrid erkannt; also auch hier erscheint als einziges Normalsaccharid die Maltose in der Anhydridform. Die Amylosen sind durch Erwärmen in Wasser oder Glycerin ineinander umwandelbar; sie polymerisieren sich leicht.

Zur β -Reihe gehören die β -Hexamylose und β -Triamylose. Letztere bildet sich aus α -Tetraamylose durch Erhitzen in Wasser. Wir halten diese β -Amylosen aus unten anzugebenden Gründen für Produkte sekundärer Natur, die mit der Stärke nur indirekte Beziehung haben.

Dieses eben aufgeführte Tatsachenmaterial führt uns zum Schluss: *Die Stärke ist polymeres Maltose-anhydrid*, d. h.

¹⁾ Die Molekulargewichte der letzteren beiden Verbindungen sind noch etwas unsicher.

polymere Diamylose. Dann wird es verständlich, dass man nie einem höheren Polysaccharid als der Maltose bei Stärkespaltungen begegnet ist. Der sehr milde verlaufende Abbau der Stärke durch den *Bacillus macerans* ist eine Depolymerisation; er öffnet den Anhydridring des Zuckers nicht. An der Diamylose, dem Maltose-anhydrid, kann man die eminente Polymerisationsfähigkeit im Reagenzglas beobachten: bereits bis zur Oktamylose kann die Polymerisation experimentell ausgeführt werden¹⁾.

Wie weit sie noch reichen muss, bis sie bei dem Polymerisationsgrad angelangt ist, den wir Stärke heissen, ist einstweilen nicht zu entscheiden. Vermutlich wird dieser Polymerisationsgrad kein allzu hoher sein; dagegen spricht schon der krystallisierte Zustand der Stärke; die hohen Molekulargewichte der Stärke werden jedenfalls durch ihre Unlöslichkeit vorgetäuscht, wie das früher ausgeführt worden ist²⁾.

Bei den polymeren α -Amylosen finden wir auch die für Stärke so charakteristische Eigenschaft, Jod aufzunehmen und dabei farbige Additionsprodukte zu bilden. Mit Jod-Kaliumjodid geben die α -Amylosen tief dunkelgrüne Jod-Additionsverbindungen; mit Jodlösung können aber auch violettblaue und blaue Produkte entstehen.

Wir glauben, den Beweis für die Konstitution der Stärke durch die vorausgegangenen Ausführungen so scharf geführt zu haben, als dies bei einem polymeren Produkt durch Abbau überhaupt möglich ist. Die Schwierigkeit bei der Untersuchung eines Polymeren ist ja die, dass die meisten Reagenzien eine mehr oder weniger weite Depolymerisation bewirken; wenn aber alle diese Reagenzien, auch solche, die erwiesenermassen die Normalbindungen nicht angreifen, zu ein und demselben Grundkörper, hier der Maltose, führen, wenn man andererseits die Anfänge der Polymerisation dieses Grundkörpers, des Maltose-anhydrids bereits im Reagenzglas weit verfolgen kann, so ist der Schluss zwingend, dass die Weiterpolymerisation das Endprodukt, die Stärke, geben wird.

Man muss sich füglich wundern, dass die Anschauung, es seien Dutzende oder Hunderte von Glucosemolekeln beim Auf-

¹⁾ *H. Pringsheim*, B. **46**, 2969 (1913).

²⁾ *Helv.* **3**, 620 (1920).

bau der Stärke glucosidisch zu langen Reihen miteinander verbunden, jahrzehntelang sich fast unerschüttert halten konnte. Denn bei dem steten Auf- und Abbau der Stärke in den Pflanzen, bei den enzymatischen und Säure-Spaltungen, hätte man in solchem Fall doch ab und zu wohlcharakterisierte höhere Zwischenprodukte antreffen müssen. Auch ist es recht unwahrscheinlich, dass die Pflanze beim Überführen des Zuckers in den Reservestoff Stärke, der vielleicht sehr bald wieder zurückverwandelt werden muss, so komplizierte Arbeit leisten wird, wie sie der Aufbau eines Polyglucosides mit sehr zahlreichen Glucose-resten wäre.

Die α -Amylosen, die ersten Polymerisationsprodukte des Maltose-anhydrids, werden nach *H. Pringsheim* durch gewöhnliche Diastase nicht angegriffen, wohl aber durch Taka-diastase und gewisse andere Enzyme. Es ist naheliegend, mit *H. Pringsheim*¹⁾ anzunehmen, dass die Diastase nur auf den speziellen Polymerisationsgrad der Stärke eingestellt ist und daher die niedrigeren Polymeren primär nicht angreift.

Bei der Depolymerisation der Stärke durch den *Bacillus macerans* erscheint neben den α -Amylosen, wie oben erwähnt wurde, eine β -Hexamylose, die durch Acetylierung in β -Triamylose übergeht. Die β -Triamylose halten wir für ein Produkt, das der Stärke ferner steht. Ihr Acetylderivat wird nämlich durch Acetyl-bromid nicht in eine Bromverbindung verwandelt; es verhält sich also diesem wichtigen Reagens gegenüber anders als Stärke. Mit Eisessig-Bromwasserstoff liefert es Acetobrom-glucose. Die Natur der β -Triamylose ist noch nicht erkannt. Dass sie sich leicht aus α -Tetramylose beim Erhitzen in Wasser bildet, hat *Pringsheim* gezeigt. Das Auftreten der β -Dextrine bei der Zerlegung der Stärke durch den *Bacillus macerans* dürfte daher auf einem ähnlichen Übergang der α -Reihe in die β -Reihe beruhen.

Endlich muss noch auf eine frühere Beobachtung über Stärke-acetylierung eingegangen werden. Wir sind natürlich nicht die ersten, die Stärke acetylierten²⁾; aber wir haben dabei

¹⁾ Die Polysaccharide, Berlin 1919, S. 91.

²⁾ Vergl. z. B.: *M.* **22**, 375 (1901); **26**, 1420 (1905); *A.* **160**, 77 (1871); **324**, 239 (1902); *B.* **32**, 2413 (1899); *Ch. Z.* **22**, 375 (1898); *Bl. [2]* **12**, 109 (1869); *Am. Soc.* **5**, 359 (1884); *Jour. Soc. Chem. Ind.* **28**, 288 (1909); *C.* **1905**, II, 36; **1909**, I, 1987. D.R.P. 200145.

zum erstenmal ein gut charakterisiertes, krystallisiertes Produkt, Acetobrom-maltose, gefasst. Noch in allerjüngster Zeit wurde geschrieben, dass es wohl schwerlich gelingen werde, durch Acetylierung aus Stärke krystallisierte Dextrine zu isolieren¹⁾. — *Pregl*²⁾ und *Pringsheim*³⁾ haben aus Stärke mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure ein Produkt gewonnen, das sie als Acetylderivat eines Trisaccharides ansprachen; aber ihr Produkt war amorph und dessen Einheitlichkeit steht nicht fest. Handelt es sich wirklich um ein Trisaccharid, so kann es jedenfalls nicht primäres Produkt der Stärke-depolymerisation sein.

Die sog. „lösliche Stärke“ und die Stärke-Dextrine betrachten wir als Polymere der Diamylose mit niedrigerem Polymerisationsgrad als ihn Stärke aufweist; sicher liegen in diesen Stoffen immer Gemische von verschiedenen Polymeren vor, was ihre Krystallisation verhindert. Unter den reduzierenden Stärkedextrinen hat man sich polymerisierte Amylose-Komplexe vorzustellen, in denen die Sauerstoffbrücken der Diamylose-molekel teilweise gesprengt sind; so kommen aldehydische Eigenschaften und damit Reduktionskraft gegenüber *Fehling'scher* Lösung zum Vorschein.

Das Glykogen ist nach allem, was wir bisher wissen, mit der Stärke sehr nahe verwandt. Sowohl bei fermentativer Spaltung wie bei der Säurehydrolyse liefert es dieselben Spaltungsprodukte wie die Stärke. Der *Bacillus macerans* baut nach *H. Pringsheim* das Glykogen zu denselben Amylosen ab, die auch aus Stärke erhalten wurden⁴⁾.

Der eine von uns⁵⁾ hat nun mit *H. Hoffmann* gefunden, dass Acetyl-bromid mit Glykogen in ganz derselben Weise reagiert wie mit Stärke. Man erhält Acetobrom-maltose. Die Betrachtungen, die wir über den Aufbau der Stärke anstellten, haben daher auch für das Glykogen Gültigkeit; wir fassen Glykogen als polymerisierte Diamylose auf; der Polymerisationsgrad ist aber ein anderer als derjenige der Stärke⁶⁾.

1) B. 46, 2964 (1913). 2) M. 22, 1049 (1901). 3) B. 46, 2964 (1913).

4) B. 49, 364 (1916). 5) *P. Karrer*.

6) Die Cellulose lässt sich durch Acetyl-bromid und wenig Essigsäure zu Acetobrom-cellobiose abbauen, worüber später berichtet werden soll.

Experimenteller Teil.

Die Überführung der Stärke in Acetobrom-maltose vermittelt Acetyl-bromid bedarf, wohl um die Depolymerisation der Stärke einzuleiten, der Gegenwart geringer Mengen Essigsäure. Wird nämlich die getrocknete Stärke unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit der Einwirkung von Acetyl-bromid ausgesetzt, so entsteht keine Acetobrom-maltose; wohl aber dann, wenn dem Acetyl-bromid von vornherein etwas Eisessig-Bromwasserstofflösung zugefügt worden ist. Es genügt aber schon, das Kölbchen, in welchem sich die Stärke und das Acetyl-bromid befinden, ohne diesen Zusatz, nur durch einen Kork mit darin befestigtem Calciumchloridrohr verschlossen, stehen zu lassen, um denselben Erfolg zu haben, da die neben dem Kork eindringenden Spuren von Luftfeuchtigkeit schon genügen, um aus dem Acetyl-bromid die notwendige Essigsäure zu bilden.

So wurden in einem Falle 3 gr getrocknete Stärke mit 30 gr Acetyl-bromid und 1 cm³ einer kaltgesättigten Eisessig-Bromwasserstofflösung übergossen und das Gemenge unter häufigem Umschütteln 3½ Tage stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde dann in Eiswasser filtriert und der Rückstand auf der Nutsche mit Chloroform und Äther gewaschen: 1,8 gr unveränderte Stärke. Der Niederschlag im Eiswasser wurde sofort in Chloroform aufgenommen, das Wasser noch einmal mit etwas Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten Chloroformlösungen mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei 30° eingedunstet. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit Silbercarbonat geschüttelt. Nach einer Stunde wurde abgenutscht, der Nutscheninhalt mit Chloroform ausgekocht, die filtrierte Chloroformlösung eingedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten so 0,1 gr Heptacetyl-maltose vom Smp. 178°. Diese entsprechen etwa 0,3 gr Acetobrom-maltose, da nach *E. Fischer*⁴⁾ die nicht ganz reine Acetobrom-maltose nur ca. 1/3 ihres Gewichtes Heptacetyl-maltose liefert.

Ein andermal wurden 4,3 gr getrocknete Stärke und 35 gr Acetyl-bromid in einem mit Kork und Calciumchloridrohr verschlossenen Kölbchen 8 Tage stehen gelassen und die Flüssigkeit darauf in Eiswasser filtriert. Die unveränderte Stärke wog 1,5 gr.

⁴⁾ B. 43, 2524 (1910).

Der in Eiswasser gebildete Niederschlag wurde auf der Nutsche gesammelt, gut ausgewaschen und in Äther gelöst. Die filtrierte ätherische Lösung wurde mit Silbercarbonat geschüttelt, und aus dem Niederschlag in der oben beschriebenen Weise 0,7 gr reine Heptacetyl-maltose isoliert. Smp. 178—179°. Sie entsprechen 2—2,5 gr Acetobrom-maltose.

Die aus dem Versuch unverändert zurückgewonnene Stärke liefert, wenn sie neuerdings mit Acetyl-bromid behandelt wird, ebenfalls Acetobrom-maltose. Auch sie wird innert acht Tagen nur etwa zur Hälfte in Acetyl-bromid aufgenommen.

β -Dextrin (β -Hexamylose) gab, mit Acetyl-bromid in der gleichen Weise behandelt, wie dies früher¹⁾ für die α -Tetramylose beschrieben worden ist, keinen bromhaltigen Körper. Wurde das Acetylderivat der β -Triamylose mit kaltgesättigter Eisessig-Bromwasserstofflösung geschüttelt, so trat nach wenig mehr als einer Stunde Lösung ein. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in Eiswasser gegossen, wobei nach anfänglicher Trübung die Flüssigkeit sich mit schönen, farblosen Nadeln erfüllte. Sie erwiesen sich als Acetobrom-glucose (Smp. 88°).

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Helv. 4, 169 (1921).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1920.

Juillet.

110. *Ammann (Paul)*. Über Perphosphate und ihre technische Verwendung. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Schw. Ch. Z. **1920**, 241, 260, 278, 291, 305 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
111. *Baudisch (Oskar)* und *Mayer (Paul)*. Studien über die Reduktion der Nitrite und Nitrate. Zürich. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule. — Bio. Z. **107**, 1.
112. *Bistrzycki (A.)* und *Brenken (Bruno)*. Synthesen von Abkömmlingen des 1,3-Oxthiophans. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 447.
113. *Bistrzycki (A.)* und *Brenken (Bruno)*. Benzilsäure und Aldehyde. Freiburg, I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 468.
114. *Hess (W. R.)*. Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Kolloid-Zeitschr. **27**, 1.
115. *Hoher (Eugen)*. Oxo-carbonsäuren der Pyrrolidinreihe. Zur Kenntnis der Benzoylderivate der Iminodiessigsäure. Diss. Univ. Zürich (Dr. Dubsky).
116. *Karrer (P.)*, *Glattfelder (A.)* und *Widmer (Fr.)*. Synthesen in der Gruppe des Bergaptenes. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 541.
117. *Lifschitz (J.)*. Über die Ziele und Möglichkeiten einer Analyse der Absorptionsspektren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Z. ph. Ch. **95**, 1.
118. *Pictet (Amé)* et *Castan (Pierre)*. Sur la glucosane. Genève. — C. R. **171**, 243.
119. *Posternak (S.)*. De la technique du dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate de baryum. Genève. — Bl. [4] **27**, 564.
120. *Reverdin (Frédéric)* et *Roethlisberger (André)*. Sur quelques dérivés de la sulfone de l'o-crésol (o-oxytolylsulfone). Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 486.
121. *Ruggli (Paul)*. Über Versuche zur Darstellung von Derivaten des Diamidoacetylens. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **3**, 559.
122. *Ruggli (Paul)* und *Hartmann (Carl)*. Über Abbauprobe mit Dibrommaleinsäure und Chlorfumarsäure. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **3**, 493.
123. *Rupe (Hans)* und *Kussmaul (Walter)*. Die Reduktionsprodukte des Oxy-methylencampfers. Anlagerung von Basen an Methylencampfer. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **3**, 515.

124. *Schmid (Max)*. Elektrolytische Oxydation von Aminosäuren. Diss. Basel (Prof. Fichter).
125. *Stettbacher (Alfred)*. Quecksilberazid. Schwamendingen. — Schw. Ch. Z. **1920**, 273.
126. *Timmermans (Jean)*. Le propane pur; poids du litre normal. Genève. Lab. du prof. Ph. A. Guye. — J. Ch. phys. **18**, 133.
127. *Treadwell (W. D.)* und *Weiss (L.)*. Zur Titration mit der Wasserstoffelektrode. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 433.
128. *Vautier (E.)*. Dosage de la caféine dans les mélanges de café et de succédanés, ainsi que dans les cafés sans caféine. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Annales ch. anal. **2**, 168.
129. *Wenger (P.)* et *Hémen (C.)*. A propos du dosage du potassium et de sa séparation d'avec le sodium au moyen du nitrite cobaltico-sodique. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Annales ch. anal. **2**, 198.
130. *Werner (A.)* und *Smirnoff (Al. P.)*. Über optisch-aktive Iridiumverbindungen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 472.
131. *Wiss (Karl)*. Die elektrolytische Raffination des Kupfers. Baden. — Schw. Ch.-Z. **1920**, 232, 257, 275.
132. *Zehnder (L.)*. Das Wasserstoffatom, der atomistische Äther und das Plancksche Wirkungsquantum. Zürich. — Vierteljahrsschr. der naturf. Ges. in Zürich. **65**, 59.

Août.

133. *Bircher (Max Edwin)*. Die Beziehung zwischen der Viscosität des Blutes und dessen Gehalt an Blutkörperchen und gelöstem Eiweiss. Zürich. Physiol. Univ.-Inst. — Pflügers Archiv **182**, 1.
134. *Dhéré (Ch.)* et *Burdel (A.)*. Recherches sur l'hémocyanine. Fribourg. Univ. Lab. de physiol. — J. de physiol. **18**, 685.
135. *Doerr (R.)*. Zur Oligodynamie des Silbers. Basel. Hyg. Inst. der Univ. — Bio. Z. **106**, 110; **107**, 207.
136. *Duparc (Louis)* et *Tikonowitch (Marguerite)*. Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde. Genève.
137. *Fellenberg (Th. von)*. Über titrimetrische Bestimmung mehrerer Zucker nebeneinander. Bern. Lab. des eidg. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 129.
138. *Fellenberg (Th. von)*. Über die Mondbohne. Bern. Lab. des eidg. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 170.
139. *Georgievics (G.)*. Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Farbstoffen. Zürich.
140. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Zur Chemie der Polysaccharide. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — Bio. Z. **107**, 268.
141. *Koestler (G.)*. Zum Nachweis der durch Sekretionsstörung veränderten Milch. Liebefeld-Bern. Lab. der schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. — Mitt. Lebensmittelunters. **11**, 154; Milchwirtschaftl. Zentralblatt. **49**, 217; Schweiz. Milch-Zeitung **46**, Nos. 63—67.

142. *Kohlschütter (V.)* und *Tüscher (J. L.)*. Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Über Bildung und Verhalten von Kupferhydroxyd. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. an. Ch. **111**, 193.
143. *Pictet (Amé)*. La distillation sèche dans le vide et son application à l'étude des hydrates de carbone. Genève. — Bl. [4] **27**, 641.
144. *Rauch (Heinrich)*. Versuche über das Verhalten von Flusseisen gegenüber wässrigen Lösungen im Dampfkessel. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
145. *Treadwell (F. P.)*. Manuel de chimie analytique. Edition revue par Marcel Boll (Paris) Zürich.
146. *Tschirch (A.)* und *Nichinson (Max)*. Über die Absorption von Kupfersulfat, Quecksilberchlorid und arseniger Säure durch den Boden. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Schw. Ch.-Z. **1920**, 369.
147. *Weinhagen (Albert B.)*. Pseudo-muscarine (synthetic muscarine). Zurich, polytechn. Institute. — Am. Soc. **42**, 1670.

A. P.

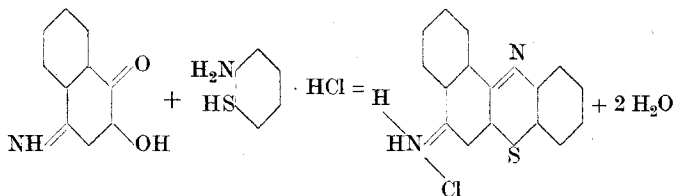
De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones II

par

Knut Stahrfooss.

(3. III. 21.)

Dans une communication précédente¹⁾, j'ai décrit une nouvelle substance, la naphtho-phénouthiazime, qui avait été obtenue selon l'équation:



A cette occasion, il avait été mentionné que cette substance n'est pas le seul résultat de l'action du chlorhydrate de l'o-aminothiophénol sur l'oxynaphtho-quinonimide, lorsqu'on fait réagir les deux substances dans de l'acide acétique. La réaction est en effet beaucoup plus complexe que ne le fait supposer l'équation ci-dessus. J'avais montré comment, une fois la réaction achevée, la naphtho-phénouthiazime a été isolée en diluant avec beaucoup d'eau; elle reste en solution à l'état de sel. Mais par l'addition d'eau, il se forme aussi un fort précipité violacé, qui après avoir été suffisamment lavé avec de l'eau ne contient plus trace de naphtho-phénouthiazime. En partant de 5 gr. de chlorhydrate d'aminothiophénol et de 5 gr. d'oxynaphtho-quinonimide, on obtient presque 5 gr. de ce précipité. Il forme donc le produit principal de la réaction.

Par la façon dont il se comporte vis-à-vis de l'acide sulfurique, on pourrait se croire en présence d'un corps homogène. Il se dissout dans l'acide concentré en rouge brun; par dilution avec un peu d'eau, la couleur passe au vert olive, et un précipité de la même couleur se dépose; si l'on dilue davantage, la couleur passe au rouge, il se dépose un précipité rouge et le liquide finit par se décolorer complètement.

¹⁾ Helv. 3, 134 (1920).

Le précipité est soluble dans le benzène avec une forte fluorescence rouge; si la solution benzénique est agitée avec de la potasse caustique dissoute dans de l'alcool à 50 %, la couche aqueuso-alcoolique prend une coloration verte sans que la fluorescence de la couche benzénique devienne plus faible. On peut par ce procédé extraire de la solution benzénique une quantité considérable d'un corps, qui se laisse précipiter des solutions alcalines par les acides, et qui ne donne plus de solutions fluorescentes dans du benzène. Dès lors on pouvait conclure qu'il s'était formé dans la réaction à côté de la naphtho-phénothiazime deux autres substances, dont l'une a un caractère phénolique et forme avec les alcalis des sels verts.

Par la méthode que je viens d'indiquer, à savoir l'extraction de la solution benzénique par de la potasse dissoute dans de l'alcool aqueux, on n'arrive qu'à une séparation incomplète des deux principaux corps; pour enlever du benzène tout ce qui est soluble dans de l'alcali, il faut employer de la potasse assez fortement alcoolique qui entraîne nécessairement de petites quantités du corps non phénolique; il faudrait de nouveau reprendre ce dernier par du benzène; or, la substance phénolique est elle-même d'une acidité extrêmement faible et l'hydrolyse des solutions alcalines est assez forte pour qu'une partie du corps rentre alors dans le benzène.

En poursuivant ces recherches j'ai pourtant réussi à isoler deux corps à l'état pur.

La substance phénolique, dont la constitution n'est pas entièrement établie, fera l'objet d'une prochaine publication. Je me bornerai ici à décrire le corps insoluble dans les alcalis.

En extrayant à chaud le précipité rouge violacé par une solution alcaline très diluée, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, il reste une substance, qui, dissoute à chaud dans du benzène, cristallise par refroidissement. Elle est, comme la naphtho-phénothiazime, exempte d'oxygène; par contre, elle contient environ 50% de soufre de plus que celle-ci; l'analyse conduit à la formule brute suivante:



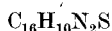
Dans une molécule aussi grande à un degré aussi avancé de condensation et de substitution, la détermination exacte du nombre des atomes d'hydrogène, basée sur les résultats des combustions, est nécessairement incertaine; il n'est pas facile de choisir entre H_{13} et H_{14} . Comme les dosages d'hydrogène donnent généralement des chiffres trop élevés, on pourrait être tenté de donner la préférence à H_{13} . Mais

si cette formule représente les vrais rapports entre le nombre des atomes dans la molécule, elle doit être doublée pour que la somme des atomes de valence impaire soit un nombre pair. L'incertitude introduite par le dosage de l'hydrogène oblige cependant à des réserves sur la valeur de cette déduction d'une formule à 44 atomes de carbone, exclusivement basée sur les résultats de l'analyse.

Si l'on compare la formule brute simple

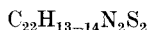


avec la formule de la naphtho-phénothiazime, formée dans la même réaction,

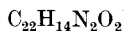


on voit que le premier corps contient un groupe C_6 en plus et qu'il représente par rapport à la naphtho-phénothiazime le produit d'une condensation plus avancée.

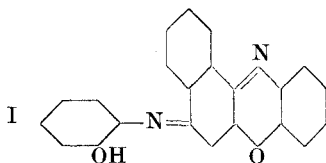
D'autre part, il y a une analogie frappante entre la formule



et celle du corps

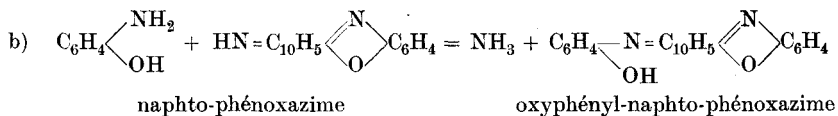
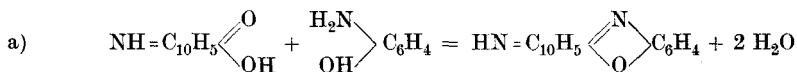


obtenu par M. *Kehrmann*¹⁾ en faisant réagir l'ortho-aminophénol sur la 4-amino-1,2-naphthoquinone en solution alcoolique. M. *Kehrmann* attribue à ce corps la constitution suivante:



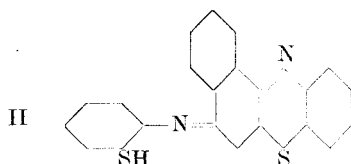
qui rend compte de sa solubilité dans les alcalis.

En étudiant cette formule, on est amené à la supposition qu'une formation primaire de naphtho-phénoxazime par condensation entre une molécule d'amino-naphthoquinone et une molécule d'aminophénol a été suivie d'une condensation ultérieure entre la naphtho-phénoxazime et une deuxième molécule d'aminophénol par élimination d'ammoniaque:



¹⁾ B. 28, 355 (1895); B. 40, 2079 (1907).

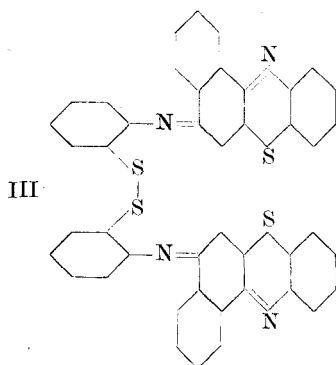
La seule différence entre la formule du dérivé oxazinique et celle du corps soufré consiste en ce que la dernière contient du soufre à la place de l'oxygène de la substance de *Kehrmann*. La grande analogie dans le mode de formation des deux corps et dans leurs formules permet alors d'envisager pour la substance soufrée une constitution analogue à celle de la substance oxygénée. Nous serions alors en présence d'un dérivé *thiazinique* qui, à la place du groupe hydroxyle de la formule I, contiendrait un groupe sulfhydryle :



Cette constitution est cependant en contradiction avec le fait que la substance est insoluble dans les alcalis, en contradiction aussi avec la grande stabilité du corps que les oxydants n'altèrent pas, tandis qu'ils oxydent les thiophénols. Sous d'autres rapports également, les propriétés de notre corps diffèrent trop de celles du corps de *Kehrmann*, pour qu'il puisse être question d'une analogie aussi complète que celle que font ressortir les formules I et II.

Ces contradictions tombent si nous admettons que notre corps est non un thiophénol, mais le disulfure correspondant (III). L'oxydation facile des thiophénols en disulfures est un phénomène bien connu et le fait que notre corps s'est formé dans un milieu oxydant, en présence d'amino-naphtoquinone, justifie entièrement cette hypothèse.

Nous aurions ainsi un corps de la constitution :

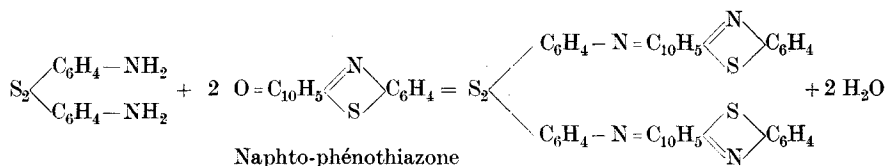


Disulfure de l'ortho-mercaptophényl-naphto-phénothiazime.

Cette formule concorde exactement avec l'analyse. Elle explique pourquoi le dosage d'hydrogène semble parler en faveur d'un atome

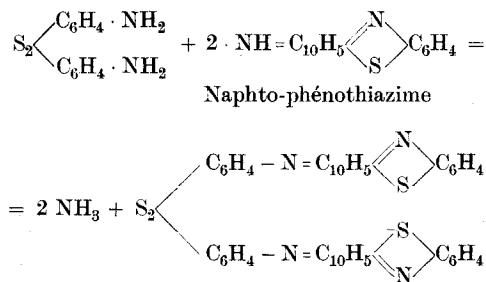
d'hydrogène de moins que pour la formule de l'oxyphénylimino-naphto-phénoxazine (formule I) et exige un doublement de la molécule. Elle donne une explication suffisante à la fois de la grande concordance entre la composition des deux corps et de la différence dans leurs propriétés. Elle explique enfin l'insolubilité dans les alcalis et la stabilité du corps soufré vis-à-vis des oxydants.

Si cette formule de constitution est exacte, on doit pouvoir réaliser la synthèse du corps par une réaction directe entre deux molécules de naphto-phénothiazone et une molécule de disulfure de l'o-amino-thiophénol par élimination d'eau :



Les deux corps ont été mis en présence dans de l'acide acétique anhydre sans qu'aucune réaction n'eut lieu ni au bain-marie, ni même en chauffant dans des tubes scellés jusqu'à 200°. Avec de l'alcool comme dissolvant (conditions dans lesquelles l'oxyphénylimino-naphto-phénoxazine avait été obtenue par *Kehrmann*) même résultat négatif.

Par contre, si l'on remplace la naphto-phénothiazone par la thiazime correspondante, la formation de la substance fluorescente a lieu facilement. Si l'on chauffe à l'ébullition pendant quelque temps deux molécules de naphto-phénothiazime avec une molécule de disulfure de l'ortho-amino-thiophénol dissoutes dans de l'acide acétique et en présence d'acide chlorhydrique, il y a élimination d'ammoniaque d'après l'équation :



En diluant avec de l'eau et en alcalinisant, on peut extraire par du benzène le produit de la réaction. Les cristaux, qui se séparent après concentration sont identiques à ceux du corps fluorescent formé dans

la réaction entre le thiophénol et l' amino-naphtoquinone. Par cette synthèse, la présence de la fonction de disulfure dans la molécule de la nouvelle substance est prouvée et sa constitution ainsi définitivement établie.

Disulfure de l'ortho-mercaptophénylnaphto-phénothiazime-6.

10 gr. de chlorhydrate d'o-aminothiophénol et 10 gr. de 4-amino-1,2-naphtoquinone sont délayés dans une quantité d'acide acétique à 80% suffisante pour former un mélange épais, et chauffés à une douce ébullition en agitant, pendant environ une demi-heure. Le liquide fortement fluorescent est dilué peu à peu avec 2 litres d'eau chaude en agitant; le précipité est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci passe presque incolore. Par des extractions répétées au moyen d'une solution de potasse caustique à 3%, on enlève tout ce qui est soluble dans de l'alcali. Ces extractions peuvent se faire sans inconvénient à 80° et doivent être continuées jusqu'à ce que la dernière ne montre plus de coloration verte. La substance est alors recueillie sur un filtre, lavée à l'eau, séchée et cristallisée deux ou trois fois dans du benzène. Pour l'analyse elle a été séchée à 120°.

- I. 0,1331 gr. subst. ont donné 0,3507 gr. CO₂ et 0,0466 gr. H₂O
- II. 0,1563 gr. subst. ont donné 0,4089 gr. ,, et 0,0507 gr. ,,
- III. 0,1509 gr. subst. ont dégagé 10,2 cm³ N₂ (13°, 709 mm.)
- IV. 0,1468 gr. subst. ont dégagé 10,0 cm³ ,, (14°, 700,2 mm.)
- V. 0,1494 gr. subst. ont donné 0,1898 gr. BaSO₄

Calculé pour C ₄₄ H ₂₆ N ₄ S ₄	C 71,50	H 3,56	N 7,58	S 17,37
Trouvé	„ 71,86, 71,35	„ 3,93, 3,63	„ 7,41, 7,35	„ 17,45

Le corps pur forme de petites aiguilles rouge brun difficilement solubles dans la plupart des dissolvants ordinaires, médiocrement solubles dans le benzène bouillant, peu solubles à froid. Ces solutions sont colorées en rouge foncé et montrent une forte fluorescence rouge. La substance fond à 285°. Chauffée à une température plus élevée elle émet des vapeurs violettes.

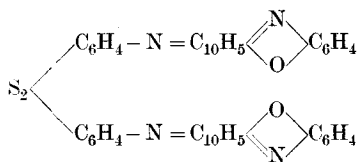
Elle se dissout dans de l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge foncé. L'addition de très peu d'eau fait changer la couleur en brun. En diluant davantage, le liquide se colore en vert et il se dépose un sulfate de la même couleur. Ce sulfate n'existe qu'en présence d'un excès d'acide. Avec beaucoup d'eau, la couleur rouge de la base libre apparaît par suite de l'hydrolyse. Les propriétés basiques de la substance sont donc très faibles.

Rappelons que la naphto-phénothiazime forme des sels monobasiques très solubles dans l'eau et dont les solutions sont rouges. L'introduction de la fonction de phényldisulfure doit en conséquence être la raison de la diminution de la basicité; le disulfure de la phénylnaphto-phénothiazime a complètement perdu la faculté de former des monosels.

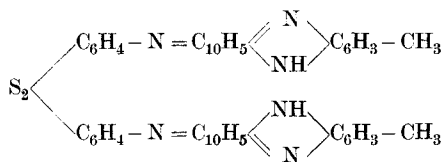
Par contre l'existence de sels verts en présence d'acide en excès est commune aux deux corps. Enfin les solutions rouges foncées dans de l'acide sulfurique concentré, que donne seulement le disulfure, sont vraisemblablement dues à la formation de polysels. Le fait que la naphto-phénothiazime n'en donne point, concorde bien avec le doublement de la molécule dans le disulfure, ce qui rend possible la formation de polysels.

La facilité avec laquelle ce nouveau corps prend naissance non seulement dans la réaction entre l'o-aminothiophénol et l'aminonaphtoquinone, mais aussi par l'action directe du disulfure de l'aminothiophénol sur la naphto-phénothiazime, ainsi que sa grande stabilité faisaient prévoir la possibilité de synthèses analogues dans les séries des oxazines et azines.

Et en effet en remplaçant dans cette dernière réaction la naphto-phénothiazime par la naphto-phénoxazime ou par la naphto-tolazime on obtient des substances qui présentent de grandes analogies entre elles et avec le disulfure thiazinique décrit ici. La fluorescence est un phénomène commun à tous ces corps. La substance obtenue à partir du disulfure de l'o-aminothiophénol et la naphto-phénoxazime donne des solutions benzéniques roses avec fluorescence rouge clair, tandis que celle qui dérive de la naphto-tolazime donne des solutions jaunes dans le benzène avec fluorescence verte:



Disulfure de phénylnaphto-phénoxazime

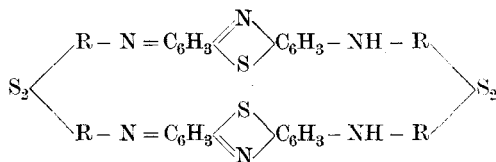


Disulfure de phénylnaphto-tolazime

La réaction paraît donc générale. Comme ces deux derniers corps sortent du sujet traité ici, je me bornerai à les signaler, me réservant la description de cette nouvelle classe de disulfures pour plus tard.

Selon une théorie généralement admise mais pas encore définitivement confirmée par l'expérience, une grande partie des colorants soufrés serait constituée par des combinaisons, dont la molécule se compose de complexes thiaziniques reliés entre eux par des fonctions de disulfures; leur solubilité dans le sulfure de sodium ou dans l'hydrosulfite serait due à une réduction de ces groupes en fonctions de sulfhydryles, et les solutions alcalines contiendraient les produits de réduction des matières colorantes sous forme de thiophénolates.

Comme la nouvelle substance décrite ici est un dérivé soufré, dont la molécule se compose de deux complexes thiaziniques réunis par une fonction de disulfure, elle devait représenter un des cas les plus simples d'une matière colorante au soufre. Pour éclaircir la constitution encore douteuse de ces matières colorantes, *Friedländer* et *Mauthner*¹⁾ ont préparé un disulfure thiazinique de la formule:



Comme on le voit, il se distingue de notre disulfure notamment par le fait qu'il contient un groupe de diamino-diphényl-disulfure de plus. Le corps préparé par *Friedländer* et *Mauthner* se comporte en effet comme un colorant au soufre en ce sens qu'il est soluble dans le sulfure de sodium et se reforme par l'oxydation à l'air. Cependant la dissolution dans le sulfure de sodium n'a lieu que très difficilement. On en a conclu que les vrais colorants au soufre doivent probablement contenir un grand nombre de fonctions de disulfures, et que la difficulté, avec laquelle le corps synthétique de *Friedländer* et *Mauthner* se dissout dans le sulfure de sodium, tient précisément à ce fait qu'il n'en contient que deux.

Comment se comporte maintenant vis-à-vis du sulfure de sodium la substance traitée ici, qui ne contient qu'un seul groupe de disulfure? D'après la théorie, elle devait être encore plus difficilement soluble que le corps à deux fonctions de disulfure.

Il est très intéressant de constater que le disulfure de la phénylnaphto-phénouthiazime est complètement insoluble dans le sulfure de sodium et n'est pas réduit par l'hydrosulfite de sodium, pas même à

¹⁾ C. 1904, II, 1175.

chaud. La différence entre les deux corps est donc plus grande même qu'on ne pouvait le supposer; par la disparition d'une fonction de disulfure on passe de la solubilité difficile jusqu'à l'insolubilité complète. Si la manière de se comporter vis-à-vis des agents de réduction est si différente entre un corps à une et un corps à deux fonctions de disulfure, on ne voit pas bien la nécessité de supposer un nombre considérable de ces fonctions dans une matière colorante au soufre; il est même permis de supposer que des substances, dont les molécules se composent de complexes thiaziniques, réunis par trois ou quatre groupes de disulfures au plus, se comporteront déjà quant à la solubilité dans le sulfure de sodium comme de véritables matières colorantes soufrées.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université;
Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über Fermentbildung¹⁾

von

H. Staub.

(3. III. 21.)

Im Vordergrund des Interesses der Fermentforschung hat in den letzten Jahren, seitdem die grundsätzliche Auffassung der Fermente als Katalysatoren allgemeine Anerkennung gefunden hat, die Frage nach ihren Wirkungsgesetzen und in allerjüngster Zeit die Frage nach ihrer Bildung gestanden.

Es ist natürlich schwierig, die Gesetze der Entstehung von Stoffen festzustellen, deren chemische Eigenschaften man nicht kennt und von denen wir nicht einmal in der Lage sind, ihre Zugehörigkeit zu bestimmten Körperklassen mit Sicherheit auszusprechen. Man ist darauf angewiesen, aus der Wirkung auf die Bildung und aus dem Grade der Wirkung auf die Menge der gebildeten fermentativen Substanz zu schliessen. Hierbei ist nun der Forschung sehr zustatten

¹⁾ Mitgeteilt in der Winter-Versammlung der „Schweiz. chem. Gesellschaft“ in Burgdorf, 26. Februar 1921.

gekommen, dass die Fermente eine Eigenschaft haben, welche zu ihrer Charakterisierung sich ausserordentlich eignet, nämlich die ausgesprochene Spezifität ihrer Wirkung. Gerade aus dieser Spezifität heraus sind auch die ersten Beobachtungen über Fermentbildung entstanden, indem sich zeigte, dass der tierische Organismus imstande ist, auch ihm zugeführten, körperfremden Stoffen gegenüber Fermente zu bilden.

Anlässlich von Blutzuckeruntersuchungen am gesunden Menschen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen, über welche an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, wurden Resultate erhalten, welche am einleuchtendsten durch fermentative Vorgänge erklärt werden konnten. Diese experimentellen Ergebnisse sind meinen Ausführungen zugrunde gelegt. Ich erwähne mit wenig Worten die angewandte Methodik:

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich auf eine neue Funktionsprüfung des Zuckerstoffwechsels aufmerksam gemacht, welche sich darauf gründet, dass ein Individuum auf perorale Zufuhr von 20 gr Glucose Änderungen im Blutzuckerspiegel aufweist, welche bei den Bestimmungen des Blutzuckers in sehr kleinen Abständen sich in Form einer „Blutzuckerkurve“ festlegen lassen. Die Kurve ist bestimmt durch die Variablen Zeit als Abszisse und Blutzuckerprozentgehalt als Ordinate. Die Höhe des Blutzuckeranstieges in erster Linie, daneben auch die Dauer der Hyperglykämie, wurden als die Faktoren erkannt, welche über das Zuckerassimilationsvermögen eines Individuums zur Zeit der Kurvenaufnahme Aufschluss geben. Hoher Anstieg der Blutzuckerkurve, meist kombiniert mit langdauernder Hyperglykämie, sind die Stigmata für vermindertes Assimilationsvermögen²⁾; geringer Anstieg und kurzdauernde Hyperglykämie zeigen gute Assimilationsfähigkeit im Moment der Kurvenaufnahme an. Bei Beurteilung der Kurven ist Bedingung, dass Kurven vom gleichen Individuum und nach gleicher Vorbereitungsperiode, unter den gewählten verschiedenen physiologischen Bedingungen miteinander verglichen werden, da jeder Gesunde wohl seine individuelle „Blutzuckerkurve“ aufweist. Der Blutzucker ist nach der *Bang'schen* Mikro-Reduktionsmethode, Modifikation 1916, bestimmt.

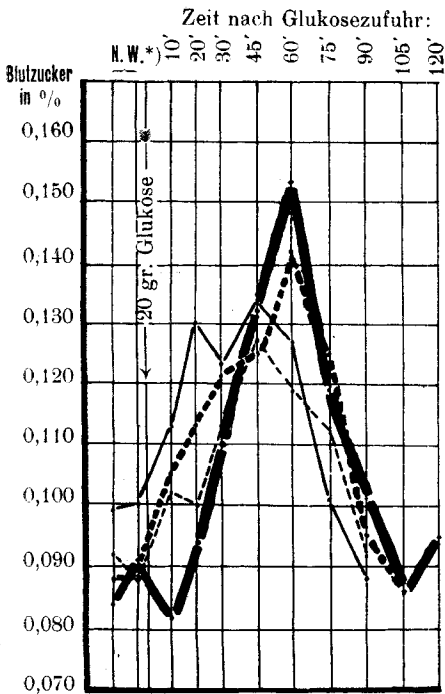
Ich gehe zur Schilderung der hier interessierenden Versuche über. Es handelt sich um Experimente, welche zur Untersuchung des Einflusses des Hungers auf den Ablauf der Blutzuckerkurven angestellt wurden.

¹⁾ Z. f. klin. Med. **91** (1921).

²⁾ Der Begriff Assimilation ist hier streng gefasst; der Zucker ist erst assimiliert, wenn die alimentäre Hyperglykämie verschwunden ist.

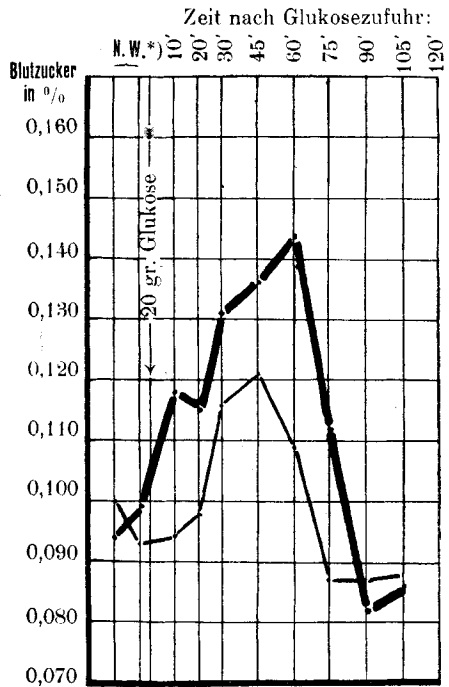
Dabei zeigte sich in allen Versuchen übereinstimmend, dass zehn Stunden nach Einnahme einer Kohlehydratmahlzeit die Assimilationsfähigkeit für Traubenzucker am besten ist, bei längerer Karenzzeit dann bis zu 48 Stunden immer mehr sich vermindert. Ich habe bereits erwähnt, dass die verminderte Assimilationsfähigkeit für Traubenzucker in der Blutzuckerkurve sich durch höheren Anstieg und oft auch länger dauernde Hyperglykämie bemerkbar macht. Die Kurven in Fig. 1, die alle vom gleichen Individuum stammen, demonstrieren dieses Verhalten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der vorausgehenden Kost auf den Ablauf der Blutzuckerkurven untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Kohlehydratassimilationsfähigkeit nach zweitägiger Eiweiss-Fett-Diät erheblich geringer war als nach zweitägiger Kohlehydratdiät. Die Blutzuckerkurve stieg nach Kohlehydratkarenz höher an und verharrete länger auf hohen Werten; das zeigen die Kurven in Fig. 2.



..... = nach 10 stündiger Karenzzeit.
 ——— = „ 15 „ „
 - - - - = „ 24 „ „
 ——— = „ 48 „ „
 *) N.W. = Nüchternwerte vor Glukosezufuhr.
 Dem Karenzversuch geht eine Kohlehydratmahlzeit voraus.

Figur 1.



— = nach 2 tägiger Kohlehydrat-Diät.
 — = „ „ „ Eiweiss-Fett-Diät.
 *) N.W. = Nüchternwerte vor Glukosezufuhr.
 Jeder Kurve geht eine 15 stündige Karenzzeit voraus.

Figur 2.

Wurden wiederholt 20 gr Glucose in halbstündlichen Zwischenräumen zugeführt, so stieg auf die erste Traubenzucker-Portion der Blutzucker hoch an, die folgenden verursachten nur noch einen geringen Anstieg und schliesslich trat überhaupt keine Hyperglykämie mehr ein.

Das Gemeinsame aller dieser Versuche ist:

1. Nach vorausgehender Kohlehydratzufuhr besteht gutes Assimilationsvermögen für Traubenzucker.
2. Nach Kohlehydratkarenz ist die Assimilationsfähigkeit für Glucose herabgesetzt.

Wir wissen, dass der Organismus bestrebt ist, den Blutzucker-gehalt konstant zu erhalten. Um diese Konstanz zu ermöglichen, besitzt er einen komplizierten Regulationsmechanismus, der ihm gestattet, Zucker einerseits als Glykogen zu speichern, andererseits ihn abzubauen. Beide Prozesse, sowohl der Zuckerabbau wie die Glykogenbildung, sind wohl fermentativer Natur. Dass der Zuckerabbau durch sogen. glykolytische Fermente nach Art der Hefegärung vor sich geht, wird jetzt wohl allgemein angenommen. Ob die Glykogenbildung eine fermentative Synthese ist, darüber sind die Akten noch nicht geschlossen. Es steht aber der Annahme nichts im Wege, in Analogie mit bereits zahlreich bekannten fermentativen Synthesen, auch die Glykogenbildung als Fermentwirkung zu betrachten, zumal da fermentative Bildung von Polysacchariden nachgewiesen ist.

Vom Standpunkt der Fermentwirkung aus sind die Versuchsergebnisse dann so zu formulieren:

1. Nach Kohlehydratzufuhr sind die wirksamen „Assimilationsfermente“, um einen allgemeinen Ausdruck zu gebrauchen, im Organismus in solcher Menge vorhanden, dass sie eine zu hohe alimentäre Hyperglykämie verhindern und rasche Assimilation gewährleisten.
2. Nach Kohlehydratkarenz besteht ein Mangel an wirksamen „Assimilationsfermenten“ und deshalb auch ein mangelhaftes Assimilationsvermögen.

Die Befunde gestatten einen Einblick in die Fermentbildung im menschlichen Organismus. Dass der Fermentbestand des tierischen Organismus keine unveränderliche Grösse ist, und der Organismus die Fähigkeit besitzt, Fermente zu bilden, darüber bestehen wohl keine Zweifel mehr. In der gesamten Physiologie und Pathologie begegnen wir nun dauernd Prozessen, die in quantitativer und qualitativer Beziehung streng dem momentanen Bedürfnis des Organismus angepasst

sind. Besonders schöne Beispiele für die Zweckmässigkeit der Organ-tätigkeit finden wir in der Verdauungsphysiologie.

Hier, in meinen Befunden, handelt es sich wohl auch um *eine den Umständen angepasste Fermentbildung* im normalen Kohlehydrathaushalt, die bis jetzt noch nicht bekannt war. Nach Kohlehydratverabreichung werden Fermente gebildet zur Assimilation der zugeführten Nahrung. Sie werden im Überschuss gebildet, so dass nach 10—15 Stunden ein so reichlicher Fermentbestand vorhanden ist, dass jetzt zugeführter Traubenzucker prompt assimiliert wird. Bei längerer Kohlehydrat-karenz tritt allmählich, da kein Bedarf besteht, Mangel an „Kohlehydrat-assimilations-fermenten“ ein. Wird dann Traubenzucker zu-geführt, so wird zunächst nicht oder nur mangelhaft assimiliert, und die alimentäre Hyperglykämie erreicht hohe Werte. Der zugeführte Traubenzucker wirkt dann aber selbst wieder als Reiz zur Ferment-produktion, und sobald die Fermentbildung eingesetzt hat, was nach den Kurven zu schliessen rasch geschieht, tritt Abfall des Blutzucker-prozentgehaltes und Rückkehr zu normalen Blutzuckerwerten ein.

Die Fermentbildung im Organismus und speziell im Blut steht nach ältern und neuern Untersuchungen in enger Abhängigkeit vom Substrat. *Weinland*¹⁾ hat zuerst am Tier gezeigt, dass auf länger dauernde subcutane Zufuhr von Rohrzucker beim Hund Invertin im Blut auftritt, das sich normalerweise dort nicht findet. *Abderhalden* und seine Mitarbeiter²⁾ konnten die Befunde *Weinland's* am Tier bestätigen. Sie fanden aber Spaltungsvermögen des Plasmas resp. Serums für Rohrzucker nicht nur nach parenteraler Zufuhr von Rohrzucker, Milchzucker und Stärke, sondern auch nach sehr reichlicher peroraler Verabreichung von Rohrzucker und Stärke. Nach längerer peroraler reichlicher Verfütterung von Rohrzucker war die Invertaseproduktion im Serum sogar besser als nach parenteraler Zufuhr des Disaccharids³⁾. Der letztere Befund wird dadurch erklärt, dass bei der sehr reichlichen Fütterung von Rohrzucker oder Stärke ein Teil dieser Stoffe ungespalten durch die Darmwandung ins Blut tritt und dort als körperfremder Stoff wirkt wie bei parenteraler Zu-fuhr. Auch *Röhmann* und *Kumagai*⁴⁾ stellten beim Tier nach par-

¹⁾ Z. f. Biologie 47, 279 (1906).

²⁾ *Abderhalden* und *Brahm*, H. 64, 429 (1909); *Abderhalden* und *Kapfberger*, H. 69, 23 (1910); *Abderhalden* und *Rathsmann*, H. 71, 367 (1911); *Abderhalden* und *Wilder muth*, H. 90, 388 (1914).

³⁾ *Abderhalden* und *Grigorescu*, H. 90, 419 (1914).

⁴⁾ IXième Congrès internat. de Physiol. Groningue 1913; Bio. Z. 57, 375 (1913); 100, 15 (1919).

enteraler Rohr- und Milch-zuckerapplikation Invertaseproduktion im Blut fest. Einen Einfluss von parenteral zugeführten Monosacchariden auf die Fermentbildung im Blut konnte *Abderhalden*¹⁾ im Gegensatz zu *Kumagai* nicht feststellen. Als analoge Vorgänge erwähne ich hier ausserdem die bekannten Versuche *Abderhaldens* über Bildung proteolytischer Fermente nach parenteraler Zufuhr körperfremder Eiweissstoffe und weise auf die Antikörperbildung in der Immunitätslehre hin.

Die Fähigkeit, die Fermentbildung den gegebenen Verhältnissen anzupassen, kommt aber nicht nur dem hochentwickelten tierischen Organismus zu. Selbst die einfache Hefezelle richtet ihre Fermentproduktion nach dem dargebotenen Nährmaterial. Das bewiesen schon alte Versuche von *Diener*²⁾ sowie neuere Untersuchungen von *Euler* und seinen Mitarbeitern³⁾.

Die dargelegte Erklärung meiner Befunde wird durch diese analogen experimentellen Ergebnisse der verschiedenen Autoren gestützt. Diese Autoren haben, zum Teil direkter, als es hier in meiner Versuchsanordnung möglich war, durch Darstellung der Spaltungsprodukte die Fermentwirkung nachgewiesen.

Es besteht aber ein wichtiger Unterschied zwischen den zitierten Arbeiten und den hier demonstrierten Versuchsergebnissen. Jene Autoren beobachteten am Tier eine Bildung neuer spezifischer Abbaufermente, wenn Stoffe dem Blut zugeführt wurden, die normalerweise nicht dort kreisen. *In meinen Versuchen konnte am Menschen spezifische Fermentbildung nachgewiesen werden, wenn Kohlehydrate in physiologischerweise vorkommenden Mengen peroral einverleibt wurden.*

Mit dieser Wirkung auf die spezifischen Fermentprozesse befördern die Kohlehydrate selbst ihre fermentative Assimilation, sei es, dass sie Zymogene aktivieren, sei es, dass sie mit vorhandenen Fermenten Zwischenprodukte im Sinne der Zwischenproduktkatalysatoren *Emil Fischer's* bilden.

Es ist vielleicht ein allgemeines Gesetz, dass auch die Fermente, welche den intermediären Stoffwechsel regulieren, ähnlich wie die Fermente in den Sekreten des Verdauungstraktus, qualitativ und quantitativ genau den geforderten Leistungen angepasst sind, so dass einer-

¹⁾ *Abderhalden* und *Bassani*, H. 90, 369 (1914).

²⁾ C. R. 128, 569 und 617; 129, 63 (1899).

³⁾ *Euler* und *Johannson*, H. 78, 246 (1912); *Euler* und *Meyer*, H. 79, 247. (1912); *Euler* und *Johannson*, H. 84, 97 (1913); *Euler* und *Cramér*, H. 88, 430 (1913); 89, 272 (1914); *Euler* und *Dernby*, H. 89, 408, (1914).

seits bei starker Inanspruchnahme die Fermentfunktion zu besonderer Vollkommenheit ausgebildet wird, andererseits aber bei Nichtgebrauch eines Fermentes Ausfallserscheinungen in dieser Funktion auftreten. Für den intermediären Zuckerstoffwechsel scheint dies durch meine Versuche erwiesen, und damit ist zu den zahlreichen Beispielen, welche die enorme Anpassungsfähigkeit an gestellte Anforderungen und die Ökonomie im Haushalt des Organismus demonstrieren, ein weiteres hinzugefügt.

Diese Anpassung gilt, das scheint mir allgemein wichtig, aber nicht nur schädlichen, von aussen herkommenden Eingriffen, die abgewehrt werden müssen, sondern auch der normalen Funktion bei der Assimilation der üblichen Nahrung. Diese Zucker-assimilierenden Fermente können sicherlich nicht als „Abwehrfermente“ bezeichnet werden; sie wehren den Zucker nicht ab, sondern sind bestrebt, ihn im Gegenteil in assimilierbare Formen überzuführen. Das gleiche kann im Grunde auch von der Invertase und den proteolytischen Fermenten gesagt werden; es scheint mir fraglich, ob es richtig ist, hier den Namen „Abwehrfermente“ zu gebrauchen, da es ja derselbe Prozess ist, der auch die normale Assimilation der Nährstoffe besorgt.

Wenn man diese Fermente mit einem besonderen Namen bezeichnen will, so kann man sie nach einem Vorschlag von Herrn Prof. *Spiro* vielleicht „Gleichgewichtsfermente“ nennen. Sie dienen dazu, das Gleichgewicht, das durch zu hohe Konzentration eines zugeführten Stoffes im Blute gestört ist, wieder herzustellen.

Basel, Laboratorium der Mediz. Klinik d. Universität
(Vorsteher: Prof. Dr. *R. Staehelin*), Februar 1921.

Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques

par

A. Pinkus et M. de Schulthess.

(5. III. 21.)

Dans un travail publié en 1918 par l'un de nous¹⁾, il a été montré que la réaction entre le bioxyde d'azote et le chlore en excès est accompagnée d'une émission de centres chargés des deux signes et que cet effet, se produisant à froid et en phase purement gazeuse, ne peut avoir pour origine que le processus chimique lui-même. On trouvera dans la présente note un bref exposé des recherches que nous avons effectuées depuis dans le but de préciser et d'étendre à d'autres réactions ce premier résultat positif.

L'appareillage et la méthode de mesures sont restés les mêmes que précédemment. Rappelons que la réaction se produit dans un ballon en verre de 250 cm³ de capacité, muni d'une électrode en platine iridié fixée à l'intérieur du ballon sans interposition d'aucun isolant autre que le verre²⁾. Cette électrode est reliée à un électromètre sensible et de faible capacité³⁾. On introduit dans le ballon, au début de l'expérience, l'un des deux gaz devant réagir, charge l'électrode à un potentiel donné et observe la vitesse de déperdition avant et après l'introduction dans le ballon du deuxième gaz. L'ionisation, si elle se produit, se manifeste immédiatement par une accélération de la vitesse de décharge de l'électromètre, accélération d'autant plus marquée, toutes choses égales d'ailleurs, que l'ionisation est plus intense. Le dispositif employé est suffisamment sensible pour déceler avec certi-

¹⁾ A. Pinkus, J. Ch. phys. **16**, 201 (1918) et Helv. **1**, 141 (1918).

²⁾ On renonce ainsi à un isolement parfait de l'électrode pour éviter tout effet parasite pouvant résulter de l'attaque des isolants.

³⁾ Nous avons utilisé successivement deux électromètres de *Wulf*, de 3 cm. environ de capacité, sensibles à une variation de potentiel de 0,2 volt environ, et un petit électromètre à feuille d'aluminium, de 2,6 cm. de capacité, sensible à une variation de potentiel de quelques dixièmes de volt.

tude quelques centaines de charges élémentaires extraites par seconde de chaque cm^3 du gaz étudié¹⁾.

ETUDE DE LA RÉACTION: $2 \text{NO} + \text{Cl}_2 = 2 \text{NOCl}$.

Les expériences ont porté d'abord sur le système chlore et bioxyde d'azote²⁾. Nous avons effectué en tout 96 expériences dans lesquelles la pression totale du mélange réagissant a varié de 100 à 950 mm. Hg et les proportions des deux gaz de 0,2 à 55 volumes de chlore pour 1 volume de bioxyde d'azote. L'ionisation s'est manifestée nettement dans 58 expériences, soit dans les 60 % des cas. Les résultats positifs ont été obtenus aussi bien avec une charge positive qu'avec une charge négative de l'électrode.

Les effets électriques observés ne peuvent être attribués à aucune cause perturbatrice. En effet, de nombreuses expériences à blanc, effectuées dans les mêmes conditions que les expériences avec les mélanges réagissants, ont prouvé que la vitesse de décharge de l'électromètre se poursuit *toujours* avec une parfaite régularité lorsque l'électrode est plongée dans le vide ou dans un gaz quelconque non ionisé. Nous avons vérifié également qu'aucun effet électrique sensible ne se manifeste lors de l'introduction du chlore ou du bioxyde d'azote dans le ballon-laboratoire vide ou contenant déjà le même gaz sous une pression plus faible. Nous nous sommes assurés de plus, par des observations appropriées, effectuées au moyen d'un dispositif analogue à ceux utilisés en ultramicroscopie, que la réaction entre le chlore et le bioxyde d'azote se poursuit, à température ordinaire et sous des pressions allant jusqu'à 1,5 atm., en milieu purement gazeux, sans qu'il y ait apparition, même passagère, de gouttelettes liquides³⁾. Nos

¹⁾ On compare les vitesses de décharge observées pendant la dernière minute qui précède et pendant la première minute qui suit le début de la réaction. On arriverait naturellement à déceler des effets beaucoup plus faibles en rapportant les observations à des intervalles de temps plus prolongés; mais, en raison de l'isolement imparfait de l'électrode, on diminuerait en même temps la sécurité des mesures, la déperdition spontanée pouvant varier dans des limites appréciables entre deux lectures trop espacées.

²⁾ La préparation et la purification des gaz ont été décrites dans le premier mémoire auquel nous renvoyons pour tous les détails relatifs à ces manipulations.

³⁾ Notre travail était complètement terminé au moment de la parution d'un mémoire de MM. M. Trautz et F.-A. Henglein, Z. an. Ch. **110**, 237 (1920), dans lequel ces auteurs attribuent les effets électriques décrits par l'un de nous en 1918 non pas à la réaction chimique entre le bioxyde d'azote et le chlore, mais à diverses causes parasites d'origine physique. Il suffira de remarquer ici qu'il a déjà été répondu par avance, dans le premier mémoire, à toutes les objections de MM. Trautz et Henglein et que les résultats que nous venons d'exposer prouvent une fois de plus que ces objections ne sont pas admissibles.

expériences conduisent ainsi à la confirmation des résultats obtenus en premier lieu : *la réaction entre le chlore et le bioxyde d'azote est accompagnée d'une ionisation bipolaire due exclusivement au processus chimique.*

Le nombre de charges élémentaires extraites par cm^3 et par seconde, au début de la réaction, a varié de $5 \cdot 10^2$ à 10^6 en chiffres ronds. L'ionisation a donc été dans certains cas des plus intenses, correspondant à 1 charge élémentaire pour environ 10^{13} molécules neutres. Il est à remarquer d'ailleurs que le champ extracteur, qui dans beaucoup d'expériences est resté inférieur à 100 volts, était probablement trop faible pour assurer une extraction totale de toutes les charges d'un certain signe libérées dans le gaz.

Quoique nos expériences ne constituent pas des mesures quantitatives de l'ionisation, il nous a été possible de tirer certaines conclusions relatives à l'influence de la composition du mélange réagissant sur l'intensité de l'effet électrique. Nous avons observé notamment, et cela conformément aux résultats obtenus précédemment, *qu'un excès de chlore favorise l'ionisation.* Ainsi, l'accélération de la vitesse de décharge de l'électromètre a toujours été nulle ou très faible quand on opérait avec des mélanges renfermant moins de 1 volume de chlore pour 1 volume de bioxyde d'azote, et presque tous les résultats positifs ont été obtenus avec des proportions des deux gaz comprises entre 1 et 4 volumes de chlore pour 1 volume de bioxyde d'azote¹⁾. Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir *a priori*, la composition du mélange réagissant la plus favorable à l'apparition de l'effet électrique ne correspond donc pas au rapport stœchiométrique $\text{Cl}_2 : \text{NO} = 1 : 2$ suivant lequel se poursuit la synthèse du chlorure de nitrosyle.

En ce qui concerne l'influence de la pression, elle ne s'est pas manifestée dans nos expériences d'une façon régulière. Une augmentation progressive du nombre n de charges captées par l'électrode en un temps donné avec la pression croissante du mélange réagissant ne pourrait d'ailleurs être observée qu'avec un champ extracteur correspondant à la saturation. En effet, dans le cas d'un champ trop faible, le nombre n devient fonction non seulement de l'intensité de l'action ionisante, mais aussi de la mobilité k et du coefficient de recombinaison a des ions formés. Or, on sait depuis les travaux de *Rutherford*²⁾ et

¹⁾ Avec des rapports volumétriques $\text{Cl}_2 : \text{NO}$ supérieurs à 4 : 1, l'intensité de l'ionisation et la proportion des résultats positifs diminuent de nouveau. On peut considérer ce fait comme une nouvelle preuve que l'effet électrique n'est pas dû à une action spécifique du chlore, mais bien à une réaction entre celui-ci et le bioxyde d'azote.

²⁾ *E. Rutherford*, Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 401 (1898) et Ph. Mag. [5] **47**, 109 (1899); voir aussi *M.-J. Zeleny*, Ph. Trans. **195**, 193 (1900).

de *Langevin*¹⁾ que k varie en raison inverse et a en raison directe de la pression. Un calcul simple indique que dans ces conditions n doit rester indépendant de la pression si l'ionisation est due à une réaction trimoléculaire (intensité de l'action ionisante proportionnelle au cube de la pression), inversement proportionnelle à la racine carrée de la pression si la réaction est bimoléculaire (intensité de l'action ionisante proportionnelle au carré de la pression)²⁾.

Signalons encore une particularité remarquable des courbes de décharge obtenues dans les expériences avec le chlore et le bioxyde d'azote: dans tous les cas où l'ionisation a pu être observée, l'intensité de celle-ci a diminué avec le temps beaucoup plus rapidement que la vitesse de formation du chlorure de nitrosyle. Ce résultat, joint au fait qu'un excès de chlore favorise l'ionisation, semble indiquer que l'émission des charges est produite par une réaction plus rapide que la réaction $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ et faisant intervenir plus d'une molécule de chlore pour 2 molécules de bioxyde d'azote.

ETUDE DE LA RÉACTION: $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$.

Après avoir confirmé l'action ionisante du processus chimique dans le cas de la synthèse du chlorure de nitrosyle, nous avons cherché à observer un effet analogue dans le cas d'une réaction gazeuse de dissociation moléculaire. Notre choix s'est porté sur la décomposition de l'ozone qui a déjà été signalée à plusieurs reprises comme accompagnée d'une émission de centres chargés, sans que ce fait ait pu être démontré jusqu'ici d'une façon définitive³⁾.

Nous avons effectué une première série de mesures avec de l'ozone pur, obtenu en soumettant à la distillation fractionnée de l'oxygène

¹⁾ *P. Langevin*, C. R. **87**, 177 (1903) et A. Ch. Ph. [5] **28**, 289 (1903).

²⁾ On a, en effet, en désignant par q le nombre d'ions de chaque signe produits dans le gaz par cm^3 et par seconde, par q' le nombre d'ions de chaque signe présents dans un cm^3 du gaz à l'état stationnaire et par P la pression:

$$n \sim k q' ; q' = \sqrt{q/a} ; n \sim k \sqrt{q/a},$$

et on a, d'autre part:

$$k \sim 1/P ; a \sim P ; q \sim P^3 \text{ ou } P^2.$$

³⁾ La formation ou la destruction de l'ozone a été signalée comme accompagnée d'ionisation par: *A. Uhrig*, Naturw. Rund. **18**, 601 (1903); *F. Richarz* et *R. Schenck*, Sitzgsber. Kgl. pr. Ak. Wiss. **1903**, 1102; *Gunckell*, Diss., Marburg; *S. Guggenheimer*, Ph. Z. **5**, 397 (1904); *F. Harms*, Ph. Z. **5**, 93 (1904); *F. Krüger* et *M. Moeller*, Ph. Z. **13**, 1040 (1912). L'opinion contraire a été exprimée par: *A. Gockel*, Ph. Z. **4**, 602 (1903); *L. Graetz*, Ph. Z. **5**, 688 (1904); *Aschkinass*, Ph. Z. **5**, 690 (1904); *R. Schenck*, *F. Mihr* et *H. Banthien*, B. **39**, 1506 (1906); *L. Bloch*, A. Ch. Ph. [8] **23**, 33 (1911).

ozonisé préparé par la méthode de l'effluve électrique. L'ionisation était décelée dans ces expériences par l'accélération de la vitesse de décharge de l'électromètre au moment de l'introduction de l'ozone dans le ballon-laboratoire vide. Sur 15 expériences effectuées dans ces conditions, avec des pressions de l'ozone de 3 à 390 mm. de mercure, l'ionisation a été observée dans 6 cas, mais la déviation de la courbe de décharge a toujours été très peu accentuée. Cette faible proportion de résultats positifs et l'intensité relativement faible de l'ionisation (10^3 à $5 \cdot 10^3$ charges élémentaires captées par cm^3 et par seconde) s'expliquent probablement par le fait que la décomposition spontanée de l'ozone est très lente à la température ordinaire¹⁾. Nous avons donc cherché à obtenir des résultats plus nets en accélérant cette décomposition au moyen d'un catalyseur approprié, le chlore notamment²⁾.

Ces expériences ont été conduites de la même façon que celles relatives aux mélanges de bioxyde d'azote et de chlore. L'ozone était contenu dès le début des mesures dans le ballon-laboratoire, et on observait la vitesse de décharge de l'électromètre avant et après l'introduction du chlore. Nous avons effectué dans ces conditions 21 expériences, avec des pressions partielles de l'ozone comprises entre 24 et 210 mm. Hg et des proportions volumétriques $\text{Cl}_2 : \text{O}_3$ comprises entre 0,1 : 1 et 9,5 : 1. *L'ionisation a été constatée dans 17 cas, ce qui constitue 81% de résultats positifs.* L'effet a été le plus souvent très intense, correspondant à $4 \cdot 10^3$ à $1,3 \cdot 10^5$ charges élémentaires captées par cm^3 et par seconde. Comme il fallait s'y attendre, la présence du chlore, en augmentant la vitesse de la réaction ionisante $2 \text{O}_3 = 3 \text{O}_2$, augmente en même temps l'intensité de l'effet. Nous avons constaté d'ailleurs que pour une pression totale donnée du mélange gazeux, l'influence du chlore augmente rapidement avec la valeur du rapport $\text{Cl}_2 : \text{O}_3$. Ce résultat est conforme aux observations de Weigert³⁾ suivant lesquelles l'action catalytique du chlore croît rapidement avec la quantité de ce gaz additionnée à l'ozone.

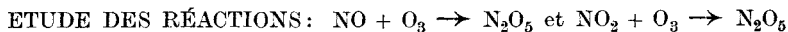
¹⁾ Berthelot, C. R. **86**, 76 (1878); E. Warburg, Sitzgsber. Kgl. pr. Ak. Wiss. **48**, 1126 (1901); W. [4] **9**, 1286 (1902) et **13**, 1080 (1904).

²⁾ F. Weigert, Z. El. Ch. **14**, 591 (1908); D.-L. Chapman et H.-E. Jones, Soc. **97**, 2463 (1910). Voir aussi: P. Hautefeuille et J. Chappuis, C. R. **91**, 762 (1880).

³⁾ Remarquons que les expériences de Weigert ont été effectuées à la lumière visible, et que l'auteur attribue l'action du chlore à une catalyse photochimique. Nous avons pourtant observé une ionisation intense du mélange d'ozone et de chlore aussi bien à la lumière que dans l'obscurité complète.

Dans le cas de l'ozone pur comme dans le cas des mélanges d'ozone et de chlore, l'ionisation a été observée aussi bien avec une charge positive qu'avec une charge négative de l'électrode. L'influence de la pression ne s'est pas manifestée très nettement, mais il semble que l'ionisation diminue en intensité avec la pression croissante. Le sens de cette variation était d'ailleurs à prévoir, comme nous l'avons déjà indiqué, dans le cas d'une réaction ionisante bimoléculaire et d'un champ extracteur trop faible pour assurer un courant de saturation.

Quant à la durée de l'effet, elle semble d'autant plus grande que la décomposition de l'ozone se fait plus lentement. Ainsi, le nombre de charges élémentaires captées par l'électrode, par cm^3 et par seconde, est resté sensiblement constant pendant toute la durée des mesures dans les expériences effectuées avec l'ozone seul ou en présence de petites quantités de chlore (réaction lente), et ce nombre a diminué, au contraire, très rapidement avec le temps dans le cas d'une forte proportion de chlore (réaction rapide). Ces résultats indiquent nettement qu'il existe une relation de cause à effet entre la décomposition de l'ozone et l'émission de charges qui l'accompagne.



On sait que le bioxyde et le peroxyde d'azote réagissent très énergiquement avec l'ozone qu'ils détruisent instantanément. Or, nous venons de voir que la décomposition de l'ozone est accompagnée d'une ionisation bipolaire d'autant plus intense que cette décomposition est plus rapide. Les deux réactions indiquées doivent donc donner lieu à des effets électriques particulièrement marqués. On verra tout à l'heure que l'expérience confirme cette prévision. Nous devons pourtant remarquer que les réactions entre les oxydes d'azote et l'ozone ne sont pas purement gazeuses, car elles aboutissent au pentoxyde d'azote qui est solide à la température ordinaire. Nous avons constaté d'autre part qu'elles se font généralement avec flamme ou explosion. L'origine de l'ionisation ne peut donc être déterminée ici avec la même certitude que dans le cas de la synthèse du chlorure de nitrosyle ou de la décomposition de l'ozone pur ou additionné de chlore. Au point de vue qui nous occupe, les résultats obtenus sont donc surtout intéressants en ce sens qu'ils n'infirment pas l'action ionisante de la réaction de décomposition de l'ozone.

Nous avons déjà décrit précédemment la préparation du bioxyde d'azote et de l'ozone. Le peroxyde d'azote a été obtenu en faisant

barbotter de l'oxygène dans le bioxyde liquéfié et en purifiant ensuite le peroxyde formé par une série de distillations fractionnées dans un courant d'oxygène. Les expériences ont été conduites de la même façon que celles avec les mélanges de bioxyde d'azote et de chlore ou d'ozone et de chlore. Le gaz contenu dès le début des mesures dans le ballon-laboratoire était généralement l'ozone auquel on ajoutait, à un moment donné, le bioxyde ou le peroxyde d'azote.

Nous avons effectué en tout 12 expériences dont 8 avec le bioxyde et 4 avec le peroxyde d'azote. La pression partielle de l'ozone, au début de la réaction, a varié de 5 à 17 mm. Hg dans les expériences avec NO, de 9 à 164 mm. Hg dans celles avec NO₂. Le rapport volumétrique NO : O₃ est resté compris entre 2,6 : 1 et 73 : 1, le rapport NO₂ : O₃ entre 0,06 : 1 et 7,5 : 1. *L'ionisation a été constatée dans toutes les expériences avec le peroxyde d'azote et dans 2 expériences avec le bioxyde.* L'effet a toujours été extrêmement intense, au point de produire, le plus souvent, la décharge instantanée de l'électromètre dès la mise en contact des gaz réagissants. Le caractère bipolaire de l'effet a pu être vérifié dans le cas des mélanges de peroxyde d'azote et d'ozone; dans le cas du bioxyde, l'ionisation n'a été constatée que dans deux expériences effectuées avec une charge positive de l'électrode.

Dans tous les cas où l'ionisation a été constatée, la réaction a été accompagnée d'une flamme ou d'une explosion, souvent des deux effets à la fois. Mais l'inflammation du gaz s'est produite également dans plusieurs expériences ayant donné, au point de vue de l'ionisation, des résultats entièrement négatifs (dans 3 expériences de la série avec le bioxyde d'azote notamment). Il n'y a donc aucune raison de considérer les effets électriques observés comme étant d'origine plutôt physique que chimique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les résultats obtenus jusqu'ici dans cette étude conduisent dans leur ensemble aux conclusions suivantes:

1° *Les phénomènes chimiques peuvent donner lieu à une ionisation bipolaire intense du milieu gazeux au sein duquel la réaction se produit, et cela indépendamment de toute action ionisante d'origine physique.* Nous avons démontré ce fait en prenant comme exemples la réaction de synthèse du chlorure de nitrosyle et la réaction de décomposition de l'ozone, spontanée ou catalysée par le chlore.

2° L'ionisation produite par une réaction chimique donnée est d'autant plus intense, toutes choses égales d'ailleurs, que la vitesse de réaction est plus grande. Cette conclusion se dégage nettement des résultats obtenus avec l'ozone pur et avec les mélanges d'ozone et de chlore; elle semble également confirmée par les expériences relatives aux réactions entre les oxydes d'azote et l'ozone.

Genève, Laboratoire de Chimie physique de l'Université,
Mars 1920.

Un mémoire détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraîtra dans le Journal de Chimie physique

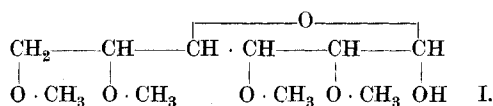
Polysaccharide VII¹⁾. Die Konstitution der Cellobiose

von

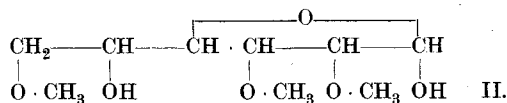
P. Karrer und Fr. Widmer.

(14. III. 21.)

Wir haben kürzlich²⁾ die Darstellung des Heptamethyl- β -methylcellosids beschrieben, das wir durch Methylierung der Cellobiose gewannen. Bei der Spaltung dieser Verbindung nach der unten beschriebenen Methode erhielten wir jetzt neben der Tetramethylglucose I



die Trimethylglucose II



die schon von *Denham* und *Woodhouse* bei der Spaltung methylierter Cellulose³⁾ und von *Haworth* und *Leitch* bei der Hydrolyse des methy-

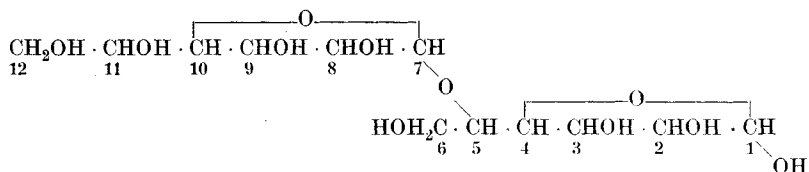
¹⁾ VI. Mitteilung Helv. 4, 263 (1921).

²⁾ Helv. 4, 174 (1921).

³⁾ Soc. 105, 2364 (1914); 111, 292 (1917).

lierten Milchzuckers¹⁾ gewonnen worden war, und für welche *Haworth* und *Leitch* die oben gegebene Formel bewiesen hatten.

Für die Cellobiose ergibt sich damit die folgende Formel



Cellobiose ist 5-β-d-Glucosido-d-glucose.

Anmerkung bei der Korrektur. Soeben haben *Haworth* und *Hirst*²⁾ eine Abhandlung über die Cellobiose veröffentlicht, in der sie in Bezug auf die Konstitution dieses Disaccharids zum selben Schluss gelangen wie wir. Ihr Heptamethyl-methylcellosid war indessen nicht rein, sondern jedenfalls ein Gemenge von Heptamethyl-β-methylcellosid und Heptamethyl-α-methylcellosid, wie nach der von ihnen gewählten Darstellungsmethode zu erwarten ist. Denn das reine Heptamethyl-β-methylcellosid schmilzt, wie wir früher zeigten³⁾, nicht bei 76–78°, sondern bei 86° und hat die spez. Drehung - 15,9° und nicht + 9°.

Experimentelles.

30 gr Oktamethyl-cellobiose vom Smp. 86° werden in 600 cm³ einer fünfproz. Salzsäure gelöst und am Rückflusskühler eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten fügt man Bariumcarbonat im Überschuss dazu und filtriert. Das Filtrat dampft man nun bei 50° zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und filtriert vom Bariumchlorid ab. Durch erneutes Eindampfen, Ausziehen mit Alkohol und Filtrieren erhält man schliesslich ein Gemisch von Tri- und Tetramethylglucose als zähflüssigen farblosen Sirup. Die Trennung der beiden Glucosen gelingt gut über ihre Anilide.

Gleiche Gewichtsteile Glucosegemisch, abs. Alkohol und Anilin werden am Rückflusskühler vier Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten tritt reichliche Krystallisation von Tetramethylglucose-anilid ein, während das Trimethylglucose-anilid in Lösung bleibt. Nach Abnutschen, Wegdampfen des grössten Teils des Alkohols und Abkühlen des Filtrats in einer Kältemischung erhält man eine zweite Fraktion des Tetramethylglucose-anilids (aus Alkohol umkrystallisiert weisse Nadeln vom Smp. 137°).

Im Filtrat werden durch Wasserdampfdestillation das überschüssige Anilin und der Alkohol abgeblasen. Es hinterbleibt eine schwach

¹⁾ Soc. **113**, 188 (1918).

²⁾ Soc. **119**, 194 (1921).

³⁾ Helv. **4**, 174 (1921).

gelbgefärbte Flüssigkeit, aus der durch Ausschütteln mit Äther noch der letzte Rest Tetramethylglucose-anilid entfernt werden kann; das Trimethylglucose-anilid bleibt in der wässrigen Lösung. Man setzt 5 cm³ einer 25-proz. Schwefelsäure zu dieser Lösung (150 cm³) und erhitzt kurz auf dem Wasserbad. Dabei tritt Spaltung in Anilin und Trimethylglucose ein. Jetzt fällt man die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat aus, filtriert und bläst das Anilin im Dampfstrom weg. Die Lösung wird bei 50° im Vakuum eingeengt und der zurückbleibende, schwach gelbgefärbte Sirup durch Lösen in warmem Aceton und Filtrieren von Resten anorganischer Salze getrennt. Nach dem Verjagen des Acetons versetzt man den zähflüssigen Sirup mit wenig trockenem Äther. Nach einigen Tagen krystallisiert die Trimethylglucose in radialstrahligen Nadeln, die nach dem Anreiben mit wenig trockenem Äther leicht abgenutzt werden können.

Aus Äther umkrystallisiert, zeigt die Verbindung folgende Eigenschaften: Smp. 115°; $[\alpha]_D^{17} = +104,2^{\circ} \rightarrow +69,0^{\circ}$. (*Denham* und *Woodhouse* Smp. 114°; $[\alpha]_D = +103,9^{\circ} \rightarrow +69,5^{\circ}$; *Haworth* und *Leitch* Smp. 117—118°; $[\alpha]_D = +112,9^{\circ} \rightarrow +69,1^{\circ}$.)

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Herstellung von Nitrophenetol aus Nitrochlorbenzol

von

A. V. Blom.

(11. III. 21.)

Inhalt: Einleitung. — I. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten. — II. Die Untersuchungsmethode. — III. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse. — IV. Experimentelle Daten für p-Nitrophenetol. — V. Diskussion der Versuchsergebnisse. — VI. Das o-Nitrophenetol. — VII. Reaktionskinetische Betrachtungen.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf p-Nitrochlorbenzol hat *Heumann*¹⁾ Dichlorazoxybenzol erhalten. *Lauben-*

¹⁾ B. 5, 910 (1872).

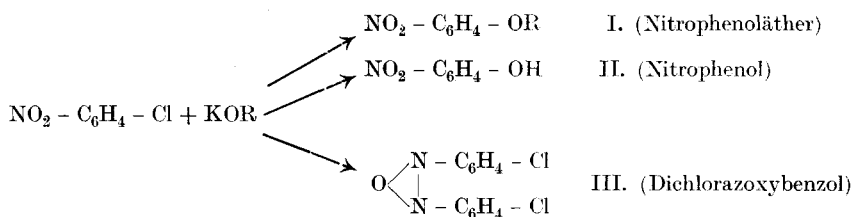
heimer und Will¹⁾ bestätigten diesen Befund. Willgerodt²⁾ machte die Beobachtung, dass unter Umständen als Nebenprodukt ein niedrig schmelzender Körper entsteht, den er später als p-Nitrophenetol identifizierte. Wie man dessen Ausbeute erheblich verbessern kann, zeigte er in einer weiteren Abhandlung³⁾.

Die technische Gewinnung von p-Nitrophenetol auf diesem Wege ist davon abhängig, dass sich die Bildung von Azoxyverbindungen weitgehend zurückdrängen lässt. Willgerodt³⁾ hat dieses Ziel durch Verdünnung des Alkohols zu erreichen gesucht. Wir unterdrücken die Entstehung des unerwünschten Nebenproduktes auf andere Weise vollständig.

Der Mechanismus der Reaktion wurde einem gründlichen Studium unterworfen. Die zu diesem Zwecke ausgearbeitete Untersuchungsmethode gestattet es, den Verlauf der Umsetzung zu verfolgen. Dadurch wird man in den Stand gesetzt, das Gefüge der Reaktionsteilnehmer zu entwirren, und das System als Funktion von Temperatur und Zeit darzustellen.

I. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten.

Löst man o- oder p-Nitrochlorbenzol in Äthylalkohol auf, setzt eine äquimolekulare Menge Kalilauge zu und erhitzt die Mischung am Rückflusskühler, so spielen sich vorzugsweise folgende drei Reaktionen ab:



Arbeitet man unter Druck, so wird das Dichlorazoxybenzol weiter reduziert⁴⁾. Gattermann und Ritschke⁵⁾ haben gezeigt, dass auch beim Kochen von Nitrophenoläthern mit Alkoholaten Azoxyverbindungen entstehen. Bei unseren Versuchsbedingungen lag die Möglichkeit für diesen Reaktionsablauf vor. Wir suchten aber vergeblich nach den

¹⁾ B. 8, 1626 (1875).

²⁾ B. 12, 767 (1879).

³⁾ B. 15, 1002 (1882).

⁴⁾ Willgerodt, B. 14, 2637 (1881).

⁵⁾ B. 23, 1742 (1890).

Azoxyphenetolen. Da mit fortschreitender Ätherbildung die Alkalinität der Lösung abnimmt, so ist dieser Befund nicht weiter überraschend.

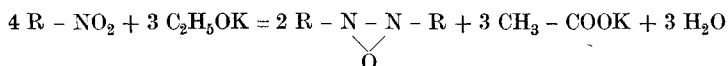
Schliesslich ist es möglich, dass bereits gebildeter Nitrophenoläther durch noch vorhandenes freies Alkali verseift wird, wodurch die Reaktionen I und II in eine gewisse Abhängigkeit voneinander geraten.

II. Die Untersuchungsmethode.

Die beiden Reaktionen I und II verlaufen unter Bildung von Kaliumchlorid. Misst man also in beliebigen Intervallen die entstandene Menge Chlorion, so findet man eine Zahl, die angibt, wie viele Molekeln Nitrochlorbenzol in Äther und Phenol umgewandelt worden sind.

Das abgespaltene Chlorion wurde nach *Mohr* in einer neutralisierten, verdünnten Probe mit Silbernitrat titriert. Bei einigen Versuchen wurden Kontrolltitrationen nach *Volhard* ausgeführt und festgestellt, dass diese Methode übereinstimmende Resultate ergibt. Die erhaltenen Zahlen werden im folgenden kurz **Ag**-titer benannt.

Gleichzeitig mit der Bildung von Chlorid sinkt die Alkalinität der Lösung. Ausser den beiden neutralen Körpern, Nitrophenoläther und Dichlorazoxybenzol, entsteht das sauer reagierende Nitrophenol. Je nach dem angewandten Indikator wird man daher einen andern Alkalinitätstiter finden. Die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, dass die Reaktion III freies Alkali verbraucht. Man kann die Reduktionswirkung des Alkoholates folgendermassen formulieren:



Das Studium des Verhaltens verschiedener Indikatoren hat ganz interessante Resultate ergeben. Man vermag das relative Verhältnis der verschiedenen Reaktionsteilnehmer in jedem beliebigen Zeitpunkt rasch festzustellen. Das ist für die fortlaufende Betriebskontrolle in der Technik von Wert und gestattet Einblick in den Reaktionsmechanismus.

Für jeden Indikator ist von ausschlaggebender Natur die Empfindlichkeit und das Umwandlungsintervall. Als Umwandlungsexponenten *U* definiert man den Schwerpunkt des Umwandlungsgebietes, ausgedrückt als H-ionenexponent. Mit *p* bezeichnen wir den negativen Exponenten der Indikatorfunktion.

Wir haben unter den uns zur Verfügung stehenden Indikatoren schliesslich Phenolphthalein und Kongorot aus praktischen Gründen gewählt und geben im folgenden deren wichtigste Charakteristiken im Vergleich mit dem p-Nitrophenol:

	p	U
Kongorot	3,5 – 5	4
p-Nitrophenol	5 – 7	6
Phenolphthalein	8 – 10	9

Kongorot und Phenolphthalein sind leider bei Gegenwart von Alkohol zu Titrationen wenig geeignet. Für Phenolphthalein haben *Mc Coy*¹⁾ und *Hildebrand*²⁾ nachgewiesen, wie sehr die Schärfe des Umschlages darunter leidet. Am Kongorot hat *Hantzsch*³⁾ die Beobachtung gemacht, dass der Umschlag auf Isomerie zurückzuführen ist, weshalb das Gleichgewicht vom Lösungsmedium stärker beeinflusst wird, als von der H-Ionenkonzentration.

Die mit den beiden genannten Indikatoren erhaltenen Resultate mussten also einer Kontrolle unterworfen werden. Bei mehreren Versuchen wurde Brillantgelb zum Vergleich herangezogen. Der regelmässige Verlauf der drei Alkalinitätskurven beweist, dass für praktische Zwecke die gewählten Indikatoren doch hinreichend zuverlässige Resultate liefern.

Abkürzend bezeichnen wir die Titer folgendermassen:

Phenolphthalein	Ph-titer
Brillantgelb	Br-titer
Kongorot	Ko-titer

Der Zusatz von gelöstem Indikator zur Titrationsflüssigkeit ist nicht empfehlenswert. Die wechselnde Gelbfärbung des Reaktionsgemisches verschleiert den Umschlag. Wir ziehen vor, nur Tüpfelproben zu machen.

Der **Ko**-titer entspricht etwa einer H-Ionenkonzentration von 10^{-4} . Solange kein Dichlorazoxybenzol sich bildet, ist er ein direktes Mass für die Reaktion I. Entsteht aber im Laufe der Reaktion Azetat, so wird er dadurch heruntergedrückt.

¹⁾ Am. 31, 508 (1904).

²⁾ Z. El. Ch. 14, 349 (1908).

³⁾ B. 48, 158 (1915).

Der **Ph**-titer, entsprechend einer H-ionenkonzentration von 10^{-9} , wird von allen drei Reaktionen beeinflusst. Subtrahiert man vom Ko-titer den Ph-titer, so stellt das Ansteigen der Titerdifferenz (Ko—Ph) ein Mass für die Reaktion II (Phenolbildung) dar. Leider eignen sich diese Titerdifferenzen vorläufig nicht immer zur Berechnung der Nitrophenolausbeute. Wir machen zwei Gründe dafür besonders verantwortlich. Der Nulltiter fällt zu klein aus, weil die Indikatorfunktion einen anderen Wert annimmt, als bei Kongorot. Ausserdem sind die Tüpfelproben wenig exakt, weil das Phenolphtaleinpapier schwer anspricht. Diese Beobachtung ist, wie wir nachträglich gefunden haben, bereits von *Kolthoff*¹⁾ gemacht worden. Er führt die Erscheinung darauf zurück, dass Phenolphtalein auf dem Papier auskrystallisiert und aus diesem Grunde langsamer reagiert. Der andere Grund, weshalb die aus den Titerdifferenzen berechneten Nitrophenolmengen nicht immer mit den experimentell festgestellten übereinstimmen, liegt darin, dass die Bestimmung des Nitrophenols in der Reaktionsmasse recht unsicher ist. Wir werden im nächsten Abschnitt darauf zurückkommen.

Der **Br**-titer liegt zwischen den beiden anderen. Bei einigen Versuchen ist die Titration mit Phenolphtalein nicht durchgeführt worden. Als Ersatz wurde dort der Br-titer in die Tabellen aufgenommen, ob- schon er zur Berechnung der Tittersumme weniger geeignet ist.

Wir interpretieren den Zusammenhang zwischen Titration und Art der Reaktion folgendermassen:

Titer	Reaktion
Ag	I u. II
Ko	I u. III
Ph	I u. II u. III
Ph + Ag	III
Ko - Ph	II

Durch geeignete Kombination der verschiedenen Titrationsergebnisse erhält man also Aufschluss über den Fortgang jeder einzelnen Reaktion, womit das zunächst gesteckte Ziel erreicht ist. Wir brauchen ein System von drei Gleichungen, um die drei Unbekannten zu bestimmen, und stützen uns auf den Verlauf der drei Kurven, die sich aus den Resultaten der Ag-, Ko- und Ph-titer konstruieren lassen.

III. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse.

Nachdem festgestellt worden ist, dass die Umsetzung nur noch träge vor sich geht, kann man die Ergebnisse der Titrationen durch

¹⁾ Pharm. Weekblad, **56**, 175 (1919).

Isolierung der Reaktionsprodukte kontrollieren. Zu diesem Zwecke setzt man etwas Wasser zu und destilliert den Alkohol ab. Dann wird mit halogenfreier Salpetersäure von bestimmtem Gehalt der Rückstand nahezu neutralisiert, und so lange Wasserdampf durchgeblasen, als flüchtige Körper übergehen (Nitrochlorbenzol und Nitrophenoläther).

In einem aliquoten Teil der zurückbleibenden Flüssigkeit wird der Gehalt an Chlorid und an freiem Alkali festgestellt. Eigentlich sollten die so ermittelten Werte mit denjenigen der letzten Probestitration übereinstimmen. Gewöhnlich findet man aber bei den Kontrolltitrationen höhere Werte. Das ist leicht erklärlich. Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes sind jeweilen Proben von 5 cm³ der heissen Lösung entnommen worden. Solange noch viel Nitrochlorbenzol vorhanden ist, erstarrt die Probe rasch in der Pipette. Es ist daher schwer, genau abzumessen. Ferner verändert sich der Ausdehnungskoeffizient des Reaktionsgemisches allmählich. (Wir haben also darauf verzichten müssen, die Pipette für die heisse Lösung zu eichen.) Die Proben fallen regelmässig zu klein aus. Die bei den Kontrolltitrationen gefundenen höheren Werte sind als richtiger anzunehmen. Bei den Versuchen 3, 4 und 5, wo die Differenzen erheblich waren, ist nachträglich eine entsprechende Korrektur der Prozentzahlen für Chlorid vorgenommen, und daraus rückwärts ein verbesserter Ag-titer berechnet worden.

Wenn die Versuche hinreichend lange gekocht haben, ist so wenig Nitrochlorbenzol übrig geblieben, dass als Ausbeute einfach der gesamte abgeblasene Rohäther angenommen werden durfte. Beim Abdestillieren des Alkohols geht bereits eine geringe Menge von Nitrophenoläther mit über, und dieser Verlust kompensiert ungefähr den durch die Anwesenheit von etwas Nitrochlorbenzol erzeugten Fehler.

Nitrophenol und Dichlorazoxybenzol befinden sich im Rückstand. Beim Abkühlen scheidet sich die Azoxyverbindung rein ab, und kann durch Abfiltrieren quantitativ gewonnen werden. Man trennt das o-Nitrophenol ab, indem man einen Überschuss an verdünnter Schwefelsäure zusetzt und mit Wasserdampf abbläst. Die Paraverbindung wurde gewöhnlich durch völliges Eindampfen des Destillationsrückstandes isoliert und durch Umkrystallisieren aus konzentrierter Salzsäure gereinigt. Da bei den beschriebenen Versuchen nur geringe Mengen Nitrophenol entstehen, fällt die quantitative Bestimmung recht ungenau aus. Oft erhielten wir bessere Werte, wenn wir das rohe p-Nitrophenol in n-Natronlauge lösten, und die nicht verbrauchte Lauge zurücktitrierten. Es kam aber vor, dass beigemengte

Verharzungsprodukte nicht neutral reagierten und die Titration störten. Die mitgeteilten Werte für Nitrophenol sind meist zu klein und nur als rohe Annäherung zu betrachten.

IV. Experimentelle Daten (p-Nitrophenoläther).

0,1 Mol. Nitrochlorbenzol wurde in warmem Alkohol, 0,1 Mol. chemisch reines Kaliumhydrat in Wasser gelöst, und beide Lösungen in einem Jenenser Kölbchen, das im Thermostaten sich befand, vermischt. Nach Aufsetzen des Rückflusskühlers überliessen wir das Gemisch bei der gewünschten Temperatur unter gelegentlichem Umschütteln sich selber.

Drei Verdünnungen wurden gewählt, um Aufschluss über den Reaktionsmechanismus zu erlangen:

Konzentration	Alkohol	Wasser	Totalvolum	molare Konz.	Titersumme
A	170	44	215 cm ³	0,47	23,4 cm ³
B	120	80	200 cm ³	0,50	25 cm ³
C	240	160	400 cm ³	0,25	12,5 cm ³

Von Zeit zu Zeit (gemessen in Stunden) wurden 5 cm³ Proben entnommen, mit Wasser verdünnt und sofort titriert. Der Verbrauch an 0,1-n. Salpetersäure gab die Titer: **Ph**, **Br** resp. **Ko**.

Die bei dieser Titration genau neutralisierte Lösung diente zur Feststellung des Chlorgehaltes, indem nach Zusatz von etwas Kaliumchromatlösung mit 0,1-n. Silbernitrat titriert wurde (**Ag-titer**).

Versuch 1.

Konzentration B. Temperatur 60°.

t	HNO ₃ cm ³		AgNO ₃		Azoxy Ph + Ag	KCl %	KOH % Ko
	Ph	Ko	cm ³	k ₁			
31	17,6	20,6	5,3	0,0077	22,9	22	82
56	14,6	17,6	8,3	0,0072	22,9	33	70
97	11,3	14,3	11,6	0,0065	22,9	46	57
103	10,7	14,0	11,9	0,0063	22,6	48	56

Dichlorazoxybenzol hat sich nicht gebildet.

Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 22,9; Ko + Ag = 25,9; theoret. 25,0.

Anfängliche Titerdifferenz: Ko - Ph = 3,0.

Versuch 2. Konzentration B. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃		Phenol Ko - Ph	Azoxy Ph + Ag	KCl %	KOH % Ko
	Ph	Br	Ko	cm ³	k ₁				
20	14,6	15,5	16,7	8,3	0,020	2,1	22,9	33	62
44	9,1	10,4	11,8	12,6	0,016	2,7	21,7	50	47
68	6,4	8,2	9,8	14,6	0,015	3,4	21,0	58	39
96	4,9	6,4	8,3	15,8	0,010	3,4	20,7	63	33
172	2,4	4,4	6,4	17,8	0,007	4,0	20,2	71	26

Ausbeute: Äther 77% + Nitrophenol 10% + Spur Dichlorazoxybenzol.
 Kontrolltitrierung: 72,6% KCl gebildet, 90,2% KOH verbraucht (Ph-titer).
 Letzter Ph-titer + Kontrolltiter = 10 + 90,2 = 100,2%.
 Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 22,9; Ko + Ag = 25,0; theoret. 25,0.
 Anfängliche Titerdifferenz: Ko - Ph = 2,1.

Versuche 3 und 4. Konzentration A. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃				KCl %		
	Br (3)	Br (4)	Mittel	(3)	(4)	Mittel	korr.	k ₁	gef.	korr.
24	8,9	8,9	8,9	12,5	12,7	12,6	12,9	0,033	54	55
50	5,6	6,0	5,8	15,6	15,4	15,5	16,4	0,024	66	70
72	4,4	4,2	4,3	16,8	16,7	16,7	18,0	0,020	71	77
97	3,4	3,4	3,4	17,7	17,6	17,6	18,9	0,017	75	81
119	3,2	—	3,2	17,8	—	17,8	19,7	0,015	76	84

Ausbeute: Äther 78% + Nitrophenol 7%. Kein Dichlorazoxybenzol.
 Kontrolltitrierung: 84,5% KCl gebildet.
 Anfängliche Titersumme: Br + Ag = 21,8; theoret. 23,4.

Versuch 5. Konzentration A. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃			Phenol Ko - Ph	Azoxy Ph + Ag	KCl %		KOH % Ko
	Ph	Br	Ko	gef.	korr.	k ₁			gef.	korr.	
0	21,9							21,9			
7	14,9	15,5	16,3	6,3	7,0	0,051	1,4	21,9	27	30	70
24	8,5	9,6	10,8	11,8	13,1	0,034	2,3	21,6	50	56	46
50	4,6	5,7	6,9	15,4	16,8	0,025	2,3	21,4	66	72	30
75	3,3	4,7	5,7	16,8	18,1	0,020	2,4	21,4	72	77	24
99	2,1	3,7	4,8	17,3	19,1	0,017	2,7	21,2	74	82	20
170	0,6	2,1	3,6	18,3	20,4	0,012	3,0	21,0	78	87	15

Ausbeute: Äther 83,5% + Nitrophenol 7,5%.
 Kontrolltitrierung: 87,6% KCl gebildet, 98,5% KOH verbraucht (Ph-titer).
 Letzter Ph-titer + Kontrolltiter = 3 + 98,5 = 101,5%.
 Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 21,9; Ko + Ag = 23,3; theoret. 23,4.
 Anfängliche Titerdifferenz: 1,4.

Versuch 6. Konzentration C. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃		KCl %	KOH % Ko
	Ph	Br	Ko	cm ³	k ₁		
24	7,8	8,4	9,3	3,5	0,014	28	74
47	5,5	6,2	7,3	5,4	0,012	43	58
72	4,2	5,3	6,1	6,4	0,010	51	49
102	3,3	4,2	5,2	7,2	0,008	58	42
173	1,9		4,0	8,5	0,007	68	32

Ausbeute: Äther 77% + Nitrophenol 8,8%.

Kontrolltitrierung: 71% KCl gebildet, 85,1% KOH verbraucht (Ph-titer).

Letzter Ph-titer + Kontrolltiter = 15 + 85,1 = 100,1%.

Anfängliche Tittersummen: Ph + Ag = 11,3; Ko + Ag = 12,8; theoret. 12,5.

Versuch 7. Konzentration C. Siedetemperatur.

t	HNO ₃ cm ³	AgNO ₃		Azoxy ²	KCl %
	Br	cm ³	k ₁	Br + Ag	
4	9,6	2,3	0,051	11,9	18
19	5,5	5,7	0,032	11,2	46
42	3,5	7,3	0,021	10,8	58
50	3,3	7,5	0,018	10,8	60

Ausbeute: Dichlorazoxybenzol 5,3%.

Kontrolltitrierung: 64% KCl gebildet, 74% KOH verbraucht (Br-titer).

Letzter Br-titer + Kontrolltiter = 26 + 74 = 100%.

Anfängliche Tittersumme: Br + Ag = 11,9; theoret. 12,5.

Versuche 8 und 9. Konzentration B. Siedetemperatur.

Versuch 8 von 6 bis 26 Stunden, Versuch 9 von 45 bis 124 Stunden.

t	HNO ₃ cm ³	AgNO ₃		Azoxy	KCl %
	Br	cm ³	k ₁	Br + Ag	
6	16,0	6,2	0,047	22,2	25
18	10,5	11,1	0,033	21,6	44
26	8,7	12,2	0,026	20,9	49
45	4,7	15,4	0,021	20,1	62
59	4,4	15,9	0,017	20,3	64
76	3,7	16,5	0,014	20,2	66
100	2,8	16,9	0,011	19,7	68
124	2,6	17,4	0,010	20,0	70

Ausbeute: Äther 56,3% + Nitrophenol 9% + Dichlorazoxybenzol 9%.

Kontrolltitrierung: 70,0% KCl gebildet, 88,2% KOH verbraucht (Br-titer).

Letzter Br-titer + Kontrolltiter = 10,4 + 88,2 = 98,6%.

Anfängliche Tittersumme: Br + Ag = 22,2; theoret. 25,0.

Versuch 10.

Konzentration A. Siedetemperatur.

t	HNO ₃ cm ³ Br	AgNO ₃		Azoxy Br + Ag	KCl %
		cm ³	k ₁		
17	6,6	11,2	0,038	17,8	48
42	4,0	13,2	0,020	17,2	56
67	2,7	14,0	0,014	16,7	60
93	2,1	14,3	0,010	16,4	61

Ausbeute: Äther 49% + Nitrophenol 1,4% + Dichlorazoxybenzol 20%.

Kontrolltitrierung: 62% KCl gebildet, 89% KOH verbraucht (Br-titer).

Letzter Br-titer + Kontrolltiter = 9 + 89 = 98%.

Durch zweckmässige Kombination der Titrationsergebnisse übt man eine wirksame Kontrolle der Experimente aus.

Versuche	Anfängliche Titersummen				Anfängliche Titerdiff. Ko - Ph
	Ph + Ag	Br + Ag	Ko + Ag	theoret.	
1	22,9	—	25,9	25,0	3,0
2	22,9	23,8	25,0	25,0	2,1
3 und 4	—	21,8	—	23,4	—
5	21,9	22,5	23,3	23,4	1,4
6	11,3	11,9	12,8	12,5	—
7	—	11,9	—	12,5	—
8 und 9	—	22,2	—	25,0	—
10	—	17,8	—	23,4	—
11	22,7	—	25,1	25,0	2,4
12	11,9	—	12,9	12,5	—

Die Resultate der Titrations sind, um sie übersichtlicher zu gestalten, in Fig. 1 graphisch dargestellt. Mit Rücksicht auf die Form der Funktionen sind logarithmische Skalen für beide Variable gewählt worden. Die wirklichen und die relativen Unterschiede in den Versuchsergebnissen werden dadurch korrekter zur Anschauung gebracht, als wenn man ein äquidistantes Koordinatensystem anwenden würde. Die Kurven sind flach und für Interpolationen besonders geeignet.

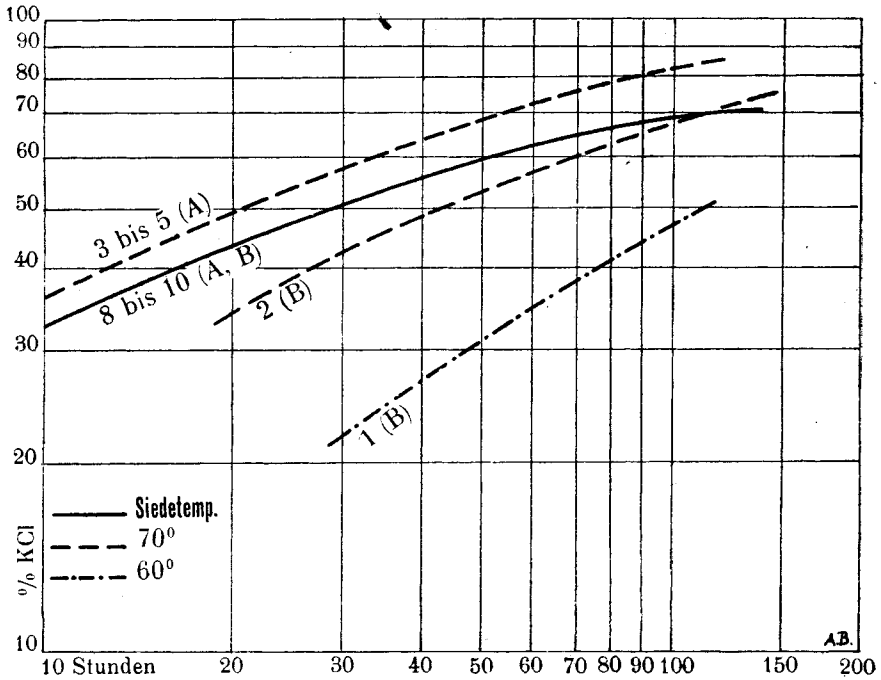


Fig. 1

V. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Der Einfluss der Temperatur interessierte uns zunächst besonders. Bei 60° (Vers. 1) verläuft die Reaktion sehr langsam. Erst nach 115 Stunden ist die Hälfte der Umsetzung erreicht.

Geht man mit der Temperatur auf 70°, so wächst die Umsetzungsgeschwindigkeit sprunghaft. Es sind zwei Kurven eingezeichnet, dem Reaktionsverlauf bei verschiedenen Konzentrationen entsprechend. Bei Versuch 2 ist nach 44 Stunden die Hälfte des vorhandenen Chlors abgespalten, bei den Versuchen 3 bis 5 sogar schon nach 20 Stunden.

Wird die Reaktion bei Siedetemperatur durchgeführt (Vers. 7 bis 10), so tritt eine überraschende Erscheinung auf. Konzentrationsverschiedenheiten spielen plötzlich kaum mehr eine Rolle. Man erhält eine Kurve, die zunächst zwischen den beiden eben erwähnten 70°-Kurven liegt, bei 110 Stunden die untere (Vers. 2) schneidet und dann nur noch wenig ansteigt. Die halbe Umsetzung ist nach 29 Stunden erreicht, nach ca. 150 Stunden tritt Gleichgewicht ein. Aus der graphischen Darstellung geht deutlich hervor, dass bei Siedetemperatur die Aus-

beuten stets ungünstiger sein müssen, als wenn man die Reaktion bei etwas niedrigeren Temperaturen durchführt. Der Grund für dieses Verhalten wird weiter unten mitgeteilt werden.

Die Bildung von Nitrophenol konnte bisher noch nicht mit befriedigender Sicherheit verfolgt werden. Einerseits sind experimentelle Schwierigkeiten daran schuld, worauf im II. Abschnitt hingewiesen worden ist. Andererseits liegen überhaupt zwei verschiedene Möglichkeiten der Phenolbildung vor. Ausser der direkten Entstehung aus Nitrochlorbenzol und Alkali fällt ja auch die Verseifung bereits gebildeten Äthers in Betracht. Der Reaktionsmechanismus ist erst dann aufgeklärt, sobald man weiss, welche Rolle diese beiden Reaktionsmöglichkeiten spielen.

Die reduzierende Wirkung des Alkoholats verursacht die Bildung von Dichlorazoxybenzol. Dieses Produkt ist für die Technik wertlos. Daraus folgt das Interesse, über seine Entstehungsbedingungen Aufschluss zu erhalten. Wie bereits erwähnt, ist das Sinken der Tittersumme (Ph + Ag) für diese Reaktion charakteristisch. Der besseren Übersichtlichkeit halber seien einige Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt:

Vers. No.	Tittersumme			Azoxy %		Temp.	Konz.
	Anfang	Ende	Differenz	Ber.	Gef.		
	(Ph + Ag)						
1	23,5	22,6	0,9	1,5	0	60°	B
2	23,5	20,2	3,3	[5,6]	Spur	70°	B
5	22,0	21,0	1,0	1,7	0	70°	A
	(Br + Ag)						
7 ¹⁾	23,5	21,6	1,9	6,4	5,3	S.P.	C
8 u. 9	23,5	20,0	3,5	11,9	9,0	S.P.	B
10	22,0	16,4	5,6	19,0	20,0	S.P.	A

Für die Berechnung des gebildeten Dichlorazoxybenzols fanden wir die empirische Beziehung:

$$\text{Abnahme der Tittersumme} \times 1,7 = \text{Azoxy \%}$$

Bei den Versuchen 7 bis 10 ist bloss der Br-titer festgestellt worden. Er wird nur halb so stark von der Reaktion III beeinflusst wie der

¹⁾ Der Titer des Versuches 7 hat verdoppelt werden müssen, um einen direkten Vergleich mit den anderen Versuchen zu gestatten. Die Konzentration C ist ja nur halb so gross wie A resp. B.

Ph-titer. Daher müssen dessen Differenzzahlen mit einem doppelt so grossen Umrechnungsfaktor multipliziert werden, um das gebildete Dichlorazoxybenzol zu errechnen.

Entsteht nur sehr wenig Azoxyverbindung, so ist dessen Isolierung bei den kleinen Ansätzen ziemlich unsicher. Wir neigen zu der Annahme, dass der Verlauf der Titrationskurve einen Beweis für die Reduktionswirkung des Alkoholates auch weit unterhalb der Siedetemperatur darstellt. Erst oberhalb 70° verläuft diese Reaktion so rasch, dass genügend Dichlorazoxybenzol entsteht, um die Ausbeute an Nitrophenoläther herabzusetzen. Fasst man die Versuche 7 bis 10 ins Auge, so zeigt sich eine schöne Bestätigung des *Willgerodt'schen* Befundes: Je verdünnter die Lösung, desto weniger Azoxyverbindung wird erzeugt.

Weiter oben wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung von Alkalichlorid bei den kochend durchgeführten Versuchen früher zum Stillstande kommt, als bei den andern. Die Ursache ist jetzt klar. Bei der Siedetemperatur entstehen bis 20% Azoxyverbindung, die das Chlor in nicht mehr reaktionsfähigem Zustande enthält. Zugleich wird ein entsprechender Teil des freien Alkalis in Form von Azetat gebunden und zur Bildung von Alkoholat unfähig gemacht.

Der Einfluss des Lösungsmittels kann an der folgenden Tabelle studiert werden.

Vers. No.	Konz.	Halbe Umsetz. Stunden	Nach 100 St. % KCl
3 bis 5	A	20	81
2	B	44	68
6	C	65	58

Die Werte sind, soweit erforderlich, graphisch interpoliert. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass bei 70° die Reaktionsgeschwindigkeit um so grösser ist, je weniger Gesamtlösungsmittel man anwendet und je konzentrierter der Alkohol ist. Das relative Verhältnis zwischen Äther und Phenol wird durch eine solche Veränderung des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflusst. Einige bei 50° und bei 60° durchgeführte Versuche, die hier aus Platzersparnis nicht publiziert sind, ergaben dieselben Folgerungen.

Wir suchten die Dissoziationsverhältnisse zu ändern, indem wir statt Wasser ein anderes Verdünnungsmittel zusetzten. Bei

Gegenwart von Benzol verläuft die Hauptreaktion sehr träge. Es bildet sich durchschnittlich dreimal soviel Dichlorazoxybenzol, wie bei den Parallelversuchen mit Wasser. Nimmt man Azeton, so entstehen vorwiegend Verharzungsprodukte. Diese Ergebnisse verlockten nicht zu weiterer Verfolgung des Gedankens.

Nachdem einmal die Reaktion so genau in ihrem Verlaufe studiert worden war, schien es wünschenswert, den Einfluss von Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen. Leider haben wir bisher noch keine besonders wirksame Substanz entdeckt. Naturkupfer C, Cuprojodid, Kaliumjodid, Jod, Quecksilberoxyd und -jodid beschleunigten die Reaktion nicht nennenswert.

Es wurde auch die Rolle des Alkalis untersucht. Ersetzt man das Kaliumhydroxyd durch die Natriumverbindung, so erhält man nahezu identische Resultate. Nimmt man eine ganze Molekel Alkali im Überschuss, so wird die Reaktion wohl beschleunigt, aber es entsteht etwa doppelt soviel Nitrophenol und nach 47 Stunden sind schon bis 34% Dichlorazoxybenzol vorhanden. Setzt man die zweite Molekel Alkali nur allmählich zu, so ist die Ausbeute an Nitrophenoläther etwas günstiger. Bei Gegenwart von 1 bis 3 Molekeln Soda an Stelle von freiem Alkali verläuft die Reaktion äusserst träge. Alle diese Befunde deuten darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie der Hydroxylionenkonzentration proportional ist.

VI. Das o-Nitrophenetol.

In ganz analoger Weise, wie beim p-Nitrochlorbenzol, wurde auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Orthoverbindung messend verfolgt. Es ergab sich zunächst die längst bekannte Tatsache, dass sie wesentlich kleiner ist. Aus den mitgeteilten Zahlen lassen sich quantitative Beziehungen zwischen den beiden Reaktionsgeschwindigkeiten ableiten.

Es sei speziell auf die Tatsache hingewiesen, dass eine Veränderung des Lösungsmittels genau dieselbe Änderung in der Geschwindigkeit verursacht, wie bei der Paraverbindung. Auch die Tendenz zur Bildung der Nebenprodukte ist bei beiden Isomeren nicht wesentlich verschieden. Die oben mitgeteilten Ergebnisse können daher im allgemeinen auf die Orthoverbindung übertragen werden. Die Messungsergebnisse folgen hier ohne weiteren Kommentar und sind in Figur 2 und 3 graphisch wiedergegeben. Zum Vergleiche sind die entsprechenden Kurven der Versuche mit der Paraverbindung aufgenommen. Die Darstellung erfolgt wiederum in logarithmischen Skalen.

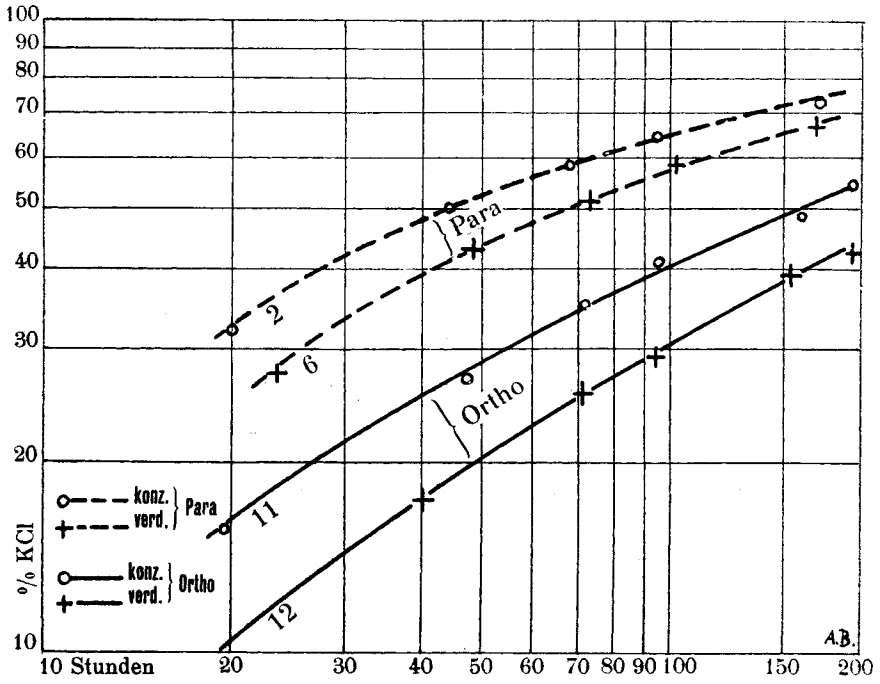


Fig. 2

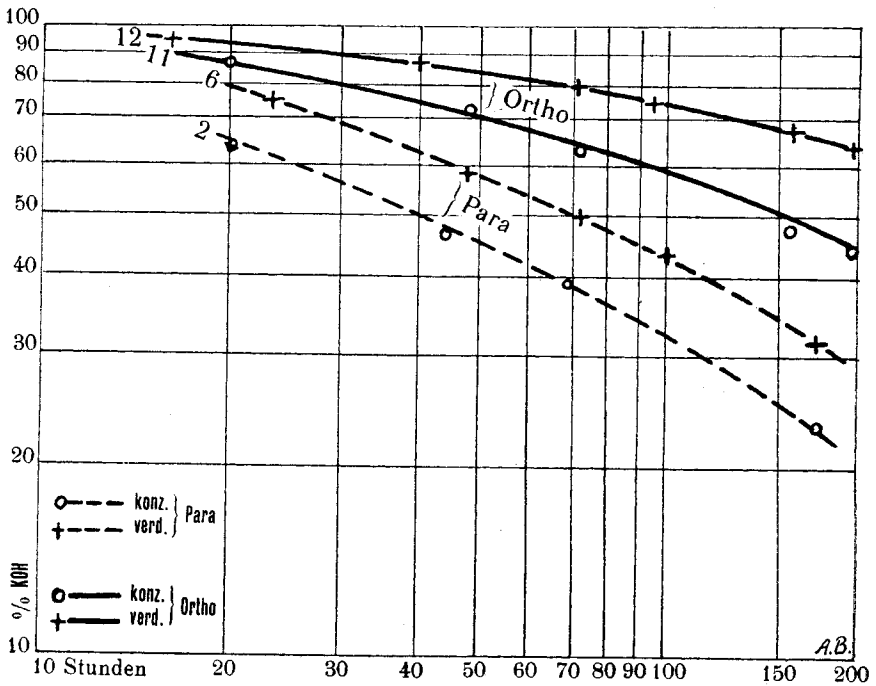


Fig. 3

Versuch 11.

Konzentration B. Temperatur 70°.

t	HNO ₃		AgNO ₃		Azoxy	KCl	KOH %
	Ph	Ko	cm ³	k ₁	Ph + Ag	%	Ko
19	19,0	21,4	3,7	0,0084	22,7	15	85
48	15,6	17,9	6,8	0,0066	22,4	27	72
72	13,2	15,9	8,6	0,0057	21,8	34	64
95	11,1	14,8	10,2	0,0055	21,3	41	59
160	8,1	12,2	11,8	0,0040	19,9	47	49
192	6,8	10,9	13,0	0,0038	19,8	52	44

Ausbeute: Nitrophenol 3,3%, kein Dichlorazoxybenzol.

Kontrolltitrierung: 52,3% KCl gebildet.

Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 22,7; Ko + Ag = 25,1; theoret. 25,0.

Anfängliche Titerdifferenz: Ko - Ph = 2,4.

Versuch 12.

Konzentration C. Temperatur 70°.

t	HNO ₃		AgNO ₃		Azoxy	KCl	KOH %
	Ph	Ko	cm ³	k ₁	Ph + Ag	%	Ko
16	10,8	11,8	1,1	0,0058	11,9	9	93
40	9,4	11,0	2,2	0,0048	11,2	18	88
71	7,9	9,9	3,3	0,0043	11,2	26	79
94	7,6	9,1	3,7	0,0037	11,3	30	73
159	—	8,0	4,8	0,0030	—	38	64
190	5,3	7,7	5,4	0,0030	10,7	43	62

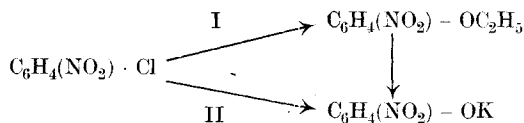
Ausbeute: Nitrophenol 4,6%, kein Dichlorazoxybenzol.

Kontrolltitrierung: 45,1% KCl gebildet.

Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 11,9; Ko + Ag = 12,9; theoret. 12,5.

VII. Reaktionskinetische Betrachtungen.

Lässt man die Umsetzung zwischen Nitrochlorbenzol, Alkali und Alkohol so verlaufen, dass kein Dichlorazoxybenzol entsteht, so haben wir es noch mit einer Koppelung von drei Reaktionen zu tun, nämlich:



Die Verseifung bereits gebildeten Äthers soll vorläufig aus dem Spiel gelassen werden. Sie wird Gegenstand einer besonderen Publikation sein.

Die beiden Reaktionen I und II verlaufen unter Abspaltung von Kaliumchlorid, können daher kinetisch von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachtet werden.

Anders steht es mit dem Verschwinden von Hydroxylionen. Während die erste Reaktion zu einem neutralen Körper führt, bildet sich bei der zweiten das saure Nitrophenol. Dieses bindet eine äquivalente Menge Alkali so fest, dass die Umsetzung des Nitrochlorbenzoles vorzeitig zum Stehen kommen muss, wenn man nicht für einen Überschuss an Alkali sorgt.

Ein Kriterium für die Richtigkeit dieser Anschauung liegt im Verhalten der Reaktionskonstanten der verschiedenen Alkalinitätstiter. Der Ko-titer, von der Reaktion II nach unserer Auffassung unbeeinflusst, sollte dieselben Reaktionskonstanten ergeben, wie der entsprechende Ag-titer. Von den beiden anderen Alkalinitätstitem ist zu erwarten, dass ihre Abhängigkeit von der Phenolbildung im besonderen Gang und in der abweichenden numerischen Grösse ihrer Konstanten zum Ausdruck kommt.

Wir werden folgende Bezeichnungen benutzen:

Theoretischer Schlusstiter a

Zeit der Titration (Reaktionsdauer) t

Jeweilen umgesetzte Menge x

Reaktionskonstante I. II. resp. III. Ordnung k_1, k_2 resp. k_3 .

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist in jedem Zeitpunkt die Geschwindigkeit der Umsetzung im homogenen System proportional dem Produkte der jeweiligen Konzentrationen aller Stoffe, die an dem Vorgang teilnehmen.

Das kaum dissoziierte Nitrochlorbenzol setzt sich nicht direkt mit Alkohol um. Die Anwesenheit von Hydroxylionen ist *conditio sine qua non* der Reaktion. Wir vermuten, dass die Bildungsgeschwindigkeit von Nitrophenoläther zunächst einmal proportional der Hydroxylionenkonzentration ist. Die höchste, bisher gemessene Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Anwendung überschüssiger Kalilauge erzielt.

Den Mechanismus der Hauptreaktion denken wir uns folgendermassen: Aus Alkali und Alkohol entsteht Alkoholat, das sich sofort mit Nitrochlorbenzol umsetzt. Es findet somit eine typische Stufenreaktion statt. Da in wässriger Lösung das Alkalialkoholat nicht be-

ständig ist, kann dessen jeweilige Konzentration nur ausserordentlich klein sein. Wir nehmen nun an, dass in jedem Augenblicke soviel Alkoholat entsteht, als durch vorhandenes ionogenes Nitrochlorbenzol unmittelbar gebunden werden kann. Entstände mehr, so müsste der Überschuss momentan durch Hydrolyse zerstört werden. In der Reaktionsmischung ist somit jederzeit eine äquimolekulare Menge der reagierenden Ionenarten vorausgesetzt. Da aber von vornherein je eine Molekel Nitrochlorbenzol und Alkali zur Anwendung kamen, ist für Konstanthaltung der aktiven Massen beider Komponenten gesorgt. Ist diese Anschauung gerechtfertigt, so muss als logische Folge die Bildung von Kaliumchlorid bimolekular verlaufen.

Eine Prüfung des Versuchsmateriales nach dieser Richtung hin ergibt die Zulässigkeit der Hypothese unter gewissen Bedingungen. In einigen Fällen haben wir es anscheinend mit Reaktionen höherer Ordnung zu tun, weil Nebenreaktionen störend eingreifen. Da eine Anomalie des Reaktionsvorganges durch die Reduktionswirkung des Alkoholates erzeugt wird, kann das Massenwirkungsgesetz überhaupt nicht genau stimmen.

Reaktionsordnung:

- I.
- II.
- III.

Versuche:

- keiner
- 1, 3, 4 und 5
- | | |
|---|---------------------------------------|
| { | 1 (über 100 St.) |
| { | 2 (zwischen 40 und 170 St.) |
| { | 6, 8 und 9 (unter 100 St.), 11 und 12 |

Im allgemeinen darf man also sagen, dass bei Temperaturen unterhalb 70° die Reaktion bimolekular verläuft. Bei Siedetemperatur findet eine Reaktion III. Ordnung statt.

Berechnet man die Reaktionskonstanten aus den Alkalinitätstitern, so ergeben die Ko-titer ungefähr dieselben Zahlen, wie die Ag-titer. Die Ph-titer zeigen einen unregelmässigen Gang, und die Konstanten aus den Br-titern liegen, wie zu erwarten war, ungefähr in der Mitte der beiden andern.

Die numerischen Werte wurden aus der integrierten Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n \quad (n = 1, 2 \text{ oder } 3)$$

berechnet, d. h. aus den Formeln

$$k_1 = \frac{\log a - \log (a - x)}{0,4343 \cdot t}$$

$$k_2 = \frac{x}{at(a-x)}$$

$$k_3 = \frac{2ax - x^2}{2a^2t(a-x)^2}$$

Um den Gang der Konstanten zu zeigen, seien hier einige Versuche herausgegriffen:

Versuch 1.

t	10 ⁴ k ₁		10 ⁴ k ₂			10 ⁴ k ₃ Ag
	Ph	Ag	Ph	Ko	Ag	
31	95	77	5,4	2,8	3,5	0,16
56	96	72	5,1	3,0	3,5	0,18
97	77	65	5,0	3,1	3,6	0,20
103	82	63	5,2	3,1	3,5	0,20

Versuch 2.

t	10 ⁴ · k ₂			10 ⁴ · k ₃ Ag
	Ph	Ko	Ag	
20	14	10	10	0,48
44	16	10	9	0,57
68	17	9	8	0,56
96	17	8	7	0,54
172	22	7	6	0,52

Versuche 8 und 9.

t	10 ⁴ · k ₁		10 ⁴ · k ₂		10 ⁴ · k ₃ Ag
	Br	Ag	Br	Ag	
26	410	260	29	15	0,86
45	370	210	38	14	(1,03)
59	300	170	32	12	0,89
76	250	140	30	10	0,82
100	220	110	32	8	0,72
124	180	100	28	10	0,63

Versuch 11.

t	$10^4 \cdot k_1$			$10^4 \cdot k_2$			$10^4 \cdot k_3$
	Ph	Ko	Ag	Ph	Ko	Ag	Ag
19	140	82	84	6,6	3,6	3,6	0,16
48	98	69	66	5,0	3,3	3,1	0,15
72	89	63	57	5,0	3,2	2,9	0,15
95	85	55	55	5,3	2,9	2,9	0,16
160	82	45	40	5,2	2,6	2,2	0,13
192	68	43	38	5,6	2,7	2,3	0,14

Versuch 12.

t	$10^4 \cdot k_2$			$10^4 \cdot k_3$
	Ph	Ko	Ag	Ag
16	7,9	3,0	4,8	0,40
40	6,6	2,7	4,3	0,38
71	6,4	3,0	4,0	0,38
94	5,5	3,2	3,6	0,35
159	—	2,8	3,1	0,33
190	5,7	2,6	3,2	0,35

Die Mittelwerte der Reaktionskonstanten, berechnet aus den Ag-titern, betragen:

Versuch	Zeitintervall	Konstante
1	30 bis 100 Stunden	$k_2 = 3,5 \cdot 10^{-4}$
3, 4 und 5	40 „ 120 „	$k_2 = 20,6 \cdot 10^{-4}$
1	über 100 Stunden	$k_3 = 0,2 \cdot 10^{-4}$
2	40 bis 170 Stunden	$k_3 = 0,55 \cdot 10^{-4}$
6	40 „ 130 „	$k_3 = 1,43 \cdot 10^{-4}$
8 und 9	unter 100 „	$k_3 = 0,85 \cdot 10^{-4}$
11	20 bis 200 „	$k_3 = 0,15 \cdot 10^{-4}$
12	20 „ 200 „	$k_3 = 0,365 \cdot 10^{-4}$

Vergleicht man die Resultate aus dieser Tabelle mit der graphischen Darstellung in Fig. 1, so ergibt sich die erwartete Parallelität der Reaktionskonstanten mit den Konzentrationen an Kaliumchlorid. Man muss somit danach trachten, die Bildungsgeschwindigkeit zu steigern,

um gute Ausbeuten zu erzielen. Da die Reaktion multimolekular verläuft, kann man theoretisch durch Konzentrationsänderungen die Geschwindigkeit beeinflussen, was uns praktisch auch wirklich gelungen ist.

Der Gang der verschiedenen Konstanten muss auf den Eintritt von Nebenreaktionen zurückgeführt werden. Bei 60° verläuft die Reaktion sehr langsam und die Konstante II. Ordnung zeigt gar keinen Gang. Bei 70° haben die Reaktionskonstanten bereits eine ausgesprochen sinkende Tendenz. Man darf vielleicht eine geringe Azoxybildung, die analytisch garnicht mehr nachweisbar ist, dafür verantwortlich machen. Wenn sich der Beweis dafür einwandfrei erbringen liesse, so hätten wir den interessanten Fall, dass die kinetische Behandlung eines Problems empfindlicher ist als die analytische.

Die Mittelwerte der Reaktionskonstanten für die Umsetzung des Nitrochlorbenzols mit Kaliumalkoholat, berechnet aus den Prozentzahlen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Versuch	Temp.	Konz.	$10^4 \cdot k_2$	$10^4 \cdot k_2$	Geltungsbereich in Stunden
1	60°	B	0,87	—	30 bis 100
2	70°	B	—	0,037	40 „ 170
3, 4 und 5	70°	A	4,7	—	40 „ 120
6	70°	C	—	0,0235	40 „ 130
8 und 9	S. P.	B	—	0,053	30 „ 100
10	S. P.	A	—	0,053	30 „ 100

Mit Hilfe dieser Konstanten kann man (innerhalb des angegebenen Zeitintervalles) für jede gewünschte Umsetzungsdauer die jeweiligen umgewandelte Menge Nitrochlorbenzol vorausberechnen. Damit ist ein mathematisches Modell des Vorganges aufgestellt, der Zustand des Systems als Funktion von Temperatur, Konzentration und Zeit eindeutig definiert.

Für bimolekularen Reaktionsverlauf sind in Fig. 4 die theoretischen Kurven gezogen. Die gefundenen Werte sind beigefügt. Sie wurden aus den Versuchsergebnissen berechnet nach der Formel

$$x = \frac{10^4 \cdot k_2 \cdot t}{1 + 100 k_2 \cdot t} \% \text{ KCl}$$

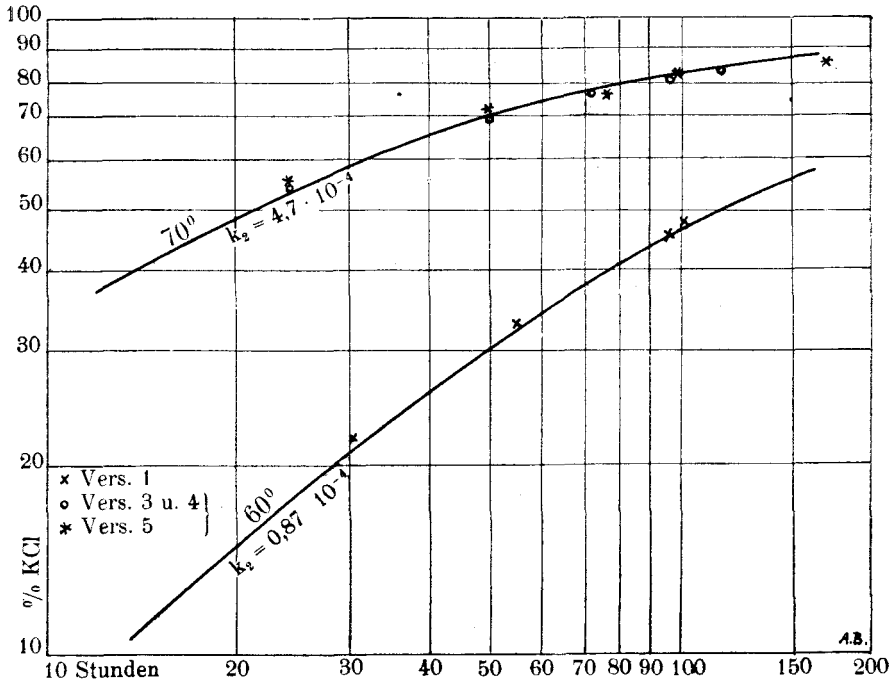


Fig. 4

Die Abweichungen von den theoretischen Kurven sind geringfügig; sie liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen.

Die trimolekularen Reaktionen lassen sich analog darstellen. Zur Umrechnung der experimentellen Daten bedient man sich der Formel

$$x = 100 \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2 \cdot 10^4 k_3 \cdot t}} \right\} \% \text{ KCl}$$

Die gefundenen Werte differieren ebenfalls nur unerheblich von den berechneten.

Für Temperaturen und Konzentrationen, die zwischen den von uns gewählten Typen liegen, können die zugehörigen k -Kurven interpoliert werden. Man erhält dann Kurvenscharen als Zustandsdiagramm, den funktionalen Zusammenhang der Bestimmungsstücke darstellend.

Es ist von Interesse, durch dynamische Betrachtung ähnliche Kondensationen zu studieren. Vielleicht findet sich ein allgemeines Gesetz, dem solche Reaktionen gehorchen.

Die vorliegende Arbeit ist im Chemischen Institut der Universität Bern begonnen, und im Laboratorium der Schwedischen Farbenfabrik zu Ende geführt worden. Herrn Kand. *Erik Nilsson*, der sehr eifrig mitgearbeitet hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Södertälje, März 1921.

Sur le chlorure d' α -glucosyle et sur un nouveau disaccharide (α -glucosido-glucose)

par

Amé Pictet et Pierre Castan.

(15. III. 21.)

Nous avons indiqué dans un précédent article¹⁾ que la glucosane se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement de chaleur, et que cette solution abandonne par évaporation dans le vide un produit sirupeux qui contient du chlore. Nous avons trouvé depuis lors que, pour préparer ce dernier composé, il est préférable de neutraliser la solution chlorhydrique par le carbonate de baryte, puis d'évaporer à sec au bain-marie et de reprendre le résidu par l'alcool froid. En chassant ensuite l'alcool par distillation dans le vide, on obtient le dérivé chloré sous la forme d'une masse vitreuse, incolore et transparente. Nous n'avons pas réussi jusqu'ici à l'amener à l'état cristallisé.

Le dosage du chlore montre que ce corps a pris naissance par addition d'une molécule d'acide chlorhydrique à une molécule de glucosane, selon l'équation:



0,1835 gr. subst. ont donné 0,1314 gr. AgCl

Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$ Cl 17,86%

Trouvé „ 17,71%

Il apparaît donc comme dérivant du glucose par substitution d'un atome de chlore à un hydroxyle (et non à un hydrogène). Le nom de *chlorure de glucosyle* nous semble donc lui convenir mieux que celui de *chloroglucose*, sous lequel nous l'avions d'abord désigné.

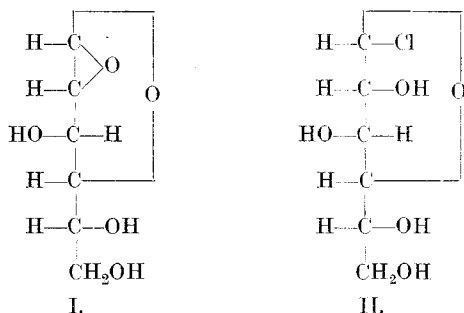
La position qu'occupe le chlore dans sa molécule ressort des deux observations suivantes:

1^o. Chauffé avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude anhydre, il se convertit en *α -acétchloro-glucose* (point de fusion 63^o).

2^o. Chauffé en solution alcoolique avec la quantité calculée de méthylate de sodium, il donne l' *α -méthylglucoside* (point de fusion 165^o).

¹⁾ Helv. 3, 647 (1920).

L'atome de chlore de notre composé est donc attaché au premier atome de carbone de la chaîne glucosique et occupe, dans l'espace, la position qui caractérise les glucosides de la série α . Si l'on adopte, pour représenter la configuration de la glucosane, le schéma I, ainsi que nous l'avons proposé¹⁾, celle du chlorure de glucosyle doit être exprimée par le schéma II:



Le chlorure d' α -glucosyle se dissout facilement et sans altération dans l'eau froide. Cette solution ne donne avec le nitrate d'argent aucun précipité; mais celui-ci apparaît dès que l'on chauffe. On vient de voir que l'atome de chlore peut être aisément remplacé par un groupe méthoxyle. La mobilité de cet atome laissait entrevoir la possibilité d'utiliser le chlorure de glucosyle pour la synthèse d'autres glucosides et de disaccharides de la série α .

Nous avons procédé à un premier essai dans cette direction en cherchant à le condenser avec la glucosane elle-même. Ce qui nous a guidés dans ce choix, c'est l'observation que nous avons faite que la glucosane, dissoute dans l'alcool méthylique, donne avec la potasse alcoolique un abondant précipité d'un composé potassique qui, rapidement filtré et lavé à l'éther sec, peut, bien que très hygroscopique, se conserver longtemps sans altération à l'abri de l'humidité.

Ce composé n'est point, comme le précédent, un produit d'addition, mais bien un produit de substitution de la glucosane, ainsi que le montre l'analyse suivante:

I. 0,1520 gr. subst. ont donné 0,2013 gr. CO ₂ et 0,0651 gr. H ₂ O			
II. 0,4411 gr. subst. ont donné 0,1643 gr. KCl			
Calculé pour C ₆ H ₁₁ O ₆ K	C 33,00	H 5,08	K 17,92%
Calculé pour C ₆ H ₉ O ₅ K	,, 35,97	,, 4,53	,, 19,53%
Trouvé	,, 36,12	,, 4,79	,, 19,53%

¹⁾ Helv. 3, 651 (1920).

Nous ne saurions dire actuellement dans lequel des trois hydroxyles de la glucosane est entré l'atome de potassium, les essais que nous avons entrepris à ce sujet n'ayant pas encore donné de résultat définitif. Il semble cependant probable a priori que c'est le groupe alcoolique primaire qui a dû réagir avec la potasse, et cette opinion paraît corroborée par le fait que la lévoglucosane (qui ne possède pas ce groupe) ne donne aucun précipité avec la potasse alcoolique.

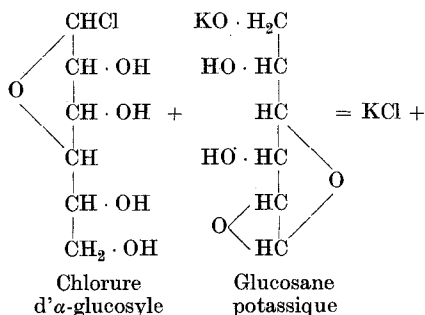
Toutefois, nous n'avons pas voulu attendre d'être fixés sur la constitution de la glucosane potassique, pour la faire réagir sur le chlorure de glucosyle. Nous avons chauffé au bain-marie ces deux corps, pris en proportions équimoléculaires, avec de l'alcool à 95 % (lequel convient mieux, dans le cas particulier, que l'alcool absolu). La solution brunit et il se dépose du chlorure de potassium, mélangé d'un peu de matière résineuse; après 4 heures d'ébullition, nous avons filtré, chassé la plus grande partie de l'alcool par distillation, et ajouté de l'éther. Il se précipite une substance huileuse et foncée, que nous avons redissoute dans de l'eau.

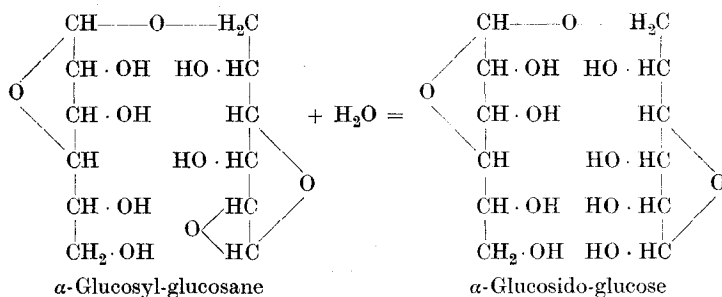
Cette substance a très probablement pris naissance selon l'équation



et constitue par conséquent une *glucosyl-glucosane*. Nous avons renoncé pour le moment à l'isoler; il nous a paru préférable, vu la couleur foncée de sa solution aqueuse, de la faire tout d'abord bouillir avec du noir animal. Cette opération pouvait, il est vrai, entraîner une hydratation de la substance, qui, si elle avait conservé la propriété de la glucosane de fixer facilement les éléments d'une molécule d'eau, devait se convertir en un disaccharide de la formule $C_{12}H_{22}O_{11}$. C'est, en effet, ce que l'étude du produit nous a montré.

En admettant provisoirement la formule que nous avons supposée être celle de la glucosane potassique, la formation de ce disaccharide trouverait son expression dans les formules de constitution suivante:





Par concentration de sa solution aqueuse dans le vide, le disaccharide se dépose en croûtes cristallines. Il contient de l'eau de cristallisation. Chauffé lentement, il fond une première fois à 90° , puis se boursoufle en perdant de l'eau, se solidifie de nouveau, et présente un second point de fusion à 187° . La substance déshydratée a donné à l'analyse les chiffres suivants :

0,1449 gr. subst. ont donné 0,2230 gr. CO_2 et 0,0853 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ C 42,08 H 6,48%

Trouvé ; 41,97 ,, 6,59%

Cryoscopie: 1,4400 gr. subst.; 12,232 gr. H_2O ; abaissement $0,64^\circ$

Poids moléculaire calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 342

Trouvé 340

L' α -glucosido-glucose est très soluble dans l'eau, peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique et insoluble dans l'éther. Sa saveur n'est pas sucrée, mais amère. Sa solution aqueuse présente le phénomène de la mutarotation :

I. $c = 2,62$, $l = 2$ dm., $t = 20^\circ$

α (pris immédiatement) = $+0,63^\circ$, $[\alpha]_D = +12,02^\circ$

α (après 48 heures) $+0,55^\circ$, $[\alpha]_D = +10,51^\circ$

II. $c = 2,94$, $l = 1$ dm., $t = 21^\circ$

α (après 24 heures) $+0,31^\circ$, $[\alpha]_D = +10,54^\circ$

L' α -glucosido-glucose ne rougit pas la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, mais il réduit à chaud la liqueur de *Fehling*. Nous avons trouvé que le pouvoir réducteur exercé par un gramme de substance équivaut à celui de 0,599 gr. de glucose.

Chauffé pendant 2 heures à l'ébullition avec un peu d'acide chlorhydrique, il est converti intégralement en dextrose; le pouvoir rotatoire de la solution passe à $+52,3^\circ$.

Ces propriétés différencient nettement notre disaccharide du *maltose*, qui est le seul autre α -glucosido-glucose que l'on connaisse actuellement. Mais elles le rapprochent du *gentiobiose*, et cela à un tel point que nous avons cru d'abord à l'identité des deux sucres. En effet, non seulement leurs solubilités et leurs saveurs sont les mêmes, mais il y a aussi une concordance presque parfaite dans leurs points de fusion et dans leurs pouvoirs rotatoires et réducteurs :

	Notre sucre	Gentiobiose selon <i>Bourquelot</i> ¹⁾
Point de fusion à l'état hydraté	90°	86°
„ „ „ „ „ anhydre	187°	190—193°
Pouvoir rotatoire définitif	+ 10,51 à 20°	+ 10,37 à 16°
Pouvoir réducteur exprimé en grammes de glucose	0,599	0,604

Mais cette identité présumée n'a pas été confirmée par nos observations ultérieures. Nous avons trouvé que les deux disaccharides présentent les différences suivantes :

1°. L'effet de la mutarotation s'exerce chez eux dans deux sens opposés. Tandis que le gentiobiose donne une solution aqueuse qui est d'abord lévogyre (-5), puis passe à la valeur $+10,37$, notre disaccharide présente en premier lieu un pouvoir rotatoire de $+12,02$, qui s'abaisse peu à peu jusqu'à $+10,51$.

2°. Le gentiobiose est hydrolysé par l'émulsine, notre sucre ne l'est pas; après un contact de 12 jours à la température du laboratoire, sa solution aqueuse conserve le même pouvoir rotatoire et ne donne avec la phénylhydrazine aucune trace de phénylglucosazone.

3°. Les osazones des deux disaccharides ne semblent pas être identiques. Ils sont tous deux, il est vrai, solubles dans l'eau chaude et ne se déposent que par refroidissement, mais leurs points de fusion sont différents. Tandisque *Bourquelot* indique 142° et *Zemplén*²⁾ 160 à 170° pour l'osazone du gentiobiose, nous avons trouvé 173 — 174° pour l'osazone de notre produit (aiguilles jaune clair après cristallisation dans l'alcool étendu).

¹⁾ *Bourquelot et Hérissey*, A. Ch. Ph. [7] **27**, 397 (1902). — *Bourquelot, Hérissey et Coirre*, Journ. de pharm. et de chim. [7] **8**, 441 (1913). — *Bourquelot*, Revue gén. des Sc. **31**, 745 (1920).

²⁾ B. **48**, 233 (1915).

En dernier ressort, une comparaison directe des deux sucres nous paraissant nécessaire, nous nous sommes adressés pour cela à M. *Bourquelot*. Celui-ci a répondu avec la plus grande amabilité à notre demande, et nous avons reçu de lui, peu de jours avant sa mort, un échantillon de gentiobiose anhydre préparé par synthèse biochimique. Nous avons pris son point de fusion, ainsi que celui de son mélange avec notre produit, et nous avons trouvé les chiffres suivants :

pour le gentiobiose	191°
pour notre disaccharide	187°
pour leur mélange	162°

Les mêmes observations, répétées avec les osazones, ont donné :

pour l'osazone du gentiobiose	164°
pour l'osazone de notre disaccharide	173–174°
pour leur mélange	143°

Les deux bioses, bien que très voisins par leurs propriétés physiques, sont donc différents. On ne peut guère penser que cette différence provienne de ce que, possédant la même constitution, ils appartiennent, l'un à la série α , l'autre à la série β , car l'expérience a toujours montré jusqu'ici que les stéréo-isomères de ces deux séries possèdent des pouvoirs rotatoires dont les valeurs sont fort éloignées les unes des autres. La différence réside donc plus probablement dans la constitution des deux sucres, c'est-à-dire dans le point d'attache de la seconde molécule de glucose. Ce point d'attache est encore inconnu pour tous deux : nous nous efforcerons de l'établir pour notre glucosido-glucose en fixant la position du potassium dans la glucosane potassique.

Ajoutons en terminant que nous avons constaté que la lévoglucosane, ainsi que les anhydrides internes du galactose, du lévulose et du maltose (que nous avons actuellement entre les mains), donnent aussi des produits d'addition avec l'acide chlorhydrique. Nous nous proposons de les utiliser de la même manière pour la synthèse d'autres polysaccharides.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über die Wasserelektrolyse und die Knallgaskette

von

Emil Baur.

(27. III. 21.)

In den Alpenländern ist es eine vielbesprochene Frage, wie die überschüssigen Sommer- und Abfallwasserkräfte zweckmässig gespeichert werden könnten. Elektrochemische Möglichkeiten zur Lösung dieser Frage bieten die umkehrbaren Voltaketten. Freilich kann der gewöhnliche Bleisammler wegen der Selbstentladung nicht in Betracht kommen. Dagegen wäre in vieler Hinsicht sehr zweckmässig die Wasserelektrolyse in Verbindung mit der Knallgaskette, da man allein den Wasserstoff sammeln und aufbewahren müsste, während Sauerstoff und Wasser allenthalben vorhanden und kostenlos sind. Bisher fehlte es aber sowohl an einer leistungsfähigen Knallgaskette, als an einem Wasserelektrolyseur, dessen Polarisationsspannung der E.M.K. der Knallgaskette gleich wäre. Wegen der in wässrigen Lösungen auftretenden Überspannung ist erstere mindestens $\frac{1}{2}$ Volt grösser. Auch muss man in den gebräuchlichen Zersetzungszellen teils eben wegen der Überspannung, teils auch wegen des *Ohm*'schen Widerstandes wässriger Salzlösungen bei verhältnismässig niederen Stromstärken bleiben, die bei einer Betriebsspannung von 2,3 Volt in der Grössenordnung von 100 Amp./m² liegen.

Ich will nun zeigen, dass es möglich ist, nicht nur die Wasserelektrolyse bis zu den höchsten Stromdichten ohne Überspannung zu betreiben, sondern auch eine einfache und billige Knallgaskette zusammenzusetzen, die ebenfalls sehr hohe Stromdichten verträgt. Allerdings muss man das Gebiet der wässrigen Lösungen verlassen und das Temperaturgebiet zwischen 300° und 400° aufsuchen.

1. Die Zelle.

Wasserhaltige Ätznatronschmelze wird in dem auf Fig. 1 a und b skizzierten Apparat elektrolysiert. Er besteht aus einem quadratischen Kasten aus Eisenblech 1, in dem technisches Ätznatron eingeschmolzen wird. In dem Kasten werden vier rechteckige Gasglocken 2 aus Eisenblech eingehängt, die mit je zwei Gasableitungsröhren 3 versehen sind.

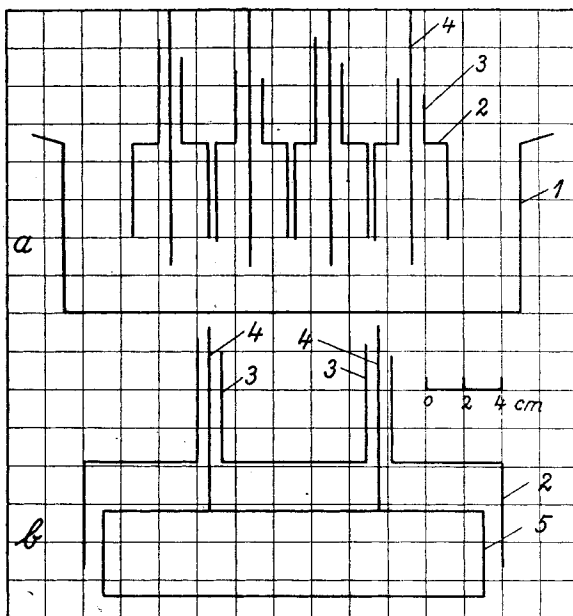


Fig. 1.

In der Figur ist nur deren unteres Ende dargestellt; weiter oben tragen sie ein seitliches Ansatzrohr. In die Gaslocken werden als Elektroden rechteckige eiserne Bleche 5 eingeschoben, an denen zwei eiserne Stangen 4 angeschweisst sind. Dieselben werden durch die Gasableitungsröhren hindurch gesteckt und mittelst durchbohrter Korke, von der Wandung isoliert, darin festgehalten. Durch diese Träger wird den Elektroden, die abwechselungsweise als Anoden und Kathoden dienen, der Strom zugeführt. Die Elektroden ragen ein Stück weit, z. B. 1,5 cm, unten aus der Glocke hervor. Der Abstand ihres unteren Randes vom Boden des Troges braucht nicht mehr wie 0,5 cm zu betragen. Die Schmelze wird so hoch eingefüllt, dass sie den oberen Rand der Elektrode gerade bedeckt. Die Glocken können dicht nebeneinander stehen und sich auch berühren. Der von ihnen seitlich freigelassene Raum dient zur Aufnahme eines Einleitungsrohres für überhitzten Wasserdampf und eines Schutzrohres für das Thermometer.

Mit diesem Apparat wurden zahlreiche Messungen gemacht zur Ermittlung der Abhängigkeit der Badspannung (π) von der Stromstärke (i) und Temperatur (t). Nach dem Einschmelzen des Ätznatrons wird etwa 15 Minuten lang Wasserdampf eingeleitet, bis Sättigungsgleichgewicht eingetreten ist, hierauf der Strom eingeschaltet und für jede

Temperatur die Konstanz der Stromstärke eine halbe Stunde lang beobachtet. Durch momentane Unterbrechungen wurde häufig die Polarisationsspannung gemessen; sie zeigte stets solche Werte, die für die umkehrbare Spannung zu erwarten sind (z. B. 1,26 Volt bei 345°). Wenn aber die Dampfzufuhr unterbrochen wird, steigt sie alsbald bis zum Zersetzungspunkt des Natriums an.

Der Verlauf der Kurven zwischen $t = 260^{\circ}$ und $t = 350^{\circ}$ und zwischen $i = 370$ Amp./m² und $i = 1500$ Amp./m² ist genau linear und kann durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:

$$\pi = 1,28 + 0,0004 i \text{ bei } 325^{\circ} \text{ zwischen } 370 \text{ und } 1500 \text{ Amp./m}^2,$$

$$\pi = 2,265 - 0,0018 t \text{ bei } 1000 \text{ Amp./m}^2 \text{ zwischen } 260^{\circ} \text{ und } 350^{\circ}.$$

Wir finden z. B. 1,68 Volt bei 325° bei 1000 Amp./m². Nach Abzug von 1,28 Volt für Polarisation verbleibt also unter diesen Umständen für den inneren Widerstand ein Verbrauch von 0,4 Volt.

Nach Unterbrechung der Elektrolyse entwickeln die Kathoden Wasserstoff und erleiden dadurch Korrosion. Im Betriebe selbst aber scheint dieselbe nicht aufzutreten. Die übrigen Apparateile wurden in mehrwöchentlicher Betriebsperiode nicht merklich angegriffen, obwohl die Schmelze natürlich bald braun und rot wird von Eisenoxyd, wie immer, wenn Natron in Eisentiegeln geschmolzen wird. Die Reinheit der Elektrolysenprodukte, Wasserstoff und Sauerstoff, wurde zu rund 99%, die Stromausbeute zu über 90% bestimmt.

Der billige, haltbare und einfache Apparat und die sehr hohe Stromdichte bei niedriger Klemmenspannung scheinen dafür zu sprechen, dass dem Verfahren eine technische Brauchbarkeit zukommen könnte.

2. Die Kette.

Dieselben Mittel, die die Wasserelektrolyse mit der umkehrbaren Spannung ermöglichen, gestatten auch, eine arbeitsfähige Knallgaskette zu erstellen. Dieselbe ist in Fig. 2 dargestellt. In einem Behälter 1 aus Eisenblech, der mit Natronschmelze 5 beschickt wird, tauchen zwei rechteckige eiserne Gasglocken vom Querschnitt 3 × 7 cm, mit oben anschliessenden Gasableitungsröhren. In diesen Glocken stecken zwei kleinere gleichgestaltete eiserne Gasglocken 3 vom Querschnitt 1,5 × 4 cm, die mit je einem Gaszuleitungsrohr 7 versehen sind, das durch den Pfropf 6 aus Asbest und Wasserglas konzentrisch in das umgebende Gasableitungsrohr eingesetzt ist. Das letztere trägt einen seitlichen Ansatz 8, um die durch 7 zugeführten Gase abzuleiten. Die

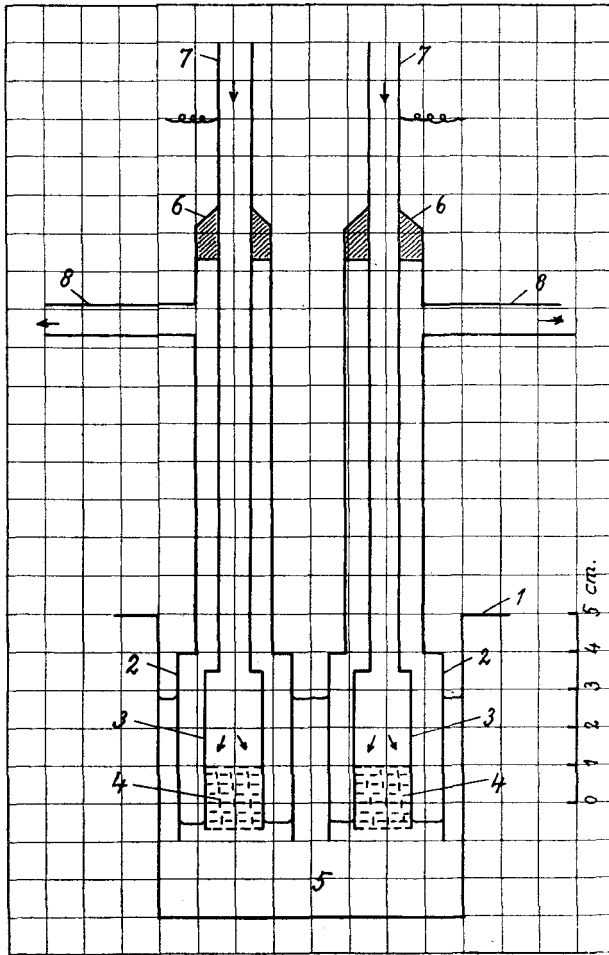


Fig. 2.

Glocke 2 endet etwas unterhalb des unteren Randes der Glocke 3, der im Boden mit einem Rost 4, ebenfalls aus Eisen, verschlossen ist.

Die Ausgestaltung dieses Rostes kann verschieden sein, wie Fig. 3 zeigt. Er besteht aus Rollen (a) aus grobem Drahtnetz von 50 Maschen auf den cm^2 oder aus einer Drahtbürste (b) aus feinen Drähten oder aus einer Art Reuse (c) aus mehreren Lagen gefalteten feinen Drahtnetzes oder aus einem gezahnten Rechen (d) aus flachgedrückten Bäschen feinen Drahtnetzgewebes von 400 Maschen auf den cm^2 .

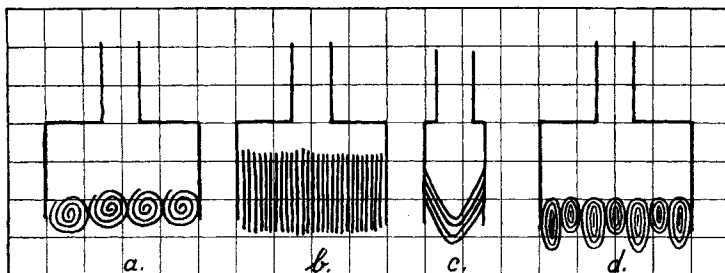


Fig. 3.

Die Tätigkeit der ganzen Anordnung ist leicht zu verstehen. Die Roste sind grosse Oberflächen, die so eingerichtet sind, dass sie gleichzeitig oder immer erneut vom Gas bespült und vom Elektrolyten benetzt werden. Sie dienen als Elektroden für Wasserstoff und Luft, die durch 7 zu- und durch 8 (Fig. 2) abgeführt werden.

Es hat sich gezeigt, dass sowohl anodisch wie kathodisch ein sehr rascher Gasstrom durch die Elektroden gehen muss, wenn höhere Stromstärken ertragen werden sollen. Da diese Gasströme sehr stark kühlen, so muss man der Erstarrung der Schmelze gerade an den Elektroden und verspritzter Schmelze im Zwischenraum der beiden Gasglocken entgegenwirken durch Vorheizung der Gase und durch eine tiefschmelzende Mischung von 40% Kaliumhydroxyd und 60% Natriumhydroxyd. Die Vorheizung konnte auf der Seite der Luft bis 180°, auf der des Wasserstoffs, wo sie schwieriger ist, auf ca. 120° getrieben werden (Temperatur des Gasstromes vor dem Eintritt in die Kette gemessen).

Neue Elektroden werden vor Gebrauch zweckmässig durch eine kurzdauernde Elektrolyse vorgängig formiert; namentlich für die Luftelektrode ist dies um so mehr geboten, je niedriger die Arbeitstemperatur der Kette ist. Bei höherer Temperatur gelangt man aber auch ohne Aktivierung durch Elektrolyse zur richtigen Spannung. Wird die Elektrolyse zu lange fortgesetzt, so bekommt man länger anhaltende zu hohe E.M.K., die erst nach Kurzschluss verschwindet. Wenn durch Kurzschluss Polarisierung auf etwa 0,8 Volt eingetreten ist, so dauert es je nach der Temperatur etwa 10—20 Minuten, bis die volle Ruhespannung von etwas über 1,1 Volt sich wieder hergestellt hat. Nach Stromschluss einsetzende Polarisierungen pflegen nach 3—5 Minuten konstant zu werden. Bei stärkerer Stromentnahme sind sie von der Geschwindigkeit der Gaszufuhr sehr deutlich abhängig.

Die Stromspannungskurven, die auf Fig. 4 und Fig. 5 wiedergegeben sind, sollen ein Bild von der Leistungsfähigkeit der beschriebenen Ketten geben. Zeitliche Konstanz der einzelnen Kurvenpunkte gewöhnlich 10 Minuten lang beobachtet. Temperatur im Bad ausserhalb der Glocken gemessen. Querschnitt jeder Elektrode (d. h. Querschnitt der Glocke) 5 cm²; Querschnitt des Troges 64 cm².

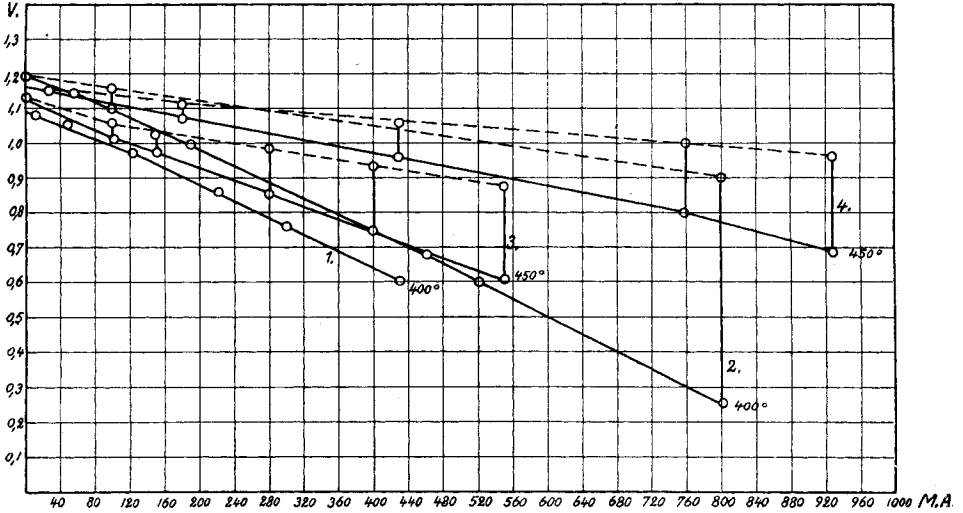


Fig. 4.

Fig. 4. Die ausgezogenen Kurven verbinden die abgelesenen Werte des Milliampère-meters. Durch senkrechte Striche sind mit diesen die zugehörigen Werte der E.M.K. verbunden, welche durch Ablesung des Millivolt-meters bei momentan geöffnetem Hauptstromkreis erhalten werden. Diese Werte sind durch gestrichelte Kurven, welche die Polarisation darstellen, verbunden. Die Temperatur des Bades ist beige-schrieben.

Kurve 1. — Lufterlektrode nach Fig. 3b, Wasserstoffelektrode nach Fig. 3c. Ohne elektrolytische Aktivierung der schon vor Aufnahme der wiedergegebenen Kurve in Gebrauch gewesenen Elektroden. Bei 0,8 Volt Klemmenspannung ist die Stromstärke 0,26 Amp. oder die Belastung des Querschnitts einer Elektrode $\frac{0,26}{6} \cdot 10000 = 430$ Amp./m², oder die Stromdichte, auf die Badfläche bezogen, 43 Amp./m².

Kurve 2. — Elektroden nach Fig. 3a. Elektrolytische Aktivierung mit 5 Volt während 3 Minuten. Bei 0,8 Volt Klemmenspannung wird durch Interpolation 0,36 Amp. gefunden; daher:

Elektrodenbelastung: 600 Amp./m²;

Stromlieferung der Badfläche: 56 Amp./m².

Kurve 3. — Elektroden nach Fig. 3d. Ohne elektrolytische Aktivierung. Starke Gasströme. Temperatur des Wasserstoffs 112°, der Luft 145°. Eutektisches Gemisch mit 40 % Kaliumhydroxyd und 60 % Natriumhydroxyd. Bei der höheren Temperatur (450°) ist die Polarisierung geringer, wie durch Vergleich der Kurve 2 mit Kurve 3 (und 4) unmittelbar ersichtlich. Bei 0,8 Volt Klemmenspannung ist die Stromstärke 0,34 Amp.; daher:

Elektrodenbelastung: 570 Amp./m²;

Stromlieferung der Badfläche: 53 Amp./m².

Kurve 4. — Elektroden nach Fig. 3d. Elektrolytische Aktivierung mit 5 Volt während 15 Minuten. Temperatur der Gasströme 80° und 100°. Sonst wie Kurve 3. Die Aktivierung verbessert die Leistung der Elektroden. Bei 0,8 Volt Klemmenspannung ist die Stromstärke 0,76 Amp., daher:

Elektrodenbelastung: 1270 Amp./m²;

Stromlieferung der Badfläche: 120 Amp./m².

Fig. 5 stellt den Einfluss der Badtemperatur dar. Die Polarisierungen sind durch Kreuzpunkte bezeichnet und durch senkrechte

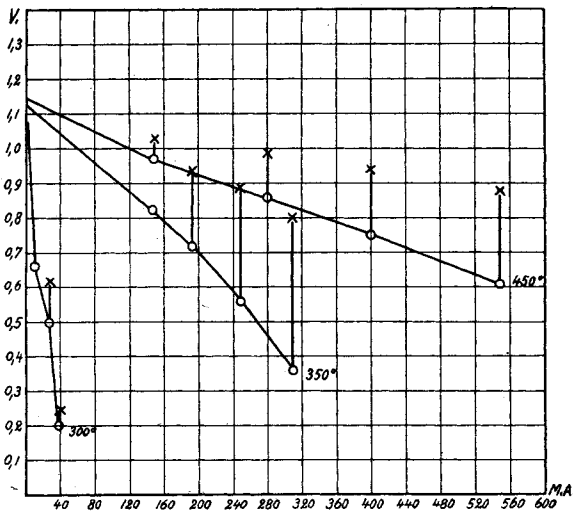


Fig. 5.

Striche mit den zugehörigen, durch Kreispunkte dargestellten, Stromwerten verbunden. Die Badtemperaturen sind den Kurven beige-schrieben. Elektroden nach Fig. 3 d. Keine elektrolytische Aktivierung. Ablesungen alle 10 Minuten. Unterhalb 400° ist die Stromlieferung sehr empfindlich gegen Temperaturstörungen durch veränderte Gasgeschwindigkeit. Die Kette ist schon bei 350° in ihrer Leistung sehr herabgesetzt und versagt praktisch vollständig bei 300° . Doch tritt nach Öffnung des Stromes immer noch ziemlich rasch Erholung zum richtigen Wert der E.M.K. ein. Wahrscheinlich sind die abgelesenen Temperaturen höher als diejenigen, die hätten gemessen werden sollen, da die Elektroden unter dem Einfluss der abkühlenden Wirkung der nicht genügend hoch vorerhitzten, starken Gasströme stehen. Die Kurve bei 450° ist fast identisch mit der Kurve 3 auf Fig. 4, ein Beweis für die Wiederholbarkeit der Versuche.

3. Technologische Beurteilung.

Solange es weder einen Wasserelektrolyseur ohne Überspannung, noch eine Knallgaskette ohne erträglich geringe Polarisation gab, konnte der Wasserstoff-Akkumulator nicht zu den technischen Möglichkeiten gerechnet werden. Wenn wir aber bei 1000 Amp./m^2 mit 1,7 Volt elektrolysieren können und in der Knallgaskette bei derselben Stromdichte, bezogen auf den Elektrodenquerschnitt, 0,8 Volt Klemmenspannung erreichen, so bekommen wir eine Energieausnutzung von ca. 50% in Apparaten, die in ihrer Raumbeanspruchung mit gewöhnlichen Bleisammlerbatterien vergleichbar sind. Die Durchführung beider Prozesse, des energiespeichernden wie des energieliefernden, setzt aber voraus, dass das halbe Volt, welches zur Erzeugung *Joule'scher* Wärme zur Verfügung steht, zur Beheizung der Zellen ausreicht. Zu diesem Zweck müssen sehr grosse Zellen gebaut werden. Auch müssen sie so konstruiert werden, dass man sie aufeinander setzen kann, da ihre Hauptform die eines flachen Kastens ist. Kubische Aggregate dieser Art wird man bei genügender Wärmeisolation durch die Stromwärme auf der erforderlichen Temperatur, etwa 300° für die Zelle, etwa 400° für die Kette, halten können. Ausserdem braucht man Wärmeaustauscher, um die Wärme der abziehenden Gase an die eintretenden abzugeben. Die Kette bedarf noch einer Zirkulationspumpe für den Wasserstoff, um die nötige grosse Gasgeschwindigkeit zu unterhalten. Bringen somit die Erfordernisse des Wärmehaushaltes gewisse Verwickelungen im Aufbau mit sich, die naturgemäss für die Kette grösser

sind als für die Zelle, so treten für jene als weitere Erschwerung noch die Kosten der Speicherung der Energie hinzu. Bei einer Zellen-spannung von 1,7 Volt erhalten wir mit 50 KW.-Std. rund 1 kg Wasserstoff, hieraus ergibt sich, dass, wenn 200000 P.S. halbjährig auf Wasserstoff arbeiten, 150 Millionen Kubikmeter erzeugt werden, zu deren Aufbewahrung z. B. 15000 Gasometer zu je 10000 m³ erforderlich sind, die vielleicht zweckmässig zisternenartig in natürlichen oder in Stauseen völlig unter Wasser anzulegen wären.

Auch der Raumbedarf für die Kette ist trotz der relativ sehr hohen Stromdichte an den Elektroden immer noch hoch. 1000 Amp./m² an einer Elektrode gibt, da beide Elektroden wagerecht nebeneinander liegen, auf die von beiden Elektroden zusammen bedeckte Fläche bezogen, nur 500 Amp./m². Für den Platzbedarf der äusseren Glocken und der Zwischenräume muss man, auch bei grossen Abmessungen, noch mindestens ebensoviel Platz hinzurechnen, wodurch die Stromdichte, auf den Badquerschnitt bezogen, auf 250 Amp./m² herabgeht. Bei den kleinen Abmessungen der Versuchskette des vorigen Abschnitts verhält sich der Querschnitt einer Elektrode zu der des ganzen Bades etwa wie 1 : 10. Für die Höhe einer Kette muss man mindestens 10 cm rechnen, so dass die Leistung kaum über 2 KW./m³ hinaus zu steigern sein wird. Für eine 1000 Kilowatt-Anlage hätte man also mit einem Bäderhause von mindestens 1000 m³ nutzbaren Rauminhalt zu rechnen. Sollte dieser Raumbedarf zu gross sein, so stünde es schlecht mit den technischen Aussichten der Gasketten. Denn es liegt in der Natur elektrolytischer Apparate, dass das spezifische Leistungsvolum schwerlich jemals in eine höhere Grössenordnung emporgehoben werden kann.

Die Wirtschaftlichkeit des Wasserstoffakkumulators hängt somit von einer Reihe von Fragen ab, die kaum zu beantworten sind, bevor man nicht durch Versuchsbetriebe, die nicht zu klein sein dürfen, die nötigen Unterlagen erfahrungsgemäss gewonnen hat. Wir müssen uns vorläufig mit der Feststellung begnügen, dass sich nunmehr ein gangbarer Weg weisen lässt, den die Industrie oder der Staat, wenn ihnen daran gelegen ist, einschlagen können.

Den Herren *Alex Smirnoff* und *P. L. Lardy* danke ich für ihre Mitarbeit.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, März 1921.

Oxalylchlorid, VI. Mitteilung¹⁾.

Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalylchlorid

von

H. Staudinger, E. Schlenker²⁾ und H. Goldstein.

(27. III. 21.)

In dem Oxalylchlorid hofften wir ein bequemes Reagens zur Herstellung von ortho-Diketonen in der Hand zu haben. Die ersten Versuche zeigten aber, dass diese Erwartungen nicht ohne weiteres zutrafen. Denn es werden bei der *Friedel-Crafts'schen* Reaktion in der Regel nicht die gesuchten Diketone, sondern nur Ketonderivate erhalten, da das Oxalylchlorid durch Aluminiumchlorid unter Kohlenoxydabspaltung in Phosgen zersetzt wird. Nur bei dem reaktionsfähigen Phenoläther verläuft die Kondensation des Oxalylchlorids nach der *Friedel-Crafts'schen* Reaktion schneller, als seine Zersetzung. So konnte bei Versuchen, die der eine von uns gemeinsam mit *R. Schöller*³⁾ machte, aus Anisol das Anisil erhalten werden.

Merkwürdigerweise versagte die Reaktion bei mehrwertigen Phenoläthern. Bei Hydrochinonäther und Resorcin entstehen mit Oxalylchlorid Derivate des Benzophenons und nicht des Benzils, obwohl man gerade im letzteren Falle eine besondere Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffatoms hätte erwarten sollen. Bei Veratrol endlich erhält man neben dem Keton in geringer Menge das entsprechende Benzilderivat.

*Liebermann*⁴⁾ und seine Mitarbeiter konnten weiter in einer Reihe von Arbeiten zeigen, dass man durch Einwirken von Oxalylchlorid auf Anthracen, das auch besonders reaktionsfähige Wasserstoffatome hat, ein ortho-Diketon, das Ace-anthrenchinon, erhalten kann. Eine Reihe anderer kondensierter Kohlenwasserstoffe reagieren ähnlich⁵⁾; dagegen konnte aus Naphtalin und Oxalylchlorid kein Acenaphtenchinonderivat erhalten werden.

¹⁾ V. Mitteilung vergl. B. **46**, 1426 (1913).

²⁾ Vergl. Diss. *E. Schlenker*, Zürich 1920.

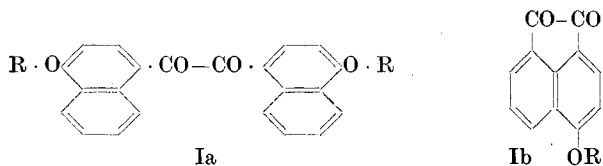
³⁾ Vergl. *H. Staudinger*, B. **45**, 1594 (1912).

⁴⁾ Vergl. *Liebermann* und *Zsuffa* B. **44**, 202, 852 (1911).

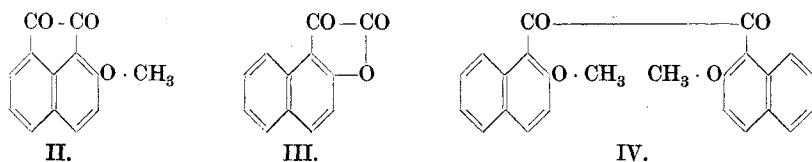
⁵⁾ Vergl. *Liebermann*, B. **44**, 1453 (1911); B. **45**, 1186 (1912).

Es schien uns nun möglich, bei Anwendung solcher Naphtalin-derivate, deren Wasserstoffatome besonders reaktionsfähig sind, zu Acenaphten-chinonderivaten zu gelangen, und wir haben die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Naphtoläther, die schon von *M. Giua*¹⁾ bearbeitet sind, von neuem aufgegriffen.

Bei α -Naphtoläther erhielten wir, entsprechend den früheren Beobachtungen, ein Derivat des Naphtils (Formel Ia)²⁾ und nicht des Acenaphten-chinons (Formel Ib).



β -Naphtoläther liefern mit Oxalylchlorid einmal ein Benzocumarandionderivat der Formel III, das auch leicht aus β -Naphtol und Oxalylchlorid erhalten werden kann; ferner nach den Untersuchungen von *M. Giua* ein Ketonderivat; ein Benzilderivat (von Formel IV) wurde nicht beobachtet; und schliesslich in geringer Ausbeute ein Acenaphten-chinonderivat (Formel II); dieses wird in der folgenden Arbeit beschrieben und ist auf anderem Weg leicht zugänglich.



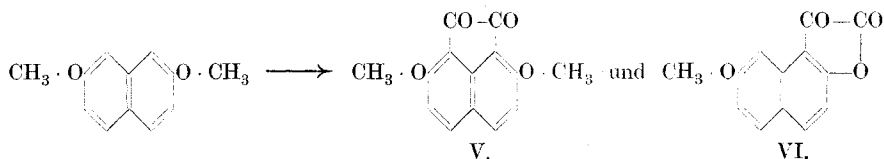
β -Naphtol-phenyläther und -benzyläther liefern bei der Kondensation mit Oxalylchlorid keine einheitlichen Produkte; die Reaktion wurde hier nicht weiter verfolgt.

Man sollte erwarten, dass der 2,7-Dioxynaphtalin-dimethyläther zur Herstellung von Acenaphten-chinonderivaten besonders geeignet sei, da hier die beiden Wasserstoffatome in 1,8-Stellung infolge der Nachbarschaft der Methoxygruppe sehr reaktionsfähig sein müssen.

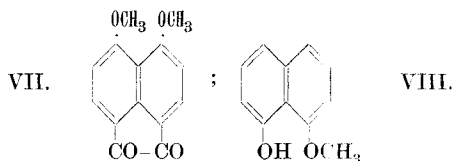
¹⁾ Vergl. *M. Giua*, G. 47, I. 51; C 1918, I. 1158.

²⁾ Der Körper ist voraussichtlich in 1,4-Stellung substituiert. *Gattermann* hat bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion mit α -Naphtoläthern eine Substitution des p-Wasserstoffs beobachtet. Vergl. B. 23, 1208 (1890); A. 357, 315 (1907).

Aber auch hier bildete sich hauptsächlich ein Cumarandionderivat der Formel VI und nur wenig Acenaphten-chinonderivat der Formel V.



Wir hofften schliesslich noch, dass der 1,8-Dioxynaphtalin-dimethyläther mit Oxalylchlorid ein Acenaphten-chinonderivat (VII) liefern könne und nicht ein Naphtilderivat. Hier müssten die zwei Wasserstoffatome in 4,5-Stellung sehr reaktionsfähig sein. Aber bei der Methylierung des 1,8-Dioxynaphtalins wurde bisher nicht der Dimethyläther erhalten, sondern nur der Monomethyläther VIII, der zu einer Kondensation nicht brauchbar ist.



Wir hatten schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass merkwürdigerweise das gegen Aluminiumchlorid viel empfindlichere Oxalylbromid bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion leichter Diketone liefert, als das Oxalylchlorid. Hier muss eben, wie schon früher ausgeführt, die Kondensation infolge der grösseren Reaktionsfähigkeit schneller verlaufen, als der Zerfall unter Kohlenoxydabspaltung. Dieser Gedankengang wurde mittlerweile auch von *Karl Fleischer* und *Paul Wolffer*¹⁾ aufgegriffen und zur Darstellung eines Acenaphten-chinonderivates verwertet. Wir hatten beim Naphtalin keine günstigen Erfahrungen gemacht und konnten mit Oxalylbromid Acenaphten-chinon nicht erhalten; es entsteht vielmehr, wie mit Oxalylchlorid, die α - und β -Naphtoësäure. Mit Anthracen bildet sich das Ace-anthrenchinon nur in geringer Menge; und zur Darstellung dieses interessanten Körpers ist Oxalylbromid nicht geeigneter als Oxalylchlorid. Dagegen scheint Oxalylbromid mit Phenoläthern leicht unter Bildung von ortho-Diketonderivaten zu reagieren, doch haben wir die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt; sie sollen wieder aufgegriffen werden.

¹⁾ Vergl. *Karl Fleischer* und *Paul Wolffer*, B. 53, 925 (1920).

Experimenteller Teil.

Versuchsbedingungen.

Die *Friedel-Crafts*'sche Reaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde in der Regel wie folgt vorgenommen: $\frac{1}{25}$ Mol. des Naphtalinderivates und etwas mehr als $\frac{1}{25}$ Mol. Oxalylchlorid wurden in 150 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst, dann wurden portionsweise, je nach der Heftigkeit der Reaktion, $\frac{2}{25}$ Mol. feingepulvertes Aluminiumchlorid evtl. unter Kühlung eingetragen. Nach zwölfstündigem Stehen und evtl. kurzem Erhitzen wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, weiter die Säuren aus dem Rückstand mit verdünnter Sodalösung extrahiert und dann mit 40-proz. Bisulfitlösung behandelt, wobei die Acenaphten-chinonderivate in Form der Bisulfitverbindungen zum Unterschied von Ketonen und Diketonen in Lösung gehen. Schliesslich wurde mit Natronlauge ausgezogen, um Naphtolderivate zu entfernen und die verbleibenden neutralen Rückstände untersucht.

Versuche mit α -Naphtoläthern.

Beim Zusatz von Aluminiumchlorid zu der Schwefelkohlenstofflösung von Oxalylchlorid und α -Naphtolmethyläther färbt sich der Kolbeninhalt unter starker Salzsäureentwicklung tiefrot. Beim Aufarbeiten erhält man neben Spuren einer nicht untersuchten Säure und geringen Mengen von Naphtolderivaten das schon von *Giua* beschriebene Naphtilderivat (vergl. Formel Ia) in einer Ausbeute von ca. 60 %; dagegen wurde ein Acenaphten-chinonderivat nicht beobachtet.

Das 1,1'-Dimethoxy-4,4'-dinaphtil erhält man aus Eisessig in schwefelgelben Krystallen vom Smp. 228—229°; es ist im Vergleich zu dem Acenaphten-chinonderivat sehr reaktionsträg und zeigt nicht dessen Kondensationsreaktionen; mit Indoxyl und Thio-indoxyl tritt hier wie beim Benzil keine Reaktion ein.

Mit α -Naphtoläthyläther wurde das 1,1'-Diäthoxy-4,4'-naphtil hergestellt, das aus Eisessig in gelbgrünen Blättchen vom Smp. 220—221° erhalten wird.

Versuche mit β -Naphtoläthern.

Das Reaktionsgemisch von 1 Mol. Nerolin, 1 Mol. Oxalylchlorid und 2 Mol. Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff wurde nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte aufgearbeitet. Durch Extrahieren

mit Soda erhält man das β -Benzo-cumarandion (vergl. Formel III) in einer Ausbeute von ca. 50%. Mit Bisulfit konnte 1,2 gr des Methoxy-acenaphten-chinons (Formel II) gewonnen werden, Ausbeute 3—4%; dieses bildet sich in besserer Ausbeute aus Oxalsäure-phenylimidechlorid und β -Naphtholäther, und ist in der folgenden Arbeit beschrieben. Der Rückstand löst sich zum grössten Teil in Natronlauge. Diese Naphthol-derivate, die wohl unter der verseifenden Wirkung des Aluminiumchlorids entstanden sind, wurden nicht genau untersucht, ebensowenig der neutrale Rückstand, der nach den Untersuchungen von *Giua* ein Ketonderivat darstellt.

Mit einem Überschuss von Oxalylchlorid (2 Mol.) verläuft der Versuch ungefähr in der gleichen Weise, nur sind die Ausbeuten an Lacton etwas grösser, dagegen die an Acenaphten-chinonderivat merkwürdigerweise sehr gering.

Um die Verseifung des Naphtholäthers zu begünstigen, die zur Bildung des Lactons notwendig ist, verwendeten wir grössere Mengen von Aluminiumchlorid (3 Mol.). Die Ausbeuten an Lacton sind etwas grösser (53%), Acenaphten-chinonderivat hat sich dabei nicht gebildet.

Um das evtl. primäre Reaktionsprodukt, die 2-Methoxy-naphthoylameisensäure zu erhalten, wurden 1 Mol. Nerolin und 1 Mol. Oxalylchlorid mit nur 1 Mol. Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht, in der Hoffnung, die Verseifung der Methoxy-gruppe zu vermeiden. Aber auch hier wurde nur das Lacton erhalten; allerdings in geringerer Ausbeute (ca. 25%); die gesuchte Säure wurde nicht beobachtet. Das Acenaphten-chinonderivat bildete sich nur in Spuren.

Schliesslich wurde noch 1 Mol. Oxalylchlorid auf 2 Mol. Nerolin mittels 2 Mol. Aluminiumchlorid einwirken gelassen, in der Hoffnung, dass hier das Naphtholderivat (IV) als Hauptprodukt entstehen würde; es bilden sich hier nur geringe Mengen Lacton, sehr viele neutrale Teile, ca. 70%, die evtl. das gesuchte Naphtholderivat oder das Keton enthalten, bisher aber nicht untersucht wurden.

Lacton der 2-Oxy-naphthoylameisensäure-(1);
4,5-Benzo-cumarandion-2,3¹⁾ (vergl. Formel III).

Das Lacton lässt sich aus heissem Eisessig oder Aceton umkrystallisieren und wird in orangegelben Nadelchen erhalten, die bei 183° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen. In Soda

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Vergl. die Arbeit von *Fries* und *Frellstedt* über Benzo-cumaranone. B. 54, 715 (1921).

und Natronlauge ist es löslich und wird bei Zusatz von Säure wieder ausgefällt; in Alkohol löst es sich beim Erwärmen auf, wird aber dabei verändert, möglicherweise durch partielle Veresterung.

0,1209 gr Subst. gaben 0,3205 gr CO₂ und 0,0334 gr H₂O

C₁₂H₆O₃ Ber. C 72,70 H 3,0%
 Gef. „ 72,39 „ 3,23%

Durch Methylierung in alkalischer Lösung sollte die Oxynaphtoylameisensäure in das bekannte Methoxyderivat¹⁾ überzuführen sein; doch konnte diese Methylierung weder mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in der Kälte oder in der Wärme nach dem von Graebe²⁾ ausgearbeiteten Verfahren erreicht werden, noch durch Behandeln mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung; in allen Fällen wurde das Lacton zurückerhalten.

Dagegen reagiert das Lacton wie die einfachen Cumarandionderivate mit Phenylhydrazin und o-Phenylendiamin³⁾.

Weitere β-Naphtoläther und Oxalylechlorid.

Der β-Naphtol-äthyläther reagiert mit Oxalylechlorid bei Gegenwart von 2 Mol. Aluminiumchlorid wie der Methyläther. Aus 6,9 gr Äther (1 Mol.), 6 gr Oxalylechlorid (1 Mol.) und 10,6 gr Aluminiumchlorid wurden 5,5 gr des obigen Lactons = 69% erhalten; ferner eine geringe Menge β-Äthoxy-acenaphten-chinon.

Aus β-Naphtol-benzyläther und Oxalylechlorid entsteht nicht das obige Lacton, sondern eine neue gelbe Säure, die nicht weiter untersucht wurde; ein Acenaphten-chinonderivat wurde dagegen nicht gewonnen. Hier ist möglicherweise der Reaktionsverlauf komplizierter, weil auch die Benzyl-Gruppe mit reagieren kann.

Aus β-Naphtol-phenyläther und Oxalylechlorid endlich entstehen nur sehr geringe Mengen einer Säure, die nicht untersucht wurde; durch Ausziehen mit Bisulfit wurden nur Spuren von einem Acenaphten-chinonderivat erhalten. Hier resultiert hauptsächlich ein neutraler, nicht weiter untersuchter Körper.

2,7-Dioxynaphtalin-dimethyläther und Oxalylechlorid.

Aus 7,5 gr des Äthers⁴⁾ (1 Mol.), 6 gr Oxalylechlorid (1 Mol.) und 10,6 gr Aluminiumchlorid (2 Mol.) wurden 4,1 gr = 45% des Lactons

¹⁾ Vergl. *L. Roussel*, Bl. [3] **17**, 310 (1897); C. **1897**, I, 764.

²⁾ Vergl. *Graebe*, A. **340**, 210 (1905).

³⁾ Vergl. *K. Fries* und *W. Pfaffendorf*, B. **45**, 154 (1912).

⁴⁾ Dargestellt nach *Ullmann*, A. **327**, 117 (1903).

(Formel VI) erhalten, das wieder durch Kochen mit Sodalösung extrahiert wurde. Ferner entstand 0,3 gr des 2,7-Dimethoxy-acenaphten-chinons (Formel V), das identisch mit dem mittels Oxalsäure-phenylimidchlorid erhaltenen Produkt war und in der nächsten Arbeit beschrieben wird.

Wenn man mit einem grossen Überschuss von Oxalylehlorid nach den Angaben von *Liebermann* arbeitet, so wird die Ausbeute an dem Lacton nicht günstiger und das Acenaphten-chinonderivat nur in Spuren gebildet.

Lacton der 2-Oxy-7-Methoxy-naphtoylameisensäure-(1)
(Methoxybenzo-cumarandion) (vergl. Formel VI).

Nach dem Ausfällen aus der Sodalösung mit Säure stellt das Lacton ein leuchtend rotes Pulver dar, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Toluol schlägt die Farbe in braungelb um¹⁾. Das umkrystallisierte Lacton schmilzt bei 184° unter Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung; in Äther ist es unlöslich, in Alkohol löst es sich beim Kochen, doch ist es nicht unverändert wieder daraus zurückzugewinnen.

0,1320 gr Subst. gaben 0,3320 gr CO₂ und 0,0446 gr H₂O

C ₁₃ H ₈ O ₄	Ber. C 68,42	H 3,51%
	Gef. „ 68,62	„ 3,78%

1,8-Dioxynaphtalin-monomethyläther. (Formel VIII.)

Das 1,8-Dioxynaphtalin lässt sich nicht analog den einfachen Naphtolen mit Alkohol in Schwefelsäure veräthern; beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat in der Kälte wird der obige Äther in ungenügender Ausbeute erhalten. Dagegen gewinnt man ihn fast quantitativ, wenn man das von *Ullmann* zur Darstellung des 2,7-Dioxynaphtalinäthers angegebene Verfahren anwendet²⁾; zur Reinigung wird in Äther gelöst und nach dem Abtreiben des Lösungsmittels destilliert. Das Destillat erstarrt in der Vorlage und durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man das obige Produkt in weissen Kry-stallen vom Smp. 55—56°. In allen organischen Lösungsmitteln ist der Körper sehr leicht löslich; in verdünnter Natronlauge löst er sich auch in der Hitze nur schwer, und deshalb glaubten wir zuerst, den

¹⁾ Event. findet erst beim Umkrystallisieren die Lactonbildung statt.

²⁾ Vergl. *Ullmann*, A. 327, 117 (1903).

Dimethyläther in den Händen zu haben; die alkoholische Lösung färbt sich aber mit Eisenchlorid tiefrot, was das Vorhandensein der freien Hydroxyl-Gruppe beweist. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich der Äther allmählich.

0,1763 gr Subst. gaben 0,4886 gr CO₂ und 0,0948 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₂ O ₂	Ber. C	76,6	H	6,4%
C ₁₁ H ₁₀ O ₂	Ber. „	75,86	„	5,75%
	Gef. „	75,61	„	6,02%

Wir versuchten, den Äther im Bombenrohr mit Methyljodid weiter zu methylieren, ohne Erfolg; der Äther wurde unverändert zurückgewonnen. Die Verseifung des Methyljodids geht wohl rascher vor sich als die Methylierung¹⁾.

Da der Dimethyläther bisher nicht zu erhalten war, wurden mit dem 1,8-Dioxynaphtalin keine Versuche unternommen.

Kondensation von Oxalylchlorid mit Phenoläthern.

Mit Anisol entsteht in Schwefelkohlenstofflösung das Anisil in einer fast 80-proz. Ausbeute, das aus Alkohol in citronengelben Krystallen vom Smp. 133⁰ erhalten wurde²⁾.

Mit Resorcin-dimethyläther konnte in Schwefelkohlenstofflösung unter den gleichen Bedingungen nur das 2,4,2',4'-Tetra-methoxy-benzophenon erhalten werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in schwach gelben Krystallen vom Smp. 129—130⁰ gewonnen wurde³⁾.

Mit Hydrochinon-dimethyläther erhält man endlich das 2,5,2',5'-Tetra-methoxy-benzophenon, das bei 109⁰ nach dem Umkrystallisieren schmolz⁴⁾.

Mit Brenzkatechin-dimethyläther (Veratrol) entsteht neben dem 2,3,2',3'-Tetra-methoxy-benzophenon, das bei 145⁰ schmolz, eine kleine Menge des Diketonderivates, das Veratril vom Smp. 214⁰.

¹⁾ Herr Prof. Fierz macht uns in lebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, dass die Methylierung häufig leichter mit Methylchlorid als mit Methyljodid erfolgt; wohl deshalb, weil die Verseifung des Halogenalkyls durch die Natronlauge dort langsamer von statten geht.

²⁾ In der früheren Arbeit, B. 45, 1594 (1912), ist aus Versehen ein falscher Smp. (95⁰) angegeben.

³⁾ Vergl. J. Tambor, B. 43, 1889 (1910), der einen Smp. von 130⁰ angibt.

⁴⁾ Nach Hugo Kaufmann und J. Fritz, B. 41, 4425 (1908), Smp. 109⁰.

Versuche mit Oxalylbromid.

Mit Benzol und Aluminiumbromid entsteht, wie früher beschrieben, Benzil und Benzophenon; mit Naphtalin wurde nur α -Naphtoësäure und ein Gemisch von α - und β -Säure, dagegen keine Spur von Ace-naphten-chinon erhalten, mit Anthracen nur geringe Mengen Ace-anthrenchinon, das mit Bisulfit nach den *Liebermann's*chen Angaben extrahiert wurde.

Zürich, Chemisches Institut d. Eidg. Techn. Hochschule.

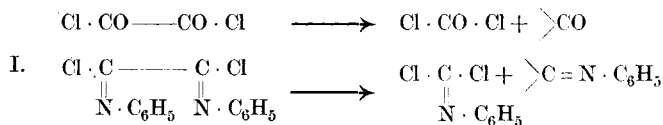
Oxalylechlorid, VII. Mitteilung¹⁾.
Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalsäure-
imidechlorid-derivaten

von

H. Staudinger, H. Goldstein und E. Schlenker²⁾.

(27. III. 21.)

Oxalylechlorid wird durch Aluminiumchlorid in Kohlenoxyd und Phosgen zerlegt; deshalb gelingt es nur schwer, damit ortho-Diketon-derivate nach der *Friedel-Crafts's*chen Reaktion zu erhalten. Wir versuchten statt dessen Oxalsäure-phenyl-imidechlorid zu verwenden, in der Hoffnung, dass hier eine analoge Spaltung nur schwer stattfände; denn hier müssten Phenyl-isonitril und Phenyl-isonitrilchlorid entstehen, eine Spaltung, die voraussichtlich infolge der stark ungesättigten Natur des Phenyl-isonitrils viel weniger leicht vor sich geht³⁾.



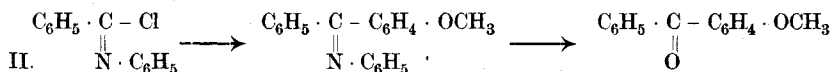
¹⁾ V. Mitteilung, vergl. B. **46**, 1426 (1913). VI. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Der grössere Teil der Arbeit wird von Herrn *E. Schlenker* in seiner Diss. veröffentlicht, Zürich 1920.

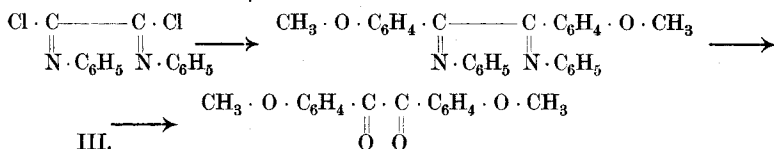
³⁾ Bei starkem Erhitzen tritt ein derartiger Zerfall in geringem Masse ein.

Die ortho-Diketone, resp. Acenaphten-chinonderivate, die, wie in der vorigen Arbeit beschrieben, mit Oxalylchlorid nur in schlechter Ausbeute zugänglich sind, sollten hier durch Zersetzung der primären Reaktionsprodukte, der *Schiff'schen* Basen, entstehen.

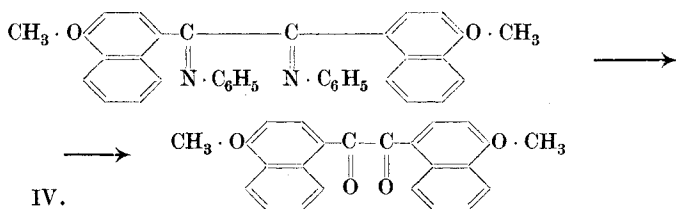
Friedel-Crafts'sche Reaktionen mit Imidchloriden sind noch nicht eingehender untersucht. Wir fanden, dass Phenylimidchloride in der Regel viel träger als die entsprechenden Säurechloride reagieren; so setzt sich z. B. Benzanilid-imidchlorid mit Benzol nicht um, nur mit dem reaktionsfähigen Anisol liefert es p-Methoxy-benzophenon.



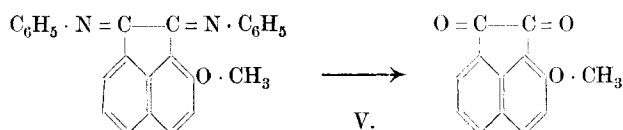
Auch Oxalsäure-phenylimidchlorid liefert mit Benzol entsprechend kein Benzil, dagegen entsteht mit Anisol das Anisil; dasselbe ist allerdings nicht leicht zu isolieren, da das Imidchlorid, worauf noch später eingegangen wird, durch das Aluminiumchlorid zum Teil in braune amorphe Massen verwandelt wird.



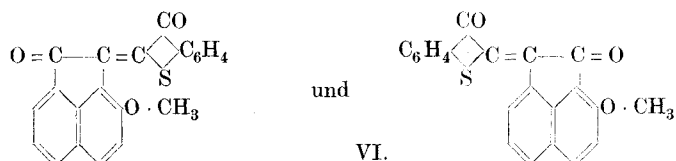
Aus Naphtalin bildet sich ebenfalls nur in ganz geringer Menge Acenaphten-chinon, die Hauptmenge des Imidchlorids wird zersetzt. Dagegen setzten sich die reaktionsfähigen Naphtoläther wieder leichter um. Aus α -Naphtolmethyläther sollte man das in der vorigen Arbeit beschriebene Naphtilderivat erhalten; doch konnten bisher keine einheitlichen Produkte isoliert werden.



Dagegen gewinnt man aus β -Naphtol-methyl- und -äthyläther auffallend leicht Acenaphten-chinonderivate, das β -Methoxy- und β -Äthoxy-acenaphten-chinon; und zwar konnte der erste Körper bei günstigen Versuchsbedingungen in einer Ausbeute von 75% erhalten werden.

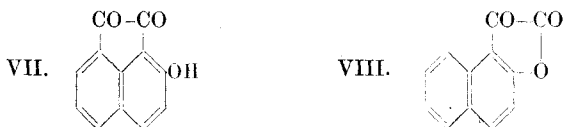


Die neuen Acenaphten-chinonderivate lassen sich, wie der Grundkörper, zu Farbstoffsynthesen verwenden¹⁾. Den Farbstoffen können natürlich zweierlei Formeln zukommen; bisher wurde die Konstitution der mit Thio-indoxyl und Indoxyl erhaltenen Reaktionsprodukte nicht näher geprüft.



Andere β -Naphtoläther, der Naphtol-phenyläther und -benzyläther, liefern bei der Kondensation mit Oxalsäure-phenylimidechlorid nur in sehr geringer Ausbeute Acenaphten-chinonderivate. Aus β -Naphtolbenzoat und -acetat konnten solche gar nicht erhalten werden.

Es wurde schliesslich auch die Umsetzung von freiem β -Naphtol untersucht²⁾. Dieses tritt in der Tat sehr leicht in Reaktion, doch bildet sich nicht das gesuchte β -Oxy-acenaphten-chinon (VII), sondern es entsteht in ca. 75-proz. Ausbeute das Benzo-cumarandion (VIII), das schon aus β -Naphtoläther und Oxalylchlorid erhalten worden war.



Auch Derivate des β -Naphtylamins, und zwar das Benzoylderivat und das β -Dimethyl-naphtylamin, wurden mit dem Imidechlorid in Reaktion gebracht, in der Hoffnung, β -Amino-acenaphten-chinonderivate zu erhalten; doch hier glückte die Kondensation nicht, ebensowenig wie die Kondensation mit β -Thionaphtol-methyläther.

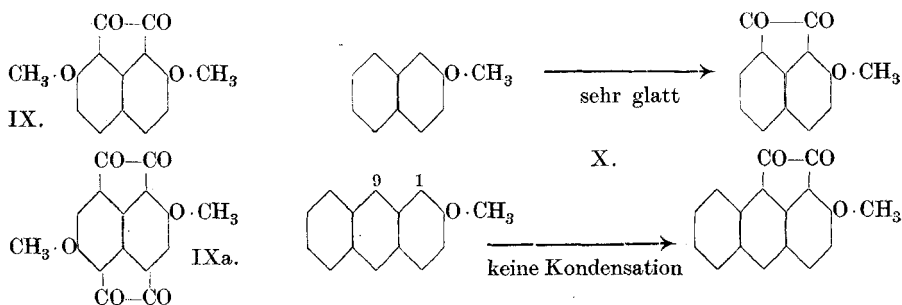
Da das Nerolin sich so leicht umsetzt, so muss man annehmen, dass dort die Wasserstoffatome in 1,8-Stellung durch die Methoxygruppe besonders beweglich geworden sind; 2,7-Dioxynaphtalin-methyläther sollte deshalb noch leichter in Reaktion treten, da hier zwei Methoxy-

¹⁾ A. Bezdrick und P. Friedländer, M. 29, 375 (1908); C. 1908, II. 515.

²⁾ Ullmann beschrieb kürzlich Friedel-Crafts'sche Kondensationen mit freien Phenolen: B. 52, 2098 (1919).

gruppen auf die gleichen Wasserstoffatome einwirken; die Kondensation zu einem Acenaphten-chinonderivat IX verläuft aber viel weniger glatt; eine Erklärung kann für dieses auffallende Verhalten, wie auch für die merkwürdig leicht vor sich gehende Reaktion beim Nerolin nicht gegeben werden. Ebenso ist sehr merkwürdig, dass beim 2,6-Dimethoxy-naphtalin die Reaktion fast vollständig ausbleibt und man nicht einen Körper der Formel IX a erhält.

Von Anthracenderivaten wurden bisher ausser dem Anthracen selbst, das sehr geringe Ausbeuten an dem von *Liebermann*¹⁾ hergestellten Ace-anthrenchinon liefert, noch β -Methyl-anthracen und β -Methoxy-anthracen untersucht, von dem wir hofften, dass es analog den β -Naphtol-äthern ein Ace-anthrenchinonderivat X in günstiger Ausbeute liefern könne. Merkwürdigerweise tritt es aber nur sehr unvollkommen in Reaktion, obwohl hier nicht nur das H-Atom 1, sondern auch das mittlere H-Atom (9) besonders beweglich sein sollte.



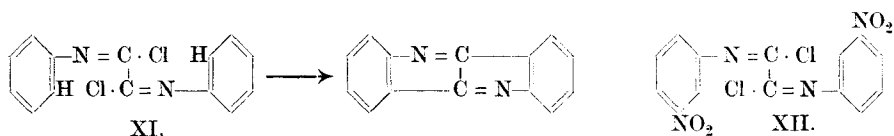
Mit andern Kohlenwasserstoffen, wie Diphenyl, Fluoren, Phenanthren, Acenaphten wurden mit Imidchlorid, wie zu erwarten war, keine Kondensationsprodukte erhalten.

Bei allen beschriebenen Umsetzungen mit Oxalsäure-phenylimidchlorid beobachtet man braune amorphe Zersetzungsprodukte, die auch entstehen, wenn man das Imidchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid längere Zeit allein reagieren lässt.

Anfangs dachten wir daran, dass die Phenyl-gruppe des Anilinstoffes eventuell in para-Stellung mit dem Chloratom in Reaktion getreten sei, und dass sich so hochmolekulare Kondensationsprodukte gebildet hätten. Aber Oxalsäure-p-tolylimidchlorid, bei dem die p-Wasser-

¹⁾ Vergl. *Liebermann* und *Zsuffa*, B. 44, 202 (1911).

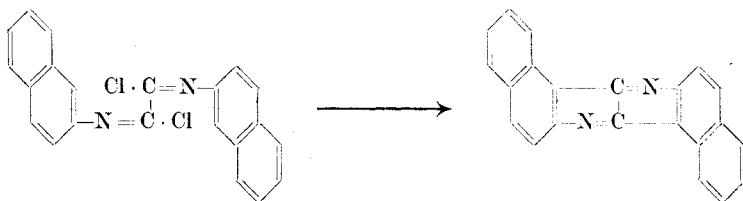
stoffatome besetzt sind, verändert sich durch Aluminiumchlorid in derselben Weise. Wir dachten nun daran, dass eventuell eine innere Kondensation im Sinne folgender Formel stattfinden könnte.



Deshalb untersuchten wir das Verhalten des Oxalsäure-*m*-nitrophenylimidchlorids (XII). Hier sollten durch die Nitrogruppen die Wasserstoffatome reaktionsträg sein, es sollte also eine innere Kondensation schwer erfolgen und somit die Umsetzung mit Nerolin begünstigt sein. Aber das Acenaphten-chinonderivat bildet sich in sehr geringer Ausbeute.

Weiter stellten wir die Imidchloride aus Oxalsäure- α - und β -naphthylamid her. Diese neuen Produkte unterscheiden sich von den bisher bekannten Oxalsäure-imidchloriden sehr auffallend durch ihre Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol. Mit Nerolin liefern beide Imidchloride kein Acenaphten-chinonderivat; wohl infolge der Reaktionsträgheit der Chloratome und nicht, wie wir anfangs meinten, wegen innerer Kondensation.

Eine solche sollte hauptsächlich beim β -Derivat stattfinden, da hier die α -H-Atome in folgender Weise hätten in Reaktion treten können:

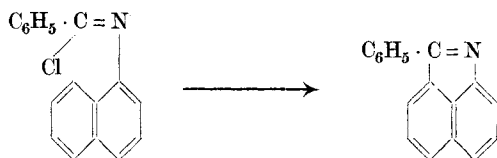


Aber auch hier erhält man mit Aluminiumchlorid dunkle amorphe Massen, und zwar erfolgt die Zersetzung ziemlich leicht. Ähnliche Produkte entstehen auch beim längeren Kochen der Imidchloride in höhersiedenden Lösungsmitteln, wie z. B. Nitrobenzol; ferner beim Behandeln derselben mit konzentrierter Schwefelsäure¹⁾.

¹⁾ *Bauer*, B. **40**, 2650 (1907) und B. **42**, 2111 (1909) hat die Bildung von Isatinderivaten beim Behandeln von Oxalsäure-imidchloriden mit Schwefelsäure beobachtet; wir konnten Isatinderivate aus den neuen Produkten bisher nicht isolieren, obwohl infolge der grösseren Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Naphtalinkern die Bedingungen scheinbar recht günstig gewesen wären.

Dies führte uns zu der Vorstellung, dass Imidchloride durch das Aluminiumchlorid gar nicht derart verändert werden, dass eine intermolekulare *Friedel-Crafts*'sche Reaktion erfolgt, sondern dass eine Zersetzung wie beim Oxalylechlorid eintritt. Dabei entstehen Isonitril¹⁾ und Isonitrilchlorid (vergl. Formel I), beides sehr unbeständige Produkte, die bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die braunen hochmolekularen Körper liefern.

Eine innere Kondensation bei Imidchloriden hätte man hauptsächlich bei den Imidchloriden des α - eventuell auch des β -Benzoyl-naphtylamins erwarten sollen; dort erhofften wir z. B. folgendes Ringprodukt:



Dieser Körper war aber nicht zu erhalten, und wir kamen deshalb zur Ansicht, dass innere Kondensationen bei Imidchloridderivaten nicht stattfinden können, wohl deshalb, weil sich das Aluminiumchlorid an das Stickstoffatom anlagert, und diese Komplexverbindung mit fünfwertigem Stickstoff keinen reaktionsfähigen aromatischen Rest mehr enthält²⁾.

Schliesslich wurden noch Versuche mit Dicyan gemacht; dieses sollte sich bei Gegenwart von Salzsäure wie das einfache Diimidchlorid der Oxalsäure verhalten. In der Tat kann man aus Nerolin so das Methoxy-acenaphten-chinon erhalten, die Ausbeuten sind aber nicht günstig³⁾.



Auch sonst lassen sich Dicyan und Salzsäure statt Oxalylechlorid zur Einführung von Dicarboxyl-Gruppen verwenden, z. B. haben wir heterocyclische Fünfringe, Cumarandionderivate, auf diese Weise erhalten

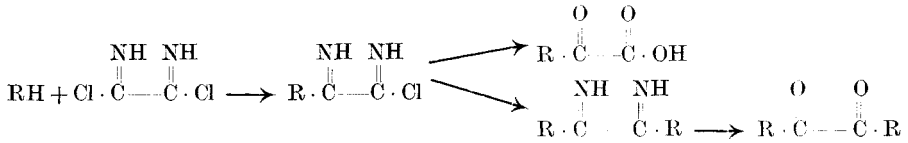
¹⁾ Beim Aufarbeiten der Reaktionen beobachtet man oft den Isonitrilgeruch.

²⁾ Die Aminogruppe in komplexer Bindung verhält sich wie die Nitrogruppe, sie ist also ein Substituent, der den Eintritt weiterer Gruppen erschwert. Die aromatischen Nitroprodukte lassen sich bekanntlich auch nicht bei der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion verwenden.

³⁾ Im letzten Heft dieser Zeitschrift, *Helv.* **4**, 203 (1921) berichten *P. Karrer* und *J. Ferla* über ganz ähnliche Versuche und dies veranlasst uns, unsere Versuche, die schon länger zurückliegen, zu veröffentlichen.

können. Über diese Versuche soll aber später in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Schon vor einiger Zeit hat *D. Vorländer*¹⁾ über die *Friedel-Crafts*'sche Reaktion mit Dicyan berichtet; er hat auf diese Weise Benzoylcyanid und Benzoylcyanidderivate und weiter Diketone erhalten und erklärt die Reaktion nach folgender Gleichung:



Es ist natürlich wahrscheinlich, dass in allen Fällen, auch bei den obigen Versuchen, stufenweise Reaktion eintritt; das primäre Produkt, bei dem nur eine Gruppe reagiert hat, wird nur dann leicht zu fassen sein, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der es sich zu dem Diketonderivat weiter umsetzt, nicht zu gross ist.

Experimenteller Teil.

Oxalsäure-phenylimidchlorid und Naphtalinderivate.

Ausführung der Versuche.

Die meisten Versuche wurden mit Oxalsäure-phenylimidchlorid ausgeführt, das nach den früheren Angaben hergestellt²⁾, zur Reinigung aus Ligroin umkrystallisiert war; sie wurden in der Regel wie folgt vorgenommen.

$\frac{1}{25}$ Mol. des zu untersuchenden Körpers, $\frac{1}{25}$ Mol. Imidchlorid und $\frac{2}{25}$ Mol. Aluminiumchlorid wurden der Reihe nach unter Kühlung und Umschütteln in 80 cm³ Lösungsmittel, Schwefelkohlenstoff oder Benzol, eingebracht und nach kurzem Stehen in der Kälte zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurde mit 10-proz. Salzsäure versetzt, das Lösungsmittel durch Wasserdampf abgetrieben und der Kolbeninhalt eine halbe Stunde erhitzt, um die primären *Schiff*'schen Basen zu spalten. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde abfiltriert, ausgewaschen, mit Soda behandelt, um die Säure zu extrahieren, dann wurden durch Erwärmen mit wässrigem Bisulfit Acenaphten-chinonderivate entfernt und schliesslich mit Natronlauge behandelt, um Naphtolderivate zu lösen. Aus dem neutralen Rückstand wurde ver-

¹⁾ Vergl. *D. Vorländer*, B. **44**, 2455 (1911).

²⁾ *R. Bauer*, B. **40**, 2650 (1907).

sucht, krystallisierte Körper zu isolieren; oft ohne Erfolg, weil derselbe infolge Zersetzung des Oxalsäure-phenylimidchlorids durch Aluminiumchlorid stark verschmiert war.

Kondensation mit Naphtalin.

5 gr Naphtalin (1 Mol.), 11 gr Imidchlorid (1 Mol.), 10,6 gr Aluminiumchlorid (2 Mol.) werden in 80 cm³ Schwefelkohlenstoff vier Stunden lang gekocht. Der Rückstand ist tief dunkel gefärbt, er enthält keine Säuren; mit Bisulfit konnten Spuren von Acenaphten-chinon extrahiert werden, das bei 255^o schmilzt. Die Hauptmenge war ein neutraler Rückstand, der dunklere, amorphe Massen darstellte, Zersetzungsprodukte des Imidchlorids.

In der Kälte geht die Reaktion noch schlechter, es bildet sich bei 24-stündigem Stehen gar kein Acenaphten-chinon; auch nicht mit wasserfreiem Eisenchlorid.

Kondensation mit α -Naphtoläther.

6 gr des Äthers (1 Mol.), 11 gr Imidchlorid (1 Mol.), 10,6 gr Aluminiumchlorid (2 Mol.) werden in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff zwei Stunden gekocht; beim Aufarbeiten wurde weder eine Säure, noch ein Acenaphten-chinonderivat erhalten; im neutralen Rückstand konnte auch das gesuchte 1,1'-Dimethoxy-4,4'-naphtil (Formel IV) nicht isoliert werden.

Kondensation mit β -Naphtol-methyl-äther.

Zur Erlangung guter Ausbeuten an β -Methoxy-acenaphten-chinon ist es, hauptsächlich beim Arbeiten mit grösseren Mengen, notwendig, Aluminiumchlorid unter Umrühren in kleinen Portionen zu dem Gemisch von Imidchlorid und Nerolin in Benzol zuzugeben; oder noch besser umgekehrt: zu Aluminiumchlorid in Benzol eine Lösung von Imidchlorid und Nerolin in Benzol zulaufen zu lassen. Es ist ferner vorteilhaft, einen Überschuss an Nerolin anzuwenden, da ein Teil des Imidchlorids durch das Aluminiumchlorid zerstört wird.

In einem Rundkolben von ca. 1½ l bringt man die Suspension von 81 gr fein pulverisiertem, aber nicht frischbereitetem Aluminiumchlorid (2 Mol.)¹⁾ in 100 cm³ Benzol und lässt im Verlauf von zwei Stunden eine Lösung von 90 gr Nerolin (2 Mol.) und 82,2 gr Imidchlorid²⁾

¹⁾ Das frisch bereitete Aluminiumchlorid ist zu reaktionsfähig.

²⁾ Das Imidchlorid ist nicht völlig gelöst, sondern z. T. suspendiert.

(1 Mol.) in 500 cm³ Benzol langsam unter starkem Rühren mit der Turbine zutropfen. Eine schwache Erwärmung bei der Reaktion ist günstig; erwärmt sich das Gemisch zu stark, so muss zeitweise mit kaltem Wasser gekühlt werden. Nach sechsständigem Stehen in der Kälte wird dann zum Beenden der Reaktion eine halbe Stunde auf 50—55° erhitzt. Zum Aufarbeiten wird in ca. 400 gr Eis und 80 cm³ konzentrierte Salzsäure eingetragen; die vorher dunkle Masse wird dabei orange-rot. Darauf wird das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben, der abfiltrierte Rückstand in ca. 500 cm³ einer 40-proz. Natriumbisulfatlösung eine Viertelstunde auf 70—80° erwärmt. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, wobei das überschüssige Nerolin schmilzt und bei dem Erkalten sich zusammenballt. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand noch einmal mit ca. 100 cm³ Bisulfatlösung behandelt, die Filtrate werden mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme versetzt und so das β -Methoxy-acenaphten-chinon als voluminöser gelber Körper abgeschieden. Das abfiltrierte Produkt ist in der Regel rein. Versuch 1: 45 gr = 75%; Versuch 2: 47 gr = 77% Ausbeute auf Imidchlorid berechnet.

β -Methoxy-Acenaphten-chinon.

(Formel V.)

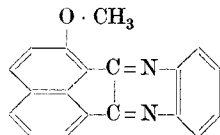
Das Chinon lässt sich aus Eisessig umkrystallisieren und stellt rein gelbe Blättchen vom Smp. 215—216° dar; in den meisten anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol ist es beinahe unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tieferer Farbe und wird verdünnt mit Wasser wieder ausgefällt.

0,1370 gr Subst. gaben 0,3692 gr CO₂ und 0,0496 gr H₂O

C₁₃H₈O₃ Ber. C 73,50 H 3,82%

Gef. „ 73,52 „ 4,04%

Methoxy-acenaphten-chinon und o-Phenylendiamin.



Das in kochendem Eisessig suspendierte Chinon wird mit etwas mehr als der berechneten Menge o-Phenylendiamin in ätherischer Lösung versetzt. Es entsteht eine braune Lösung, aus der auch bei

längerem Stehen nichts krystallisiert. Das Chinoxalinderivat wird daher mit Wasser ausgefällt und zweimal aus viel Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadelchen vom Smp. 182—183,5^o 1).

0,1297 gr Subst. gaben 11,60 cm³ N₂ (17^o, 723 mm)
 C₁₉H₁₂ON₂ Ber. N 9,86%
 Gef. „ 10,00%

β-Methoxy-acenaphten-indolindigo.

Es wurde nach der von A. Bezdrick und P. Friedländer²⁾ für die Darstellung des analogen Farbstoffes aus Acenaphten-chinon ausgearbeiteten Vorschrift verfahren. Man erhält so den obigen Körper in schwarz-violett gefärbten Nadelchen, die zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert werden; das Produkt lässt sich leicht verküpen und färbt Baumwolle blauviolett an.

0,1227 gr Subst. gaben 4,80 cm³ N₂ (20^o, 722 mm)
 C₂₁H₁₃O₃N Ber. N 4,29%
 Gef. „ 4,28%

β-Methoxy-acenaphten-thionaphten-indigo.

(Vergl. Formel VI.)

Auch hier wurde nach der Vorschrift der genannten Autoren verfahren; man erhält einen prächtig rot gefärbten Körper, den Methoxy-ciba-scharlach, der sich aber etwas schwerer als der nicht substituierte Körper verküpt. Die Küpe färbt Baumwolle tiefrot an. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit tiefblauer Farbe.

0,1993 gr Subst. gaben 0,5339 gr CO₂ und 0,0658 gr H₂O
 C₂₁H₁₂O₃S Ber. C 73,25 H 3,49%
 Gef. „ 73,08 „ 3,69%

Versuche zur Darstellung von β-Methoxy-acenaphten-chinon unter verschiedenen Bedingungen.

1. Einfluss der Lösungsmittel und der Temperatur.

Es wurden ¹/₂₅ Mol. Imidchlorid, ¹/₂₅ Mol. Nerolin, ²/₂₅ Mol. Aluminiumchlorid unter Erwärmen in einem der angegebenen Lösungsmittel aufeinander einwirken gelassen; die untenstehende Tabelle zeigt, dass bei einer längeren Einwirkung in Schwefelkohlenstoff die Ausbeute an dem Chinon geringer wird, dass in Benzol die Dauer der Reaktion

¹⁾ Mit o-Toluylen-diamin wird ein unscharf schmelzendes Reaktionsprodukt erhalten, wohl ein Gemisch von den beiden isomeren Körpern.

²⁾ Vergl. A. Bezdrick und P. Friedländer, M. 29, 385 (1908).

entsprechend kürzer sein muss, und dass in Toluol auch bei kurzer Einwirkung kein Acenaphten-chinonderivat mehr entsteht. Bei den Versuchen 6 und 7 erhält man statt dessen einen tiefroten basischen Farbstoff, dessen salzsaures Salz prächtige rote Nadelchen bildet; möglicherweise ist dieser Farbstoff ein Umlagerungsprodukt der primär entstehenden *Schiff'schen* Base (Vergl. Formel V). Er kann mit heisser verdünnter Salzsäure leicht extrahiert werden; durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu dieser Lösung wird das salzsaure Salz ausgeschieden. Der Farbstoff ist noch nicht weiter untersucht.

Bei Versuch 4 wurde nach zweistündigem Kochen der Schwefelkohlenstoff verdampft, dann einige Stunden auf 120° erhitzt. Wie nach den anderen Versuchen zu erwarten, ist die Ausbeute in diesem Fall sehr ungünstig.

Tabelle I.

Vers. No.	Lösungsmittel	Dauer des Erh.	Ausbeute an Acenaphten-chinon-derivat
1	CS ₂	9 Std.	36 %
2	CS ₂	24 Std.	40 %
3	CS ₂	48 Std.	6 %
4	CS ₂	2 Std., dann 1 Std. 120°	6 %
5	Benzol	2 Std.	47 %
6	Benzol	24 Std.	— ¹⁾
7	Toluol	20 Min.	— ¹⁾

2. Einfluss von Katalysatoren.

Da die *Friedel-Crafts'sche* Reaktion von Imidchloriden bisher noch kaum untersucht war, so wurden die verschiedensten Katalysatoren (in Schwefelkohlenstoff-Lösung, 80 cm³) angewandt; alle andern Katalysatoren ausser Aluminiumchlorid liefern höchstens Spuren des gesuchten Kondensationsproduktes; Zinntetrachlorid gab mit dem Imidchlorid gut charakterisierte Doppelverbindungen, aber trotzdem trat keine Umsetzung ein.

Tabelle II.

Vers. No.	Katalysator	Dauer des Erh.	Ausbeute
8	ZnCl ₂ anhydr.	4 Std.	Spuren
9	SnCl ₄ anhydr.	2 Std.	Spuren
10	FeCl ₃ anhydr.	2 Std.	Spuren
11	FeCl ₃ anhydr.	24 Std. kalt geschüttelt	Spuren

¹⁾ Der rote basische Farbstoff entsteht.

Es wurde noch versucht, ob man eventuell mit nur einer Mol. Aluminiumchlorid eine günstigere Kondensation erreichen könne als mit 2 Mol. Dadurch, dass man während der Reaktion einen lebhaften Strom trockenen Salzsäuregases einleitet, sollte das Aluminiumchlorid ständig regeneriert werden; die Ausbeute war aber in diesem Fall nur 5%. Nimmt man umgekehrt einen Überschuss von Aluminiumchlorid, 3 Mol. statt 2 Mol., so sind die Ausbeuten an Acenaphten-chinonderivat nicht besser. Schliesslich scheint es ungünstig zu sein, ganz frisch-bereitetes, sehr aktives Aluminiumchlorid zu verwenden; die Ausbeute ist etwas niedriger, als bei schwach wasserhaltigem Aluminiumchlorid; ähnliche Erfahrungen wurden schon früher gemacht.

3. Weitere Versuchsanordnung.

Es war anfangs nicht klar, ob das Aluminiumchlorid stärker auf das Imidchlorid oder auf das Nerolin zerstörend wirke. Es wurden deshalb Nerolin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zusammengegeben, Imidchlorid eingetragen, und so 62% Ausbeute erhalten, während nur 8% Ausbeute entsteht, wenn man Nerolin in ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Imidchlorid einträgt. Darnach ist das Imidchlorid viel empfindlicher gegen Aluminiumchlorid, als das Nerolin.

Es ist ziemlich einerlei, ob man Aluminiumchlorid in ein Gemisch von Imidchlorid und Nerolin einträgt — hierbei wurde 58% Ausbeute erhalten — oder ob man Nerolin und Imidchlorid zu Aluminiumchlorid zugibt; wobei 65% Ausbeute entstehen.

Bei allen diesen letztbeschriebenen Versuchen wurde Benzol als Lösungsmittel verwandt und die Reaktion während drei Stunden bei ca. 50° durchgeführt.

Tabelle III.

Vers. No.	Art des Eintragens	Ausbeute
12	AlCl ₃ in Im. + Nerolin	58 %
13	Im. in Nerolin + AlCl ₃	62 %
14	Nerolin in AlCl ₃ + Im.	8 %
15	Nerolin + Im. in AlCl ₃	65 %

Kondensation mit β -Naphtol-äthyläther.

Die Kondensation wurde wie beim Methyläther in Benzollösung vorgenommen; die Ausbeute ist aber hier schlechter; sie betrug 9,0 gr

bei Verwendung von 17,2 gr Naphtoläther = 44%, während bei dem Methyläther bis 75% Ausbeute erhalten wurden. Weitere Produkte wurden auch hier nicht isoliert. Das β -Äthoxy-acenaphten-chinon ist sowohl in Eisessig, wie auch in anderen Lösungsmitteln leichter löslich als das Methoxyderivat. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig zersetzt es sich teilweise und wurde durch Umfällen in Bisulfidlösung gereinigt; es schmilzt bei 141°—142°.

0,1538 gr Subst.	gaben	0,4181 gr CO ₂	und	0,0659 gr H ₂ O
0,1614 gr Subst.	gaben	0,4374 gr CO ₂	und	0,0669 gr H ₂ O
C ₁₄ H ₁₀ O ₃	Ber.	C 74,34	H	4,43 %
	Gef. I.	74,16	„	4,79 %
	Gef. II.	73,94	„	4,64 %

Das Acenaphten-chinonderivat kondensiert sich, wie das vorige, mit o-Phenylen-diamin, mit Indoxyl und Thio-indoxyl; die Reaktionsprodukte wurden nicht näher untersucht.

Kondensation mit β -Naphtol-phenyläther.

Es wurden 8,8 gr Äther (1 Mol.), 11 gr Imidchlorid (1 Mol.) und 10,6 Aluminiumchlorid (2 Mol.) in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff durch zweistündiges Kochen zur Reaktion gebracht, dabei nur Spuren eines Acenaphten-chinonderivates erhalten, das nicht näher untersucht wurde. Als neutraler Rückstand blieben dunkle Massen, wohl Zersetzungsprodukte des Imidchlorids; auch bei 24-stündigem Erwärmen wurden keine grösseren Mengen an Acenaphten-chinonderivat erhalten.

Kondensation mit sonstigen Naphtolderivaten.

Mit β -Naphtol-benzyläther, mit β -Naphtol-acetat und β -Naphtolbenzoat konnten keine Acenaphten-chinonderivate erhalten werden. Wie es scheint, tritt in beiden letzteren Fällen Zersetzung des Imidchlorids ohne Kondensation ein, während beim ersten Produkt die Kondensation zum Teil komplizierter verläuft.

Interessant ist das Resultat mit freiem β -Naphtol; dort entsteht in einer Ausbeute von ca. 70% das Benzo-cumarandionderivat (Formel VIII), das schon in der vorigen Arbeit beschrieben ist.

Kondensation mit β -Naphtylaminderivaten.

Hier sollten Amino-acenaphten-chinonderivate erhalten werden, aber β -Dimethyl-naphtylamin kondensierte sich nicht mit Aluminiumchlorid; auch nicht, als ein Überschuss von diesem verwandt wurde.

Ein Teil des Aluminiumchlorids wird sicher zur Komplexsalzbildung von der Amino-Gruppe verbraucht¹⁾. Beim Naphtylamin-benzoat sollte die Komplexsalzbildung vermieden werden; hier entstehen Spuren eines Acenaphten-chinonderivates, die nicht weiter untersucht wurden.

Kondensation mit β -Thionaphtol-methyläther.

Der Äther wurde durch Behandeln einer alkalischen Lösung von β -Thionaphtol mit Dimethylsulfat hergestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Sdp. ca. 173° bei 15 mm Smp. 59—60°.

Behandelt man den Äther mit 1 Mol. Imidchlorid in Schwefelkohlenstofflösung, so erhält man weder eine Säure, noch ein Acenaphten-chinonderivat, sondern auch hier wieder braune Zersetzungsprodukte.

Kondensation mit 2,6-Dioxynaphtalin-dimethyläther.

Das Naphtalinderivat wurde mit Imidchlorid, und zwar 2 Mol., sowohl in Schwefelkohlenstoff, wie in Benzollösung zur Reaktion gebracht, unter den beim Nerolin aufgefundenen günstigen Bedingungen. In Schwefelkohlenstofflösung wurde eine geringe Menge eines in Bisulfit löslichen Chinonderivates erhalten, in Benzol entstanden nur dunkle schmierige Massen.

Kondensation mit 2,7-Dioxynaphtalin-dimethyläther.

Lässt man 14 gr Äther (1 Mol.), 20 gr Imidchlorid (1 Mol.) und 20 gr Aluminiumchlorid unter den für die Darstellung von Acenaphten-chinon angegebenen Bedingungen reagieren, so erhält man 5,2 gr des unten beschriebenen Acenaphten-chinonderivates = 51%.

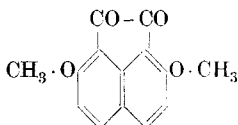
Bei der Isolierung des Produktes ist zu beachten, dass seine Bisulfitverbindung schwer löslich ist, und man deshalb einen grossen Überschuss von Wasser anwenden muss, um sie zu extrahieren.

Führt man die Kondensation des Äthers mit dem Imidchlorid und dem Aluminiumchlorid so aus, dass man die drei Komponenten in 80 cm³ Schwefelkohlenstoff zwei Stunden reagieren lässt, so ist die Ausbeute an dem Acenaphten-chinonderivat sehr gering, dafür bildet sich etwas von dem in der vorigen Arbeit beschriebenen Lacton der 7-Methoxy-2-Oxy-naphtoyl-ameisensäure, Smp. 184°. Kocht man längere Zeit

¹⁾ Das Produkt mit der komplexen Amingruppe ist wohl nicht mehr reaktionsfähig, vergl. S. 347, Anm. 2.

(24 Stunden) in Benzol, so bildet sich wie beim β -Naphtol-methyläther ein roter, basischer Farbstoff, der in Form des salzsauren Salzes isoliert werden kann und der bis jetzt noch nicht untersucht ist.

2,7-Dimethoxy-acenaphten-chinon.



Das Acenaphten-chinonderivat ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, ausser in heissem Eisessig und Nitrobenzol. Beim Umkrystallisieren zersetzt es sich leicht und wird am besten über die Bisulfidlösung gereinigt; man erhält es als orange-rotes Pulver vom Smp. 273°.

0,1612 gr Subst. gaben 0,4078 gr CO₂ und 0,0631 gr H₂O

0,1640 gr Subst. gaben 0,4146 gr CO₂ und 0,0625 gr H₂O

C ₁₄ H ₁₀ O ₄	Ber. C 69,42	H 4,13 %
	Gef. „ 69,02; 68,97	„ 4,38; 4,26 %

Mit Natriumhydrosulfit und verdünnter Natronlauge erwärmt, löst sich der Körper mit tiefblauer Farbe. Aus der Lösung wird beim Ansäuern der Körper nicht mehr unverändert erhalten. Das Acenaphten-chinon-derivat reagiert mit Indoxyl und Thio-indoxyl in Eisessig; die erhaltenen Farbstoffe wurden bisher nicht näher untersucht.

Oxalsäure-phenylimidchlorid und andere aromatische Verbindungen.

Mit Acenaphten, Diphenyl und Phenanthren wurde das Imidchlorid bei Gegenwart von 80 cm³ Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid zu kondensieren versucht, in keinem Fall war ein in Bisulfid lösliches Produkt zu erhalten; es wurden immer nur die dunklen Zersetzungsprodukte des Imidchlorids beobachtet.

Anthracen wurde unter den verschiedensten Bedingungen zu kondensieren versucht; es entstanden Spuren des von *Liebermann* und *Zsuffa*¹⁾ beschriebenen orange-roten Ace-anthrenchinons (Sm. 266—268°); die Versuche wurden sowohl in Schwefelkohlenstoff, wie auch in Benzol vorgenommen, aber in allen Fällen resultierten als Hauptprodukt nur dunkle Massen, Zersetzungsprodukte des Imidchlorids.

¹⁾ Vergl. *Liebermann* und *Zsuffa*, B. 44, 852 (1911).

Mit β -Methylantracen wurde in geringeren Ausbeuten ein neues Ace-anthrenchinonderivat erhalten; es schmilzt unscharf bei 215—230° und stellt wahrscheinlich ein Gemisch von isomeren Körpern dar¹⁾.

Merkwürdigerweise kondensiert sich, wie gesagt, das β -Methoxy-anthracen²⁾ sehr schlecht. Aus 8 gr Methoxy-anthracen (1 Mol.), 11 gr Imidechlorid (1 Mol.) und 10,2 gr Aluminiumchlorid (2 Mol.) in 80 cm³ Schwefelkohlenstoff wurden nach zweistündigem Erhitzen 0,4 gr eines Ace-anthrenchinonderivates erhalten; die Bisulfitverbindung ist hier sehr schwer löslich, so dass wiederholt mit Wasser ausgezogen werden muss. Das Produkt lässt sich aus Eisessig gut umkrystallisieren, der Smp. ist aber unscharf zwischen 210—220°³⁾. Die Kondensation wurde wegen der geringen Ausbeute nicht weiter verfolgt.

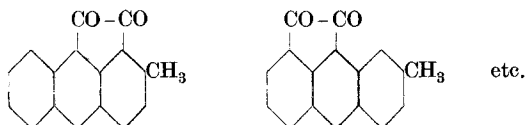
Oxalsäure-phenylimidechlorid und Benzolderivate.

1. Kondensation mit Benzol.

Kocht man Imidechlorid (1 Mol.) in überschüssigem Benzol bei Gegenwart von 2 Mol. wasserfreiem Aluminiumchlorid, so tritt starke Salzsäure-entwicklung ein, und nach ca. ½ Stunde Erhitzen ist das Imidechlorid weitgehend zersetzt; beim Aufarbeiten durch Behandeln mit Säure konnte keine Spur von Benzil gefunden werden. In der Meinung, dass eventuell eine innere Kondensation des Imidechlorids erfolgt sei, wurde die Reaktion genauer untersucht, hauptsächlich die Salzsäureabspaltung durch Übertreiben der entwickelten Salzsäure mittels Wasserstoff in eine abgemessene Menge titrierter Natronlauge bestimmt.

Es wurde so gefunden, dass aus 1/20 Mol. Imidechlorid (13,85 gr) und 2/20 Mol. Aluminiumchlorid (13,5 gr) in 50 cm³ trockenem Benzol bei 5½-stündigem Kochen nur 0,47 Mol. Salzsäure abgespalten wurde, statt 2 Mol. wenn beide Chloratome in Reaktion getreten wären. Bei 21-stündigem Kochen werden 0,50 Mol. Salzsäure abgespalten, statt 2 Mol.; man sieht also aus beiden Versuchen, dass sich nur ca. ¼ der

¹⁾ Die Kondensation kann hier in verschiedener Richtung verlaufen: z. B.



²⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von *Lagodzinsky*, A. **342**, 68 (1905), und *C. Liebermann* und *A. Hagen*, B. **15**, 1427 (1882).

³⁾ Hier sollte ein einheitliches Produkt (vergl. Formel X) erhalten werden.

berechneten Salzsäure entwickelt; und diese Menge wird nur unwesentlich grösser, wenn man mit einem grossen Überschuss von Aluminiumchlorid (dem Doppelten der berechneten Menge) arbeitet, alsdann wurden nach zweistündigem Kochen 0,71 Mol. Salzsäure entwickelt, nach 41-stündigem Kochen 0,76 Mol. Salzsäure.

Als Reaktionsprodukte entstanden nach dem Aufarbeiten stets amorphe, braunschwarze Massen; diese sind auf keinen Fall Kondensationsprodukte mit Benzol, da in Schwefelkohlenstoff bei Abwesenheit von Benzol genau dieselben Zersetzungsprodukte erhalten wurden, nur muss dabei längere Zeit, drei bis vier Stunden, gekocht werden. Nimmt man Toluol, so bilden sich dieselben Produkte, nur erfolgt die Zersetzung des Imidchlorids nach kurzem Aufkochen; es tritt auch hier keine Kondensation zu einem Tolil ein.

Die erhaltenen dunklen Massen sind in Salzsäure unlöslich; es wurde versucht durch längeres Erhitzen Spaltungsprodukte zu erhalten, doch ohne Erfolg. In Eisessig lösen sie sich mit dunkler Farbe leicht auf und können aus der Eisessiglösung durch Zusatz von Wasser wieder in amorpher Form zurückgewonnen werden.

Erhitzt man das Oxalsäure-phenylimidchlorid in einem höher-siedenden Lösungsmittel, so tritt auch ohne Zusatz von Aluminiumchlorid eine Zersetzung unter Salzsäure-entwicklung ein. $\frac{1}{40}$ Mol. Imidchlorid (6,39 gr) wurden in 50 cm³ Nitrobenzol im Kohlendioxyd-strom gekocht; nach zweistündigem Erhitzen waren 0,87 Mol. Salzsäure abgespalten, nach acht Stunden 1,76. Zum Aufarbeiten wurde das Nitrobenzol durch Wasserdampf abgetrieben und auch hier ein amorpher, dunkler Rückstand erhalten, der dem mit Aluminiumchlorid entstandenen Produkt ähnlich war.

2. Kondensation mit Anisol.

In eine Lösung von 11 gr Imidchlorid ($\frac{1}{25}$ Mol.) und 25 gr Anisol in CS₂ werden allmählich 10,6 gr Aluminiumchlorid ($\frac{2}{25}$ Mol.) eingetragen; es tritt eine ziemlich heftige Reaktion ein, wobei sich die Masse tiefrot färbt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird auf dem Wasserbad noch zwei Stunden erwärmt und dann das überschüssige Anisol nach Zusatz von Salzsäure durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennt. Der rote harzige Rückstand wird mit Äther ausgezogen; so konnte aus dem anfangs ziemlich schmierigen Rohprodukt nach mehrmaligem Umkrystallisieren das Anisil erhalten werden. (Smp. 130° und Mischprobe.)

Andere Oxalsäure-imidchloridderivate:

Oxalsäure-tolylimidchlorid. Das Präparat wurde nach der Vorschrift von *R. Bauer* hergestellt¹⁾; bei der Kondensation mit Nerolin liefert es etwas geringere Ausbeuten, als das Phenylimidchlorid.

Zu 27 gr Aluminiumchlorid in 50 cm³ Benzol wurde im Verlauf von zwei Stunden unter Rühren mit der Turbine in der Kälte 22 gr Nerolin (1½ Mol.) und 30,5 gr Imidchlorid (1 Mol.) eingetragen. Nach zwei-stündigem Rühren wurde dann noch drei Stunden auf 50—55° erwärmt, dann nach zwölfstündigem Stehen aufgearbeitet; durch Ausziehen mit Bisulfit konnten 12,6 gr = 62% β-Methoxy-acenaphthen-chinon erhalten werden.

Kondensation mit Benzol. Kocht man das Imidchlorid (9,74 gr) mit 50 cm³ Benzol und 10 gr Aluminiumchlorid während fünf Stunden, so werden 0,66 Mol., statt 2 Mol. Salzsäure abgespalten²⁾. Eine Kondensation tritt hier so wenig ein, wie bei dem Phenylderivat, es entstehen vielmehr auch hier dieselben braunschwarzen Massen.

Oxalsäure-m-nitro-phenylimidchlorid.

(Formel XII.)

Oxalsäure-m-nitroanilid wurde durch sechsstündiges Kochen mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid in Toluollösung in das Imidchlorid übergeführt. Es stellt schwachgelbe Krystalle vom Smp. 173° dar, die sich aus Benzol oder Toluol umkrystallisieren lassen.

0,1383 gr Subst. gaben 19,00 cm³ N₂ (17°, 729 mm)

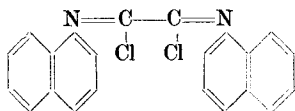
C ₁₄ H ₉ O ₄ N ₄ Cl ₂	Ber. N 15,50 %
	Gef. „ 15,25 %

14 gr Imidchlorid (1 Mol.) und 6 gr Nerolin (1 Mol.) wurden mit 11 gr Aluminiumchlorid (2 Mol.) in 80 cm³ Benzol zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Aufarbeiten wurden nur 0,5 gr Methoxy-acenaphthen-chinonderivat extrahiert; die Kondensation geht also hier sehr schlecht vor sich. Dies dürfte mit der Reaktionsträgheit des Imidchlorids zusammenhängen, denn dasselbe ist auch gegen Feuchtigkeit viel weniger empfindlich, als das nicht substituierte Produkt.

¹⁾ Vergl. *R. Bauer*, B. 40, 2650 (1907).

²⁾ Also auch hier ca. ein Viertel.

Oxalsäure- α -naphthylimidchlorid.



Oxalsäure- α -naphthylamid. Dieses Produkt ist schon von *R. Meyer* und *W. Müller*¹⁾ durch Erhitzen von α -Naphthylamin mit überschüssigem Oxalester hergestellt worden. Man erhält es in besserer Ausbeute, wenn man nur einen geringen Überschuss an Oxalester anwendet und wie folgt arbeitet:

2 Mol. α -Naphthylamin werden mit $1\frac{1}{10}$ Mol. Oxalsäure-methylester erhitzt; bei 135° spaltet sich reichlich Methylalkohol ab, schliesslich wird während ca. zwei Stunden die Temperatur langsam gesteigert und für ca. 15—20 Minuten auf 250 — 260° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht, der darin schwer lösliche Teil stellt ein fast reines Produkt vom Smp. 234° dar.

Zur Darstellung des Imidchlorids wurden 100 gr mit 150 gr Phosphorpentachlorid in 400 cm^3 Benzol sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Unter starker Salzsäure-entwicklung tritt Lösung ein; nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten das Imidchlorid in gelben Krystallen aus, die abgenutscht und mit Benzol und Äther gewaschen werden; Ausbeute 88 gr = 97,4%. Es krystallisiert in feinen goldgelben Nadeln, die aus wenig Benzol oder aus viel absolutem Äther umzukrystallisieren sind; es schmilzt bei 156 — $156,5$ ohne Zersetzung.

0,2396 gr Subst. gaben $15,65\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (17° , 723 mm)

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$	Ber. N 7,43 %
	Gef. „ 7,17 %

Das Imidchlorid ist gegen Wasser und Alkohol auffallend beständig, es kann sogar aus heissem Alkohol unverändert umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen mit Eisessig erfolgt Salzsäureabspaltung und es bildet sich das Oxalsäure- α -naphthylamid zurück. Die entweichende Salzsäure wurde in einer Vorlage aufgefangen, diese Lösung mit der Reaktionsmasse gemischt, dann wurde nach Zusatz von viel Wasser die Salzsäure nach der *Volhard*'schen Methode bestimmt:

0,5616 gr Subst. verbrauchen $59,75\text{ cm}^3$ 0,05 - n. AgNO_3 , Faktor 0,983

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$	Ber. Cl 18,81 %
	Gef. „ 18,54 %

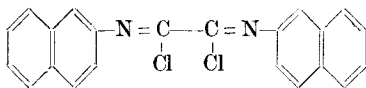
¹⁾ B. 30, 770 (1897).

Beim höhern Erhitzen zersetzt sich das Imidchlorid unter Verpuffen; dabei tritt starke Salzsäure-entwicklung und ein schwacher Geruch nach Isonitril auf. Durch längeres Erhitzen in Nitrobenzollösung tritt ebenfalls Zersetzung unter Bildung dunklerer Substanzen ein. Beim Kochen des Imidchlorids mit Aluminiumchlorid in Benzol werden nach $5\frac{1}{2}$ Stunden 0,36 Mol. statt 2 Mol. Salzsäure abgespalten; beim Aufarbeiten bilden sich dunkle, amorphe Massen, die ähnlich aussehen, wie die Zersetzungsprodukte des Oxalsäure-phenylimidchlorids.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man in der Kälte eine tiefviolette Färbung; beim Erhitzen wird sie unter Salzsäure-entwicklung erst indigoblau, dann tritt Dunkelfärbung unter Zersetzung ein. Die Bildung eines Isatinderivates wurde nicht beobachtet.

Das Imidchlorid wurde mit Nerolin und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zu kondensieren versucht; das Reaktionsprodukt stellt dunkelgefärbte Massen dar, aus dem mit Bisulfit kein Acenaphtenchinon extrahiert werden konnte. Die Chloratome sind also hier so reaktionsträg, dass sie nicht wie beim Oxalsäure-phenylimidchlorid eine *Friedel-Crafts'sche* Reaktion eingehen.

Oxalsäure- β -naphtylimidchlorid.



Das Oxalsäure- β -naphtylamid¹⁾ wurde durch Erhitzen von 2 Mol. β -Naphtylamin mit $1\frac{1}{10}$ Mol. Oxalsäure-äthylester dargestellt, und zwar wurde längere Zeit (4 Stunden) auf 250—270° und schliesslich eine halbe Stunde auf 285° erhitzt und so 87% Ausbeute an dem Reaktionsprodukt erhalten, das roh bei 273°, statt bei 276° schmolz.

Zur Darstellung des Imidchlorids wurden 170 gr des Naphtylamidderivates mit 255 gr Phosphorpentachlorid in 680 cm³ Benzol sieben Stunden gekocht, das Imidchlorid scheidet sich in gelben Blättchen aus; Ausbeute 177 gr = 93,9%. Es ist viel schwerer löslich, als das α -Derivat; durch Umkrystallisieren aus viel Benzol kann es in schwefelgelben Blättchen erhalten werden, die bei 210—211° unter Zersetzung schmelzen.

0,1868 gr Subst. gaben 12,6 cm³ N₂ (17,5°, 725 mm)

C ₂₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂	Ber. N 7,43 %
	Gef. „ 7,41 %

¹⁾ B. 30, 771 (1897).

Das Produkt ist wie das α -Derivat gegen Wasser und Alkohol wenig empfindlich, z. B. kann es auch aus Alkohol umkrystallisiert werden; dagegen zersetzt es sich wieder durch Erhitzen mit Eisessig; die Chlorbestimmung wurde wie diejenige des α -Derivates ausgeführt.

0,5200 gr Subst. verbrauchten 54,75 cm³ 0,05 - n. AgNO₃, Faktor 0,983

C ₂₂ H ₁₄ N ₂ Cl ₂	Ber. Cl. 18,81 %
	Gef. „ 18,35 %

Bei höherem Erhitzen zersetzt sich das Imidechlorid wie das α -Derivat unter Salzsäure-entwicklung und Bildung dunkler, amorpher Massen; solche Zersetzungsprodukte werden auch beim Behandeln des Imidechlorids mit Aluminiumchlorid in Benzollösung erhalten. Dabei spaltet sich bei fünfständigem Kochen nur 0,5, statt 2 Mol. Salzsäure ab, auch wieder $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge wie bei allen Versuchen. Da hier besonders leicht eine Kondensation in α -Stellung erfolgen sollte, wurde das Reaktionsprodukt genauer untersucht, ohne dass es gelang, definierbare Spaltungsprodukte zu gewinnen.

Wir dachten weiter, dass hier besonders leicht ein Isatinderivat zu erhalten sei, ähnlich wie sie *Bauer* aus Oxalsäure-phenylimidechlorid gewonnen hat. Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Substanz unter Salzsäureentwicklung tiefrot; ein krystallisierbares Reaktionsprodukt konnte aber auch hier nicht dargestellt werden, hauptsächlich entstehen wieder braune, amorphe Zersetzungsprodukte.

Mit Nerolin lässt sich dieses Imidechlorid ebensowenig wie das α -Derivat kondensieren.

Versuche mit andern Imidechloriden.

Benzoësäure-phenylimidechlorid.

1. *Kondensation mit Benzol.* Dieses Imidechlorid wurde ohne Erfolg mit Benzol und Aluminiumchlorid zu kondensieren versucht. Wenn man 10,8 gr Imidechlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) mit 15 gr Aluminiumchlorid ($\frac{2}{20}$ Mol.) und 50 cm³ Benzol $6\frac{1}{2}$ Stunden lang kocht, dann entwickelt sich nur wenig Salzsäure (0,2 Mol. statt 1 Mol.). Beim Aufarbeiten wurde durch Zersetzung des Imidechlorids Benzanilid erhalten, während Benzophenon nicht nachgewiesen werden konnte.

2. *Kondensation mit Anisol.* Hier trat Reaktion ein; 10,8 gr Imidechlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit 5,4 gr Anisol ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 7 gr Aluminiumchlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff drei Stunden gekocht. Zum Aufarbeiten wurde mit verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzt,

um die *Schiff'sche* Base zu spalten, und so 9,5 gr rohes p-Methoxybenzophenon erhalten = 89,5% Ausbeute (Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Äther = 60,5°).

Benzoësäure- α -naphtylimidchlorid¹⁾.

Es wurde hier vor allem versucht, ob das Imidchlorid eine innere Kondensation erleiden könne, und deshalb mit Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht; dabei spaltet sich bei 5½-stündigem Kochen in Benzollösung nur 0,07 Mol. Salzsäure statt 1 Mol. ab. Beim Aufarbeiten wurde Benzoyl- α -naphtylamin erhalten. Das gleiche Resultat ergab sich beim Kochen in Schwefelkohlenstofflösung. Erhitzt man das Imidchlorid längere Zeit in siedendem Nitrobenzol, so spaltet sich ebenfalls nur ganz unbedeutend Salzsäure ab, es tritt also keine Kondensation ein. Beim Aufarbeiten entstand wieder Benzoyl- α -naphtylamid, ein Zeichen, dass das Imidchlorid unverändert vorlag. Auch beim Erhitzen des Imidchlorids mit Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel konnte die gesuchte Kondensation nicht erreicht werden; die Salzsäure-bspaltung ist auch hier nur unbedeutend; bei 100° nur 0,16 Mol. statt 1 Mol., bei 150° nur 0,2 Mol.

Benzoësäure- β -naphtylimidchlorid²⁾.

Auch hier konnte wie beim α -Derivat keine Kondensation mit Aluminiumchlorid erhalten werden; das reaktionsfähige α -Wasserstoffatom hätte hier eventuell eine Kondensation herbeiführen können, doch wurde in allen Fällen beim Aufarbeiten Benzoyl- β -naphtylamid gewonnen, ein Zeichen, dass das Imidchlorid durch das Aluminiumchlorid nicht verändert wurde.

Nerolin, Dicyan und Salzsäure.

1. In eine Lösung von 15,8 gr Nerolin (1 Mol.) in 100 cm³ Schwefelkohlenstoff wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren mit der Turbine trockenes Dicyan und Salzsäure eingeleitet und währenddessen innerhalb einer Stunde 30 gr Aluminiumchlorid (2 Mol.) eingetragen und die Gaseinleitung noch weitere anderthalb Stunden fortgesetzt. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte wurde durch Wasserdampfdestil-

¹⁾ Dargestellt nach *F. Just*, B. **19**, 984 (1886).

²⁾ Dargestellt nach *F. Just*, B. **19**, 983 (1886).

lation aufgearbeitet und das Methoxy-acenaphtenchinon mit Natriumbisulfit extrahiert. Ausbeute 2,7 gr = 14%. Die nebenher entstehenden neutralen Produkte waren stark verschmiert und wurden nicht weiter untersucht.

2. Der Versuch wurde derart wiederholt, dass nach dem Eintragen von Aluminiumchlorid und nach dem Einleiten von Dicyan und Salzsäure eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt wurde; die Ausbeute war dabei nur wenig höher: 15,5%.

3. Schliesslich wurde versucht, ob Cuprochlorid wie bei den bekannten *Gattermann'schen* Aldehydsynthesen einen günstigen Einfluss habe, und es wurde dem Reaktionsgemisch ausser Aluminiumchlorid noch 1 Mol. Cuprochlorid zugesetzt. Die Ausbeute an Acenaphtenchinon betrug nur 7%.

Zürich, Chemisches Institut d. Eidg. Techn. Hochschule.

Über die elektrolytische Bestimmung des Goldes und seine Trennung von Kupfer, Palladium und Platin

von

W. D. Treadwell.

Nach Versuchen von *O. Pfiffner*, *A. Guyer* und *E. Jegge*.

(27. III. 21.)

In den Lehrbüchern der Elektroanalyse wird zur Fällung des Goldes in erster Linie das Cyanidbad empfohlen. Ausserdem soll sich das Gold nach *E. Smith*¹⁾ und *A. Classen*²⁾ auch befriedigend aus der komplexen Sulfid- und Rhodanidlösung fällen lassen. Von *Withrow*³⁾ wurde zuerst darauf hingewiesen, dass aus der Sulfosalzlösung zu schwere, schwefelhaltige Niederschläge fallen. Versuche von *A. Fischer* und *Reinarts*⁴⁾ und vom Verfasser konnten diese Angabe bestätigen. Die sulfo-alkalische Lösung kommt daher für genaue Goldbestimmungen

¹⁾ Quant. Elektroanalyse S. 161 (1908).

²⁾ Quant. Analyse durch Elektrolyse S. 155 (1920).

³⁾ Am. Soc. **28**, 1350 (1906).

⁴⁾ Elektroanalyt. Schnellmethoden S. 125 (1908).

nicht in Betracht. Die von *Perkin* und *Prebble*¹⁾ vorgeschlagene Fällung aus der komplexen Rhodanidlösung verlangt einen Zusatz von 60—70 gr Ammoniumrhodanid zum Bad. Ob aus diesem Elektrolyten wirklich reines Gold gefällt wird, scheint noch nicht geprüft zu sein. Abgesehen von dem wenig zusagenden Elektrolyten, empfiehlt sich die Methode nicht besonders wegen ihrer ziemlich langen Fällungsdauer, die zu vier bis sechs Stunden in der Kälte oder anderthalb bis zwei Stunden bei 40—50° angegeben wird. Von Rhodanion wird das Gold wesentlich komplexer gebunden als von Chlorion. Nach den Messungen von *Bjerrum* und *Kirschner*²⁾ hat der Elektrodevorgang $\text{Au} + 4\text{Cl}' = \text{AuCl}_4 + 3 \oplus$ das Normalpotential $E_H = 1,001$ Volt, und $\text{Au} + 4\text{CNS}' = \text{Au}(\text{CNS})_4 + 3 \oplus$ das Normalpotential $E_H = 0,660$ Volt.

Als bester Elektrolyt erscheint danach die Cyanidlösung. In dieser verläuft aber die Fällung, zumal im stationären Bade, äusserst langsam. Zur Abscheidung von 0,1 gr Gold mit 0,1—0,3 Amp./dm² in der Kälte muss in der Regel über Nacht elektrolysiert werden. Durch Erwärmen des Bades auf ca. 60° reduziert sich jedoch die Fällungszeit auf zwei bis drei Stunden. Wenn nur ein mässiger Überschuss an Kaliumcyanid verwendet wird, so kann durch lebhaftere Rührung des Bades eine weitere Verkürzung der Fällungszeit erzielt werden. Wird auf 0,1 gr Gold 1—2 gr Kaliumcyanid zugesetzt, und bei 30—50° und 2,5—2,6 Volt Badspannung elektrolysiert, so erfolgt die quantitative Abscheidung des Goldes an einer rotierenden Netzkathode in ca. 30 Minuten. Dabei bewegt sich die Stromstärke von etwa 0,5—0,3 Amp.³⁾ Die Abscheidung erfolgt hiernach mit sehr geringer Stromausbeute. Höhere Stromdichten dürfen jedoch für genaue Goldfällungen nicht verwendet werden, weil dann eine merkliche Auflösung der Platinanode kaum zu vermeiden ist. Sicherlich dürfen Goldfällungen aus cyankalischer Lösung, die mit 5 oder gar 10 Amp./dm² erzeugt wurden, nicht denselben Genauigkeitsgrad, wie die sorgfältig ausgeführte dokimastische Bestimmung beanspruchen.

Der Umstand, dass die Goldfällung aus cyankalischem Bad stets mit einer Klemmenspannung arbeitet, welche über der Zersetzungsspannung des Wassers an glatten Platinelektroden liegt, macht diese Methode für Trennungen zum vornherein wenig geeignet. Dieser Umstand fällt um so mehr ins Gewicht, als gegen Schluss der Fällung das Gold wohl nur in dem Mass abgeschieden wird, als anodisch die Zerstörung des Cyanids von statten geht.

¹⁾ *Electrochemist and Metallurgist* **3**, 490 (1904); siehe auch *Classen* l. c. S. 157.

²⁾ *C.* **1920** I. 415.

³⁾ *Treadwell*, *Elektroanalyt. Methoden* S. 95 (1915).

Diese Verhältnisse gaben Anlass, die Fällung des Goldes aus der salzsauren Lösung auf ihre analytische Brauchbarkeit zu prüfen. Orientierende Versuche führten zu der folgenden Arbeitsweise: Zu der Lösung der Chloride, die möglichst wenig überschüssige Säure enthalten soll, fügt man vorsichtig 1—2 cm³ konz. Schwefelsäure oder Salzsäure, dann 1—2 gr Ammoniumacetat, gelöst in etwas Wasser, und elektrolysiert, am besten mit einem Platinnetz als Kathode und einer Platinspirale als Anode. Man beginnt die Elektrolyse in der Kälte mit 1—1,3 Volt, einer Stromstärke von 0,1—0,15 Amp. entsprechend, und erwärmt allmählich auf 50—60°. Gegen Schluss der Abscheidung fällt die Stromstärke ziemlich rasch auf Null herab. Die Fällungsdauer wird beträchtlich verkürzt durch Verwendung einer mässig rasch rotierenden Netzkathode oder besser noch durch Einleiten von Kohlendioxyd oder Stickstoff, wodurch neben der beabsichtigten Rührung auch Spuren von Chlorgas tunlichst aus dem Elektrolyten fortgespült werden. Mit der angegebenen Vorschrift konnte O. Pfiffner 1919 im hiesigen Laboratorium das Gold rasch und genau von Kupfer trennen, wie die folgenden Zahlen zeigen.

No.	gr Au angew. als Chlorid	gr Cu angew. als Chlorid	Bad- spannung	Dauer der Fällung	gr Au gef.
1	0,0325	0,0635	1,3—1,4	30 Min.	0,0326
2	0,0325	0,0635	1,3—1,4	30 Min.	0,0326
3	0,0033	0,0635	1,3—1,4	90 Min.	0,0033
4	0,0975	0,0635	1,3—1,4	30 Min.	0,0976
5	0,0325	5 gr CuSO ₄ + 5 aq	1,3—1,4	10 Min.	0,0324

Bei den Versuchen 1—4 wurde durch Einleiten von Stickstoff schwach gerührt. In Versuch 5 geschah die Rührung mit einer langsam rotierenden Netzkathode. Als Anode diente ein etwas grösseres stationäres Netz. Auch bei der Rührung durch mässiges Gaseinleiten dauert die Fällung nicht mehr als 20 Minuten. In den Versuchen 1—4 ist die Elektrolyse ziemlich lange über die quantitative Fällung hinaus fortgesetzt worden. Nach Abschluss unserer Versuche wurde uns bekannt, dass kürzlich S. M. Cadwell und G. Leavell¹⁾ die Trennung des Goldes von Kupfer ausgeführt haben durch Elektrolyse der chloridhaltigen Lösung von Phosphorsäure mit begrenzter Spannung bei etwa 60°.

¹⁾ Am. Soc. 41, 11 (1919).

Sehr geeignet erwies sich die oben beschriebene Methode zur Analyse von Gold-Nickellegierungen, die wegen ihrer Beständigkeit und platinähnlichen Farbe in der Bijouterie als Platinersatz verwendet werden. Nach Auflösen der Legierung in Königswasser wird unter Zusatz von reiner Salzsäure auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen eingengt. Hierauf lässt man erkalten, verdünnt etwas mit Wasser, filtriert, falls Silber vorhanden war, und elektrolysiert die Lösung nach der oben gegebenen Vorschrift. Mein Assistent, Herr *S. Janett*, fand auf diese Weise den Goldgehalt einer solchen Legierung zu 91,13 % und 91,08 %. Nach den Versuchen von meinem Assistenten, Herrn *Spörri*, bewährte sich die Methode sehr gut bei der Analyse von Legierungen aus Gold, Silber, Kupfer, Cadmium und Zink, wobei das Silber, wie oben angegeben, als Chlorid abgeschieden und bestimmt wurde.

Bei der relativ hohen Badspannung von 1,3 Volt geht die Fällung anfangs sehr rasch, mit nahezu 100-proz. Stromausbeute vonstatten und liefert einen guthaftenden, mattgelben Niederschlag von mikrokristalliner Struktur. Am Schluss der Fällung, wo die Stromstärke fast auf Null herabsinkt, geht auch die Stromausbeute auf kleine Beträge herab. Ein zunehmender Anteil der Auri-ionen wird nur noch zu Auro-ion reduziert, das an der Anode wieder Gelegenheit hat, eine positive Ladung aufzunehmen. Diese der Kupferfällung ganz analogen Verhältnisse sind an Goldlösungen sehr eingehend von *A. Coehn* und *C. L. Jacobsen*¹⁾ untersucht worden. Nach diesen Autoren beginnt die Goldfällung aus der Chloridlösung schon 0,9 Volt unter dem Wasserstoffpotential und lässt vermuten, dass in dieser Lösung die quantitative Trennung des Goldes von Palladium und Platin gelingt.

*E. F. Smith*²⁾ trennt das Gold von Palladium und Platin durch Elektrolyse der heissen stationären Cyanidlösung mit sehr kleinen Stromdichten. Für die Trennung von Palladium empfiehlt er bei 65° C mit 0,03—0,06 Amp., einer Badspannung von 2,5 Volt entsprechend, zu elektrolysieren. Für die Trennung von Platin sind seine entsprechenden Daten: 70° C; 0,01 Amp./dm² und 2,7 Volt Badspannung. Da die angewandte Badspannung den Zersetzungswert des Wassers bei weitem überschreitet, muss die Fällung der Platinmetalle lediglich durch die Bildung komplexer Cyanide aufgehalten werden. Dieser Schutz kann aber nur von beschränkter Dauer sein, da der Cyankomplex anodisch zerstört wird. Bei sehr beträchtlichem Cyanüberschuss dagegen besteht die Gefahr, dass die Goldfällung unvollständig bleibt.

¹⁾ Z. an. Ch. 50, 321 (1907); Diss. *Jacobsen*, Göttingen (1907).

²⁾ Quant. Elektroanalyse S. 244 (1908).

Demgegenüber bietet die Trennung in der Chloridlösung den prinzipiellen Vorteil, dass sie auf der Anwendung eines begrenzten Kathodenpotentials beruht. Auch die gewöhnliche gravimetrische Methode bedient sich zur Trennung des Goldes von Platin und Palladium der fraktionierten Metallfällung unter Verwendung von Reduktionsmitteln, deren Potential viel edler als dasjenige des Wasserstoffs ist. So wird z. B. das Gold leicht quantitativ in Gegenwart der Platinmetalle durch Ferrosulfat in der Wärme gefällt, dessen Normalpotential $+0,75$ Volt beträgt. Auffallenderweise noch rascher erfolgt die Fällung nach *Vanino* und *Seemann*¹⁾ mit natronalkalischem Wasserstoffsuperoxyd, dessen Normalpotential sogar $+0,84$ Volt erreicht.

Die Ablösung des Goldes von der Platinelektrode gelingt nach dem Vorschlage von *Perkin* und *Prebble*²⁾ sehr leicht mit einer warmen Lösung von 2—3 gr Cyankalium, der man 5—10 cm³ 4-proz. Wasserstoffsuperoxyd zusetzt.

Um die Palladiumniederschläge von der Kathode zu entfernen, behandelt man diese mit heisser konzentrierter Kaliumchloridlösung, die mit etwas Chromtrioxyd versetzt ist. Das Palladium wird dadurch rasch aufgelöst, ohne dass die Platinunterlage erheblich angegriffen wird.

Elektroden, auf welchen Platin gefällt worden war, wurden vor erneutem Gebrauch scharf ausgeglüht, wobei sich der Niederschlag so vollständig mit der Unterlage verbindet, dass die Elektrode wieder die Eigenschaften eines dichten Bleches erhält.

Trennung des Goldes von Palladium.

Eine verdünnte Goldchloridlösung wurde zur Reinigung zweimal mit natronalkalischem Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Auf 1 gr des gewaschenen Goldschwammes wurden 10 cm³ konzentrierte Salzsäure und dann, tropfenweise bis zur Lösung, starke Salpetersäure zugesetzt. Durch zweimaliges Eindampfen auf dem Wasserbad bis fast zur Trockene wurde der Überschuss der Säure möglichst verjagt, die Lösung auf 500 cm³ verdünnt und ihr Titer durch elektrolytische Fällung aus der salzsauren, mit Ammoniumacetat versetzten, Lösung ermittelt. In drei Versuchen mit 1 Volt Badspannung wurde gefunden: 0,0558; 0,0557; 0,0558; Mittel: **0,0558** gr Au in 30 cm³ Lösung.

¹⁾ B. 32, 1968 (1899).

²⁾ El. ch. Z. 11, 69 (1904).

Eine Palladochloridlösung, hergestellt aus gewöhnlichem Palladiumschwamm, wurde durch doppelte Fällung mit Ameisensäure gereinigt. Der Gehalt der Lösung wurde durch Elektrolyse mit Platinnetz und Spirale unter Anwendung einer milden Gasrührung (Einleiten von Stickstoff, zwei bis sechs Blasen pro Sekunde) unter den folgenden Bedingungen ermittelt.

No.	Angew.	Elektrolyt	Badspannung	Amp.	Temp.	Fällungszeit	gr Pd gef.
6	30 cm ³ PdCl ₂	2 cm ³ HCl 2 gr Ammoniumacetat	1,0—1,25	0,02	60-63	200 Min.	0,0582
7	30 cm ³ PdCl ₂	1 cm ² HCl 3 gr Ammoniumacetat	1,2—1,25	0,025	60-63	180 Min.	0,0581
8	30 cm ³ PdCl ₂	1 cm ² HCl 3 gr Ammoniumacetat	1,2—1,4	0,02-0,05	62	140 Min.	0,0584

Mittel: 0,0582 gr Pd in 30 cm³ Lösung.

Für die Trennung der beiden Metalle war vorauszusehen, dass die Badspannung wesentlich unter 1 Volt gehalten werden musste. Orientierende Versuche mit 0,7 Volt Badspannung gaben schon recht befriedigende Resultate, wie die folgende Tabelle zeigt. Das Metall wurde auf einem *Winkler*'schen Netzzylinder niedergeschlagen. Als Anode diente eine Platinspirale. Das Volumen des Elektrolyten betrug ca. 120 cm³. Nach beendeter Goldfällung wurde die Elektrolyse mit einer frisch gereinigten Platinkathode bei ca. 1,2 Volt zur Fällung des Palladiums fortgesetzt.

No.	Angew. gr	Elektrolyt	Volt	Amp.	Temp.	Fällungszeit	gr gef.
9	0,0558 Au	2 cm ³ HCl 2 gr Ammoniumacetat	0,7	0,04	50	90 Min.	0,0559 Au
	0,0582 Pd		1,2—1,4	0,09	60	60 Min.	0,0582 Pd
10	0,0558 Au	3 cm ³ HCl 2 gr Ammoniumacetat	0,7	0,03	56	100 Min.	0,0559 Au
	0,0582 Pd		1,0—1,2	0,09	60	60 Min.	0,0583 Pd
11	0,00186Au	2 cm ³ HCl 2 gr Ammoniumacetat	0,7	0,03	50	15 Min.	0,0019 Au
	0,0582 Pd		1,0—1,25	0,05	65	65 Min.	0,0581 Pd

Bei diesen Versuchen zeigte sich aber gegen Ende der Fällung ein leichter grauschwarzer Anflug von Palladium auf dem Gold. Andererseits konnte zu Beginn der Palladiumfällung auf der Kathode ein ganz schwacher gelber Anflug beobachtet werden, offenbar herrührend von Spuren noch nicht gefällten Goldes. Vergleichende Versuche ergaben, dass der dunkle Anflug von Palladium auf dem Gold in gleicher Stärke hergestellt werden kann durch Fällen von höchstens 0,2 mgr Pd auf einen reinen Goldniederschlag. Durch Herabsetzung der Badspannung bei der Goldfällung auf 0,4—0,5 Volt liess sich die kleine Fehlerkompensation in den obigen Resultaten gänzlich vermeiden. Um hierbei möglichst wenig *Ohm'schen* Spannungsverlust im Elektrolyten zu haben, wurde mit zwei koaxialen Netzelektroden gearbeitet, die einen Abstand von nur 3 mm besaßen. Durch Einblasen von Stickstoff wurde der Elektrolyt mässig gerührt. Bei der folgenden Fällung blieb der Goldniederschlag bis zum Schluss der Fällung rein gelb.

No.	Angew. gr	Elektrolyt	Volt	Amp.	Temp.	Fällungszeit	gr gef.
12	0,0558 Au	2 cm ³ HCl	0,4—0,5	0,03	50—55	120 Min.	0,0557 Au
	0,0019 Pd	2 gr Ammoniumacetat	0,8—1,0	0,05	65	10 Min.	0,0019 Pd

Trennung des Goldes von Platin.

Die verwendete Platinchlorwasserstoffsäure war über das Ammoniumsalz gereinigt worden, durch schwaches Glühen des Salzes, Waschen des erhaltenen Metallschwammes und Überführen desselben in Platinchlorwasserstoffsäure. Der Titer der Lösung wurde durch Elektrolyse bestimmt unter Verwendung einer Platinschale als Kathode und einer rotierenden Platinscheibe (Tourenzahl 400—500) als Anode. Der verwendete Elektrolyt wurde jeweils mit Wasser auf 100 cm³ ergänzt.

No.	Angew.	Elektrolyt	Badspannung	Amp.	Temp.	Fällungszeit	gr Pt gef.
13	30 cm ³ H ₂ PtCl ₆	2 cm ³ HCl 2 gr Ammoniumacetat	1,1—1,4	0,09	60	105 Min.	0,0512
14	30 cm ³ H ₂ PtCl ₆	2 cm ³ HCl 2 gr Natriumacetat	1,5	0,09	60	90 Min.	0,0512

Mittel: 0,0512 gr Pt in 30 cm³ Lösung.

Wie zu erwarten war, blieb bei Versuch 13 ein Teil des gebildeten Ammoniumchloroplatinats ungelöst. Der Niederschlag verschwand aber völlig im Verlauf der Elektrolyse. Es bestand freilich die Möglichkeit, dass ein Teil des Salzes von dem Niederschlag eingeschlossen wurde. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde bei Versuch 14 mit Natriumacetat abgestumpft. Die Übereinstimmung der beiden Resultate zeigt, dass auch bei Versuch 13 reines Platin gefällt worden war.

Mit dieser Lösung wurde die weiter oben erwähnte Goldlösung in bekannten Verhältnissen gemischt und mit begrenzter Spannung elektrolysiert. Während der Elektrolyse wurde die Temperatur des Bades allmählich auf 50—60° C gebracht. Als Kathode diente eine Platinschale, als Anode eine rotierende Platinscheibe, Tourenzahl 400—500. Nach der Fällung des Goldes wurde der Elektrolyt etwas eingedampft und hierauf in der frisch gereinigten Platinschale zur Bestimmung des Platins mit etwa 1,5 Volt weiter elektrolysiert. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

No.	Angew. gr	Elektrolyt	Bad- spannung	Amp.	Volam.	Fällungs- zeit	gr gef.
15	0,0558 Au	2 cm ³ HCl 2grNaC ₂ H ₃ O ₂	0,7	0,09—0,001	100	60 Min.	0,0559 Au
16	0,0512 Pt	noch 1 gr NaC ₂ H ₃ O ₂ zugesetzt	1,1—1,5	0,09—0,06	100	110 Min.	0,0511 Pt
17	0,0558 Au	2 cm ³ HCl 2grNaC ₂ H ₃ O ₂	0,7	0,09—0,001	100	60 Min.	0,0559 Au
18	0,0512 Pt	2 cm ³ HCl 2grNaC ₂ H ₃ O ₂	1,5	0,06—0,03	100	110 Min.	0,0511 Pt
19	0,0019 Au	1 cm ³ HCl 1grNaC ₂ H ₃ O ₂	0,7	0,005—0,001	40	25 Min.	0,0018 Au
20	0,0512 Pt	1 cm ³ HCl 1grNaC ₂ H ₃ O ₂	1,4—1,5	0,09—0,03	40	170 Min.	0,0510 Pt
21	0,0558 Au	1 cm ³ HCl 1grNaC ₂ H ₃ O ₂	0,7	0,13—0,001	40	40 Min.	0,0563 Au
22	0,0017 Pt	1 cm ³ HCl 1grNaC ₂ H ₃ O ₂	1,5	0,09—0,04	40	30 Min.	0,0017 Pt
23	0,0558 Au	1 cm ³ HCl 1grNaC ₂ H ₃ O ₂	0,5	0,02—0,001	40	180 Min.	0,0558 Au
24	0,0017 Pt	1 cm ³ HCl 1grNaC ₂ H ₃ O ₂	1,5	0,06—0,03	40	45 Min.	0,0017 Pt

Bei diesen Versuchen wurde, im Gegensatz zu den Trennungen von Palladium, das Mitfallen von Spuren Platinmetall am Schluss der Goldabscheidung nicht beobachtet. Ob jedoch bei den gewählten Versuchsbedingungen das zur Fällung des Platins erforderliche Kathodential erreicht war, wurde nicht geprüft und soll einer besondern Untersuchung vorbehalten bleiben. Trotzdem dürften die mitgetheilten Versuche schon erkennen lassen, dass die Elektrolyse eine brauchbare Trennung des Goldes auch von Platin in der chloridhaltigen Lösung ermöglicht.

In Versuch 21 war der Goldniederschlag nicht ganz rein gelb, sondern etwas unscheinbar. Vielleicht enthielt er Spuren von Verunreinigungen, welche das etwas zu hohe Gewicht des Goldes erklären würden.

Das Platin fiel meist hellgrau und glänzend, von der Schale kaum zu unterscheiden. Ausnahmsweise traten auch matt-hellgraue bis dunkelgraue Fällungen auf.

Die Trennung des Goldes von einem Gemisch aus Palladium und Platin liess sich ebenfalls glatt durchführen, wie die folgenden beiden Versuche zeigen:

No.	Angew. gr	Elektrolyt	Bad- spannung	Amp.	Volum.	Fällungs- zeit	gr gef.
25	0,0019 Au	2 cm ³ HCl 2 gr NaC ₂ H ₃ O ₂	0,7	0,06—0,001	70	30 Min.	0,0019 Au
26	0,0019 Pd + 0,0512 Pt	2 cm ³ HCl 2 gr NaC ₂ H ₃ O ₂	1,2—1,4	0,175—0,04	70	120 Min.	0,0529 Pt + Pd
27	0,0186 Au	2 cm ³ HCl 2 gr NaC ₂ H ₃ O ₂	0,5	0,07—0,001	ca. 150	60 Min.	0,0185 Au
28	0,0194 Pd + 0,0171 Pt	2 cm ³ HCl 2 gr NaC ₂ H ₃ O ₂	1,2—1,45	0,09	ca. 150	90 Min.	0,0365 Pt + Pd

Die Fällungen wurden mit einer Platinschale als Kathode und einer rotierenden Platinscheibe als Anode, Tourenzahl ca. 400, ausgeführt, bei einer Temperatur zwischen 50 und 60° C.

Wenn auch an eine fraktionierte Fällung der beiden Platinmetalle nicht zu denken war, so durfte doch vielleicht erwartet werden, dass es gelingt, das leichter angreifbare Palladium in günstigen Fällen durch anodische Polarisierung in chloridhaltiger Lösung aus dem ziemlich lockern Kathodenniederschlag herauszulösen und kathodisch zu fällen. In der Tat gelang es leicht, einen reinen Palladiumniederschlag in dieser

Weise zu übertragen, ohne dass hierbei die Platinelektroden angegriffen wurden, wie folgende Versuche zeigen.

No.	Angew. gr Pd	Elektrolyt	Bad- spannung	Amp.	Temp.	Zeit	gr Pd gef.
29	0,0194	4 cm ³ HCl 1,5 gr Natriumacetat	0,9	0,06	60	20 Min.	Kathodenzunahme 0,0194
30	0,0194	3 gr KCl 1 cm ³ HCl	1,15—1,2	0,04	55—60	30 Min.	Kathodenzunahme 0,0193
31	0,0194	2 cm ³ HCl 1,5 gr Natriumacetat	1,0	0,05	60—65	25 Min.	Kathodenzunahme 0,0194
32	0,0194	0,5 gr KCl 1,0 cm ³ HCl	1—1,2	0,06	62	25 Min.	Kathodenzunahme 0,0194 Anodenabnahme 0,0195

Als Elektroden dienten zwei koaxiale Zylinder aus Platindrahtnetz in 3 mm Abstand voneinander. Bei einem orientierenden Versuch, das Palladium aus einem Kathodenniederschlag herauszulösen, der aus etwa gleichen Teilen Palladium und Platin bestand, zeigte es sich, dass mit dem Palladium auch merkliche Mengen Platin übertragen werden, wie folgender Versuch zeigt, der mit Schale und rotierender Scheibe ausgeführt wurde.

No.	Angew.	Elektrolyt	Bad- spannung	Amp.	Temp.	Zeit	gr Pd gef.
33	0,0171 Pt 0,0194 Pd	2 gr KCl 1 cm ³ HCl	0,9—1,25	0,05	60	60	Kathodenzunahme 0,0225 Anodenabnahme 0,0225

Mit einem palladiumreicheren Niederschlag und durch messende Verfolgung der Fällung konnte ein besseres Resultat erzielt werden:

No.	Angew.	Elektrolyt	Bad- spannung	Amp.	Zeit	Kathodenzunahme
34	0,0387 Pd 0,0170 Pt	0,5 cm ³ HCl 3 gr NH ₄ Cl	1—1,5	0,05	40 Min. 60 Min. 90 Min.	0,0356 0,0394 0,0428

Die Übertragung erfolgte von einer Platinschale auf eine mit ca. 500 Touren in der Minute rotierende Platinscheibe, bei einer Badtemperatur von 60° C. Die Stromstärke wurde genau konstant gehalten. Die erste Wägung erfolgte, als die Lösung, die sich durch die anodische Auflösung des Palladiums gelbgefärbt hatte, wieder farblos geworden war. Von diesem Punkt an verlangsamte sich dann die Fällung sehr beträchtlich. Durch lineare Extrapolation findet man den Endpunkt der raschen Fällung bei 0,0374 gr. Zwischen diesem Punkt und der nächstfolgenden Ablesung: 0,0394 gr wird man den wahrscheinlichsten Wert für den Palladiumgehalt zu suchen haben. Bei palladiumreichen Niederschlägen lässt sich wohl ein annähernd richtiges Bild vom Palladiumgehalt gewinnen. Die Methode versagt aber, sowie das Platin in dem Niederschlag überwiegt.

Bei der Reinigung eines platinhaltigen Goldniederschlags lieferte die elektrolytische Übertragung in cyankalischer Lösung ein günstiges Resultat. In einer Platinschale war etwas Gold zusammen mit 1 mgr Platin aus salzsaurer Lösung gefällt worden. Dieser Niederschlag wurde nun in einer Lösung von 2 gr Kaliumcyanid + 1 cm³ 10-proz. Natriumhydroxyd in 100 cm³ Wasser anodisch polarisiert bei 1,95 Volt Badspannung und 60° C, mit einer Platinscheibe als Kathode.

Der Versuch ergab:

Angew. 0,0186 gr Au; auf der Scheibe gefällt 0,0185 gr Au
Gewichtsverlust der Anode 0,0187 gr.

Der in der Schale zurückbleibende Platinbeschlag haftete nur noch sehr schlecht und musste mit der grössten Vorsicht ausgewaschen werden.

Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Die elektro-analytische Goldfällung gelingt sehr rasch und genau in der salzsaurer, mit Acetat versetzten Lösung. Die Methode erlaubt gleichzeitig eine Trennung des Goldes von Kupfer, Palladium und Platin.

Die leichte Angreifbarkeit des Palladiums, im Gegensatz zum Platin, bei der anodischen Polarisierung in salzsaurer Lösung erlaubte, den Palladiumgehalt eines Niederschlags, der aus viel Palladium und wenig Platin bestand, angenähert zu ermitteln.

Zürich, Chemisch-analytisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule.

Über die Purpursäuren

von

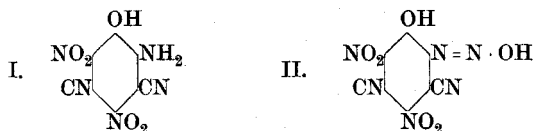
Hans Eduard Fierz und Hans Brütseh.

(31. III. 21.)

„Purpurate“ werden bei der Einwirkung von Cyanmetallen auf aromatische Dinitro-(Trinitro-)verbindungen erhalten, welche zwei Nitrogruppen in meta-Stellung enthalten. Die Literatur über dieses Gebiet ist alt und sehr umfangreich¹⁾.

*Nietzki*²⁾, mit *H. Hagenbach* und *Wilh. Petri* als Mitarbeitern, erkannte die Isopurpursäure, entstanden aus Pikrinsäure und Kaliumcyanid als Nitril der Dinitro-amido-oxy-isophtalsäure I, während *Borsche* in einer Reihe von Arbeiten den Reaktionsmechanismus aufklärte³⁾ und eine Hydroxylaminformel befürwortete.

Die Formel I, wie sie *Nietzki* aufstellte, lässt erwarten, dass sich die Substanz leicht diazotieren sollte und, ähnlich der technisch wichtigen Pikraminsäure, interessante, nachchromierbare Azofarbstoffe liefern könnte. *Nietzki* berichtet aber, dass der entstandene Diazokörper von der Formel II



gerade die charakteristische Eigenschaft derartiger Körper nicht besitze, nämlich die Kuppelungsfähigkeit mit Phenolen und Aminen. Auch die willkürliche Annahme *Nietzki*'s, dass ein nichtkuppelndes Isodiazotat vorliege, erklärt keineswegs die Tatsache, dass sich dieses „Isodiazotat“ nicht mehr nach bekannten Methoden in ein normales Diazotat umwandeln lässt.

Durch diese Mitteilung, die auch *Borsche* stillschweigend übergeht, bekamen die Purpurate fast einen mystischen Anstrich, d. h. man

¹⁾ Siehe die Zusammenstellung in der Diss. von *Hans Brütseh*, Zürich 1921.

²⁾ B. **33**, 1788 (1900).

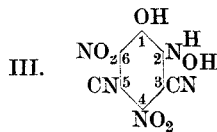
³⁾ B. **33**, 2718, 2995 (1900); **35**, 569 (1902); **36**, 4357 (1903); **37**, 1843, 4391 (1904); **38**, 3939 (1905); **37**, 4389 (1904).

betrachtete sie als etwas Abnormes und befasste sich von technischer Seite nicht damit. In den letzten Jahren ist nun sowohl Natriumcyanid als Pikrinsäure so billig geworden, dass es interessant erschien, die *Nietzki'schen* Angaben zu überprüfen, in der Hoffnung, dass sich vielleicht doch ein technisches Resultat erreichen lasse.

Wir finden:

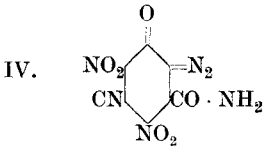
1. Auf Grund weitgehender Analogieen zwischen der Isopurpursäure und dem Nitro-cyan-hydroxylamino-oxybenzoësäure-äthylester ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass die Formulierung von *Nietzki* unrichtig, dagegen *Borsche's* Vorschlag korrekt ist.

Die Isopurpursäure hat folgende Formel III:

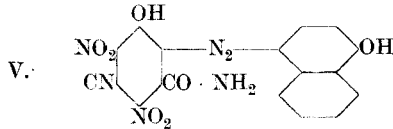


1-Oxy-2-hydroxylamino-
3,5-dicyan-4,6-dinitrobenzol.
Vorschlag von *Borsche*.

2. Die Isopurpursäure obiger Formel lässt sich nicht ohne weitergehende Veränderung diazotieren. Wir haben mit Sicherheit nachstehenden Körper (Formel IV) als Diazotierungsprodukt isoliert:



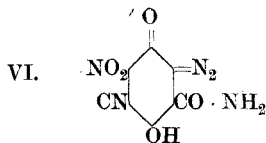
Dinitro-cyan-carbamido-diazophenol.



und besonders den daraus leicht erhältlichen Azofarbstoff (Formel V) aus α -Naphthol vollkommen analysenrein erhalten.

Es wird also gleichzeitig neben der Diazotierung eine partielle Verseifung eingeleitet.

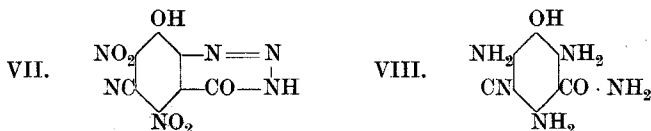
Neben diesem Diazotierungsprodukt entsteht aber noch ein zweites von der Formel VI:



Nitro-cyan-carbamido-oxy-diazophenol

da die eine Nitrogruppe ausserordentlich leicht abgespalten wird, wodurch gleichzeitig die von *Nietzki* beobachtete Diazotierung eintritt.

3. Es bleibt zu erörtern, wieso *Nietzki* behaupten konnte, dass der Diazokörper sich abnorm verhalte. Die Erklärung ist sehr einfach. *Nietzki* löste den wirklichen, kuppelnden Diazokörper wiederholt in Pottasche und fällte ihn mit Säure aus. Durch die Lösung in Alkali entsteht fast augenblicklich ein neuer Körper von der Formel VII, resp. das Di-Kaliumsalz des Cyandinitro-oxy-phentriazons, welches die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie der wirkliche Diazokörper hat. Dieses Triazon ist, wie schon *Nietzki* angibt, enorm explosiv und geht bei der Reduktion mit Stannochlorid in das Triamido-oxy-carb-amido-benzonitril (Formel VIII) über:



Diese Reaktion ist aus Analogiegründen zu erwarten.

Experimenteller Teil.

15 gr Kalium-isopurpurat¹⁾ werden in 250 cm³ Wasser suspendiert, dazu 5 gr Natriumnitrit gegeben und auf 0° abgekühlt. Innert einer halben Stunde tropft man zu der Mischung unter gutem Rühren 44 cm³ 15-proz. Salzsäure. Das Purpurat geht z. T. in Lösung und sofort kuppelt die Lösung mit einer alkalischen α -Naphtollösung. Man setzt noch einmal 5 gr Natriumnitrit zu und darauf 10 cm³ konzentrierte Salzsäure. Nach zwei Stunden ist eine dunkel-gelbbraune Lösung entstanden, welche filtriert wird. Durch Einleiten von Luft verdrängt man die überschüssigen Stickoxyde und erhält so eine Diazoniumlösung, welche nach zwölf Stunden die Kuppelungsfähigkeit (auch bei 0°) vollkommen einbüsst.

Isolierung des festen, reinen, kuppelnden Körpers (Formel IV).

3 gr Kalium-isopurpurat und 1,5 gr Natriumnitrit wurden in 20 cm³ auf 10° gekühltem Eisessig suspendiert. Die Temperatur steigt um ca. 5°. Darauf wurden 2 cm³ konzentrierte Salzsäure zugesetzt, wobei die Temperatur auf 25° stieg. Das Purpurat geht in Lösung, es entsteht eine tiefbraune Lösung, gleichzeitig fällt Kaliumchlorid und Natriumchlorid aus. Nach 20 Min. filtriert man bei 10—12° ab

¹⁾ B. 33, 1788 (1900).

und verdampft im Vakuum bei 15—20°. Nach einer halben bis einer Stunde scheidet sich das Dinitro-cyan-carbamido-diazophenol in der Form von feinen gelben schmalen Blättchen ab, die zu spießförmigen Büscheln vereinigt sind. Man filtriert ab und wäscht mit Eiswasser. 0,4—0,6 gr. Das Produkt verpufft beim Erhitzen wie Schiessbaumwolle, ohne jede Rauehntwicklung; die Verpuffungstemperatur ist 150—155°.

In Wasser ist die Substanz in der Kälte fast unlöslich, heiss spärlich löslich. Alkohol von 95 % löst schwierig, dagegen leicht absoluter Alkohol, Aceton und Eisessig. Benzol, Äther und Chloroform nehmen nichts auf. Resorcin und α - und β -Naphtol kuppeln in alkalischer Lösung rasch.

0,1291 gr Subst. gaben 0,1657 gr CO₂ und 0,0172 gr H₂O

0,0717 gr Subst. gaben 19,5 cm³ N₂ (18°, 720 mm)

C₈H₂O₆N₆ Ber. C 34,46 H 0,75 N 30,21 %

Mol.-Gew. 278 Gef. „ 35,04 „ 1,52 „ 29,58 %

Die Mutterlauge scheidet beim weiteren Eindampfen zuerst noch fast reines Dinitro-cyan-carbamido-diazophenol ab. Die letzte Fraktion ist dagegen reines Nitro-cyan-carbamido-oxy-diazophenol (Formel VI):

0,0688 gr Subst. gaben 0,0941 gr CO₂ und 0,0101 gr H₂O

0,1172 gr Subst. gaben 29,7 cm³ N₂ (16°, 729,3 mm)

C₈H₃O₅N₅ Ber. C 38,5 H 1,2 N 28,1 %

Mol.-Gew. 249 Gef. „ 37,32 „ 1,63 „ 28,24 %

Dieser Körper verhält sich sozusagen in allen Eigenschaften wie das zuerst beschriebene Produkt.

Neben diesen wohldefinierten Verbindungen konnten wir noch verschiedene, aber vielleicht nicht einheitliche, explosive Krystalle isolieren.

Beim Lösen des kuppelnden Produktes (1) in Lauge oder Soda verschwand die Kuppelungsfähigkeit sehr rasch und beim Ansäuern fallen die Nadeln des ausserordentlich explosiven Dinitro-oxy-cyan-phentriazons aus.

Man kann die oben beschriebenen kuppelnden Diazophenole auch durch Diazotieren mit Amylnitrit und auch ohne Zusatz von Natriumnitrit erhalten.

Besonders schön, wenn auch mit schlechter Ausbeute, erhält man das Dinitro-cyan-carbamido-diazophenol auf folgende Weise:

24 gr Kalium-isopurpurat wurden in 150 cm³ Eisessig suspendiert und langsam 32 cm³ konz. Salzsäure eingetropf. Man kühlt von aussen auf 20—25°. Nach einer Stunde wurde von etwas unreiner Substanz abgenutscht (0,5 gr) und bei 5° stehen gelassen. Es schieden sich innert drei Stunden prächtige rote, glänzende Krystalle des gesuchten Diazokörpers aus. Die Substanz sieht wie Kaliumdichromat aus. Ausbeute an ganz reiner Substanz 0,7 gr (!). Verpuffung bei 160—165°. Beim Stehen der Lösung erhält man noch 5 gr des Körpers als hellzinnoberrotes Pulver.

Die erste Fraktion wurde noch einmal aus heissem Eisessig umkrystallisiert (etwas Wasser zum Ausfällen zusetzen).

0,1096 gr Subst. gaben 0,1401 gr CO₂ und 0,0152 gr H₂O

0,0562 gr Subst. gaben 15,98 cm³ N₂ (22°, 720 mm)

C ₈ H ₂ O ₆ N ₄	Ber. C	34,46	H	0,57	N	30,21%
	Gef. „	34,87	„	1,54	„	30,33%

Die ganz reine Substanz kuppelt in essigsaurer-alkoholischer Lösung glatt mit α -Naphtol.

0,45 gr α -Naphtol wurden in 7 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und 0,5 cm³ Eisessig zugesetzt. Dann wurden in kleinen Portionen 0,8 gr Dinitro-cyan-carbamido-diazophenol eingetragen und innert einer halben Stunde von 20° auf 50° erwärmt. Die Lösung färbte sich intensiv carminrot. Darauf wurde aufgekocht und filtriert. Beim Erkalten schieden sich feine Nadelchen mit grünem Metallschimmer aus, die noch einmal aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute: 0,7 gr Azofarbstoff (Formel V).

0,1094 gr Subst. gaben 0,2049 gr CO₂ und 0,0264 gr H₂O

0,0755 gr Subst. gaben 13,7 cm³ N₂ (18°, 727 mm)

C ₁₈ H ₁₀ O ₇ N ₆	Ber. C	51,17	H	2,39	N	19,90%
	Gef. „	51,10	„	2,68	„	19,95%

Der Azofarbstoff ist in kaltem Wasser unlöslich, heiss wenig. Alkohol und Aceton lösen in der Kälte ziemlich schwer, heiss dagegen leicht mit carminroter Farbe. In Benzol und Äther ist das Produkt unlöslich. Sodalösung, Ammoniak und Lauge nehmen mit blauvioletter Farbe auf. Mit viel Lauge wird die Lösung rot (Dinatriumsalz!). Konzentrierte Schwefelsäure löst violett.

Wolle wird intensiv bordeauxrot gefärbt. Nachkupfern verschiebt die Nüance nach grün, Nachchromieren nach violett-schwarz.

Auf vorchromierte Wolle erhält man eine bordeauxrote Färbung; es wird also kein echter Metallack gebildet; Kuppelung in para-Stellung¹).

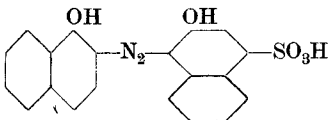
4-Cyan-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-benzoësäure-äthyl-ester lässt sich analog der Isopurpursäure diazotieren. Bei dieser Verbindung ist die Hydroxylaminformel durch *Borsche* bewiesen, sodass wir auch für die Isopurpursäure die analoge Formulierung annehmen.

Metapurpursäure²) gibt mit Salzsäure und Nitrit auch nicht einmal spurenweise eine Kuppelungsreaktion. Der Körper ist also, wie es *Borsche* annimmt, ein Nitrosokörper (Cyan-nitro-nitroso-phenolkalium).

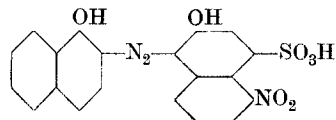
Nachbemerkung.

Anlässlich dieser Untersuchung haben wir festgestellt, dass die Substitution in o, o'-Stellung im Benzol- und Naphtalinkern bei Aminen im allgemeinen keinen Einfluss auf die Orientierung der Azogruppe im α -Naphtol hat.

Wir finden, dass die einzigen uns bekannten o-Oxyazofarbstoffe des α -Naphtols, das Eriochromblauschwarz B und das Eriochromschwarz T von *Geigy* sind. Das Eriochromschwarz T enthielt keine Spur von p-Azofarbstoff, dagegen fanden wir im Eriochromblauschwarz leicht nachweisbare Mengen an p-Azofarbstoff.

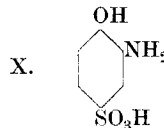
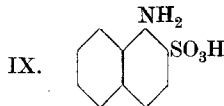


Eriochromblauschwarz B.



Eriochromschwarz T.

2,6-Dibromanilin, 2,6-Dibrom-anilin-4-sulfosäure; 1-Naphtylamin-2-sulfosäure (Formel IX) und 2-Amino-1-phenol-4-sulfosäure (Formel X),



¹) Wir haben auch den β -Naphtolfarbstoff in alkalischer Lösung erhalten. Die Ausbeute ist wegen der Phentriazonbildung unbefriedigend. Der Farbstoff färbt vorchromierte Wolle violett-schwarz.

²) *Borsche*, B. 33, 2718 (1900).

kuppeln alle zu *weniger als 1% in Orthostellung* in α -Naphtol¹⁾: Die Alkalinität spielt keine grosse Rolle. 2,6-Dibromanilin (als reines Diazoniumsulfat verwendet) kuppelt wie folgt:

<i>Kuppelung</i>	<i>Disazofarbstoff schwer löslich in Alkohol.</i>
mineralsauer	8,5%
essigsauer	18%
sodaalkalisch	15–20% !!
schwach laugenalkalisch	25%
stark laugenalkalisch	27,5%

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, März 1921.

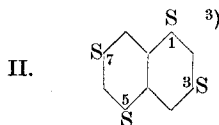
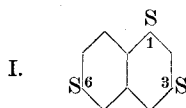
Über die erschöpfende Sulfuration des Naphtalins

von

Hans Eduard Fierz und Fritz Schmid.

(31. III. 21.)

Armstrong und *Wynne*²⁾ haben in einer Reihe von ausgezeichneten Untersuchungen gezeigt, dass Sulfogruppen in den Naphtalinkern niemals zueinander in ortho-, para- oder peri-Stellung eintreten können. Aus dieser Regel würde sich ergeben, dass bei der erschöpfenden Sulfuration des Naphtalins nur zwei Endprodukte auftreten können, nämlich die Trisulfosäure 1,3,6 (I) und die Tetrasulfosäure 1,3,5,7 (II):



¹⁾ Über den Nachweis des 2,1-Amidonaphtols siehe *Liebermann*, A. **183**, 249 (1876); **211**, 55 (1882) und Diss. *H. Brütsch*, Zürich 1921.

²⁾ Proc. of chem. Soc. 1885–1895.

³⁾ Je nachdem man zu zählen beginnt, kann man diese Derivate auf ganz verschiedene Arten bezeichnen: z. B. 1,3,6 = 2,5,7 = 2,4,7 etc.

Nun existiert in der Literatur eine Angabe¹⁾, welche behauptet, dass neben diesen Säuren noch eine weitere Tetrasulfosäure entstehe, nämlich jene von *Senhofer*²⁾, welche erhalten wird, wenn Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd auf hohe Temperatur (260°) erhitzt werde. Diese Angabe ist leider kritiklos in die Lehrbücher übergegangen, so dass es nicht möglich war, a priori zu entscheiden, ob bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure zwei oder drei, eventuell mehrere isomere Tetrasulfosäuren entstehen.

Diese Frage ist für den Techniker von Wichtigkeit, da er wissen sollte, was bei der Darstellung z. B. der Amidonaphtol-disulfosäure 1,8,3,6 (H-Säure) für Nebenreaktionen entstehen, und besonders, wie sich die eine, eventuell mehrere Tetrasulfosäuren des Naphtalins gegen Salpetersäure verhalten.

Wir haben daher die verschiedenen in Frage kommenden Sulfosäuren in der Form von Salzen und ihrer Sulfochloride dargestellt und dabei Folgendes gefunden:

1. Es entsteht bei der energischen Einwirkung von anhydridhaltiger Schwefelsäure auf Naphtalin immer ein Gemisch der 1,3,6-Trisulfosäure und der 1,3,5,7-Tetrasulfosäure.

2. Die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure gibt ein Bariumsalz, das dimorph ist. Der Umwandlungspunkt ist ca. 30°. Oberhalb krystallisiert das Salz mit 8 Mol. Wasser, unterhalb 30° mit 14 Mol. Wasser (siehe experimenteller Teil). Die beiden Salze geben identische Tetrasulfochloride, Smp. 261—262° C.

3. Neben diesen beiden Sulfoderivaten entstehen keine hochsulfurierten Produkte.

Die Regel von *Armstrong* und *Wynne* gilt für das System Naphtalin-Schwefelsäure + Anhydrid ohne jede Einschränkung. Die Angabe des D.R.P. 79054 (By) ist unrichtig. Es kann nur die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure entstehen.

4. Die Tetrasulfosäure 1,3,5,7 bildet sich ausserordentlich leicht. Sie ist gegen Salpetersäure vollkommen passiv. Die scheinbaren Verluste bei der H-Säurefabrikation beruhen auf der Bildung der Tetrasulfosäure, neben oxydativer Zerstörung des Naphtalins.

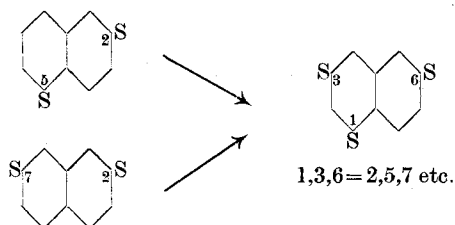
5. Die 1,3,6-Trisulfosäure ist Endprodukt, wie nach der Regel von *Armstrong* zu erwarten war. Selbst ein grosser Überschuss von SO₃ bewirkt keine Abnahme schon gebildeter 1,3,6-Säure. Dagegen

¹⁾ D. R. P. 79 054 (By).

²⁾ M. 3, 112 (1882).

bildet sich bei zu schwachem Oleum, offenbar durch Umlagerung, sehr leicht die 1,3,5,7-Tetrasulfosäure.

6. Um zur 1,3,6-Trisulfosäure zu gelangen, kann man also zwei Wege einschlagen. Entweder über die 2,5-Disulfosäure (= 1,6) oder über die 2,7-Disulfosäure (= 3,6).



Beide Methoden sind technisch.

7. Als wichtigstes Ergebnis betrachten wir die Tatsache, dass immer neben Tetrasulfosäure wechselnde, oft kleine Mengen Disulfosäure (2,7-Säure; 1,6-Säure) unverändert bleiben, ein Beweis, dass sich diese gerade für die Technik wichtigen Säuren nur schwierig zur 1,3,6-Trisulfosäure weitersulfurieren lassen.

8. Es ist uns nicht gelungen, neben der Nitronaphtalin-trisulfosäure 1,3,6,8 eine andere Nitrosäure zu erkennen, womit wir aber nicht behaupten, dass gar keine isomere Nitrotrisulfosäure gebildet werde. Wir halten aber dafür, dass kein Isomeres, oder dann nur sehr kleine Mengen gebildet werden.

9. Die Nitrotrisulfosäure wurde das erste Mal isoliert und charakterisiert

$$K = 0,095^1).$$

Experimenteller Teil.

Das Naphtalin wurde auf zwei prinzipiell verschiedene Arten sulfuriert. Erstens nach den Angaben von *Fierz*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie (S. 15). Diese Methode (1) wurde dann noch etwas modifiziert (1a), indem ein grosser Oleumüberschuss verwendet wurde.

1. 64 Naphtalin + 70 H_2SO_4 100% + 30 gr H_2SO_4 100%
+ 230 gr Oleum 64% SO_3 ;

1a. Wie 1, aber 320 gr Oleum 64% SO_3 .

¹⁾ *Fierz* und *Weissenbach*, Helv. 3, 309 (1920).

2. 64 gr Naphtalin wurden unter 35° in $100 \text{ H}_3\text{SO}_4$ 100 % + 230 gr Oleum 64 % SO_3 vorsichtig eingetragen und nach 15 Stunden bei 20° auf 160° während einer Stunde erwärmt. Die Mengenverhältnisse waren also im Falle 1 und 2 die gleichen. Genau gleich wurde für 2a verfahren, wobei die gleichen Mengenverhältnisse wie bei 1a angewandt wurden.

Aus den Sulfurationsgemischen wurden durch Eingiessen in Wasser und Neutralisation mit Bariumcarbonat die „Gesamt-Bariumsalze“ hergestellt. Es wurden erhalten zwischen 263 und 296 gr Bariumsalze, während für das trisulfosaure Naphtalin theoretisch 300 gr pro $\frac{1}{2}$ Mol. Naphtalin zu erwarten ist. Die Ausbeute wäre demnach zwischen 87 und 92 % der Theorie. Der Rest des Naphtalins liegt als Disulfosäure vor, oder ist vollständig zerstört.

Chlorierung der Salze.

Da sich besonders das Bariumsalz der Tetrasulfosäure ausserordentlich schwierig chlorieren lässt, so wurden immer die Natriumsalze hergestellt. (Umsetzung mit Soda in wässriger Lösung.)

1 Teil scharf getrocknetes Natriumsalz wurde mit 2 Teilen PCl_5 und 3 Teilen POCl_3 neun Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Dann wurde auf Eis gegossen, eine Stunde verrührt, filtriert und bei 40° getrocknet. Die Ausbeute betrug 85—95 % der Theorie.

Trennung der Chloride.

Methode 1 und 1a ergaben Rohchloride vom Smp. ca. $170\text{--}186^{\circ}$. (Viel 1,3,6-Trichlorid Smp.: $190\text{--}191^{\circ}$.)

Methode 2 und 2a ergaben Rohchloride vom Smp. ca. $210\text{--}228^{\circ}$. (Viel 1,3,5,7-Tetrachlorid: Smp. $261\text{--}262^{\circ}$.)

1. Die trockenen Chloride wurden zuerst mit Eisessig kalt extrahiert, wobei die Dichloride entfernt werden.

2. Rückstand wurde mit Eisessig (vierfache Menge) aufgeköcht und heiss filtriert; es geht 1,3,6-Chlorid in Lösung.

3. Rückstand fast reines 1,3,5,7-Tetrachlorid, als einzige schwerlösliche Komponente. Niemals konnte eine andere Tetrasulfosäure beobachtet werden.

Genauere Angaben über die Trennung finden sich in der Dissertation des Herrn Dr. *Fritz Schmid* (Zürich 1920).

Beispiele von Analysen.

Methode I (nicht erschöpfend)	Rohchlorid Smp. 175°	1,3,5,7- Tetrachlorid 5,1%	1,3,6- Trichlorid 54,8%	Disulfo- chloride Smp. 148° Smp. 160° 15%	Isoliertes Dichlorid Smp. 147—148° = Gemisch
Methode Ia.	184—186°	19,5%	52,1%	5,6%	158—160° Prismen = 2,7-Di- chlorid !!
II. kalt nicht er- schöpfend	162—165°	33,8%	12%	21%!	Smp. 147—148
IIa	215—228°	42%	12%	8%	?

Immer entzieht sich ein Teil der Tetrasäure der vollkommenen Chlorierung. Wir schätzen, dass sich nur 60 % des tetrasulfosauren Natriumsalzes überhaupt vollständig chlorieren lässt, so dass jedenfalls die Zahlen für das Tetrachlorid um 50—60 % zu erhöhen sind (z. B. statt 42 % mindestens 65—70 %). Versuche mit reinem tetrasulfosaurem Natriumsalz stützen diese Annahme.

Das Bariumsalz der 1,3,5,7-Naphtalintetrasulfosäure wurde wie folgt erhalten: Naphtalin wurde nach einer der angegebenen Methoden sulfuriert (vorzugsweise 2a). Die sich nach einem Tage ausscheidenden Krystalle wurden über Asbest abgesaugt und mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, dann der weisse Kuchen, bestehend aus feinen Nadeln, in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert und vom Bariumsulfat abfiltriert. Die klare Lösung ergab beim Eindunsten bei 35° als Hauptfraktion derbe, körnige, durchsichtige Krystalle mit sechsseitigen Flächen, die oft zu Zwillingen verwachsen sind. Die Krystalle werden oft 0,5 cm im Durchmesser gross. Mikroskopisch wurde nur diese Krystallform beobachtet. Die Krystalle sind vollständig luftbeständig.

2,6438 gr Subst. verloren bei 155° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet

0,4211 gr H₂O = 15,92% = 7,6 Mol. H₂O

Ba₂(C₁₀H₄(SO₃)₄) + 8 H₂O Ber. H₂O 16,86%

0,8268 gr Subst. wasserfrei gaben 0,5354 gr BaSO₄ Ba 38,11%

Die obige Formel verlangt „ 38,22%

Wenn die wässrige Lösung des Bariumsalzes bei 20° verdunstet, so scheiden sich oft 2—4 cm lange, glasklare, abgestumpfte Prismen aus. Diese verwitern rasch an der Luft. Sie sind identisch mit dem Bariumsalz von *Senhofer* loc. cit. Frisch analysiert wurden folgende Zahlen erhalten:

0,6462 gr Subst. gaben	0,1547 gr Wasserverlust =	23,94%
0,7420 gr Subst. (wasserfrei) gaben	0,4764 gr Ba	Ba 37,77%
	$\text{Ba}_2(\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3)_4) + 13 \text{H}_2\text{O}$	H_2O 23,94%
	$\text{Ba}_2(\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3)_4)$	„ 38,22%

Da, wie aus der Analyse hervorgeht, nicht alles Wasser ausgetrieben werden kann, folgt aus den Zahlen, dass bei 15—20° das Bariumsalz der 1,3,5,7-Naphtalintetrasulfosäure mit 14 Mol. Wasser krystallisiert.

Der Bimorphismus des vorliegenden Salzes kann auch leicht durch gegenseitige Überführung in die beiden Formen bewiesen werden (siehe S. 382).

Die Tetrasulfosäure wird ferner weder mit konzentrierter Salpetersäure noch mit sogen. Mischsäure nitriert, indem aus den Gemischen das unveränderte Bariumsalz wiedergewonnen wurde.

Darstellung der 1,3,6,8-Nitrotrisulfosäure des Naphtalins.

Wenn man das Nitriergemisch, erhalten z. B. nach den Angaben von *Fierz*, „Farbenchemie“, S. 15ff., mit so viel Wasser versetzt, dass eine Säure von ca. 60% H_2SO_4 entsteht, dann scheidet sich beim Abkühlen die Säure in der Form von feinen gelben Nadeln aus. Durch wiederholtes Umlösen in ganz wenig Wasser und Sättigen mit Salzsäuregas erhält man die Säure leicht schwefelsäurefrei in der Form von fast weissen, hygroskopischen Nadelchen. Diese verlieren im Exsiccator einen Teil des Krystallwassers. Frisch hergestellt, enthält die Säure ca. 77% reine Säure und 23% Wasser. Im Exsiccator über Calciumchlorid bei 20 mm Quecksilberdruck, steigt der Gehalt an Nitrotrisulfosäure auf ca. 83,5%.

Die Nitrotrisulfosäure in 4-proz. wässriger Lösung ist gegen Kochen (fünf Stunden) vollkommen beständig, auch unter Zusatz von 5 cm³ konz. Salzsäure auf 50 cm³ Lösung konnte keine Veränderung bemerkt werden. Bariumchlorid zeigt keine freie Schwefelsäure an.

Es wurden vier Salze der Nitrotrisulfosäure dargestellt.

Das Bleisalz bildet orangegelbe, derbe, kurze Nadeln, die warzig verwachsen sind. Das Salz ist mässig löslich in Wasser und verwitert an der Luft.

Frisch bereitet enthält das Salz 8 Molekeln Krystallwasser.

1. 1,4240 gr Subst. verloren bei 150° 0,2364 gr H₂O = 16,60% = 8,0 Mol. H₂O
2. 4,6240 gr lufttrockenes Salz verloren bei 150° 0,4506 gr Wasser = 9,74% oder = 4,3 Mol. H₂O
3. Im Exsiccator getrocknetes Salz:
 3,6966 gr Subst. verloren bei 150° 0,1952 gr = 5,28% = 2,22 Mol. Wasser
 1,8688 gr bei 150° getrocknetes Bleisalz gaben 1,1632 gr PbSO₄ Pb 42,51%
 Berechnet für [C₁₀H₄(NO₂)(SO₃)₃]₂Pb₃ Pb 43,10%

Das Bariumsalz krystallisiert in gelben, halbkugeligstrahlig angeordneten Nadeln. Das Krystallwasser wird leicht abgegeben.

1. 0,6704 gr Subst. (frisch) verloren bei 150° 18,89% = 8,00 Mol. H₂O
2. 0,8495 gr Subst. (lufttrocken) verloren bei 150° 12,21% = 4,50 Mol. H₂O
3. 2,7938 gr Subst. (exsiccator trocken) verloren bei 150° 9,60% = 3,61 Mol. H₂O
 1,3606 gr Subst. (trocken) gaben 0,7582 gr BaSO₄ Ba 33,03%
 [C₁₀H₄(NO₂)(SO₃)₃]₂Ba₃ erfordert „ 33,44%

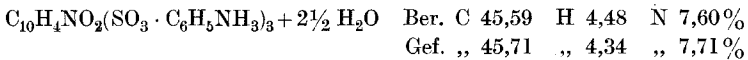
Das Natriumsalz krystallisiert mit 6 Mol. Wasser und ist luftbeständig. Es erscheint in der Form von derben, orangegelben Nadeln oder Prismen.

- 1,0687 gr Subst. verloren bei 150° 18,70% Wasser = 6,11 Mol. H₂O
 0,5672 gr Subst. (wasserfrei) gaben 0,2535 gr Na₂SO₄ Na 14,47%
 C₁₀H₄(NO₂)(SO₃ · Na)₃ entspricht „ 14,40%

Das Anilinsalz bildet in heissem Wasser lösliche, feine, weisse Nadeln, die zentrisch angeordnet sind. Es krystallisiert mit 2½ Mol. Wasser und ist in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich.

- 0,8139 gr Subst. verloren bei 120° 6,52% = 2,66 Mol. H₂O
 0,8416 gr Subst. verloren bei 120° 6,12% = 2,50 Mol. H₂O

Eine Verbrennung, deren Gewichtszahlen der Kürze halber nicht gegeben werden, gab:



Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.
 Zürich, März 1921.

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen.

I. Oxymethylenecampher und Phenylhydroxylamin

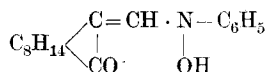
von

H. Rupe und W. Diehl.

(31. III. 21.)

Bei der Weiterführung unserer Arbeiten über die Einwirkung von Basen auf Oxymethylenecampher¹⁾ haben wir diese Substanz auch mit Phenylhydroxylamin kondensiert. Die Verbindung, welche dabei entstand, zeigt einige bemerkenswerte Eigenschaften, so dass wir jetzt eine erste Mitteilung über diesen Gegenstand bringen möchten, obgleich die ganze Arbeit noch nicht abgeschlossen ist.

Methylenecampher-phenylhydroxylamin



18 gr Oxymethylenecampher und 10,9 gr Phenylhydroxylamin, beide fein gepulvert, werden mit so viel Eisessig zusammengerieben, als eben zur Lösung nötig ist; nach kurzem Stehen beginnt das neue Kondensationsprodukt auszukristallisieren, wobei das Reaktionsgemisch sich etwas erwärmt. Nach einigen Stunden, wenn die Masse ganz hart geworden ist, lässt man sie einige Zeit in einem mit Ätznatron gefüllten, evakuierten Exsikkator stehen, bis sie trocken ist, zerreibt dann in einem Mörser und wäscht auf einer Nutsche mit wenig Äther den Eisessig vollends heraus. Zur weiteren Reinigung (welche übrigens für manche Zwecke nicht mehr nötig ist) löst man in kaltem Alkohol, filtriert und versetzt mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; das Ganze erstarrt allmählich zu einem Brei feiner, gelber Nadeln. Die krystallisierte Substanz hat ganz das Aussehen von Schwefelblumen. Der Schmelzpunkt liegt bei 106—107°.

Die neue Verbindung kann auch so dargestellt werden, dass man die beiden Komponenten trocken zusammenreibt (dabei Gelbfärbung) und im Paraffinbade auf 100° erwärmt. Reichliche Entwicklung von

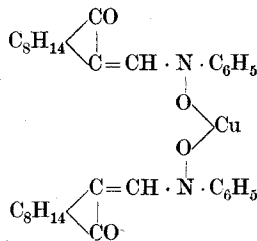
¹⁾ Helv. 3, 50, 71 (1920).

Wasserdampf bekundet sogleich das Eintreten der Reaktion; man erwärmt so lange, bis eine Probe keine Eisenchloridreaktion des Oxy-methylenamphers mehr zeigt und giesst die Schmelze in eine Schale. Weiterverarbeitung wie oben angegeben. Die Methode mit Eisessig liefert indessen ein reineres Produkt und gibt bessere Ausbeuten.

0,2158 gr Subst.	gaben 0,5941 gr CO ₂	und 0,1502 gr H ₂ O
0,2041 gr Subst.	gaben 0,5625 gr CO ₂	und 0,1427 gr H ₂ O
0,1892 gr Subst.	gaben 9,10 cm ³ N ₂	(22°, 747 mm)
C ₁₇ H ₂₁ O ₂ N ₂	Ber. C 75,27	H 7,75 N 5,16%
	Gef. „ 75,19; 75,16	„ 7,74; 7,82 „ 5,32%

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton und Chloroform, sowie in heissem Benzol, ziemlich schwer löslich in Petroläther und Benzin. In verdünnter Alkalilauge löst er sich beim Schütteln allmählich vollständig auf; die Farbe der Lösung ist dunkler gelb, als die des festen Körpers, ungefähr wie die einer kalt gesättigten, wässrigen Pikrinsäurelösung. Von Natriumcarbonatlösung wird die Substanz, auch beim Kochen, nur spurenweise aufgenommen, dagegen löst sie sich, aber nicht vollständig, in erwärmter Ammoniaklösung. Kohlendioxyd fällt das Hydroxylaminderivat aus seinen Salzlösungen aus. Man kann übrigens das Natriumsalz auch in fester Form darstellen, wenn man den Körper in einer Reibschale mit der berechneten Menge konzentrierter Natronlauge verreibt; die anfangs teigige Masse erstarrt schliesslich, man saugt ab und wäscht mit Äther nach. Stark gelbgefärbtes Pulver, leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Lässt man eine alkalische Lösung an der Luft stehen, so erhält man nach einiger Zeit stets etwas von dem später zu beschreibenden weissen Oxydationsprodukt.

Kupfer-Salz



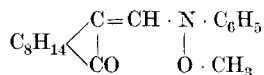
Versetzt man eine eisgekühlte Lösung des Hydroxylaminderivates portionenweise unter Schütteln mit einer kalt gesättigten Lösung (ein Teil Alkohol und ein Teil Wasser) von Cupriacetat, so färbt sich die

Lösung im ersten Augenblicke tief schwarzbraun; allmählich scheiden sich schmierige Flocken aus, die beim Stehen in Eis und häufigem Reiben langsam pulverig werden. Nach dem Absaugen und Trocknen digeriert man das Produkt mit etwas warmem Benzin, um eventuell noch vorhandenes Hydroxylaminderivat zu entfernen, da die Kupferverbindung in den meisten anderen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Sie stellt ein schwarzbraunes, amorphes Pulver dar¹⁾.

0,2934 gr Subst. gaben 0,0390 gr CuO
 0,3106 gr Subst. gaben 0,0406 gr CuO
 (C₁₇H₂₀O₂N)₂Cu Ber. Cu 10,54%
 Gef. „ 10,61; 10,44%

Schüttelt man das Salz mit verdünnter Salzsäure und Äther, so färbt sich dieser bald tiefgelb und nach dem Verdunsten krystallisiert das reine Hydroxylaminderivat aus. Wird dagegen die Kupferverbindung mit Alkohol erwärmt (beim Kochen in wässriger Suspension findet keine Zersetzung statt), so färbt sie sich in wenigen Sekunden schön rot, Cupro-oxyd wird abgeschieden und aus dem Hydroxylaminderivat ist ein neuer Körper, das weisse Oxydationsprodukt, entstanden²⁾. Eine ähnliche Reaktion scheint auch durch Kochen mit Mercuriacetatlösung hervorgerufen zu werden, doch muss das noch näher untersucht werden. Natürlich erhält man sogleich das Oxydationsprodukt, wenn man die heisse alkoholische Lösung des Hydroxylaminderivates mit Kupferacetat versetzt. Fügt man zu einer alkalischen Lösung des gelben Körpers Kaliumferricyanid, so entsteht das weisse Oxydationsprodukt (Zersetzungspunkt 205—206°) in quantitativer Ausbeute.

Methyl-äther
 des Methylencampher-phenylhydroxylamins.

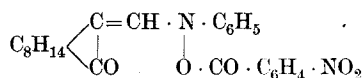


5,3 gr des Hydroxylaminkörpers werden mit wenig Alkohol verrieben und durch Schütteln in verdünnter Natronlauge gelöst, dann gibt man unter kräftigem Schütteln portionenweise das Dreifache der berechneten Menge Dimethylsulfat dazu, wobei die Temperatur auf ca. 40° steigt; die Reaktion soll immer alkalisch bleiben. Die Farbe der

¹⁾ Die tief dunkle Farbe lässt auf ein inneres Komplexsalz schliessen!
²⁾ Wird in einer nächsten Abhandlung beschrieben werden.

Erwärmt man den Hydroxylaminkörper mit Essigsäure-anhydrid, so findet eine heftige Reaktion statt, das Produkt dieser Acetylierung scheint aber die oben erwähnte weisse Oxydationsverbindung zu sein, jedenfalls ist es nicht identisch mit dem Acetylderivat. Auch diese Umsetzung muss noch weiter verfolgt werden.

para-Nitrobenzoyl-ester
des Methylencampher-phenylhydroxylamins.



10 gr des Hydroxylaminderivates wurden in Benzol gelöst, dazu kamen 5 gr reines Pyridin (1½ Mol.), und nun fügte man in kleinen Portionen 6,8 gr feingepulvertes p-Nitrobenzoesäure-chlorid hinzu, wobei eine nicht unbeträchtliche Temperaturerhöhung stattfand. Schliesslich erwärmte man noch zwei bis drei Stunden auf 60—70° und liess dann 24 Stunden stehen. Dann wurde mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther zur Entfernung von para-Nitrobenzoesäure mit Soda durchgewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine krystallinische, etwas schmierige Masse, welche auf Ton gestrichen wurde. Zur Reinigung wurde aus Alkohol umkrystallisiert, dabei blieb eine kleine Menge einer weissen Substanz ungelöst, die bei 209° unter Zersetzung schmolz. Nach dem dritten Umlösen zeigte der Ester den konstanten Smp. von 179,5—180°. Aus der Mutterlauge konnte in kleinen Mengen ein fast weisser Körper vom Smp. 189—190° isoliert werden, vielleicht liegt hier eine zweite Form des Esters vor.

Der Nitrobenzoyl-ester bildet feine, hellgelbe Nadelchen, beim Absaugen zusammenbackend, so dass die trockene Substanz wie ein dunkelgelbes, amorphes Pulver aussieht. Er ist leicht löslich in Äther und in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem Gasolin (Sdp. 70—90°).

0,1364 gr Subst. gaben 8,40 cm³ N₂ (23°, 739 mm)

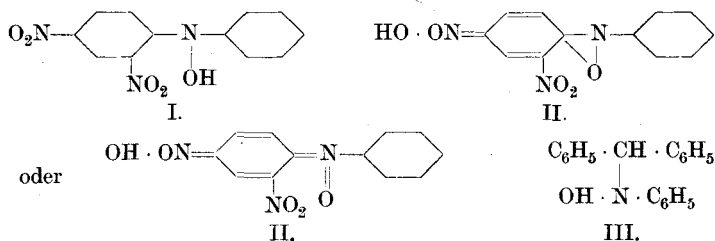
0,1868 gr Subst. gaben 11,32 cm³ N₂ (19°, 734 mm)

C₂₄H₂₄O₄N₂ Ber. N 6,67%

Gef. „ 6,71; 6,69%

Der Methyläther sowohl wie der Essigsäure- und der p-Nitrobenzoesäure-ester zeigen deutlich, dass wir es hier mit einer Substanz zu tun haben, welche eine Hydroxylgruppe besitzt. Das neue Hydroxylaminderivat hat ferner die Eigenschaften einer ziemlich starken Säure,

und dazu ist folgendes zu bemerken: Phenylhydroxylamin, selbst ist noch eine ausgesprochene Base (es sei an ihr Chlorhydrat erinnert), während wir in den von *Beckmann* und *Schönermark*¹⁾ untersuchten Benzoyl- und Carbanilderivaten des Phenylhydroxylamins stark saure Substanzen haben, leicht in Alkali löslich. Durch Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf o,p-Dinitro-brombenzol erhielten *Wieland* und *Gambarian*²⁾ eine interessante Verbindung, der sie die Formel I erteilen; sie ist tief orange gefärbt und leicht in Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Wir haben indessen gefunden, dass dieser Körper sich leicht, schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in einen nur wenig gefärbten anderen verwandelt, der nicht mehr alkalilöslich ist. *Angeli*, *Alessandri* und *Aiazzi-Mancini*³⁾ erhielten bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf den N-Phenyläther des Benzaldoxims eine farblose Substanz, welcher sie die Formel eines Hydroxylaminderivates erteilen (III), und kürzlich hat in unserem



Laboratorium Herr *Wittwer* gefunden, dass dieser Körper identisch ist mit demjenigen, welchen man durch Kondensation von Diphenylbrommethan mit Phenylhydroxylamin gewinnt; die von jenen Autoren geäußerte Ansicht über die Konstitution dieser Verbindung war somit tatsächlich richtig. Aber auch sie ist in Alkali nicht löslich; sie verhält sich also wie Benzyl-phenyl-hydroxylamin.

Wieland und *Gambarian* nehmen an, die saure Natur ihres Dinitrophenylhydroxylamins beruhe auf der Salzbildung einer chinoiden Form (II); dagegen kommt für unser Hydroxylaminderivat eine derartige Umlagerung natürlich nicht in Betracht, sondern der saure Charakter dieses Körpers ist auf die Verbindung des Phenylhydroxylamins mit der zweifach ungesättigten Konjugation des Methylencamphers zurückzuführen. Es wird interessant sein, zu untersuchen, ob auch andere Kondensationsprodukte des Phenylhydroxylamins mit Oxymethylenverbindungen saure Eigenschaften besitzen.

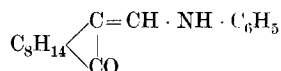
¹⁾ *Beckmann* und *Schönermark*, J. pr. [2] **56**, 84 (1897).

²⁾ *Wieland* und *Gambarian*, B. **39**, 3036 (1906).

³⁾ *Angeli*, *Alessandri* und *Aiazzi-Mancini*, C. **1911**, II. 606.

*Reduktion des Methylencampher-phenylhydroxylamins:
Anilido-methylencampher.*

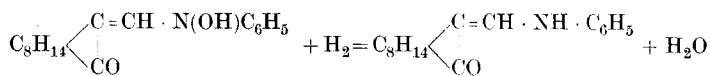
Das Hydroxylaminderivat wird in Eisessig gelöst und die Lösung mit kleinen Mengen Zinkstaub kräftig durchgeschüttelt, während man auf kochendem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit entfärbt sich anfangs fast augenblicklich, um aber nach wenigen Sekunden rot zu werden. Führt man mit dem Eintragen des Zinkstaubes fort, so kommt ein Moment, wo die Lösung farblos oder höchstens schwach gelblich gefärbt bleibt; man erwärmt dann noch kurze Zeit weiter, bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung, und giesst vom Zinkschlamm ab in Wasser. Der Rückstand wird noch einige Male mit warmem Eisessig ausgeschüttelt, dann wird vom Metall auf einer kleinen Nutsche abgesogen und mit heissem Eisessig nachgewaschen. Beim Eingiessen dieser Lösungen in Wasser fällt zunächst ein gelblich-weisses Öl aus, das sich bei längerem Stehen in eine spröde, schmutzig weisse, harte Masse verwandelt. Zur Reinigung wird zunächst in Äthylalkohol gelöst und der fast erkalteten Lösung nach dem Filtrieren vorsichtig Wasser zugesetzt, so lange die Flüssigkeit eben noch klar bleibt. Das Reduktionsprodukt krystallisiert dann in hübschen, kleinen Prismen aus. Später krystallisiert man zweckmässig aus reinem Methylalkohol um, ohne Wasserzusatz. Man erhält wohl ausgebildete, stark lichtbrechende, farblose Prismen, welche bei 165—167° schmelzen. Der Körper erwies sich als identisch mit dem schon von *Bishop, Claisen* und *Sinclair*¹⁾ durch Kondensation von Oxymethylencampher mit Anilin gewonnenen Anilid:



Diese Autoren geben den Smp. 167° an; wir fanden ihn gewöhnlich, bei sehr langsamem Erhitzen, ein wenig niedriger. Der Smp. des Gemisches der durch Reduktion erhaltenen Verbindung mit dem Anilid aus Oxymethylencampher erlitt keine Erniedrigung.

0,2072 gr Subst. gaben 10,31 cm³ N₂ (18°, 738 mm)
 $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}$ Ber. N 5,49%
 Gef. „ 5,55%

Die Reduktion verläuft somit nach folgender Gleichung:



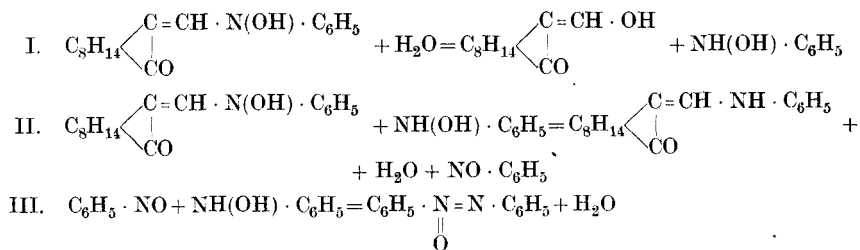
¹⁾ *Bishop, Claisen* und *Sinclair*, A. **281**, 358 (1894).

Die Ausbeuten bei dieser Reduktion sind nicht besonders gute, es müssen noch Nebenreaktionen stattfinden, denn aus den Mutterlaugen von der Krystallisation scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten ein Teil des Anilides, eingebettet in dunkelgrüne Schmierer und Harze, aus.

Einwirkung von Alkali auf Methylenecampher-phenylhydroxylamin.

15 gr des gelben Hydroxylaminderivates wurden mit 30 cm³ konzentrierter Natronlauge und 270 cm³ Wasser während zwei Stunden auf kochendem Wasserbade erwärmt, während ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet wurde. Auf dem Boden des Kolbens sammelte sich ein rotgelbes Öl an, von welchem nach dem Erkalten abdekantiert wurde. Die abgegossene Flüssigkeit wurde angesäuert und ausgeäthert, dann wurde der Äther mit Sodalösung gründlich ausgeschüttelt, die alkalische Lösung vom Äther getrennt und angesäuert, wobei 6,55 gr Oxymethylenecampher erhalten wurden. Der Äther hinterliess nach dem Abdunsten einen krystallinischen, schwach gelben Körper (Rohprodukt 1,15 gr), der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 164—166° schmolz. Er bestand zweifellos aus dem Anilid des Methylenecamphers; eine Mischprobe mit diesem ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das rotgelbe Öl erstarrte bald zu einem Krystallkuchen; nach dem Umkrystallisieren aus Benzin wurden blassgelbe Nadeln vom Smp. und den Eigenschaften des Azoxybenzols erhalten (Rohprodukt: 2,2 gr).

Diese Reaktion ist also folgendermassen zu deuten: Zuerst findet Spaltung zu Oxymethylenecampher und Phenylhydroxylamin statt (I), dieses letztere reduziert aber noch vorhandenes, nicht gespaltenes Methylenecampher-phenylhydroxylamin zu Methylenecampher-anilid, während es selbst dabei in Nitrosobenzol verwandelt wird (II). Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin aber vereinigen sich zu Azoxybenzol (III)



Schliesslich sei noch bemerkt, dass Methylenecampher-phenylhydroxylamin mit Thionylchlorid leicht eine Substanz liefert, in welcher die Hydroxylgruppe, der Analyse nach, durch Chlor ersetzt wurde.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die elektrometrische Titration der unterchlorigen Säure

von

W. D. Treadwell.

Nach Versuchen von A. Winterstein und G. Lardy.

(I. IV. 21.)

Die ersten Angaben über die Titration von Chlorkalklösungen sind etwa 100 Jahre alt. *Gay-Lussac*¹⁾ empfahl zuerst, zu einer salzsauren, mit Indigo gefärbten Lösung von arseniger Säure die zu bestimmende Chlorkalklösung solange zufließen zu lassen, bis die erste Spur überschüssigen Hypochlorits die Indigofärbung zerstört. Wie *Lunge*²⁾ bemerkt, ist die Endreaktion bei diesem Verfahren sehr undeutlich. In der sauren Lösung wirkt auch vorhandenes Chlorat oxydierend auf die arsenige Säure ein, sodass eine gesonderte scharfe Bestimmung der unterchlorigen Säure auf diesem Wege nicht möglich ist.

Kurz darauf schlug *Houton de Labillardiere*³⁾ vor, als Massflüssigkeit ein Gemisch von Jod, Kartoffelstärke und krystallisiertem Natriumcarbonat, das in wässriger Lösung aufgeköcht, verdünnt, und mit einem grossen Überschuss an Seesalz versetzt wurde, zu verwenden. Diese Lösung, deren Wirkungswert an einer bekannten Chlorkalklösung bestimmt wurde, diente zur direkten Titration des Chlorkalks, wobei der Endpunkt durch das Auftreten einer Blaufärbung von Jodstärke gekennzeichnet war.

Etwa 30 Jahre später ist von *Penot*⁴⁾ gezeigt worden, dass sich die arsenige Säure in bicarbonatalkalischer Lösung hervorragend zur Bestimmung der unterchlorigen Säure eignet. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn ein herausgenommener Tropfen der Lösung auf Kaliumjodidstärkepapier keine Bläuung mehr erzeugt. Trotz dieser Charakteri-

1) A. Ch. Ph. [2] **26**, 162 (1824).

2) Untersuchungsmethoden **1**, 591 (1910).

3) Journ. Pharm. (1826); Dingers polyt. Journ. 263 (1826).

4) J. pr. [1] **54**, 59 (1851).

sierung der Methode als Tüpfeltitration, ist sie heute das beste und beliebteste Verfahren zur Bestimmung des bleichenden Chlors in Hypochlorit-laugen.

In neuerer Zeit hat *Schultz*¹⁾ die von *Bunsen* herrührende Methode der Oxydation von Kaliumjodid in saurer Lösung und Titration des freigesetzten Jods mit Thiosulfat für die Titration des Chlorkalks vorgeschlagen. Um lediglich die Oxydationswirkung des Hypochlorits zu messen, säuert er die Chlorkalklösung nur mit Essigsäure an, wodurch vermieden werden soll, dass anwesendes Chlorat oder Eisenoxyd ebenfalls Jod in Freiheit setzen. Anwesendes Chlorit, Bromat und Jodat würden dagegen mit dem Hypochlorit titriert.

Fast gleichzeitig schlägt *Pontius*²⁾ vor, den Chlorkalk in bicarbonat-alkalischer Lösung mit Kaliumjodid zu titrieren. Er gibt an, dass hierbei das Kaliumjodid unter vorübergehender Jodausscheidung zu Jodat oxydiert wird. Beim ersten Tropfen überschüssigen Kaliumjodids aber bleibt die Jodausscheidung bestehen und wird durch anwesenden Stärkekleister als Blaufärbung angezeigt. Dieselben Vorgänge liegen offenbar auch der alten Methode von *Houton de Labillardaire*³⁾ zugrunde, die jedoch keinen Anklang fand. Nach den übereinstimmenden Angaben von *Lunge*⁴⁾, *Beckurts*⁵⁾ und andern liefert die Methode von *Pontius* befriedigende Resultate. Es wird ihr aber nicht ganz dieselbe Genauigkeit wie der *Penot*'schen Methode zugesprochen. Dafür hat sie jener gegenüber den Vorzug, den Endpunkt automatisch anzuzeigen.

1. Elektrometrische Titration von Hypochlorit mit arseniger Säure.

Bei der praktischen Bedeutung der Chlorkalktitration mit arseniger Säure, schien es von Interesse, die Tüpfelung des Endpunktes durch eine automatisch sich anzeigende Reaktion zu ersetzen. Als bequemes und scharfes Verfahren bot sich hier die elektrometrische Bestimmung des Endpunktes mit Benützung der folgenden Anordnung⁶⁾: Als Vergleichselektrode dient ein ca. 8 cm langes Glasrohr, dessen unteres Ende kapillar ausgezogen und nach oben umgebogen ist. Das Ende der Kapillare wird in bekannter Weise mit einem Pfröpfchen aus Filterpapier oder einem Tröpfchen Kaliumsulfat-haltiger Gelatine verschlossen. Das Rohr wird mit einer Kaliumsulfatlösung gefüllt⁷⁾, der man etwas fertig titrierte

¹⁾ Z. ang. Ch. **16**, 833 (1903). ²⁾ Ch. Z. **28**, 59 (1904). ³⁾ loc. cit.

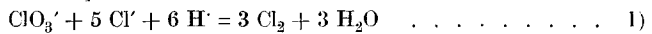
⁴⁾ Untersuchungsmethoden **1**, 591 (1910). ⁵⁾ Massanalyse **2**, 747 (1913).

⁶⁾ Vergl. Helv. **2**, 680 (1919); *Treadwell*, Quant. Analyse, 606 (1921).

⁷⁾ Um der Lösung eine genügende Leitfähigkeit zu erteilen.

Hypochloritlösung oder einen Tropfen einer hochverdünnten, ca. 0,01-n., jodidhaltigen Jodlösung zusetzt. Als Elektroden dienen zwei blanke Platindrähte, von denen der eine in die Hypochloritlösung, der andere etwa gleich tief in die Lösung der Vergleichselektrode taucht. Die beiden Elektroden werden nun durch ein Millivoltmeter von hohem Widerstand oder durch ein Galvanometer mit passendem Ballastwiderstand kurzgeschlossen. Der Endpunkt der Titration zeigt sich durch ein plötzliches Abfallen des Galvanometerausschlages auf Null an. Diese Festlegung des Endpunktes erweist sich als besonders praktisch; er hängt dann freilich von der Beschaffenheit der Vergleichselektrode ab. Ganz unabhängig davon ist die Lage des steilsten Potentialabfalls. Sie markiert bei der beschriebenen Arbeitsweise den Endpunkt äusserst genau und lässt sich auch ohne graphische Aufzeichnung des Potentialverlaufes sehr leicht erkennen.

In den meisten Fällen wird es sich um eine Titration von Hypochlorit neben Chlorat und Chlorid handeln. Damit verbietet sich die Verwendung einer merklich sauern Lösung, da sonst das Chlorat messbare Mengen freies Chlor erzeugt nach der Gleichung:



wodurch zu viel arsenige Säure verbraucht wird. Die Gleichgewichtskonstante der Gleichung 1) ist recht genau bestimmt worden¹⁾. Bei 25° C gilt:

$$\frac{(\text{H}')^6 \cdot (\text{ClO}_3') \cdot (\text{Cl}')^5}{(\text{Cl}_2)^3} = 5,9 \times 10^{-12} \quad \dots \dots \dots 2)$$

Um an bestimmten numerischen Beispielen die Verhältnisse zu übersehen, betrachte man zunächst eine 0,1-n. Hypochloritlösung (also $(\text{Cl}') = 0,5 \cdot 10^{-1}$ am Ende der Titration), die in bezug auf Chlorat 0,01-molar sei, entsprechend 37,5% des ursprünglich vorhandenen Hypochlorits. Die Acidität sei $(\text{H}') = 10^{-3}$, der deutlichen Rotfärbung von Methylorange entsprechend. Aus Gleichung 2) erhält man dann

$$(\text{Cl}_2) = 8,1 \cdot 10^{-6}$$

Eine Lösung, welche freies Chlor in diesem Betrag neben $(\text{Cl}') = 0,5 \cdot 10^{-1}$ enthält, erteilt einer Platinelektrode ein Potential

$$\text{von } E = 1,39 + 0,029 \log \frac{(\text{Cl}_2)}{(\text{Cl}')^2} = 1,32 \text{ Volt}$$

1) Siehe *F. Foerster*, Elektrochemie mässiger Lösungen, S. 584 (1915).

und würde damit noch aus den verdünntesten Jodidlösungen Jod in Freiheit setzen, da eine normale Kaliumjodidlösung, die mit Jod gesättigt ist, nur ein Potential von 0,566 Volt ergibt.

Rechnet man im obigen Beispiel nur mit einer Konzentration des Chlorats von 0,0001-molar entsprechend 0,6% des ursprünglichen Hypochlorits, so resultiert immer noch

$$(\text{Cl}_2) = 8,1 \times 10^{-7} \text{ und } E = 1,29 \text{ Volt.}$$

Die oben zugrunde gelegte Acidität von $(\text{H}^+) = 10^{-3}$ wird nun aber von *Schultz*¹⁾ sicher überschritten, mit einem Zusatz von 25 cm³ ca. 53-proz. Essigsäure zu der zu titrierenden Chloralklösung. Wenn *Schultz* trotzdem brauchbare Resultate erhielt, so lag das daran, dass er nur Lösungen mit geringem Chloratgehalt untersuchte. Bei mässigen Aciditäten geht allerdings die Freisetzung des Chlors nur sehr langsam vonstatten. *Schultz* erwähnt auch, dass sich die Lösungen nach erfolgter Titration bald wieder bläuen. Bei höhern Chloratkonzentrationen aber versagt die Methode ganz.

Der besprochene Fehler würde praktisch vollständig verschwinden in der Nähe des Neutralpunktes. In diesem Aciditätsbereich erlangt dann aber die Umwandlung des Hypochlorits in Chlorat sein Optimum: Nach *F. Foerster*²⁾ lässt sich die Bildungsgeschwindigkeit des Chlorats in ganz schwach alkalischer Lösung ausdrücken durch die Gleichung

$$-\frac{\partial (\text{OCl}')}{\partial t} = K (\text{ClOH})^2 \cdot (\text{ClO}') \dots \dots \dots 3)$$

worin K bei 25° C den Wert 0,0023 besitzt. Bezeichnet man die Menge des gesamten Hypochlorits mit a, und mit x den je nach der waltenden Acidität vorhandenen Anteil an freier unterchloriger Säure, dann nimmt die rechte Seite von Gleichung 3) die Form an:

$$x^2 \cdot (a-x) \text{ mit einem Maximum für } x = 2a/3 \dots \dots \dots 4)$$

Daraus folgt dann $(\text{HClO}) : (\text{ClO}') = 2$. In die Beziehung

$$\frac{(\text{H}^+) (\text{ClO}')}{\text{HOCl}} = 10^{-7}, \dots \dots \dots 5)$$

die allerdings nicht sehr genau gemessen ist, eingesetzt, erhält man

$$(\text{H}^+) = 2 \cdot 10^{-7}, \dots \dots \dots 6)$$

¹⁾ loc. cit.

²⁾ J. pr. [2] 59, 244 (1899).

die Acidität, bei der die Chloratbildung am raschesten verläuft. Wenn dieser Wert auch nicht sehr sicher ist, so steht doch immerhin fest, dass die Chloratbildung in unmittelbarer Nähe des Neutralpunktes ihr Maximum erreicht, wie die grundlegenden Versuche von *Foerster* und *Jorre*¹⁾ experimentell gezeigt haben.

Schon ganz geringe Änderungen in der Acidität, wie sie z. B. nach den neuen Messungen von *Thomas* und *Badwin*²⁾ durch Neutralsalze entstehen können, müssten auf die Geschwindigkeit der Chloratbildung merklich einwirken. In der Tat hat *Foerster* eine derartige Empfindlichkeit der Chloratbildung festgestellt, jedoch ohne sie zu erklären.

Die angestellten Betrachtungen lehren, dass eine alkalische Hypochloritlösung, in welcher das bleichende Chlor nach *Penot* bestimmt werden soll, *unmittelbar* nach der Neutralisation titriert werden muss. Solange die Titration in verdünnter Lösung, im Verlauf von wenigen Minuten und bei Zimmertemperatur erfolgt, bleiben die Verluste durch vorzeitige Chloratbildung unmessbar klein, wie sich leicht aus Gleichung³⁾ ergibt. (Als Zeiteinheit ist die Minute zu setzen.)

In carbonat- oder gar ätz-alkalischer Lösung sollte die *Penot*'sche Titrationsmethode nicht verwendet werden, weil dann die Tüpfelung des Endpunktes unsicher wird³⁾. Aber auch bei der elektrometrischen Titration nimmt die Schärfe des Endpunktes sehr erheblich ab, wenn man die Alkalität der Lösung steigert.

Einen abnormen Verlauf der Titrationskurve erhält man, wenn eine ätzalkalische Hypochloritlösung mit einer bicarbonatalkalischen Lösung von arseniger Säure titriert wird. Wenn das hinzukommende Bicarbonat ausreicht, um die vorhandene Lauge vor dem Ende der Titration in Carbonat zu verwandeln, so beobachtet man von diesem Punkt an trotz der fortschreitenden Reduktion ein allmähliches Ansteigen des Galvanometerauschlages, dem dann am Endpunkt der Titration ein sehr schroffer Abfall folgt. Bleibt dagegen die Lauge bis zum Ende im deutlichen Überschuss, so zeigt sich der Titrationsendpunkt durch einen wesentlich geringern und alsbald flach auslaufenden Potentialabfall an. Die folgende Tabelle 1 und Kurventafel (Fig. 1) sollen ein Bild der Verhältnisse geben.

¹⁾ J. pr [2] **59**, 53 (1899).

²⁾ Am. Soc. **41**, 1986 (1919).

³⁾ Vergl. den 2. Teil dieser Abhandlung.

Tabelle I.

Nr.	Hypo- chlorit	0,1-n. As_2O_3 gelöst in	As_2O_3 verbraucht		Zusatz zur Hypochlorit- lösung	Titrationskurve
			Sollwert	Gef.		
1	20 cm ³ Chlorkalk	0,2-n. $NaHCO_3$	9,55	9,55	1 gr $NaHCO_3$	bis über die Hälfte fast horizontal, am Ende sehr schroffer Abfall, normale Kurve.
2	20 cm ³ $NaOCl$	0,2-n. $NaHCO_3$	16,60	16,60	1 gr $NaHCO_3$	80 % der Kurve fast horizontal, dann sinkend bis zum schroffen Abfall.
3	20 cm ³ $NaOCl$	0,2-n. $NaOH$	16,60	16,60	Kleiner Überschuss an $NaHCO_3$	Kurve von Anfang an sinkend, am Ende Abfall weniger schroff.
4	20 cm ³ konz. $NaOCl$	0,2-n. $NaOH$	46,30	46,20	—	Kurve wie bei 3..
5	20 cm ³ Chlorkalk	0,2-n. $NaOH$	10,65	10,65	20 cm ³ H_2O	Kurve von Anfang an lang- sam sinkend, Abfall klein und nicht sehr schroff.
6	20 cm ³ Chlorkalk	0,2-n. $NaHCO_3$	10,65	10,65	—	Kurve erst ansteigend, Abfall sehr schroff.
7	20 cm ³ Chlorkalk	0,2-n. $NaHCO_3$	10,65	10,65	1 cm ³ 0,2-n. $NaOH$	Kurve wenig sinkend, dann grosser Anstieg. Am Ende Abfall sehr schroff.
8	20 cm ³ Chlorkalk	0,2-n. $NaHCO_3$	10,65	10,65	5 cm ³ 0,2-n. $NaOH$	Anstieg etwas später und weniger hoch, sonst wie bei 7.
9	20 cm ³ Chlorkalk	0,2-n. $NaHCO_3$	10,65	10,60	10 cm ³ 0,2-n. $NaOH$	Anstieg etwas später und weniger hoch, sonst wie bei 8.
10	20 cm ³ Chlorkalk	0,2-n. $NaHCO_3$	10,65	10,65	12 cm ³ 0,2-n. $NaOH$ Kleiner Lange- überschuss	Anstieg fast verschwun- den. Abfall halb so gross wie bei 9 und weniger schröff.

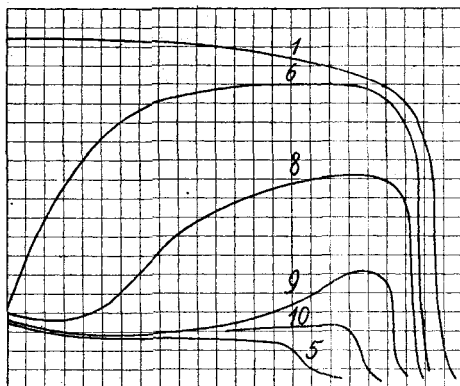
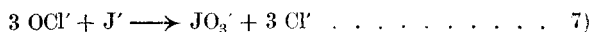


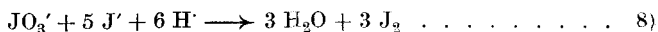
Fig. 1

2. Titration von Hypochlorit mit Kaliumjodid.

*Pontius*¹⁾ bezeichnet als Endpunkt seiner Titration, die auf der Umsetzung



beruht, das Auftreten der ersten bleibenden rein blauen Färbung der zugesetzten Stärke durch den Vorgang



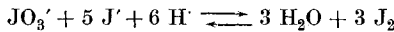
Solange als überschüssiges Hypochlorit vorhanden ist, wird nach Gleichung 7) nur Jodat gebildet. Der erste Tropfen überschüssiges Jodid reagiert dann nach der Gleichung 8) und bedingt die Blaufärbung der Stärke.

Schon bevor dieser Punkt erreicht ist, tritt nach Zusatz von jedem Tropfen Kaliumjodid eine rasch verschwindende matte graublau Färbung auf, die ebenfalls von freigesetztem Jod herrührt. Aber nur wenn gleichzeitig auch Jodid vorhanden ist, erhält man den tiefen reinblauen Ton, der den Endpunkt kennzeichnet.

Zur Bestimmung von Chlorkalk setzt *Pontius* der verdünnten Lösung unmittelbar vor der Titration 3 gr Natriumbicarbonat zu. Dadurch entsteht ein Carbonat-Bicarbonat-Puffergemisch, in welchem das Bicarbonat sehr stark überwiegt, sodass der Lösung eine sehr konstante, schwachalkalische Reaktion erteilt wird.

¹⁾ Ch. Z. **28**, 59 (1904).

Es ist nun wichtig, zu bemerken, dass die optimale Acidität für den Titrationsendpunkt aus dem gut untersuchten Gleichgewicht



berechnet werden kann. Bei 25° C gilt die Beziehung¹⁾:

$$\frac{(\text{H}')^6 \cdot (\text{JO}_3') \cdot (\text{J}')^5}{(\text{J}_2)^3} = 2,8 \times 10^{-46} \dots \dots \dots 9)$$

Nun ist während der Titration die Konzentration der Wasserstoffionen eine praktisch konstante Grösse. (JO'_3) kann am Ende der Titration ebenfalls als konstant angesehen werden. Es kommt also wesentlich darauf an, in welchem Verhältnis das Jodid und das freie Jod am Ende der Titration zu einander stehen. Es entsteht die Frage: wie muss eine Spur von Jod auf Jodid und freies Jod verteilt sein, damit auf Zusatz von Stärke die maximale Blaufärbung auftritt?

Da nach den Untersuchungen von *Mylius*²⁾ und *Hale*³⁾ in der blauen Jodstärke das Verhältnis von $(\text{J}_2) : (\text{J}') = 2$ ist, so soll im folgenden mit dieser Zahl als der optimalen gerechnet werden. Herr *Lardy* konnte durch einige orientierende Versuche feststellen, dass die Blaufärbung von Stärke mit Jodwasser beim Zusatz von hochverdünntem Thiosulfat erst von dem Punkt an merklich abnimmt, wo $2 (\text{J}') > (\text{J}_2)$ wird. Daraus berechnet sich der beste Wert für

$$(\text{J}')^5 : (\text{J}_2)^3 = 3,1 \times 10^{-2} \dots \dots \dots 10)$$

Bei einer normalen Chlorkalkbestimmung dürfte die Konzentration des Jodats am Schluss der Titration etwa 0,01-m. erreichen. Mit Berücksichtigung von 10) erhält man aus Gleichung 9) die zugehörige Konzentration der Wasserstoffionen $(\text{H}') = 10^{-7}$, also diejenige des Neutralpunktes.

Dadurch, dass *Pontius* die Titration in Gegenwart eines grossen Überschusses an Bicarbonat ausführt (Zusatz von 3 gr NaHCO_3 zu 50cm^3 Chlorkalklösung), erreicht er wohl häufig $(\text{H}') = 10^{-9}$; er arbeitet damit in einer etwas zu alkalischen Lösung, wodurch der Endpunkt leicht etwas zu spät auftritt.

Die grosse Säureempfindlichkeit des Endpunktes, welche die wesentliche Schwäche der *Pontius*'schen Titration darstellt, geht deutlich aus der folgenden Tabelle II hervor, in welcher die Verhältnisse $(\text{J}') : (\text{J}_2)$ und $(\text{J}')^5 : (\text{J}_2)^3$ bei verschiedenen Werten von (H') berechnet sind. Die molare Konzentration des Jodats ist dabei wie oben zu 0,01 angenommen.

1) Vergl. *F. Foerster*, l. c. 2) *B.* **20**, 689 (1887). 3) *Am.* **28**, 438 (1902).

Tabelle II.
(JO_3') = 0,01.

(H')	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$\frac{(J')^6}{(J_2)^3}$	$2,8 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^4$	$2,8 \times 10^{10}$
$\frac{(J')}{(J_2)}$	2×10^{-3}	$3,1 \times 10^{-2}$	0,5	19,5	123

Wie man aus der Tabelle II sieht, muss die Titration besonders empfindlich sein für Abweichungen vom Neutralpunkt nach der sauren Seite hin. Die theoretischen Betrachtungen wurden durch die Versuche vollkommen bestätigt. Die folgenden Titrations zeigen den Einfluss der Hydroxylkonzentration.

Tabelle III.

Nr.	Hypoehlorit	Zusatz	Verbrauch an 1/60-m. KJ		Kurve
			Stärkebläuung	Elektrometr. Endpunkt	
1	50 cm ³ KOCl	5 gr NaHCO ₃	48,9	48,7	schroffer Abfall am Endpunkt
2	„	H ₃ BO ₃ ges. Lösung	47,9	47,9	schroffer Abfall am Endpunkt
3	„	2,5 gr NaHCO ₃ 2,5 gr Na ₂ NO ₃	49,2	49,0	Abfall halb so gross wie bei 2 und flacher
4	„	5 gr Na ₂ CO ₃	50,0	49,7	Abfall sehr klein u. flach
5	25 cm ³ KOCl	2 gr NaHCO ₃	7,5	7,4	schroffer Abfall am Endpunkt
6	„	2 gr NaHCO ₃ 50 cm ³ H ₂ O	7,75	7,65	schroffer Abfall am Endpunkt
7	„	10 cm ³ 0,2-n. NaOH 15 cm ³ H ₂ O	7,7 ¹⁾	7,7	Abfall am Endpunkt viel flacher als bei 6
8	„	25 cm ³ 0,2-n. NaOH	Keine Bläuung	—	Kein deutlicher Abfall

¹⁾ Die Bläuung verschwand langsam, der stabile Endpunkt war noch nicht erreicht.

Wenn das bleichende Chlor mit etwa 0,1 Äquivalent im Liter vorliegt, erhält man in bicarbonatalkalischer Lösung brauchbare Resultate. Mit 0,01-n. Hypochlorit dagegen wird die Titration schon ziemlich unsicher. Wenn in der stark verdünnten Lösung zum Schluss nicht sehr langsam titriert wird, so erscheint die Bläuung der Stärke viel zu spät. So wurde z. B. eine 0,01-n. Kaliumhypochloritlösung mit einer gleichstarken Kaliumjodidlösung tropfenweise titriert. Der elektrometrische Endpunkt zeigte sich bei 38,8 cm³, die Bläuung der Stärke dagegen erst bei Zusatz von 39,8 cm³ $\frac{1}{600}$ -m. K.J. Bei genügend langsamer Titration kann man aber noch recht brauchbare Werte erhalten.

Eine 0,01-n. Kaliumhypochloritlösung verbrauchte bis zur Bläuung der Stärke bei rascher Titration 49,8; etwas langsamer 49,4; bei langsamer Titration 49,0; 48,9; 48,9 gleichstarke Kaliumjodidlösung statt des Sollwertes: 48,85 cm³.

Die Titration mit arseniger Säure ist im Vergleich dazu wesentlich sicherer und schärfer, besonders bei der Verwendung des elektrometrischen Endpunktes, der selbst in 0,001-n. Lösungen noch auf etwa 0,1 cm³ genau erkennbar bleibt, während die Methode von *Pontius* bei dieser extremen Verdünnung ganz versagt.

Zusammenfassung.

Der Einfluss der Acidität und Alkalität auf die Titration der unterchlorigen Säure nach *Penot* und *Pontius* wurde untersucht. Die elektrometrische Titration erlaubte in beiden Fällen eine sehr zuverlässige und scharfe Erkennung des Endpunktes.

Zürich, Chemisch-analyt. Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

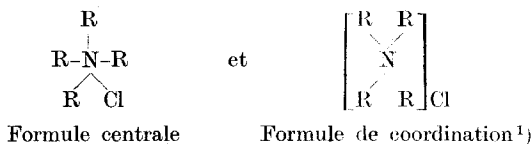
La théorie des sels d'ammonium et les combinaisons par coordination en chimie organique

par

Jean Piccard et Jean-Henri Dardel.

(1. IV. 21.)

On écrit aujourd'hui encore le chlorure d'ammonium et ses homologues de deux façons bien différentes:



En chimie minérale, la formule de coordination, préconisée par *Werner*, a trouvé de plus en plus la faveur des auteurs, ce qui n'a pas empêché la formule centrale d'être prise à peu près seule en considération en chimie organique. Par la présente communication, nous désirons démontrer que l'hypothèse de la formule centrale, qui a déjà perdu tant de terrain en chimie minérale, devient à plus forte raison insoutenable en chimie organique. Traitons les sels «onium» (NH_4 = ammonium, SH_3 = sulfonium, JH_2 = iodonium etc.) d'une façon générale et nommons n le numéro de la colonne du système périodique occupée par l'élément central (pour C, $n = 4$, pour N, $n = 5$, pour S, $n = 6$ et pour J, $n = 7$).

D'après la *formule de coordination* la valence de l'élément central d'un sel «onium» est toujours égale à la valence de cet élément central dans son hydrure (CH_4 , NH_3 , SH_2 , JH), c'est-à-dire égale à la valence négative maximale de cet élément, qui est pour tous les éléments $(8-n)$. Le nombre total des radicaux monovalents, qui sont reliés directement

¹⁾ En formulant ainsi le chlorure d'ammonium, nous montrons d'une part que l'azote y est électroniquement trivalent négatif. Cela veut dire qu'il porte un excès de trois charges négatives. Cet atome attire grâce à ces charges quatre radicaux positifs, qui occuperont les quatre places de coordination de l'azote. Le NR_4 ainsi formé est donc un complexe monovalent positif qui attire dans sa sphère extérieure un atome négatif de chlore.

ou indirectement à l'élément central d'un sel «onium» est de deux unités plus grande, donc :

$$\text{nombre des radicaux} = (8-n) + 2.$$

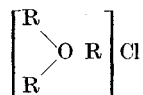
(Pour N ce nombre devient égal à 5.) Cette équation est l'expression algébrique de la formule de coordination et elle régit la composition de tous les sels «onium» connus. Déjà ici nous voyons donc un avantage essentiel de la formule de coordination.

D'après la *formule centrale*, la valence de l'élément central est égale au nombre de tous les groupes reliés à cet élément. Pour les ammoniums ce nombre (5) est égal à n ; pour les sulfoniums ce nombre (4) devient égal à $n-2$ et pour les iodoniums il (3) devient égal à $n-4$. La valence de l'azote dans les sels ammoniums sera donc égale à la valence de cet élément dans l'acide nitrique, dans les sulfoniums la valence du soufre sera égale à celle du soufre dans l'acide sulfureux, et la valence de l'iode dans les iodoniums sera celle de l'iode dans l'acide HJO₂. La formule centrale ne nous donne aucune explication pour cette irrégularité.

Une décision entre les deux formules deviendrait aisée, si nous trouvions un élément donnant des sels «oniums» explicables uniquement d'après l'une des deux formules. Envisageons dans ce but le cas de l'oxygène: il donne des sels «onium» répondant exactement à la condition dictée par la formule de coordination, à savoir :

$$\text{nombre des radicaux} = (8-n) + 2 = 4,$$

tandis que la formule centrale, d'après laquelle le nombre des radicaux est égal à la valence de cet élément, demanderait que le nombre des groupes fut 2, puisque l'oxygène est toujours bivalent. La formule centrale ne devient donc utilisable qu'après l'introduction de l'hypothèse bien arbitraire de la tétravalence de l'oxygène, valence qui — sans être théoriquement impossible — n'a jamais été observée directement.



Formule de coordination



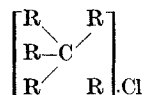
Formule centrale

L'incompatibilité de la formule centrale avec les faits devient absolue, si nous envisageons le cas du carbone: cet élément étant bivalent ou tétravalent, les sels carboniums devraient avoir, d'après

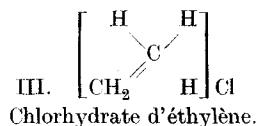
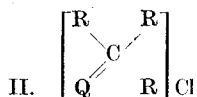
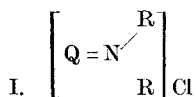
la formule centrale, la composition RCCl ou R_3CCl . Comme des corps de la première formule ne sont pas connus, nous n'avons à envisager que la seconde: les composés de la formule R_3CCl sont nombreux, mais aucun d'eux n'a le caractère d'un sel «onium». Ils ont tout au plus la propriété de chlorures d'acides et de tous les dérivés de la forme R_3COH aucun n'est une base. La formule de coordination par contre montre une supériorité surprenante. Elle demande:

$$\text{nombre des radicaux monovalents} = (8-n) + 2 = 6$$

ce qui correspondrait à la constitution suivante



Il n'y aura à faire dans cette formule qu'une petite modification pour arriver à de véritables sels de carbonium qui seront parfaitement stables: le chiffre de coordination du carbone n'est pas 5, mais 4. Mais de même qu'il y a des sels d'ammonium (formule I) dans lesquels l'un des radicaux est au point de vue électronique relié par une double valence (et occupe probablement deux places de coordination), de même il peut y avoir des sels de carbonium (formule II), dans lesquels l'un des radicaux est relié par une double valence électronique:



C'est dans cet ordre d'idées que nous nous sommes efforcés de prouver l'existence du chlorhydrate d'éthylène (formule III). Ce corps est trop peu stable pour pouvoir être isolé tel quel, mais, comme on le verra plus bas, l'existence de ce sel de carbonium est mise hors de doute.

Si de tels sels de carbonium existent, il faut admettre, que, dans certaines conditions, un radical relié par double valence n'occupe qu'une seule place de coordination.

L'atome doublement relié occupe *souvent* deux places de coordination. C'est la seule explication possible de l'isomérisie des acides fumarique et maléique ainsi que de l'isomérisie des oximes. Par contre il n'y a rien de plus aisé que d'admettre qu'un radical doublement relié peut être déplacé par un autre radical de l'une de ses places de coordination, tout en restant électroniquement doublement relié. Cela veut dire:

Si dans un composé, le nombre des radicaux (simplement ou doublement reliés) qui sont groupés autour d'un élément central est plus petit que le chiffre de coordination de cet élément, ce dernier est coordinativement non saturé.

En faveur de notre théorie nous présentons les faits suivants, qui sont en partie peu connus ou nouveaux :

1) L'éthylène est coordinativement non saturé. Il donne avec de l'eau une combinaison cristallisée¹⁾ qui n'est pas identique à l'alcool éthylique.

2) L'éthylène liquéfié et le chlorure d'hydrogène liquéfié sont miscibles en toutes proportions. Le mélange est accompagné d'une élévation spontanée de la température. (Voir partie spéciale.)

3) Dernièrement seulement des composés découverts par *Claisen* ont été examinés par *Kehrmann*. Ce dernier les a décrits comme de vrais analogues des sels d'ammonium. Ces nouveaux corps, qui ont comme centre un atome de carbone fixé par une double valence, sont donc, d'après *Kehrmann*, des dérivés du «carbone hexavalent» au même titre que les sels d'ammonium sont des dérivés de l'«azote pentavalent» ou les sels d'oxonium des dérivés de l'«oxygène tétravalent» ou enfin les sels d'iodonium des dérivés de l'«iode trivalent». Cet important travail de *Kehrmann* est devenu le point de départ de la présente étude et je me permets de présenter ici mes remerciements à mon collègue, M. le prof. *Kehrmann*, d'avoir bien voulu me donner connaissance de son travail avant sa publication²⁾.

Notre hypothèse admet donc que la double valence coordinative de l'éthylène pourra être ouverte par addition d'acide chlorhydrique sans que la double valence électronique soit ouverte. Si donc de l'acide fumarique ou de l'acide maléique additionnent coordinativement de l'acide chlorhydrique, ils formeront des produits identiques qui ne seront pas de l'acide chlorosuccinique. De fait on peut transformer de l'acide maléique en acide fumarique (exactement dit: obtenir un équilibre qui se trouve pratiquement entièrement du côté de l'acide fumarique) en y introduisant à 0° de l'acide chlorhydrique et en y ajoutant ensuite de l'eau. *V. Meyer* et *P. Jacobson* admettent, à propos de cette transposition, que les essais d'explication par addition intermédiaire ont échoué. Il est en effet évident, que, dans les conditions

¹⁾ *Villard*, A. Ch. [7] 11, 367 (1897).

²⁾ *F. Kehrmann* et *I. Effront*, B. 54, 417 (1921).

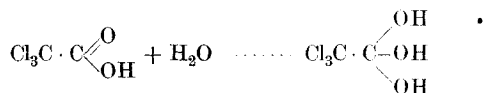
de l'expérience, l'acide chlorosuccinique une fois formé ne donnerait pas de l'acide fumarique. La possibilité d'une isomérisation

chlorhydrate d'acide fumarique — acide chlorosuccinique
 était inconnue de même que l'isomérisation :

chlorhydrate d'éthylène — chlorure d'éthyle.

La transformation de l'acide oléique en acide élaidinique repose sur une réaction tout à fait analogue. Ici, il suffit de traces d'acide azoteux ou d'acide sulfureux. Pour la même raison probablement, l'isomérisation des syn- et anti-diazotates disparaît dès que l'on acidifie la solution.

4) La double valence du groupe $>C=O$ additionne souvent une molécule d'eau. Ici, il est vrai, nous ne pouvons généralement pas déterminer s'il y a « ouverture » de la double valence ou addition de l'eau par coordination. Nous ne connaissons aucun cas où une isomérisation comme la suivante ait été réalisée :

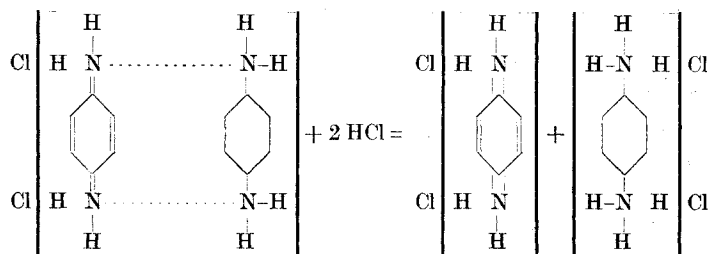


Dans ce cas, comme dans les suivants, il n'y a que tautomérisation : hydrate de glyoxal, d'acide oxalique, d'acide glyoxylique et d'acide mésoxalique. (La répétition de la syllabe gly, signifiant sucré, dans les noms de ces corps et d'autres dérivés aldéhydiques est à elle seule une vague indication d'une accumulation de groupes OH.)

5) Les quinones forment un cas spécial de ce qui précède. L'exemple le plus intéressant nous est donné par la triquinoylé C₆O₆ de *Nietzki*. Ce corps qui est composé uniquement d'oxygène et de carbone additionne avec ses six doubles valences, huit molécules d'eau, ce qui est une preuve qu'il ne s'agit pas simplement d'une ouverture des doubles valences. Les quinones additionnent aussi des acides et des sels, mais surtout des hydroquinones. Toutefois nous ne savons pas, si ce sont les valences de coordination du carbone ou de l'oxygène qui entrent en jeu. La même question pourrait aussi être posée dans le cas suivant.

6) L'azote soit-disant pentavalent des quinone-imoniums est relié par double valence, donc coordinativement encore non saturé, et additionne tout spécialement l'azote coordinativement non saturé de l'aniline et des phénylène-diamines. Mais l'azote du chlorhydrate d'aniline et des chlorhydrates des phénylène-diamines est coordinative-

ment saturé et n'est jamais additionné par le groupe chlorhydrate d'imine. C'est pour cette raison que les sels *meri*-quinoïques ne réagissent qu'avec de forts acides et uniquement par dédoublement de la molécule:



(Dans cette formule || signifie une double valence électronique qui est en même temps une simple valence coordinative, tandis que || signifie une valence double aux deux points de vue.)

Il est évident qu'une autre conséquence du phénomène décrit est à la base du fait bien connu: dans toutes les matières colorantes, l'action d'un groupe amino est éliminée par salification, mais cette salification exige une concentration considérable des ions H⁺.

CONCLUSION: LA FORMULE DES SELS „ONIUM“

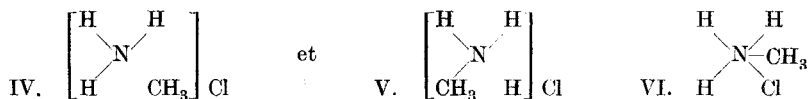
Nous avons vu que l'ancienne formule centrale, qui, grâce aux recherches de *Werner*, est en train de perdre pied en chimie minérale, peut encore être employée en chimie organique comme expression des sels d'ammonium et de sulfonium. Ce n'est que par l'introduction d'hypothèses bien arbitraires que cette formule centrale devient applicable aux sels d'oxonium et d'iodonium. Elle devient parfaitement inadmissible comme expression des sels de carbonium du genre de ceux décrits par *Kehrmann*, pour la très simple raison, qu'un élément du quatrième groupe du système périodique ne peut être plus que tétravalent. Donc, si l'hypothèse de *Kehrmann* se confirme et que les sels de carbonium sont les véritables analogues des sels d'oxonium et d'ammonium — et nous n'en doutons pas —, ces derniers ne contiennent pas l'azote comme pentavalent ou l'oxygène comme tétravalent. Ces soit-disant chiffres de valences (5 pour N, 4 pour O et 6 pour C) sont formés par addition de notions hétérogènes et n'ont pas plus de raison d'existence que l'hypothèse d'un fer décavalent dans le ferrocyanure de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ou d'un antimoine pentavalent dans le sel de potassium $\text{K}[\text{SbCl}_4]$.

Nous n'aurions toutefois pas épuisé la discussion des phénomènes dont nous venons de parler, si nous ne signalions pas comme hypothèse intermédiaire la possibilité d'une tautométrie :

Formule centrale \rightleftharpoons Formule de coordination

pour ceux des sels « onium », où une pareille tautométrie est théoriquement possible. Ce serait le cas pour les ammoniums, les sulfoniums et les iodoniums, mais ce ne serait pas le cas pour les oxoniums et les carboniums.

En effet il a été prouvé maintes fois que l'on arrive au même résultat, si l'on fait agir de l'acide chlorhydrique sur de la méthylamine, que si l'on salifie l'ammoniaque avec de l'iodure de méthyle. Nous ne sachions pas qu'une identité pareille ait jamais été observée pour les sels d'oxonium ou de carbonium. Si du chlorure de méthylammonium contient, pour une fraction si petite fût elle, le sel sous sa formule tautomère (centrale), il est évident que nous ne pourrions pas isoler comme corps stables IV et V, puisque les deux passeront l'un dans l'autre par l'intermédiaire de VI. Comme un passage analogue n'est pas pos-



sible chez les oxoniums et les carboniums, rien n'exclut chez ces derniers la possibilité d'une isométrie



Ce sera à des recherches ultérieures à éclaircir ce problème.

La théorie électronique, d'après laquelle un atome est ou négatif ou positif¹⁾, n'admettrait pas que 4 atomes positifs d'hydrogène et un atome négatif de chlore soient reliés électriquement au même atome d'azote. La théorie électronique permettrait par contre facilement, que le chlorure d'ammonium (formule coordinative) soit en équilibre de tautométrie avec une petite fraction d'un corps (formule centrale) dérivé de l'acide nitrique, donc avec azote 5 fois positif et *hydrogènes*

¹⁾ Sur ce point, comme sur celui de hydrogène négatif, notre conception de la théorie électronique de la chimie organique, diverge un peu de celle que nos collègues américains en particulier ont si brillamment développée et sur laquelle par exemple est basé tout l'enseignement de la chimie organique à l'Université de Chicago grâce aux recherches de *J. Stieglitz*.

négatifs. Pour l'oxygène, une tautomérie analogue n'est pas probable, et pour le carbone elle serait radicalement impossible, le carbone n'ayant que 4 électrons dans sa sphère extérieure et ne pouvant donc pas devenir hexavalent positif.

L'hypothèse d'un hydrogène négatif n'a guère été envisagée par les auteurs en chimie organique. Nous n'y verrions aucune objection: L'hydrogène monovalent négatif aurait deux électrons, donc la constitution électronique de l'hélium et serait stable exactement comme le chlore monovalent négatif (à huit électrons dans la sphère extérieure, constitution électronique de l'argon) est un atome stable, comme le brome négatif qui est l'image du krypton, comme l'iode est celle du xénon; le manganèse négatif au contraire ne pourrait être stable, puisqu'il serait l'analogue du fer métallique. Comme élément négatif, l'hydrogène ne doit donc pas être comparé aux métaux qui se trouvent en dessous de lui dans le système périodique; ces derniers auraient en effet comme éléments négatifs l'instabilité, autrement dit, les propriétés réductrices du glucinium, magnésium etc. métallique.

THÉORIE DES CORPS NON-SATURÉS.

Au point de vue de la saturation nous pouvons diviser tous les composés chimiques en quatre classes:

1) Corps non saturés et au point de vue électronique et au point de vue de coordination. En chimie minérale, le chlorure ferreux et l'anhydride sulfureux en sont des exemples. La chimie organique nous offre des exemples sous la forme du nitrosobenzène et du triphénylméthyle. Tout le monde connaît l'instabilité de ces composés.

2) Corps non saturés au point de vue électronique, mais saturés coordinativement. En chimie minérale ces corps sont souvent d'une stabilité remarquable, tel le ferrocyanure de potassium. La chimie organique ne connaît que bien peu d'exemples rentrant dans cette catégorie. Citons seulement le produit d'addition du triphénylméthyle et de l'éther¹).

3) Corps saturés au point de vue électronique, mais non saturés coordinativement. En chimie minérale, nous trouvons comme représentants de cette classe: le chlorure d'argent (soluble dans du chlorure de sodium ou dans des cyanures), le chlorure de calcium, l'anhydride sulfurique, l'ammoniaque et bien d'autres. La chimie organique aussi

¹) Ce corps, $C_{23}H_{25}O$, est naturellement encore non saturé électroniquement, puisqu'il a un nombre impair de valences, mais il est coordinativement saturé.

est riche en corps de ce genre: Aniline, diméthylaniline, nitrobenzène (ces deux derniers composés donnent un corps d'addition orange), quinone, quinone-diimine, chlorhydrate de quinone-diimine (mais pas les chlorhydrates d'aniline et phénylène-diamine), hydroquinone, acé-
tone etc. Toute la grande classe des hydrocarbures incomplets et leurs dérivés rentrent probablement dans cette catégorie.

4) Corps saturés aux deux points de vue: Kryolithe ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), les sels des métaux dans leurs valences maximales avec eau de cristallisation. En chimie organique: le méthane, le tétrachlorure de carbone. (L'hydrogène avec sa valence non polarisée rentre probablement aussi dans cette catégorie.) Les autres hydrocarbures doivent leur caractère saturé surtout à leur saturation coordinative.

Le degré de saturation électronique ne nous en est pas connu: ce n'est du reste pas le lieu de faire ici des hypothèses à leur sujet. Il en est de même pour les composées tels que CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 .

LA PRÉEXISTENCE DES PLACES DE COORDINATION.

Dans l'azote, les quatre places de coordination se trouvent aux quatre sommets d'un tétraèdre. Si dans un composé de l'azote, il n'y a que trois places occupées, les groupes occupant ces trois places ne se trouveront pas aux trois sommets d'un triangle dont l'atome d'azote serait le centre, mais en trois des quatre sommets du tétraèdre primitif. C'est là l'origine de l'isomérisie des oximes et des syn- et anti-diazotates. Les physiciens savent aussi (par le rapport de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction) que dans la molécule d'ammoniaque le centre de gravité de la totalité des charges positives n'est pas à la même place que le centre des charges négatives, donc que les trois atomes d'hydrogène ne forment pas un triangle avec l'atome d'azote au centre¹).

Ajoutons que, dans le méthane, ces deux centres occupent le même point, comme le demande l'hypothèse que les 4 atomes d'hydrogène se trouvent dans les quatre places de coordination du carbone qui, elles, occupent les quatre sommets d'un tétraèdre.

Le cas du soufre est identique à celui de l'azote: ses quatre places de coordination se trouvent aux quatre sommets d'un tétraèdre. Dans les sels de sulfonium il n'y a que trois places occupées et les groupes, qui y sont, se trouvent donc en trois des quatre sommets du tétraèdre: les sels de sulfonium sont connus sous deux formes optiquement actives, si les trois groupes sont différents. Ce ne serait pas possible, si les trois

¹) *P. Debye*, *Physik. Z.* **13**, 97 (1912); *M. Jona*, *Physik. Z.* **20**, 14 (1919).

groupes se trouvaient aux trois sommets d'un triangle dont le soufre serait le centre. Il n'est donc nullement justifié de voir dans cette isomérisie optique — comme on a cru pouvoir le faire — la preuve de la tétravalence du soufre dans les sels de sulfonium¹⁾.

L'oxygène a trois places de coordination. Pour cette raison les deux atomes d'hydrogène de l'eau ne sont pas — comme le demanderait la position la plus stable — aux deux bouts d'une droite dont l'oxygène serait le centre. Les physiciens savent aussi par le rapport des deux chaleurs spécifiques que, comme pour l'ammoniaque les centres positifs et négatifs ne sont pas dans le même point et que les atomes de la molécule d'eau ne sont pas en ligne droite. Cela est confirmé aussi par les propriétés du spectre de rotation dans l'infrarouge.

Le platine nous montre encore un phénomène analogue: Ses six places de coordination se trouvent aux six sommets d'un octaèdre, mais si dans un composé du platine, il n'y a que quatre places occupées, les groupes qui s'y trouvent ne sont pas placés aux quatre sommets d'un tétraèdre, mais bien encore en quatre des six sommets de l'octaèdre primitif. Les isomérisies le prouvent: ce ne sont pas les isomérisies bien connues du carbone tétravalent que nous rencontrons, mais les isomérisies d'un carré plan:



Il paraît donc bien que les places de coordination préexistent dans l'atome.

PARTIE SPÉCIALE.

Les composés sur lesquels *Kehrmann* a basé son hypothèse de l'existence de sels de carbonium contiennent sans exception encore de l'oxygène et ce sont en outre des corps assez compliqués. Pour prouver d'une façon irréfutable que c'est bien la double valence $>C=C<$, autrement dit l'atome de carbone doublement relié, qui détermine la fonction basique des molécules analysées par *Kehrmann*, nous avons étudié l'éthylène lui-même et nous avons examiné si ce composé a déjà des propriétés basiques. On sait que l'acide sulfurique concentré réagit lentement avec l'éthylène, mais le seul corps dont on peut prouver la formation, l'acide éthylsulfurique, n'est nullement un sulfate, mais

¹⁾ Voir sur cette question: *V. Meyer et P. Jacobson*, 1, 1, 326.

un corps formé par ouverture de la double valence. L'acide ferrocyanhydrique, le précieux réactif au moyen duquel *Baeyer* a décelé des traces de basicité dans toutes les molécules organiques contenant de l'oxygène, est encore sans effet apparent sur l'éthylène. Nous avons ensuite étudié l'action de l'acide chlorhydrique anhydre (qui bout à -83°) sur l'éthylène liquéfié (dont le point d'ébullition est -105°). Nous avons immédiatement été surpris de la grande solubilité de ces deux liquides l'un dans l'autre. Pour faciliter l'observation dans des éprouvettes nécessairement recouvertes de givre, nous avons teint le chlorure d'hydrogène avec de l'azobenzène. Nous avons toujours observé une miscibilité parfaite: dans aucune condition deux couches ne furent visibles. Encouragés par cette observation d'après laquelle les deux corps ont l'air de se combiner, nous avons étudié plus à fond l'action du chlorure d'hydrogène liquéfié sur l'éthylène liquide.

Comme toute réaction chimique doit se trahir par une élévation de la température, nous avons observé celle-ci très exactement pendant que nous opérions le mélange des deux liquides. Pour éviter toute cause d'erreur, il fallait exclure l'humidité et procéder à l'opération rapidement et sans introduire un nouveau corps dans le système. Ce fut fait de la façon suivante:

Une grosse éprouvette contenant l'éthylène liquéfié est placée dans un récipient à double paroi, préalablement refroidi par de l'air liquide. Dans cette éprouvette nous plaçons une plus petite éprouvette à fond plat. Nous y introduisons *ensuite*¹⁾ le chlorure d'hydrogène, le thermomètre et un bâton de verre se terminant en pointe. Au bout de quelques minutes la température indiquée par le thermomètre (environ -98°) devient constante et c'est alors que nous perçons le fond plat et mince de l'éprouvette intérieure au moyen du bâton de verre. Nous retirons ensuite bâton de verre et éprouvette percée. Le mélange se fait automatiquement. Au bout de 5 secondes déjà nous faisons la lecture du thermomètre et nous observons régulièrement une température supérieure à celle de la moyenne des deux liquides non mélangés, souvent même une température supérieure à celle du chlorure d'hydrogène. A plusieurs reprises la production de chaleur fut telle que le mélange se mit à bouillir de telle façon qu'une partie du liquide fut projetée hors de l'éprouvette. Il est évident qu'une

¹⁾ Si l'on y introduit le chlorure d'hydrogène avant de mettre l'éprouvette dans l'éthylène, celle-ci se recouvre inmanquablement de givre, glace qui rendra l'éthylène humide et l'élévation de la température que nous observerons au moment du mélange proviendra partiellement de l'hydratation du chlorure d'hydrogène.

partie considérable de la chaleur produite par la réaction est ainsi soustraite à l'observation par le thermomètre. Nous ne croyons donc pas nous tromper en affirmant qu'à une température de cent degrés en dessous de zéro le chlorure d'hydrogène et l'éthylène réagissent chimiquement, ils se combinent partiellement. Quelle est la réaction chimique qui a lieu dans ces conditions? L'examen du produit obtenu montre du coup que ce n'est pas du chlorure d'éthyle. Il se produit uniquement un produit d'addition qui se décompose en ses composants aussitôt qu'il passe à l'état gazeux. (Il est même probable que dans le liquide obtenu le produit d'addition est en grande partie encore dissocié en ses composants.) Ce corps d'addition n'est autre chose que du *chlorhydrate d'éthylène*. Par quelques essais supplémentaires nous avons montré que l'élévation de la température observée n'est pas due à des impuretés accidentelles de l'éthylène, telles qu'éther ou eau: après avoir considérablement amélioré la purification de l'éthylène au moyen d'acide sulfurique concentré, nous n'avons pas observé de diminution de l'effet thermique de la réaction.

Nous avons ensuite remplacé le chlorure d'hydrogène par du chlorure d'éthyle et nous avons aussi constaté une élévation de la température de plusieurs degrés. Cette expérience exclut la possibilité que nous ayons été induits en erreur par la présence d'humidité dans notre éthylène, l'eau ne réagissant pas avec le chlorure d'éthyle.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

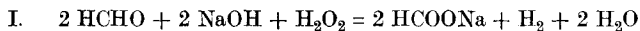
Reaktionskinetische Studien über den Zerfall von Wasserstoffsperoxyd

von

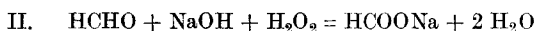
Fr. Bürki und Fr. Schaaf.

(1. IV. 21.)

Zur Titration des Formaldehyds geben *O. Blank* und *H. Finkenbeiner*¹⁾ folgende Methode an: Sie versetzen eine Lösung, die Formaldehyd in einem Überschuss von 2-n. Natronlauge enthält, mit viel Wasserstoffsperoxyd. Die Reaktion kommt sofort unter starker Erwärmung und heftiger Gasentwicklung in Gang; der Formaldehyd wird zu Ameisensäure oxydiert. Nach zwei Minuten titrieren sie die unverbrauchte Natronlauge zurück. Dieser Vorgang verläuft in der Hauptsache nach folgender Gleichung:



Daneben ist noch eine Reaktion in einer zweiten Richtung möglich:



Diese Methode liefert ziemlich gute Resultate; sie werden noch verbessert durch die Modifikationen von *J. Wolf*²⁾, indem man 3-n. Natronlauge und noch mehr Wasserstoffsperoxyd anwendet, und die überschüssige Natronlauge erst nach zehn Minuten titriert.

Zweck dieser Arbeit war es nun, die Reaktion zwischen den einzelnen Komponenten, speziell aber den Zerfall von Wasserstoffsperoxyd, in alkalischer Lösung messend zu verfolgen.

Einwirkung von Formaldehyd auf Natronlauge.

*H. und A. Euler*³⁾ betrachten den Formaldehyd als eine schwache Säure. Die Bildung von Natriumformiat aus Formaldehyd und Natriumhydroxyd ist eine Reaktion II. Ordnung, bei einem Überschuss von Formaldehyd verläuft sie pseudo-monomolekular. Unsere Versuche haben die von *Euler* angegebene Reaktionsordnung bestätigt; wir

¹⁾ B. 31, 2979 (1899).

²⁾ C. 1900, I. 692.

³⁾ B. 38, 2551 (1905).

finden bei der Einwirkung von molekularen Mengen Formaldehyd und Natronlauge bei einer Temperatur von 40° für die Konstante den Wert

$$k = 0,00615 .$$

Einwirkung von Formaldehyd auf Wasserstoffsuperoxyd.

J.-H. Kastle und *A. S. Loevenhart*¹⁾ beobachteten die Reaktion zwischen Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung. Die Reaktion verläuft bimolekular, und ist besonders bei niederer Temperatur stark abhängig vom Licht. Sie fanden bei 40° für die Konstante den Wert

	k
im Licht	0,0000378
im Dunkeln	0,0000189

Die gleichen Autoren studierten auch später²⁾ die Wirkung von Katalysatoren auf die Oxydation, und verglichen ihre Resultate mit denjenigen *Bredig's*³⁾. Sie verfolgten die Reaktion durch Messen des entwickelten Sauerstoffs. Nach *C. A. Lyford*⁴⁾ verläuft die Reaktion nicht so einfach, wie angenommen wurde. Es entsteht immer Ameisensäure als Zwischenprodukt; sie kann aber bei langer Einwirkung bis zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden.

Einwirkung von Basen auf Wasserstoffsuperoxyd.

*Tammann*⁵⁾ machte die Beobachtung, dass Basen beschleunigend auf den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd einwirken, dass aber Natur und Menge derselben keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit besitzen, dass hingegen Spuren von Mangan- und Eisenoxyd, gewisse Salze, wie z. B. Ferrichlorid und ebenso das Glas den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigen. *Bredig*⁶⁾ bestimmte die Zersetzung bei Platin-katalyse in neutraler und schwach saurer Lösung als eine Reaktion erster Ordnung. *J. H. Walton*⁷⁾, der die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Jodionen-katalyse studierte, machte die Bemerkung, dass auch Bromide und Chloride in geringem Masse beschleunigend wirken.

¹⁾ C. 1899, I. 972.

²⁾ C. 1903, I. 1289.

³⁾ Z. ph. Ch. 31, 258 (1899).

⁴⁾ C. 1907, II. 1397.

⁵⁾ Z. ph. Ch. 4, 441 (1889).

⁶⁾ loc. cit

⁷⁾ Z. ph. Ch. 47, 185 (1904).

In unsern Versuchen wollten wir nun speziell den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung verfolgen und die Ordnung der Reaktion bestimmen. In neuerer Zeit sind solche Messungen nicht ausgeführt worden, da die Frage der Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds wieder im Vordergrund stand. Wir erinnern an die Arbeit von *A. Rius*¹⁾.

Das von uns verwendete Wasserstoffsuperoxyd, das wir von der chem. Fabrik vorm. *Siegfried* in Zofingen bezogen, besass bei 16,5° die spezifische Leitfähigkeit $10^{-5} \times 52,5$; es reagierte gegen Methylorange, Phenolphthalein und Lackmus schwach sauer. In 10 cm³ Wasserstoffsuperoxyd und mit Methylorange als Indikator erzeugten bereits 0,05 cm³ 0,2-n Natronlauge den Farbumschlag. Wir verfolgten die Reaktionen in allen hier beschriebenen Fällen durch Messen der Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, und zwar nach der Methode von *Kingzett*²⁾ jodometrisch. Unser Präparat, auf diese Weise titriert, zeigte die Konzentration 2,76 Gew.-Proz. H₂O₂.

Einfluss des Glases: Um über den Einfluss unserer Gefässe auf den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd orientiert zu werden, haben wir eine Probe in der angegebenen Konzentration, und eine solche in zehnfacher Verdünnung bei 40° sich selbst überlassen. Nach 20stündigem Stehen war noch keine Änderung in der Konzentration messbar; wir konnten also bei unsern Versuchen den Einfluss der Glaswand auf die Zerfallsgeschwindigkeit vernachlässigen.

Anschliessend daran haben wir den Einfluss der Temperatur, sowie der Art und der Konzentration der Base auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd untersucht. Unter den gemachten Voraussetzungen berechnet sich der Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung als eine Reaktion I. Ordnung.

a) Einfluss der Konzentration: Mit steigender Alkalikonzentration wächst die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zunahme dieser beiden Grössen ist nicht proportional, sondern die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt um einen kleineren Betrag zu als die Konzentration. Ihre Abhängigkeit voneinander zeigt die folgende Tabelle und Kurve (Fig. 1).

Unter den gleichen Bedingungen wurde Wasserstoffsuperoxyd mit verschieden konzentrierter Natronlauge versetzt, und die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 40° gemessen.

¹⁾ Helv. 3, 347 (1920).

²⁾ Soc. 1880, 792; B. 14, 248 (1881).

H ₂ O ₂	NaOH	Normalität	K
20 cm ³	80 cm ³	0,2	0,00149
20 cm ³	80 cm ³	0,05	0,000851
20 cm ³	80 cm ³	0,01	0,000577
20 cm ³	80 cm ³	0,002	0,000315
20 cm ³	80 cm ³	0,0005	0,000169

Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds von der Konzentration der Base.

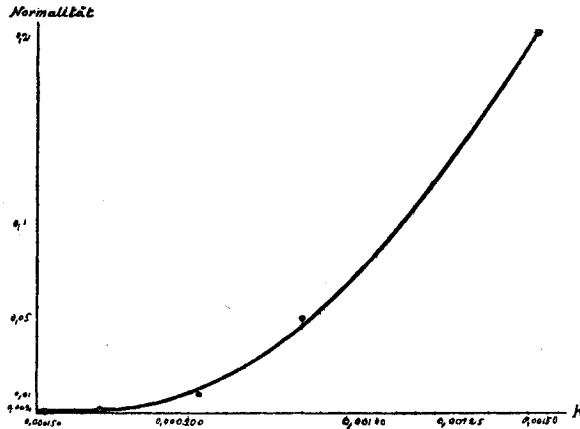


Fig. 1

b) Um den Einfluss der verschiedenen Laugen kennen zu lernen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

I. 20 cm³ Wasserstoffsuperoxyd und 80 cm³ 0,05-n. NaOH

a = 31,20 Temperatur = 40°

Minuten	a-x	lg a - lg (a-x)	k
66	22,99	0,13 261	0,00200
114	18,83	0,21 930	0,00192
143	16,20	0,28 463	0,00199
169	14,66	0,32 802	0,00194
216	12,60	0,39 378	(0,00182)

Mittelwert: K = 0,4343 × k = 0,000851.

II. 20 cm³ Wasserstoffsuperoxyd und 80 cm³ 0,05-n. KOH

a = 32,28 Temperatur = 40°

Minuten	a-x	lg a - lg (a-x)	k
75	21,52	0,17 609	(0,00234)
139	16,72	0,28 569	0,00205
189	13,50	0,37 860	0,00200
256	9,80	0,51 770	0,00202

Mittelwert: $K = 0,4343 \times k = 0,000883$.

III. 20 cm³ Wasserstoffsuperoxyd und 80 cm³ 0,05-n. NH₄ · OH

a = 31,28 Temperatur = 40°

Minuten	a-x	lg a - lg (a-x)	k
83	22,44	0,15 425	0,00173
143	17,60	0,24 976	0,00174
184	15,08	0,31 687	0,00172
254	10,13	0,43 966	0,00173

Mittelwert: $K = 0,4343 \times k = 0,000751$.

IV. 20 cm³ Wasserstoffsuperoxyd und 80 cm³ 0,05-n. Ba (OH)₂

a = 31,92 Temperatur = 40°

Minuten	a-x	lg a - lg (a-x)	k
85	26,24	0,08 510	0,00099
139	23,20	0,13 857	0,00100
183	21,28	0,17 609	0,00096

Mittelwert: $K = 0,4343 \times k = 0,000427$.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds je nach der Art der zugefügten Base verschieden ist. Es bleibt noch zu untersuchen, ob, wie zu vermuten ist, nur der Dissoziationsgrad der Base eine Rolle spielt.

c) Einfluss der Temperatur: Auch von der Temperatur ist der Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung abhängig, wie uns die nächsten Versuche zeigten (siehe Fig. 2).

Temperatur	H ₂ O ₂	0,2-n. NaOH	K
20°	20 cm ³	80 cm ³	0,000200
30°	20 cm ³	80 cm ³	0,000582
35°	20 cm ³	80 cm ³	0,000973
40°	20 cm ³	80 cm ³	0,00149
45°	20 cm ³	80 cm ³	0,00253
50°	20 cm ³	80 cm ³	0,00328
60°	20 cm ³	80 cm ³	0,00734
70°	20 cm ³	80 cm ³	0,0111

Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds von der Temperatur.

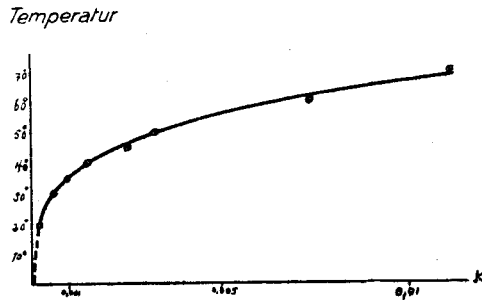


Fig. 2.

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr rasch wächst.

Das Verhalten von Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Säuren, die es stabilisieren, ist bekannt. Wir haben anschliessend an diese Beobachtungen sein Verhalten gegenüber andern Zusätzen geprüft. Je 20 cm³ Wasserstoffsperoxyd wurden mit 80 cm³ 90-proz. Alkohol, einer 1-proz. Gelatinelösung, sowie mit einer 10-proz. Harnstofflösung versetzt, und im Thermostat bei 40° sich selbst überlassen. Es hat sich gezeigt, dass alle diese Zusätze den Zerfall von Wasserstoffsperoxyd verhindern. Die Konzentration war noch nach 20 bis 30 Stunden konstant. Nur im Falle Wasserstoffsperoxyd und 90-proz. Alkohol war sie nach zwanzig Stunden etwas gestiegen, was auf das Verdunsten des Alkohols zurückzuführen ist.

Einwirkung von Formaldehyd auf Wasserstoffsperoxyd in saurer und alkalischer Lösung.

Nach *A. Harden*¹⁾ verläuft die Reaktion zwischen Formaldehyd, Wasserstoffsperoxyd und Alkali nur bei grossem Überschuss an Lauge nach der eingangs geschriebenen Gleichung I, und sie ist nur bei einem Vorherrschen des Formaldehyds vollständig. Eine ähnliche Reaktion konstatierte er beim Zusammenbringen von Cupro-oxyd, Natriumhydroxyd und Formaldehyd, wo neben Kupfer und Wasserstoffgas ebenfalls Natriumformiat entsteht. Nach *Vanino*²⁾ soll dabei das Cupro-oxyd, ähnlich wie das Silberoxyd, rein katalytisch die Oxydation von Formaldehyd durch Natriumhydroxyd bewirken. *J.-H. Kastle* und *A. S. Loevenhart*³⁾ haben folgendes mitgeteilt: in saurer Lösung ist die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Formaldehyd bimolekular; die zugefügte Säure bewirkt nur eine geringe Vergrösserung der Reaktionskonstante. In alkalischer Lösung hingegen verläuft die Reaktion so rasch, dass die beiden Autoren ihre Versuche nur bei Zimmertemperatur anstellen konnten. Während nun aber die Oxydation in neutraler und saurer Lösung bis zu Kohlendioxyd und Wasser fortschreiten kann, bleibt sie auf der Stufe von Ameisensäure stehen, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet. Ihre Versuche haben des weitern gezeigt, dass in der gleichen Zeit aus Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Kaliumhydroxyd mehr Ameisensäure gebildet wird als bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd, was mit unseren Messungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsperoxyds mit Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd in Einklang steht. Wir fanden die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Kaliumhydroxyd grösser als wenn Natriumhydroxyd zugegeben wurde, und nach *Kastle* und *Loevenhart* ist die Oxydationswirkung des Wasserstoffsperoxyds proportional seiner Zersetzungsgeschwindigkeit.

In unsern Versuchen bestimmten wir die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasserstoffsperoxyd und Formaldehyd in schwach saurer Lösung durch Zusatz von Alaun, in schwach alkalischer Lösung durch Zufügen von Natriumacetat, und endlich noch in Gegenwart von Natriumchlorid. Wir beobachteten die Reaktionen bei 40⁰ und fanden dabei folgende Werte:

¹⁾ C. 1899, II, 248.

²⁾ B. 36, 3304 (1903).

³⁾ C. 1899, I, 972.

H ₂ O ₂	HCHO	Zusatz	k
1 Mol.	1 Mol.	0,05 Mol. Alaun	0,00708
1 Mol.	1 Mol.	0,05 Mol. Na-Acetat	0,06601
1 Mol.	1 Mol.	0,05 Mol. NaCl	0,04317

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass in schwach saurer Lösung die Reaktion am langsamsten verläuft, dass aber durch geringe Alkalinität oder durch Zusatz eines Chlorids der Zerfall von Wasserstoffsperoxyd, und somit die Oxydation von Formaldehyd bedeutend beschleunigt wird.

Zusammenfassung: Aus unsern Versuchen über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung hat sich folgendes ergeben:

1) Die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in alkalischer Lösung ist eine Reaktion I. Ordnung.

2) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration der Base, jedoch unabhängig von der Art derselben und scheint nur bedingt zu sein durch die Konzentration des Hydroxylions.

Zum Schlusse möchten wir auch an dieser Stelle nicht verfehlen, Herrn Prof. A. L. Bernoulli, der uns auf dieses Thema aufmerksam gemacht hat, für seine gütige Unterstützung und seine wertvollen Anregungen unsern besten Dank auszusprechen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

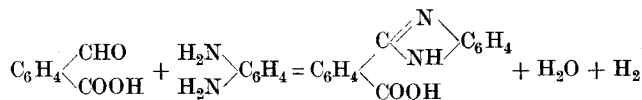
Über das Benzoylen- und das Picolinoylen-benzimidazol

von

A. Bistrzycki und Alexander Lecco.

(2. IV. 21.)

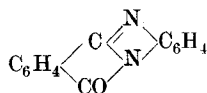
Wie der eine¹⁾ von uns schon vor langer Zeit gezeigt hat, reagiert o-Phthalaldehydsäure auf o-Phenylendiamin im Sinne der folgenden Gleichung, also unter Bildung der [Benzimidazolyl-2']-2-benzoë-säure (auch 2-Phenyl-benzimidazol-2'-carbonsäure oder ursprünglich Phenylen-amidinbenzenyl-o-carbonsäure genannt):



¹⁾ Bistrzycki, B. 23, 1042 (1890); 24, 627 (1891).

Der hiernach abgespaltene Wasserstoff entweicht nicht, sondern reduziert eine zweite Molekel der Aldehydsäure zu Phthalid¹⁾, so dass sich also eigentlich zwei Molekeln der Aldehydsäure an der Reaktion beteiligen.

Die interessanteste Eigenschaft des erhaltenen Benzimidazol-derivates ist seine Fähigkeit, beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid ein intramolekulares Anhydrid



zu liefern, das *Bistrzycki* damals Phenylen-phthalamidon nannte. Heute wird diese Verbindung nach einem Vorschlage von *Thiele* und *Falk*²⁾ zweckmässig als o-Benzoylen-2,1-benzimidazol bezeichnet. Sie zeichnet sich durch ihre schöne gelbe Farbe aus und ist die Muttersubstanz einer grösseren Anzahl von Abkömmlingen³⁾, die aus substituierten Aldehydsäuren, wie auch aus anderen o-Diaminen erhalten worden sind und sämtlich mehr oder minder gelb gefärbt sind.

Der obigen Formel nach konnte man erwarten, dass das Benzoylenbenzimidazol auch aus Phthalsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin durch Abspaltung der bimolekularen Mengen Wasser zu erhalten wäre. In der Tat gelang es in *Rupe's* Laboratorium *Alex. Wetter*⁴⁾, durch direktes Erhitzen eines innigen Gemisches äquimolekularer Mengen von Anhydrid und Diamin auf 140—150° eine Schmelze zu erhalten, deren gelb-grüne Farbe schon darauf hindeutete, dass sie mehr oder minder grosse Menge Benzoylenbenzimidazol enthielt. *Wetter* konnte dieses sogar aus der Schmelze indirekt gewinnen, aber nur umständlich und neben einem anderen Produkt, so dass diese Bildungsweise des Benzoylenbenzimidazols für seine Darstellung nicht verwendet wurde, als *Rupe* und *Thiess* das Studium dieses Gebietes wieder aufnahmen⁵⁾. Diese Autoren stellten vielmehr das Benzoylenbenzimidazol durch Reduktion von o-Nitrophthalanil her. Diese Reduktion erfolgte mit Eisen und Essigsäure oder Hydrosulfit und Essigsäure und ergab befriedigende Ausbeuten. Durch diese Methode wurde das Benzoylenbenzimidazol sehr viel leichter zugänglich als bis dahin.

1) Vgl. *Heiberg*, Diss. S. 26, Freiburg (Schweiz), 1898.

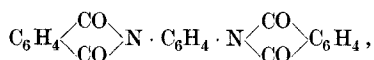
2) A. 347, 114 (1906).

3) Vgl. ausser den zitierten Abhandlungen *Bistrzycki* und *Cybulski*, B. 25, 1984 (1892); *Goessmann*, Diss. S. 49, Freiburg (Schweiz), 1903.

4) Diss. S. 63, Basel (1902).

5) B. 42, 4287 (1909).

Trotzdem schien es uns nicht überflüssig, zu versuchen, ob sich die Reaktion zwischen Phthalsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin nicht so gestalten liesse, dass sie als Darstellungsmethode für das Benzoylen-benzimidazol verwendbar würde und sich auch auf andere Dicarbonsäuren oder Anhydride derselben übertragen liesse, namentlich auf solche, deren Nitranile bei der Reduktion voraussichtlich unerwünschten Nebenreaktionen unterliegen konnten. Die entsprechenden Versuche haben wir schon 1913 mit Erfolg durchgeführt; doch musste die Arbeit infolge des Weltkrieges fünf volle Jahre unterbrochen werden. Inzwischen erschien eine Mitteilung von *H. Lieb*¹⁾, die sich hauptsächlich mit dem Diphthaloyl-o-phenylendiamin,



befasst, das durch Verschmelzen von o-Phenylendiamin mit *überschüssiger* Phthalsäure-anhydrid entsteht. Darin wird beiläufig bemerkt (S. 884): Die Phenyl-benzimidazol-o-carbonsäure und das Benzoylen-benzimidazol „lassen sich auch mit guter Ausbeute, nach dem von *F. Sachs*²⁾ für die Kondensation ähnlicher Produkte angegebenen Verfahren gewinnen, nämlich Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen o-Phenylendiamin-Phthalsäure-anhydrid und Erhitzen auf 160—200° in einem Ölbad.“

Näheres gibt *Lieb* nicht an. Wir glauben daher, die von uns ausgearbeitete Form der Gewinnung von Benzoylen-benzimidazol aus den genannten Komponenten ausführlich beschreiben zu sollen. Wir haben mit dem erhaltenen Produkt einige noch nicht bekannte Reaktionen durchgeführt und dann die Methode auf die Kondensation von Tetrachlorphthalsäure, sowie von Chinolinsäure mit o-Phenylendiamin übertragen.

o-Benzoylen-2,1-benzimidazol.

Erhitzt man eine innige Mischung äquimolekularer Mengen von Phthalsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin (z. B. 7,4 gr + 5,4 gr) im Ölbad auf 120—130° (Badtemperatur), so schmilzt das Gemisch unter starkem Schäumen, indem Wasserdämpfe entweichen. Es ist dafür zu sorgen, dass kondensiertes Wasser nicht zurückfließt. Das Ende der Reaktion ist am Aufhören der Dampfentwicklung und am

¹⁾ M. 39, 873 (1918, ausgegeben Februar 1919).

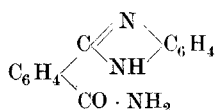
²⁾ A. 365, 117 (1919).

Festwerden der gelben Schmelze zu erkennen. Diese besteht im wesentlichen bereits aus dem Benzoylen-benzimidazol, dem noch kleine Mengen der [Benzimidazolyl-2']-2-benzoësäure beigemischt sind. Wird die gepulverte rohe Schmelze mit Essigsäure-anhydrid gekocht, so löst sie sich bis auf einen kleinen Rest. Aus der heiss filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten reines Benzoylen-benzimidazol aus (5,5 gr), das abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wird. Wird die Mutterlauge unter Schütteln und Kühlen allmählich mit Wasser versetzt, so erhält man noch etwa 3,1 gr des Produktes. Die Gesamtausbeute an reiner Substanz beträgt also 78 % der theoretisch möglichen. (Bei *Rupe* und *Thiess* 75 %.) Smp. 211—212°; erleidet selbst bei 280° noch keine Zersetzung.

In der Siedehitze ziemlich schwer löslich in abs. Alkohol oder Aceton, dagegen ziemlich leicht in Benzol oder Chloroform, noch leichter in heissem Eisessig; in Ligroin nur sehr schwer löslich.

Die Methode von *Rupe* und *Thiess* wie auch die eben beschriebene benutzen die gleichen Ausgangsmaterialien. Der Unterschied liegt nur darin, dass bei dem ersten Verfahren zunächst kondensiert, dann reduziert, bei dem zweiten Verfahren erst reduziert, dann kondensiert wird. Es scheint uns, dass die Reduktion von o-Nitranilin zu o-Phenylendiamin¹⁾ leichter vor sich geht als die Darstellung²⁾ und Reduktion des o-Nitrophthalanils, so dass vielleicht darin ein kleiner Vorteil unserer Vorschrift liegt.

[Benzimidazolyl-2']-2-benzoësäure-amid,



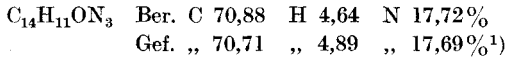
Dass der Lactamring des Benzoylen-benzimidazols durch Anlagerung von Wasser oder Alkohol leicht zu sprengen ist, ist längst bekannt³⁾. Eine Aufspaltung tritt auch ein, wenn die fein gepulverte Substanz mit konz. Ammoniakwasser in einem wohlverstopften Gefäss über Nacht stehen gelassen wird. Das entstandene weisse Amid der entsprechenden Carbonsäure wird aus Nitrobenzol krystallisiert und mit Äther

¹⁾ *Hinsberg* und *König*, B. **28**, 2947 (1895).

²⁾ Im Einverständnis mit Hrn. Prof. *Rupe* sei bemerkt, dass es in der Vorschrift für die Darstellung des o-Nitrophthalanils (B. **42**, 4289) heissen soll: 105 gr Phthalsäure-anhydrid (nicht: 5 gr).

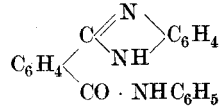
³⁾ *Bistrzycki* und *Cybulski*, B. **25**, 1988 (1892); *Rupe* und *Thiess*, B. **42**, 4292 (1909); *Heiberg*, Diss. S. 30, Freiburg (Schweiz) 1898.

ausgewaschen. Farblose Nadeln, sehr wenig löslich in kochendem abs. Alkohol, leicht in Eisessig oder in kalter verdünnter Salzsäure. Sie schmelzen, in einem vorerhitzten Bade schnell weitererhitzt, bei etwa 264° unter Zersetzung.

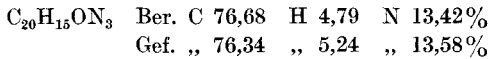


Dieselbe Verbindung hat inzwischen auch *Lieb* in gleicher Weise dargestellt. Seine aus Alkohol krystallisierte Substanz schmolz bei 260°.

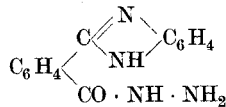
[Benzimidazolyl-2']-2-benzoësäure-anilid,



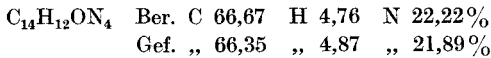
Es scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung von Benzoylen-benzimidazol in Anilin in farblosen Krystallen aus, die mit Äther ausgewaschen wurden. Es ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln kaum löslich, auch in siedendem Eisessig nur sehr schwer, ebenso in kochendem Nitrobenzol, woraus es in farblosen, mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten, langen Nadeln krystallisiert. Smp. etwa 327° unter Zersetzung.



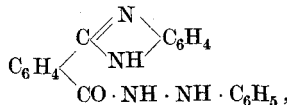
[Benzimidazolyl-2']-2-benzoësäure-hydrazid,



Wird das Benzoylen-benzimidazol mit einer 50-proz. wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es in das erwartete weisse Hydrazid über, das mit Wasser ausgewaschen, aus Nitrobenzol krystallisiert und schliesslich mit Äther gewaschen wurde. Farblose Nadeln, die sich, schnell erhitzt, bei 293° zersetzen. In den üblichen indifferenten Lösungsmitteln ist das Hydrazid kaum löslich, leicht dagegen in siedendem Eisessig oder in stark verdünnter kalter Salzsäure.

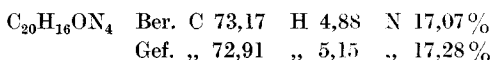


Das entsprechende *Phenylhydrazid*,



¹⁾ Die ausführlichen Analysenprotokolle sowie sonstige Einzelheiten finden sich in der Inaugural-Dissertation von *Alex. Lecco*, Freiburg (Schweiz), 1921.

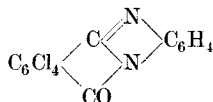
ist bereits von *Rupe* und *Thiess*¹⁾ erhalten worden, und zwar durch zwei- bis dreistündiges Kochen des Benzoylen-benzimidazols mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Leichter gewinnt man es durch gelindes Erwärmen der Benzoylenverbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin allein. Dabei geht das Imidazol zunächst in Lösung, um sich alsbald als Phenylhydrazid in weissen Krystallen auszuscheiden. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen, aus Nitrobenzol umkrystallisiert und wiederum mit Äther gewaschen.



Die so dargestellte Substanz krystallisiert in kugeligen Aggregaten mikroskopischer Nadelchen und schmilzt bei 262° unter Zersetzung, während *Rupe* und *Thiess* für ihr aus Essigester krystallisiertes Präparat 244° angeben.

In kaltem Eisessig ist die Verbindung leicht löslich und krystallisiert daraus auf Zusatz von Wasser in dicken Prismen.

[Tetrachlor-o-benzoylen]-2,1-benzimidazol,



Bei der Übertragung der Reaktion auf die Tetrachlorphthalsäure wurde an Stelle des Anhydrids der letzteren die freie Säure verwendet, die bei ihrem Schmelzpunkt (250°) in das Anhydrid übergeht. Erhitzt man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Säure und o-Phenylendiamin, so entweichen schon von etwa 130° an Wasserdämpfe, ohne dass in diesem Falle Schmelzen und Schäumen eintritt. Die Temperatur wird allmählich bis 250° (Badtemperatur) gesteigert und so lange auf dieser Höhe erhalten, als noch Wasserdämpfe entweichen. Die Mischung schmilzt nicht, sondern backt nur zusammen unter Gelbfärbung. Nach Beendigung der Reaktion, d. h. nach dem Aufhören der Wasserdampfentwicklung, wird der gebildete Kuchen in siedendem Nitrobenzol gelöst; beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle aus, die mit Äther ausgewaschen werden. Ausbeute = 60% der theoretischen.

Später erwies es sich als zweckmässiger, die Reaktion derart vorzunehmen, dass die Mischung der Komponenten in Nitrobenzol gelöst und so lange zum Sieden erhitzt wurde, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrachlor-o-benzoylenbenzimidazol in Krystallen aus, die nach dem Waschen mit Äther

¹⁾ B. 42, 4293 (1909).

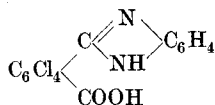
bereits rein sind¹⁾. Die Ausbeute betrug in diesem Falle 76% der theoretischen. Zur Analyse wurde die Verbindung noch aus Benzol umkrystallisiert.

$C_{14}H_4ON_2Cl_4$	Ber. C 46,94	H 1,12	N 7,82	Cl 39,67%
	Gef. „ 47,40	„ 1,28	„ 7,90	„ 39,57%

Der Analyse zufolge ist die Reduktion ohne Chlorabspaltung verlaufen, obwohl eines der Chloratome der Tetrachlorphthalsäure sich bei anderer Gelegenheit²⁾ als austauschbar erwiesen hat.

Das Tetrachlorprodukt ist bei den Siedetemperaturen in Alkohol oder Aceton sehr wenig löslich, mehr in Xylol. Aus Nitrobenzol krystallisiert es in mikroskopischen, grünlichgelben, flachen Prismen. Smp. 290—291°. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grünlichgelber, etwas braunstichiger Farbe.

[Benzimidazolyl-2']-2-tetrachlorbenzoësäure,



Die Aufspaltung des Lactamringes in dem vorstehenden Tetrachlorprodukt erfolgt durch Kochen mit wässriger Alkalilauge äusserst schwer, sehr leicht dagegen mit alkoholischem Alkali. Wird die hierbei erhaltene fast farblose Lösung mit Wasser stark verdünnt und mit Essigsäure neutralisiert, so fällt die entstandene Säure in quantitativer Ausbeute aus. Sie bildet, aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 236° unter Gelbfärbung und Rückbildung des inneren Anhydrids schmelzen.

$C_{14}H_6O_2N_2Cl_4$	Ber. Cl 37,73%	Gef. Cl 37,50%
-----------------------	----------------	----------------

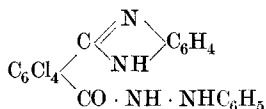
In kochendem abs. Alkohol, Xylol oder Aceton ist die Verbindung sehr wenig löslich, etwas mehr, aber immer noch sehr schwer, in Eisessig. Von Pyridin wird sie schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wird sie in das gelbe Anhydrid zurückverwandelt. In verdünnten kochenden Mineralsäuren löst sich

¹⁾ Für die Vereinigung des Phthalsäure-anhydrids mit o-Phenylendiamin empfiehlt sich dieses Verfahren nicht. Zwar wird auch hier das Benzoylenprodukt gebildet; doch ist dieses in Nitrobenzol so erheblich löslich, dass es nur in mangelhafter Ausbeute daraus isoliert werden kann.

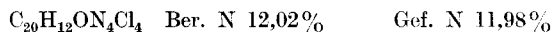
²⁾ Graebe, A. 238, 323 (1887).

das Tetrachlorprodukt nicht, besitzt also — im Gegensatz zu der nicht chlorierten Säure — keine basischen Eigenschaften mehr. In konz. Schwefelsäure von Zimmertemperatur geht es in Lösung; bei gelindem Erwärmen nimmt diese Lösung die für das Anhydrid charakteristische grünlichgelbe, etwas braunstichige Farbe an.

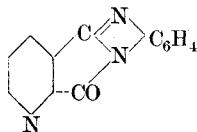
[Benzimidazolyl-2']-2-tetrachlorbenzoësäure-N^β-phenylhydrazid,



Die Aufspaltung des Lactamringes in dem Tetrachloranhydrid wurde in diesem Falle nur noch mit Phenylhydrazin durchgeführt, und zwar durch gelindes Erwärmen mit einem Überschusse des letzteren. Dabei tritt rasch Entfärbung ein, und aus der erkalteten Mischung scheidet sich das gebildete Phenylhydrazid aus. Es wird wie die früher beschriebenen analogen Produkte mit Äther gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert, in dem es allerdings nur sehr schwer löslich ist: Kleine, rhombenförmige Täfelchen, die zu sternartigen Gebilden vereinigt sind und sich bei etwa 295° zersetzen; in abs. Alkohol, Xylol, Aceton oder Eisessig kaum löslich.



α,β-Picolinoylen-2,1-benzimidazol,



Bei der Paarung der Chinolinsäure¹⁾ mit o-Phenylendiamin war zu berücksichtigen, dass dieselbe sehr leicht aus der *α*-Carboxylgruppe Kohlendioxyd abspaltet²⁾ unter Bildung von Nicotinsäure (*β*-Pyridin-carbonsäure). Besondere Versuche zeigten uns, dass diese Abspaltung in gewissem Masse schon bei 110—115° vor sich geht, weshalb bei der Kondensation mit dem Diamin die Innehaltung einer möglichst niedrigen Temperatur anzustreben war. Wir haben, um die günstigsten Kondensationsbedingungen zu ermitteln, zahlreiche Versuche angestellt; doch erwies es sich als unmöglich, die Reaktion mit Sicherheit nach Wunsch zu leiten. Selbst unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen bilden sich die verschiedenen Reaktionsprodukte in stark

¹⁾ Dargestellt nach *Camps*, Archiv d. Pharm. **240**, 352 (1902).

²⁾ Vgl. *Kirpal*, M. **22**, 362 (1901).

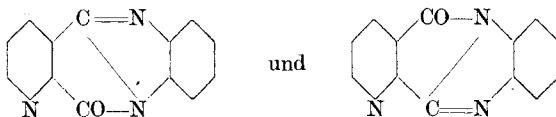
schwankenden Mengenverhältnissen, und zwar lassen sich stets drei Verbindungen isolieren: Erstens das dem Benzoylen-benzimidazol entsprechende Produkt, das Picolinoylen-benzimidazol, zweitens Nicotinsäure und drittens das vermutlich aus letzterer durch die Einwirkung von Phenylendiamin gebildete Pyridyl-benzimidazol.

Meist wurde so verfahren, dass äquimolekulare Mengen Chinolinsäure und o-Phenylendiamin (z. B. 1,7 gr + 1,1 gr), innig gemischt, im Schwefelsäurebad auf 135—145° (Badtemperatur) erhitzt wurden. Die Reaktion tritt zwar schon etwa 25° tiefer ein, verläuft dann aber zu langsam. Das Gemisch schmilzt unter starkem Schäumen und Wasserdampfentwicklung. Die Reaktion ist beendet, wenn die Schmelze wieder fest wird. Letztere wird dann gepulvert und in kochendem Essigsäure-anhydrid gelöst. Aus dieser dunkelbraunen, filtrierten und erkalteten Lösung scheidet sich nach vorsichtigem Zusatz von Äther allmählich ein Krystallgemisch ab, das aus Nicotinsäure und Picolinoylen-benzimidazol besteht. In Lösung bleibt das Pyridyl-benzimidazol.

Nach dem Absaugen dieser Lösung kann das hinterbleibende Krystallgemisch durch kochendes Benzol in seine Komponenten zerlegt werden, weil die Nicotinsäure darin nur sehr wenig löslich ist, während das Picolinoylenderivat davon aufgenommen wird und beim Erkalten der Lösung auskrystallisiert. Die Ausbeute an diesem bereits reinen Produkt schwankt, wie erwähnt, sehr stark, nämlich zwischen 10 und 30% der theoretischen. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert.

$C_{13}H_7ON_3$	Ber. C 70,58	H 3,16	N 19,00%
	Gef. „ 70,90; 70,46	„ 3,65; 3,55	„ 18,83%

Es sind für diesen Körper zwei Formeln möglich:



Eine experimentelle Entscheidung zwischen beiden war bisher nicht herbeizuführen. Doch darf die erstere eine viel grössere Wahrscheinlichkeit beanspruchen als die zweite, da anzunehmen ist, dass das Carboxyl in α -Stellung zum Pyridin-Stickstoff in seinem sauren Charakter stark abgeschwächt ist (wie in der Picolinsäure¹⁾), während das β -Carboxyl (wie in der Nicotinsäure) wesentlich stärker sauer und des-

¹⁾ Ostwald, Z. ph. Ch. 3, 386 (1889).

halb eher geneigt sein dürfte, mit dem basischen Phenylendiamin zu reagieren. Wir nennen deshalb das Produkt Picolinoylen-benzimidazol, indem wir den Picolinsäurerest I



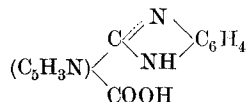
als Picolinoylen bezeichnen in Analogie zu Benzoylen II, dem zweiwertigen Reste der Benzoësäure. Diese Verbindung stellt ein kondensiertes, vier verschiedene Kerne enthaltendes Ringsystem vor, als dessen erster Vertreter es zu betrachten ist.

Es bildet ein gelbliches Krystallpulver (heller gelb als das Benzoylen-derivat), dessen einzelne Krystalle unter dem Mikroskop als fast farblose Prismen erscheinen. Sie schmelzen bei 219—220°, ganz kurz vorher ein wenig erweichend. Etwa 20° höher erhitzt, zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung. Aus Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, krystallisiert sie in dicht verfilzten, mikroskopischen Nadeln, ähnlich aus abs. Alkohol, in dem sie noch schwerer löslich ist. Am schönsten krystallisiert die Substanz aus Aceton. Von Eisessig wird sie sehr leicht aufgenommen, nicht aber von kalter, verdünnter Salzsäure; dagegen löst sie sich in rauchender Salzsäure wie auch in konz. Schwefelsäure von Zimmertemperatur mit grünstichig bräunlich-gelber Farbe.

In der Hoffnung, die wenig befriedigende Ausbeute an Picolinoylen-benzimidazol zu erhöhen, haben wir versucht, bei seiner Darstellung die Chinolinsäure durch ihr Anhydrid zu ersetzen. Die Reaktion verlief dann in der Tat sicherer und ergab etwas mehr des gewünschten Produktes. Wir beabsichtigen, diese Versuche fortzusetzen und darüber später zu berichten.

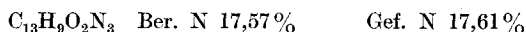
Nun wurden einige Versuche zur Aufspaltung des Lactamringes vorgenommen, ganz wie beim Benzoylen-benzimidazol.

[Benzimidazolyl-2']-3-pyridin-carbonsäure-2,



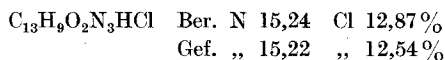
Die Überführung des Picolinoylen-benzimidazols in die entsprechende Carbonsäure erfolgt sehr leicht beim Aufkochen mit einem mässigen Überschuss von 0,25-n. Natronlauge. Die erkaltete Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, worauf sich bei längerem Stehen die

gebildete Carbonsäure in zu Büscheln vereinigten Nadeln ausschied, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute. Die so erhaltene Verbindung ist bereits rein, wurde aber zur Analyse noch aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 246—247° unter Gelbfärbung und Zersetzung.

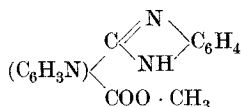


Die Säure ist in der Siedehitze in Eisessig mässig löslich, in Alkohol schwer, in Aceton oder Wasser noch schwerer und nahezu unlöslich in Benzol.

Die Verbindung stellt eine nur schwache Säure vor; dagegen sind ihre basischen Eigenschaften deutlich ausgeprägt. Fügt man zu ihrer Lösung in verdünnter Salzsäure einen Überschuss von rauchender Salzsäure, so scheidet sich das entsprechende Chlorhydrat in seidglänzenden Nadeln aus, die sich bei 237° zersetzen. Sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in abs. Alkohol.



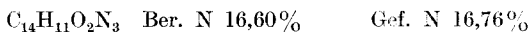
[Benzimidazolyl-2']-3-pyridin-carbonsäure-methylester-2,



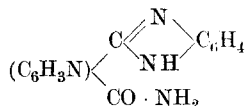
Erwärmt man das Picolinoylen-benzimidazol mit Methylalkohol unter Zusatz einer Spur von methylalkoholischem Kali¹⁾, so geht es in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich der durch Addition von Methylalkohol entstandene Ester in glänzenden Prismen ab, die, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 195—196° sich

¹⁾ Verwendet man mehr als ein Tröpfchen der alkoholischen Kalilösung, so erleidet der entstehende Ester eine teilweise Verseifung. — Das Benzoylen-benzimidazol und alle seine bisher daraufhin geprüften Substitutionsprodukte unterliegen dieser bemerkenswerten katalytischen Einwirkung des äthyl- oder methylalkoholischen Kalis. Da die Art der Alkoholanlage verschieden aufgefasst werden konnte, bezeichneten *Bistrzycki* und *Cybalski* die ersten von ihnen auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen einfach als „Alkoholadditionsprodukte“ (B. 25, 1989 (1892)), charakterisierten dieselben aber kurz darauf als Ester der entsprechenden Benzimidazolyl-benzoësäuren, in die sie durch Verseifung beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Kali übergehen. Vgl. die Berner Diss. von *G. Cybalski*, S. 30; Berlin, 1892; ferner *T. Heiberg*, Diss. S. 14 u. 29; Freiburg (Schweiz), 1898. Ganz ähnlich lässt sich das Salosalicylid durch kurzes Kochen mit Methylalkohol, der ein wenig Natriummethylat enthält, glatt zu Salicylsäure-methylester aufspalten, wie *Schroeter* vor kurzem gezeigt hat (B. 52, 2229 (1919)).

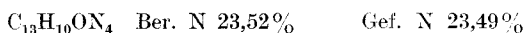
zersetzen. Ziemlich leicht löslich in Methyl- oder Äthylalkohol, mässig in Aceton, schwer in Benzol, leicht in Eisessig. Wie der Ester des analogen Phthalsäurederivates, hat auch dieser Ester ausgesprochen basische Eigenschaften und löst sich sehr leicht in kalter verdünnter Salzsäure.



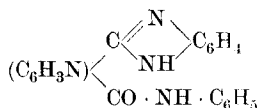
[Benzimidazolyl-2']-3-pyridin-carbonsäure-amid-2,



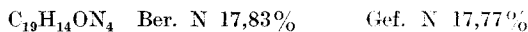
Mit konz. Ammoniakwasser übergossen, geht das Picolinoylen-benzimidazol im Laufe von ungefähr einer Stunde vollständig in das entsprechende Amid über, das mit Wasser ausgewaschen und aus Nitrobenzol (unter Nachwaschen mit Äther) umkrystallisiert werden kann. Zersetzungspunkt 266°. In der Siedehitze mässig löslich in Nitrobenzol, sehr wenig löslich in abs. Alkohol oder Aceton, noch weniger in Benzol, leicht dagegen in warmem Eisessig, aus welchem es beim Zusatz von Wasser in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert.



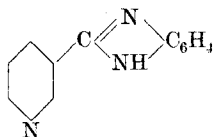
[Benzimidazolyl-2']-3-pyridin-carbonsäure-anilid-2,



Schon beim Aufkochen mit Anilin wird dieses von dem Picolinoylenderivat addiert. Das gebildete Anilid krystallisierte beim Erkalten der Mischung in dicht verfilzten Nadelchen, die mit Äther ausgewaschen und aus Anilin umkrystallisiert wurden. Sie zersetzen sich bei etwa 315—317° und sind in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln kaum löslich, ein wenig in Eisessig, mässig in Anilin. Von kalter verdünnter Salzsäure wird das Anilid sehr leicht aufgenommen.



β -Pyridyl-2-benzimidazol,



Bei der Darstellung des Picolinoylen-benzimidazols (s. o.) wurde das Rohprodukt in Essigsäure-anhydrid gelöst und die filtrierte, erkaltete

Lösung mit Äther versetzt. Dabei schieden sich das Picolinoylen-derivat und Nicotinsäure aus, während in der ätherischen Anhydridlösung das Pyridyl-benzimidazol in einer Menge von 30—40% der angewandten Chinolinsäure zurückblieb. Zu seiner Gewinnung wird aus der filtrierten Lösung der Äther verjagt, der erkaltete Rückstand allmählich und unter Kühlung mit Wasser versetzt und sich selbst überlassen, bis das Anhydrid völlig zersetzt ist. Dann erhitzt man die Lösung fast bis zum Sieden und fügt tropfenweise Ammoniakwasser hinzu, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen, lässt erkalten, filtriert und wäscht die Krystalle mit Wasser aus. Zur Reinigung werden sie nochmals in Eisessig gelöst und in gleicher Weise wieder ausgeschieden. Die Verbindung schmilzt dann bei 310°. In den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich, ausser in kochendem Eisessig, von dem sie ziemlich leicht aufgenommen wird. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser scheidet sich das Produkt in prismatischen Krystallen wieder aus. Auch in Pyridin ist es schwer löslich. Die Verbindung ist ausgesprochen basisch, löst sich daher leicht in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Sie ist ausserordentlich schwer verbrennlich, weshalb zu ihrer Analyse Bleichromat + Kaliumdichromat (im Sauerstoffstrom) verwendet wurde.

$C_{12}H_9N_3$ Ber. C 73,84 H 4,61 N 21,53%
 Gef. „ 73,31 „ 4,94 „ 21,43; 21,84%

Die Analysenzahlen sprechen dafür, dass das Produkt aus einer Pyridin-monocarbonsäure und o-Phenylendiamin unter Austritt von zwei Molekeln Wasser entstanden ist. Wir fassen es als einen Abkömmling der Nicotinsäure auf, weil diese sich in dem Reaktionsprodukt (durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Chinolinsäure entstanden) in erheblicher Menge vorfindet, nämlich zu ungefähr 15—20% der angewandten Chinolinsäure. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird sie gemengt mit dem Picolinoylenkörper erhalten und von diesem durch kochendes Benzol getrennt, welches letzteren auflöst, indem die Nicotinsäure fast vollständig zurückbleibt. Sie wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 230°, während die Literaturangaben für diesen Schmelzpunkt von 228—232° schwanken.

$C_6H_5O_2N$ Ber. N 11,38% Gef. N 11,67%

Körper, welche einen Pyridinrest und einen Benzimidazolrest in direkter (diphenylartiger) Bindung enthalten, sind, soviel wir wissen, bisher noch nicht beobachtet worden.

Zusammenfassung.

1. Das *o*-Benzoylen-2,1-benzimidazol lässt sich mit befriedigender Ausbeute durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäure-anhydrid und 1,2-Phenylendiamin und Kochen des Rohproduktes mit Essigsäure-anhydrid darstellen.

2. Durch Ammoniak, Anilin, Hydrazin oder Phenylhydrazin kann man den Lactamring des Benzoylen-benzimidazols aufspalten. Es entstehen Derivate der [Benzimidazolyl-2']-2-benzoësäure.

3. Die Tetrachlorphthalsäure reagiert in gleicher Weise auf *o*-Phenylendiamin wie das Phthalsäure-anhydrid.

4. Auch die Chinolinsäure reagiert mit dem *o*-Diamin in derselben Art, unter Bildung von Picolinoylen-benzimidazol, erleidet daneben jedoch eine teilweise Abspaltung von Kohlendioxyd, die zur Nicotinsäure führt.

5. Wie bei dem Benzoylen-benzimidazol kann man auch bei dem Picolinoylen-benzimidazol die Aufspaltungen des Lactamringes durch Wasser (Alkali), Alkohol, Ammoniak oder Anilin bewirken.

6. Bei dem Schmelzen von Chinolinsäure mit 1,2-Phenylendiamin bildet sich als zweites Nebenprodukt β -Pyridyl-2-benzimidazol.

Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Laboratorium der Universität.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1920.

Septembre

148. *Büren (Charles de)*. Sur la constitution des alcaloïdes des quinquinas et sur la désagrégation de la cinchonine. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
149. *Christopoulos (Takis)*. Recherches sur les naphthothiazines. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrman).
150. *Demont (Paul)*. Synthèse de quelques dérivés de la parafuchsonne. Fribourg. Lab. de chimie I de l'Univ. — Mémoires de la Soc. frib. des Sc. nat. **4**, fasc. 1, et Thèse. Fribourg (Prof. Bistrzycki).
151. *Demont (Paul)*. Fuchsones et matières colorantes dérivées. Fribourg. Lab. de chimie I de l'Univ. — Revue gén. des mat. colorantes **24**, 65.
152. *Escher*. Kriegsmassnahmen des Gaswerkes Zürich. — J. Gasbeleuchtung **62**, 687.
153. *Hirschi (Hans)*. Radioaktivität einiger Schweizergesteine. Braunwald. — Vierteljahrsschr. der Naturf. Ges. Zürich **65**, 209.
154. *Huber (Henri)*. Über das Verhalten von Metallen gegen saure Gase bei höheren Temperaturen. Prom.-Arbeit. T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
155. *Jantsch (G.) und Meyer (E.)*. Über Additionsverbindungen bei den Acetyl-acetonaten der seltenen Erden. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. **53**, 1577.
156. *Jermstad (Axel)*. Monographie und Kritik der Methoden zur Bestimmung des Morphins im Opium. Diss. Basel.
157. *Jermstad (Axel)*. Beiträge zur Bestimmung des Morphins im Opium. Basel. Pharmaz. Anstalt der Univ. — Schw. Ap.-Z. **58**, 277, 289, 301, 421, 462; Ber. dtsh. pharm. Ges. **30**, 398.
158. *Jermstad (Axel)*. Sur la détermination de la teneur de l'opium en morphine. Bâle. — Annales ch. anal. **2**, 354; Rép. de pharm. **32**, 257.
159. *Kreis (H.)*. Zum Nachweise der Oxalsäure und Milchsäure. Basel. — Ch.-Z. **44**, 615.
160. *Lauppper (G.)*. Die neuesten Ergebnisse der Heubrandforschung. Zürich. — Landw. Jahrb. der Schweiz **34**, 1.

161. *Ludwig-Semelitch (Zdenka)*. Synthese von Azoxinen und Thiazinen der Naphtalinreihe. Diss. Lausanne (Prof. Kehrmann).
162. *Moessinger (Jean Charles)*. Sur la constitution des colorants cyanines. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
163. *Oesch (Albert)*. Quantitative Bestimmungen von Harnsäure und Tyrosin bei der peptischen und tryptischen Verdauung der Eiweisskörper. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
164. *Ott (E.)*. Torfentgasung. Zürich. — J. Gasbeleuchtung **62**, 785.
165. *Rebmann (Adolf)*. Beiträge zur Kenntnis der Wirkung einiger Kolloide bei elektrolitischen Vorgängen. Diss. Freiburg (Prof. Gockel).
166. *Renggli (Franz)*. Über Tyrosin und Harnsäure im normalen und pathologischen Speichel. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
167. *Reutter de Rosemont (L.)*. Contribution à l'étude de la purification de la cocaïne. Genève. — Bull. des Sc. pharmacol. **27**, 359.
168. *Schilt (Werner)*. Beiträge zur asymmetrischen Synthese. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
169. *Schwarz (H.)*. Farbenchemische und färbereichemische Probleme. Zürich. — Schw. Ch.-Z. **1920**, 433, 450.
170. *Stern (L.) et Rothlin (E.)*. Action des extraits de tissus animaux sur les organes à fibres musculaires lisses. Genève. — J. physiol. et pathol. **18**, 441.
171. *Suter (Emil)*. Über den Einfluss von Substituenten auf die Kohlenstoffdoppelbindung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
172. *Togawa (Tokuji)*. Beiträge zur biochemischen Erkennung von Atropin. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **109**, 43.
173. *Tschirch (A.)*. Was sind die Vitamine? Bern. — Schweiz. med. Wochenschrift **50**, Nr. 2.
174. *Tschirch (A.)*. Über Natur- und Kunstharze. Bern. — Schw. Ap.-Z. **58**, 485, 503.
175. *Uhlmann (Fr.)*. Über Acetaminophenol-allyläther, ein neues Hypnoticum. Bern. Pharmakol. Inst. — Schweiz. med. Wochenschrift **50**, 171.
176. *Waser (Ernst B. H.)*. Untersuchungen über Fleischbrühe. Hab.-Schrift. Univ. Zürich.
177. *Wiegner (Georg)*. Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung (Dresden). Zürich.
178. *Wolke (M.)*. Zur Quantentheorie der Viellinienspektren. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **21**, 407.
179. *Wolke (M.)*. Über die Möglichkeit der optischen Abbildung von Molekulargittern. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **21**, 495.
180. *Xiezopolska (M.)*. Sur l'acide méta-azoxy-phényl-propiolique. Thèse. Genève (Dr. Reich).
181. *Zen-Ruffinen (Siegfried)*. Über Abkömmlinge von α -Arylphthaliden und ihre Überführung in Anthracenderivate. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
182. *Zieren (Alfons)*. Über den Einfluss verschiedener Zusätze zum Elektrolyten auf die kathodische Polarisation der Cu-CuSO₄-Elektrode. Diss. Univ. Zürich (Dr. Reichstein).

Octobre

183. *Brunner (H.)*. Ein Beitrag zur Trennung des Aluminiums von Eisen und Beryllium. Prom.-Arbeit. T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
184. *Cherbuliez (Emile)*. Sur l'emploi du cuivre réduit dans l'analyse élémentaire des substances organiques. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 652.
185. *Fichter (F.)* und *Schmid (Max)*. Das Verhalten des Glykokolls und seiner Verwandten bei der elektrolytischen Oxydation. Basel. Anstalt für anorg. Ch. Helv. **3**, 704.
186. *Furrer (Emil)*. Über Analyse und Herstellung von Natriumsuperoxyd. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
187. *Hess (W. R.)*. Die innere Reibung gelatinierender Lösungen. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — Kolloid-Zeitschr. **27**, 154.
188. *Jakob (Johann)*. Zur Konstitution der Silikate. Zürich. Mineralog.-petrogr. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 669.
189. *Karrer (P.)*. Zur Kenntnis der Polysaccharide. Methylierung der Stärke. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 620.
190. *Karrer (P.)*, *Nägeli (C.)* und *Lang (L.)*. Beitrag zur Konstitutionsfrage des Amygdalins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 373.
191. *König (Adolf)*. Untersuchungen über den Einfluss von Temperaturen auf Fermente, besonders von Lab und Pepsin. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **110**, 266.
192. *Kohlschütter (V.)*. Über die Natur der spontanen Strukturänderungen von Nickelniederschlägen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **3**, 614.
193. *Laar (J. J. van)*. Sur la température et la pression critiques de quelques substances La Tour-de-Peilz près Vevey. — J. Ch. phys. **18**, 273.
194. *Lehmann (Werner)*. Beiträge zur Kenntnis des vicinalen Trioxyacetophenons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
195. *Misslin (Emil)*. Über die Diazotierung von Polynitroanilinen. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **3**, 626.
196. *Nichinson (Max)*. Über die Absorption einiger anorganischen Gifte durch den normalen und verschiedener Behandlung unterworfenen Erdboden. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
197. *Pictet (Amé)*. Sur la configuration des glucoses α et β . Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 649.
198. *Pictet (Amé)* et *Castan (Pierre)*. Sur la glucosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 645.
199. *Pictet (Amé)* et *Cramer (Marc)*. Sur la constitution de la lévoglucosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **3**, 640.
200. *Pritzker (J.)*. Weitere Beiträge zur Backpulverfrage. Basel. — Schw. Ap.-Z. **58**, 526.
201. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (R.)*. Über die Zusammensetzung, Untersuchung und Beurteilung von Lederfetten und Lederölen. Basel. Lab. des Verbandes schweiz. Konsumvereine. — Schw. Ch.-Z. **1920**, 497.
202. *Rupe (H.)* und *Jäggi (A.)*. Über Reaktionen mit α -Campholid und Bromcampholsäureester. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **3**, 654.
203. *Schoop (M. U.)*. Zehn Jahre Metallspritz-Verfahren. Zürich. — Ch. Z. **44**, 813.

204. *Stäger (Hans)*. Zur Kenntnis der Elektrodenvorgänge. Über den Einfluss von Temperaturerhöhung und Depolarisation auf die Abscheidungsform des Nickels. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Helv.* **3**, 584.
205. *Tschudi (Peter)*. Über Derivate des C-Diphenyl- und des C-Diaethyl-Carbazins. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
206. *Vautier (E.)*. Contribution à l'étude de la créatinine. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — *Schw. Ap.-Z.* **58**, 353, 364.
207. *Weissenbach (Paul)*. Contribution à l'étude des dérivés sulfoniques et nitrosulfoniques de la naphthaline. Thèse. E. P. Zurich (Prof. Fierz).

Novembre

208. *Farquet (Joseph)*. L'action de l'acide benzilique ou de l'acide diphenylchloracétique sur les trois nitranilines ainsi que sur l'o-chlor- et l'o-métoxyaniline. Thèse. Fribourg (Prof. Bistrzycki).
209. *Hartmann (Karl)*. Abbaueversuche mit Dibrommaleinsäure und verwandten Dicarbonsäuren. Diss. Basel (Dr. Ruggli).
210. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Berichtigung und Ergänzung zu unserer Arbeit: Zur Chemie der Polysaccharide. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — *Bio.-Z.* **112**, 55.
211. *Huppert (Otto)*. Beiträge zur Kenntnis der Stickstoffverbindungen des Magerkäses. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
212. *Jablonski (Boleslas)*. Oxydation de l'ammoniaque par le platine et le rhodium comme agents catalyseurs. Thèse. Genève (Prof. Dupare).
213. *Kasperowics (W.)* und *Schoop (Werner)*. Das Elektro-Metallspritzverfahren (Halle) Zürich.
214. *Laar (J. J. van)*. Sur la détermination théorique de l'équation de la tension de vapeur pour des substances quelconques, à partir de la densité et du coefficient de dilatation à une température donnée (au-dessous du point d'ébullition). La Tour-de-Peilz près Vevey. — *R.* **39**, 647.
215. *Posternak (S.)*. Sur la constitution des paramolybdates. — *C. R.* **171**, 1058.
216. *Rosenthaler (L.)*. Ein Beitrag zum mikrochemischen Nachweis von Ölen und Fetten. Bern. — *Schw. Ap.-Z.* **58**, 545, 562, 578.
217. *Sallmann (Richard)*. Über Derivate der α - und β -Naphthylaminoessigsäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
218. *Schmid (Fritz)*. Über die erschöpfende Sulfurierung des Naphtalins. Über die Nitrotrisulfosäure 1,3,6,8. Prom.-Arbeit. T. H. Zürich (Prof. Fierz).
219. *Schnabel (Alfred)*. Die Verteilung der China-Alkaloide im Blute. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — *Bio. Z.* **112**, 112.
220. *Schweizer (Karl)*. Physiologisch-chemische Studien an der Hefezelle. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **11**, 193.
221. *Stern (L.)* et *Rothlin (E.)*. Action des extraits de rate sur les organes à fibres musculaires lisses. Préparation et nature du principe actif. Genève. — *J. physiol. et pathol.* **18**, 753.

222. *Stöckly (Leo)*. Ist Kalk ein wesentlicher Bestandteil von Organeisweisskörpern? Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
223. *Tscherikowski (S.)*. Beitrag zur Kenntnis der Zellfermente. Basel. Med. Univ.-Klinik. — H. 111, 76.
224. *Urbach (Wilhelm)*. Über die Reaktionsfähigkeit von Metallhalogeniden mit carbonyl- und hydroxylhaltigen organischen Verbindungen. Diss. Univ. Zürich (Dr. Jantsch).

Décembre

225. *Bamberger (Eug.)*. Nachträgliche Bemerkungen über Nitrosophenyl-hydroxylamin, Nitroso-acetanilide und Diazoanhydride. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — B. 53, 2308.
226. *Bamberger (Eug.)*. Nachträgliches über Arylnitramine. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — B. 53, 2321.
227. *Brunner (E.)*. Vorläufige Notiz über die Einwirkung von Fluor auf Kaliumbisulfat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. 3, 818.
228. *Dauwitz (W.)*. Ein neuer Mikro-Verbrennungsofen. Zürich. — Ch.-Z. 44, 963.
229. *Doerr (R.)*. Kolloidchemische Wirkungen der Salze seltener Erden und ihre Beziehungen zu den Flockungsreaktionen der Antikörper. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Kolloid-Zeitschr. 27, 277.
230. *Ephraim (Fritz)*. Über Komplexverbindungen zwischen Rhodaniden und arseniger Säure. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. 3, 800.
231. *Fichter (Fr.)* und *Schaffner (Ernst)*. Über die Entschwefelung von Pyritasche. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. 3, 869.
232. *Gassmann (Th.)*. Beitrag zum Studium des chemischen Aufbaues des Knochen- und Zahngewebes. Bern.
233. *Gränacher (Ch.)*. Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxid. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 3, 721.
234. *Kehrmann (F.)* und *Ramm (Marie)*. 3-Nitro-phenoxazin. Lausanne. Organ. Lab. der Univ. — B. 53, 2265.
235. *Posternak (S.)*. Sur les polymolybdates hexabasiqes. Genève. C. R. 171, 1213.
236. *Reich (S.)*, *Araus (J.)*, *Potok (J.)* et *Tempel (H.)*. Sur les acides chloro- α -bromo-cinnamiques et leur affinité pour le brome. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 3, 793.
237. *Ruzicka (L.)*. Zur Kenntnis des Camphers. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. Helv. 3, 748.
238. *Ruzicka (L.)*. Über die Polymerisation der 1,2-Cyclohexanone. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 3, 781.
239. *Ruzicka (L.)* und *Fornasir (V.)*. Synthese des γ -Piperidons. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 3, 806.
240. *Ruzicka (L.)* und *Trebler (H.)*. Zur Kenntnis des Pinens. Über eine neue partielle Synthese des Pinens aus einem Pinenderivat. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 3, 756.

241. *Ruzicka (L.) und Trebler (H.)*. Zur Kenntniss des Pinens. Versuche zur Herstellung der Homopinocampfersäure aus Pinonsäure. (Überführung der Pinonsäure in Tetrahydrocarvon. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **3**, 762.
242. *Staudinger (H.)*. Einwirkung von Diphenylketen auf Thioketone. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. *Helv.* **3**, 862.
243. *Staudinger (H.)*, *Rathsam (G.)* und *Kjelsberg (F.)*. Über das Diphenyl-thioketen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **3**, 853.
244. *Staudinger (H.)* und *Sieewart (Joseph)*. Über Thiobenzoylchlorid. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **3**, 824.
245. *Staudinger (H.)* und *Sieewart (Joseph)*. Einwirkungen von aliphatischen Diazoverbindungen auf Thioketone. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **3**, 833.
246. *Staudinger (H.)* und *Sieewart (Joseph)*. Über die Einwirkung von Thiosäurechloriden auf aliphatische Diazoverbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **3**, 840.
247. *Weinhagen (Albert B.)*. Beiträge zur Muscarin-Frage. Über Pseudo-Muscarin (Synthetisches Muscarin). Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *H.* **112**, 13.
248. *Werner (A.)* und *Smirnof (Al. P.)*. Zur Stereochemie des Rutheniumatoms. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **3**, 721.

A. P.

Conseil de la Chimie Suisse.

Sitzung in Bern, Hotel Schweizerhof, den 8. Dez. 1920, 14 $\frac{1}{4}$ Uhr

Anwesend sind alle Mitglieder, und zwar:

von der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, die Herren *Guye* und *Fichter*;
von der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, die Herren *Landolt*
und *Böniger*;
vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker, die Herren *Évéquoz* und *Baragiola*.

1. *Konstituierung des Conseil de la Chimie Suisse.* Im Einverständnis sämtlicher Mitglieder gilt der Conseil de la Chimie Suisse als konstituiert.

2. *Wahl des Bureau.* Es werden gewählt:

zum Präsidenten: Herr *Guye*, Vertreter der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft,
zum Vize-Präsidenten: Herr *Landolt*, Vertreter der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie,
zum Sekretär: Herr *Baragiola*, Vertreter des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker.

3. *Anschluss an die Union Internationale de la Chimie pure et appliquée.* Es wird der Wortlaut des Schreibens festgesetzt, mit welchem, nach Einholung des Einverständnisses der Bundesbehörde, Anschluss an die Union Internationale de la Chimie pure et appliquée gesucht wird. In diesem Aufnahmegesuch wird festgelegt, dass jeder der drei beteiligten schweizerischen Verbände sich das Recht wahrt, mit den nicht an der Union Internationale beteiligten chemischen Gesellschaften oder deren Mitgliedern frei verkehren zu dürfen.

4. *Verschiedenes.*

A. *Budget.* Die Kosten, die durch die Tätigkeit des Conseil de la Chimie Suisse erwachsen, sollen vorläufig auf die drei beteiligten Verbände verteilt werden.

B. *Bisherige Tätigkeit der Union Internationale.* Der Präsident berichtet hierüber, sodass die Vertreter der verschiedenen Verbände in die Lage versetzt werden, ihrerseits in den Verbandsvorständen Bericht zu erstatten.

C. *Arbeitsweise des Conseils.* Voraussichtlich wird der Conseil einmal jährlich eine Sitzung abhalten und im übrigen die laufenden Geschäfte auf dem Zirkularwege erledigen.

Schluss der Sitzung: 16 Uhr.

Zürich, den 17. Januar 1921.

Der Protokollführer:
gez. *Baragiola*.

Genehmigt:

Genf, den 25. Januar 1921.

Der Präsident:
gez. *Ph.-A. Guye*.

Jahresbericht des Vorstandes für das Vereinsjahr 1920.

Unsere Gesellschaft hat im verflossenen Jahre vier Mitglieder durch den Tod verloren, ausserdem sind 17 Mitglieder ausgetreten. Da diesem Verlust jedoch bis zum 1. Januar 1921 ein Zuwachs von 57 Mitgliedern gegenübersteht, stellt sich zum 1. Januar 1921 die Gesamtzahl der Mitglieder auf 603, und zwar 2 Ehrenmitglieder, 95 ausserordentliche Mitglieder und 506 ordentliche Mitglieder. Seit diesem Termin hat die Mitgliederzahl weiterhin erheblich zugenommen.

Die wissenschaftliche Zeitschrift unserer Gesellschaft, die *Helvetica Chimica Acta*, erschien auch in diesem Jahre in regelmässiger Weise und erfreut sich in den Fachkreisen des Auslandes und in der Heimat allgemein einer ausserordentlich günstigen Beurteilung. Wir möchten nicht verfehlen, dem Redaktionskomitee, vorab seinem Präsidenten Herrn Professor *F. Fichter*, unsern aufrichtigen Dank dafür auszusprechen. Ein von ihm verfasstes Werbezirkular für unsere *Helvetica* wurde an alle uns zugänglichen Adressen von schweizerischen Chemikern versandt, wie der Zuwachs an ordentlichen Mitgliedern zeigt, mit Erfolg. Zur Erleichterung der finanziellen Situation der Zeitschrift trug das schöne Geschenk von Fr. 3000.—, welches uns die *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel überwiesen hat und wofür wir auch an dieser Stelle verbindlich danken möchten, sehr wesentlich bei.

Unsere von der Gesellschaft bestellte Atomgewichtskommission hat in einem Rapport zur Frage der Atomgewichtstabelle Stellung genommen und ihren Standpunkt eingehend begründet. Sie empfiehlt unserer Versammlung in Burgdorf die Annahme der von ihr nach den Vorschlägen von Professor *Ph.-A. Guye* ausgearbeiteten Tabelle als offizielle schweizerische Atomgewichtstabelle. Das im vorigen Bericht erwähnte Projekt, eine Geschäftsstelle unseres Vereins zu errichten, wurde auf unserer Tagung in Neuchâtel zum Beschluss erhoben; die definitive Formulierung der hiefür nötigen Statutenänderung fällt ebenfalls der Frühjahrsversammlung in Burgdorf zur Aufgabe.

Auf unserer Tagung in Neuchâtel wurde ferner einstimmig die geplante Errichtung eines Conseil de la Chimie Suisse gutgeheissen und die Herren Professoren *F. Fichter* (Basel) und *Ph.-A. Guye* (Genf) als unsere Delegierten gewählt. Nachdem seither die beiden andern chemischen Vereine der Schweiz, nämlich die Gesellschaft analytischer Chemiker und die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, ebenfalls beschlossen haben, sich zu beteiligen, so konnte sich der Conseil de la Chimie Suisse im Oktober 1920 endgültig konstituieren. Endlich hat unsere Gesellschaft, ebenso wie die beiden genannten andern chemischen Vereinigungen, beschlossen, den Conseil de la Chimie Suisse zu beauftragen, den Beitritt der Schweiz zur Union Internationale de la Chimie pure et appliquée zu bewirken, ein Beschluss, der zweifellos für unser Land von grösster Bedeutung sein wird.

Basel, den 23. Februar 1921.

Für das Komitee:

Der Präsident: *A. L. Bernoulli*.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1920.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1920 beträgt **Fr. 37116.98** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar	Fr. 6,877.50
Margezinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1920	„ 118.90
Bar in der Kasse	„ 1,972.63
Guthaben auf Postcheck-Konto	„ 5,150.25
Guthaben bei der Basler Handelsbank	„ 21,555.70
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1920	„ 1,442.—
	Fr. 37,116.98

Der Kursrückgang an der Effekten-Börse war im Berichtsjahr bedeutend stärker als im Vorjahre und bedingte eine Abschreibung auf dem Wertschriften-Bestand, zum Börsenkurse per 31. Dezember 1920 bewertet, von Fr. 1,052.50, welcher Betrag zu Lasten des Allgemein-Fonds verbucht wurde. Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1920 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1921 enthalten sind, so ist auf dem Betrag von Fr. 37,116.98 der unter den Passiven aufgeführte Betrag von Fr. 5,118.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen Fr. 31,998.98 per 31. Dezember 1920 beträgt.

Das Vermögen am 31. Dezember 1919 betrug	Fr. 34,946.65
„ „ „ 31. Dezember 1920 „	„ 31,998.98
Das Gesamtvermögen hat abgenommen um	Fr. 2,947.67

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1920 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1921 zusammensetzen, weisen am Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 20,838.20
Allgemeiner Fonds	„ 4,019.98
Spezial-Fonds	„ 5,217.50
Werner-Fonds	„ 1,923.30
Beiträge für das Jahr 1921	„ 5,118.—
	Fr. 37,116.98

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1920 hat mit einem Saldo von Fr. 24,477.30 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen für Beiträge und Abonnements	Fr. 19,680.—
An Zuwendung der Tit. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	„ 3,000.— „ 22,680.—
	Übertrag Fr. 47,157.30

	Übertrag	Fr. 47,157.30
An Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank per 1920	Fr.	1,055.70
An Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1920	„	1,144.— „ 2,199.70
		<u>Fr. 49,357.—</u>
Die Ausgaben erforderten	Fr.	21,520.80
Storno Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1920	„	1,880.—
per 31. Dezember 1920 eingegangene Beiträge für das		
Jahr 1921	„	5,118.— „ 28,518.80
so dass per 31. Dezember 1920 ein Saldo von		<u>Fr. 20,838.20</u>

verbleibt.
 Der Bestand per 31. Dezember 1920 hat trotz vorgenannter Spezialzuweisung von Fr. 3,000.— um **Fr. 3,639.10** abgenommen. Infolge Erhöhung der Auflage der Zeitschrift von 1000 auf 1200 Exemplare erforderten die Druckkosten **Fr. 5,061.90** mehr als im Vorjahre, während die übrigen Auslagen in gleichem Rahmen gehalten werden konnten. Der Absatz der Verlagsbuchhandlung war genau derselbe wie im Jahre 1919, was sehr bedauerlich ist.

Stamm-Fonds.

Am 1. Januar 1920 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf	Fr.	3,788.75
Die Einnahmen betragen	„	2,631.40
		<u>Fr. 6,420.15</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf	„	2,400.17
		<u>Fr. 4,019.98</u>

Trotz der bedeutenden Abschreibung auf Wertschriften von Fr. 1,052.50, welcher Betrag diesem Konto belastet wurde, können wir eine Zunahme von **Fr. 231.23** konstatieren. Die Auslagen für Drucksachen beliefen sich auf Fr. 409.70 gegen Fr. 1,659.25 im Jahre 1919.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1920 betrug der Bestand dieses Fonds	Fr.	4,848.90
und hat im Jahre 1920 aus Anteil an Beiträgen um	„	368.60
zugenommen, so dass per 31. Dezember 1920 ein Saldo von		<u>Fr. 5,217.50</u>

zur Verfügung steht.

Werner-Fonds.

Der Saldo weist per 1. Januar 1920	Fr.	1,831.70
auf und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a.	„	91.60
per 31. Dezember 1920 auf		<u>Fr. 1,923.30</u>

Die Zinsen von Fr. 91.60 sind zu Lasten des Stamm-Fonds verbucht.

21. Februar 1921.

Der Schatzmeister:
 (sign.) Dr. G. Engi.

Rapport de la Commission suisse des poids atomiques

par

A.-L. Bernoulli, P. Dutoit, Ph.-A. Guye et W.-D. Treadwell.

(21. IV. 21.)

Au Comité de la Société Suisse de Chimie.

Monsieur le Président et Messieurs,

Vous nous avez chargés de vous présenter un rapport sur la situation dans laquelle se trouve la chimie suisse du fait de la scission qui s'est produite dans le Comité International des poids atomiques, et sur les règles qui pourraient être provisoirement adoptées dans notre pays en attendant qu'on se retrouve dans une situation normale.

Nous avons l'honneur de vous rendre compte ci-après de notre mandat.

I.

HISTORIQUE.

En 1914, le Comité International des poids atomiques, fondé en 1903 par les quatre grandes Sociétés chimiques, était composé par rang d'ancienneté, de: M. *F.-W. Clarke*, Président, délégué de l'American Chemical Society; M. *T.-E. Thorpe*, Membre, délégué de la Chemical Society à Londres; M. *W. Ostwald*, Membre, délégué de la Deutsche Chemische Gesellschaft à Berlin; M. *G. Urbain*, Membre, délégué de la Société chimique de France à Paris.

Pendant les premières années de la guerre mondiale, le rapport annuel du comité a continué à paraître sous les signatures de ses quatre membres; tel est le cas des publications de 1914 pour 1915, de 1915 pour 1916.

A partir de l'année 1916, le rapport pour 1917 n'est plus signé que de M.M. *Clarke*, *Thorpe* et *Urbain* et paraît comme tel dans les trois journaux des sociétés dont ces Messieurs sont les délégués¹⁾; en

¹⁾ Le texte anglais qui est le texte original se trouve:

pour 1917, dans Soc. 109, 777 (1916),

pour 1918, dans Soc. 111, 1001 (1917),

pour 1920, dans Soc. 113, 879 (1919),

pour 1921, dans Soc. 117, 885 (1920).

Il n'y a pas eu de rapport publié en 1918 pour 1919.

1918 et 1919 le «Bulletin» ne donne aucune publication. Depuis 1917, M. *Ostwald* publie de son côté, sous sa signature, dans les «Berichte», un rapport reproduisant sans changement la table de 1916. Dans les pays alliés, la table des poids atomiques a subi plusieurs modifications en 1916, 1919 et 1920, tandis qu'en Allemagne, la table officielle en vigueur est celle publiée pour 1916 par le comité in pleno, reproduite chaque année jusqu'en 1918, en tête du volume des «Berichte»¹⁾. Si l'on compare cette dernière avec celle publiée tout récemment pour 1921 par M.M. *Clarke, Thorpe et Urbain*²⁾, les différences portent sur les éléments suivants:

	Table internationale	Table allemande		Table internationale	Table allemande		Table internationale	Table allemande
Ar	39,9	39,88	Cb (Nb)	93,1	93,5	Th	232,15	232,4
N	14,008	14,01	Ga	70,1	69,9	Yt	89,33	88,7
B	10,9	11,0	Sc	45,1	44,1			

Cette situation a été reconnue de part et d'autre comme ne pouvant pas durer. D'un côté, l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée annonce une réorganisation du Comité International des poids atomiques; d'autre part, la Deutsche Chemische Gesellschaft a constitué une commission chargée de préparer une table allemande des poids atomiques révisés à nouveau.

En raison du fait que nous sommes limitrophes des deux groupements opposés, cette situation crée dans notre pays des complications évidentes; les publications scientifiques et les ouvrages didactiques paraissant chez nous en langue allemande se réfèrent en général à la table allemande et parfois à la table internationale; les autres, en langue française, plutôt à la table internationale; pour les analyses officielles, nos chimistes hésitent entre ces deux tables; ils se plaignent en outre des changements beaucoup trop hâtifs et trop fréquents proposés par le Comité International. On sait d'ailleurs que cette critique a été formulée maintes fois et de divers côtés.

Si l'on examine d'autre part attentivement le travail fait ces dernières années par le Comité International, on constate qu'il se ressent

¹⁾ D'après B. 52, A. 63 (1919), cette table est en vigueur pour 1919 en Allemagne. La dernière table insérée dans les «Berichte» a paru B. 51, 8 (1918).

²⁾ Soc. 117, 885 (1920).

des circonstances de la guerre. Plusieurs des nombres récemment modifiés résultent ou de simples essais préliminaires ou d'observations faites par une seule méthode indépendante, par conséquent sans contrôle suffisant; on a même signalé que les deux valeurs $C = 12,005$ et $S = 32,06$, introduites en 1916 par le Comité International, agissant encore *in pleno*, résultent de l'adoption de valeurs intermédiaires inexactes¹⁾. Le comité paraît n'avoir été préoccupé que d'une chose: enregistrer toutes les déterminations récentes sans attendre les contrôles dont elles doivent être l'objet. Les difficultés des communications, des informations trop hâtives, et d'autres motifs qui nous échappent sont sans doute la cause de cette situation.

En présence du travail de révision qui s'annonce à l'étranger, nous avons jugé inutile de dresser à notre tour une table longuement discutée; c'eût été d'ailleurs une œuvre de très longue haleine. Nous avons pensé que notre rôle devait se borner à proposer des mesures provisoires et notamment à indiquer les règles pratiques à suivre en Suisse, en attendant que les travaux de révision annoncés aient conduit à des résultats précis.

II.

MESURES A PRENDRE EN SUISSE.

1°. En attendant une situation plus normale, il convient d'utiliser en Suisse une table de poids atomiques s'écartant le moins possible des deux tables employées dans les pays qui nous entourent, car aucune de ces tables ne s'impose actuellement. En conséquence, *tous les poids atomiques non révisés par le Comité International depuis 1916, en usage dans les deux tables, peuvent être adoptés tels quels provisoirement.*

En ce qui concerne les valeurs communes aux deux tables actuelles, il y a cependant une réserve à faire au sujet des poids atomiques du carbone et du soufre, corrigés trop hâtivement en 1915—1916 par le Comité International; pour les motifs indiqués plus haut, nous proposons de revenir aux valeurs précédentes $C = 12,00$ et $S = 32,07$, qui représentent très bien toutes les bonnes mesures antérieures.

2°. Pour les poids atomiques révisés par le Comité International en 1916, 1919 et 1920, et dont la liste est donnée plus haut, nous proposons de ne les adopter pour la table suisse que dans les conditions suivantes:

¹⁾ *Moles, J. Ch. phys.* 15, 51 (1917).

a) si les nouvelles valeurs s'écartent des anciennes de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{10000}$, ne les admettre que si elles ont été obtenues de façon concordante par deux méthodes différentes¹⁾ au moins;

b) si les nouvelles valeurs s'écartent des anciennes de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{100}$, ne les admettre que si elles ont été obtenues de façon concordante par trois méthodes différentes au moins.

Par application de ces règles, les seules nouvelles valeurs proposées depuis 1916 par le Comité International, à insérer dans la table suisse seront les suivantes (cf. les rapports du Comité International, J. Chem. Soc. 1916, 1919 et 1920, loc. cit.):

N = 14,008, moyenne de plusieurs méthodes antérieures, autrefois arrondie à 14,01;

B = 10,9, moyenne obtenue par cinq méthodes différentes exécutées au Laboratoire de M. *Smith*.

Pour B, les résultats, publiés en 1918, permettent d'admettre une décimale de plus; nous adoptons donc B = 10,90. Pour des motifs analogues²⁾, nous adoptons F = 19,00 au lieu de F = 19,0. Dans le même ordre d'idées, nous écrivons le poids atomique de l'oxygène, base du système, avec trois décimales et non pas avec deux seulement, ce qui laisse supposer qu'il n'est exact qu'à $\frac{1}{1000}$ près.

3°. D'après le Comité International, le poids atomique de l'argent n'est exact qu'à $\pm \frac{1}{10000}$ près, soit en valeur absolue à $\pm 0,01$; d'une

¹⁾ Nous ne considérons pas comme méthodes vraiment *différentes* les déterminations du rapport d'un chlorure MCl à l'argent et du rapport de ce chlorure au chlorure d'argent; le chlorure d'argent constitue en effet un étalon beaucoup moins sûr que l'argent, puisqu'il est encore affecté des causes d'erreur propres à la détermination du rapport Ag:AgCl; en outre, il est évident que la détermination, par voie humide, du rapport Ag:AgCl est affectée de causes d'erreur, sinon identiques, du moins très voisines de celles affectant le rapport à un chlorure Ag: MCl. De là résulte que le rapport MCl:AgCl ne représente pas autre chose que le rapport MCl:Ag, avec cette seule différence que, déterminé par voie indirecte, c'est-à-dire par deux rapports atomiques successifs au lieu d'un seul, il sera toujours moins précis que le premier.

Par contre, sont vraiment *différentes*, selon nous, les déterminations du poids atomique du métal M, au moyen des deux rapports MCl:Ag et MBr:Ag. On fait ici appel à deux sels foncièrement différents d'un même métal.

²⁾ Par trois méthodes différentes et concordantes (rapports de NaF à NaCl, Na₂B₄O₇, Na₂SO₄), *Smith* et *van Haagen* (Carnegie Institution of Washington, Publ. No. 267) ont obtenu huit moyennes comprises entre 19,002 et 19,008, dont la moyenne générale est 19,005; d'autre part, *Moles* et *Batuecas* (J. Ch. phys. 17, 537 [1919]) ont trouvé, par le rapport des densités FCH₃: O₂, corrigé de l'écart à la loi d'*Avogadro*, 18,998, nombre qu'une rectification actuellement sous presse au J. Ch. phys. (1920, p. 353) portera à 19,002. On est donc tout à fait fondé à admettre la valeur F = 19,00 à deux décimales, l'incertitude ne portant que sur la troisième décimale.

manière générale, on peut affirmer qu'un même rapport atomique ne peut être déterminé de deux manières différentes avec une exactitude supérieure à $\pm 1/10\,000$. En outre, lorsqu'un poids atomique est relié à celui de l'argent par une méthode indirecte (telle que la méthode si souvent employée des rapports entre les chlorures ou les bromures et l'argent), l'incertitude sur ce poids atomique varie généralement entre $1/1000$ et $1/6000$, y compris les erreurs possibles sur Cl et Br; en moyenne elle est de l'ordre de $1/4000$. Ceci nous conduit aux deux règles pratiques suivantes:

a) Pour les poids atomiques reliés de façon précise à l'oxygène, y compris l'argent, supprimer toutes les décimales accusant une précision supérieure à $1/10\,000$.

Les seuls éléments satisfaisant actuellement à cette condition sont Ag, H, Cl, Br, I, N et C. On aurait pu admettre pour H, C et Cl une décimale de plus que ne le comportent les valeurs actuelles; nous n'avons cependant conservé que deux décimales.

b) Pour les poids atomiques déterminés par les méthodes indirectes supprimer toutes les décimales accusant une précision supérieure à $1/4000$.

Nous reconnaissons que pour un travail exact, il eût été préférable, au lieu d'appliquer la règle *b)*, de déterminer dans chaque cas la précision effective de chaque valeur; mais ce travail nous aurait entraînés trop loin. La règle *b)* laisse d'ailleurs à chaque valeur un nombre de décimales généralement plutôt plus grand que celui auquel elle aurait droit.

c) Pour appliquer les règles a) et b), éviter la pédanterie et admettre avec bon sens une certaine tolérance sur les limites de $1/10\,000$ et $1/4000$ ci-dessus.

On remarquera que nous avons fait abstraction de l'incertitude sur le poids atomique de l'argent, qui, d'après les travaux exécutés à Harvard et à Genève, sera probablement abaissé de 107,88 à 107,87; il nous a paru prématuré de tenir compte de cette éventualité avant qu'elle ne soit l'objet de confirmations nombreuses; cela nous aurait d'ailleurs éloignés de notre but initial, qui est de dresser une table s'écartant le moins possible de celles employées dans les pays limitrophes.

Aux termes des règles ci-dessus *a)*, *b)* et *c)*, nous sommes ainsi amenés aux suppressions suivantes de décimales:

Pour Ba, la valeur	137,37	devient	137,4
Pour Cd, la valeur	112,40	devient	112,4
Pour Cs, la valeur	132,81	devient	132,8
Pour Ce, la valeur	140,25	devient	140,3
Pour Kr, la valeur	82,92	devient	82,9
Pour Pb, la valeur	207,20	devient	207,2
Pour Rb, la valeur	85,45	devient	85,5

Le poids atomique le plus élevé parmi les poids atomiques directs, conservé avec deux décimales, est celui de l'arsenic.

A noter en passant que le poids atomique du krypton est donné ainsi avec une précision comparable à celle des poids atomiques des gaz nobles aussi rares ($\text{He} = 4,00$; $\text{Ne} = 20,2$; $\text{Xe} = 130,2$); pour l'argon, mieux étudié, la valeur $\text{Ar} = 39,88$ à deux décimales paraît justifiée.

4°. Une dernière remarque enfin: il paraît indispensable de choisir les poids atomiques du radium (actuellement 226) et du niton (actuellement 222,4) de façon que leur différence soit égale à 4. Comme il est impossible de garantir pour le niton une précision de $\frac{1}{2000}$, le plus sage paraît d'arrondir provisoirement ce poids atomique à 222, puisque le Comité International accepte pour le radium le nombre arrondi 226.

5°. En résumé, des neuf modifications proposées par le Comité International depuis la scission, deux satisfont aux règles que nous nous sommes imposées (N et B); les sept autres nous paraissent prématurées. D'autre part, parmi les valeurs communes aux deux tables, sept doivent, selon nous, être diminuées d'une décimale; une (Nt) doit être arrondie. Enfin, pour deux poids atomiques (C et S), nous proposons de revenir aux valeurs antérieures à 1916, certainement plus rationnelles, les deux valeurs actuelles ne reposant sur aucune donnée sérieuse publiée.

Sur l'ensemble de ces considérations, nous avons dressé une table de poids atomiques dont nous proposons l'adoption pour toutes les analyses officielles en Suisse; en regard de la «Table suisse» nous inscrivons les dernières valeurs (pour 1921) de la Table internationale et celles de la Table internationale de 1916 en vigueur en Allemagne depuis cette date, dans les cas seulement où ces valeurs diffèrent de celles adoptées par nous.

Nous reconnaissons que les exigences que nous nous sommes imposées nous obligent à laisser provisoirement de côté des résultats récents très intéressants, tels que ceux obtenus dernièrement par M. *Richards* pour l'aluminium et par M. *Hönigschmid* pour le scandium. Après avoir bien pesé les motifs qui doivent nous guider, nous avons préféré nous en tenir aux exigences que nous nous sommes fixées, persuadés que si ce parti est plus généralement adopté, les expérimentateurs ne tarderont pas à compléter leurs déterminations de manière qu'elles satisfassent à ces exigences.

6°. En ce qui concerne la pratique courante des analyses exécutées dans les laboratoires scientifiques, notamment pour l'analyse des substances organiques, nous ne voyons aucun inconvénient à ce que l'on continue à utiliser des valeurs arrondies, comme on le fait couramment dans plusieurs laboratoires de chimie organique, soit:

$$\begin{array}{ll} \text{C} = 12 & \text{Cl} = 35,5 \\ \text{H} = 1 \text{ ou } 1,01 & \text{S} = 32 \\ \text{N} = 14 & \end{array}$$

Les erreurs ainsi commises sont presque toujours bien en dessous des erreurs d'expériences.

On pourrait même convenir que sauf indication contraire des auteurs, toutes les analyses organiques publiées dans les *Helv. Chim. Acta* sont calculées avec ces valeurs arrondies.

7°. Comme le travail de révision de la table des poids atomiques qui se poursuit à l'étranger demandera un temps assez considérable, nous avons jugé utile de fixer encore les règles à suivre pour les révisions ultérieures de la table suisse; il est en effet indispensable que ces règles soient connues.

Partant de cette idée, qu'il ne faut faire de changements qu'en cas de véritable nécessité, et que ceux-ci ne doivent être apportés que lorsqu'ils ont été dûment justifiés et confirmés, nous proposons, pour l'avenir, les règles suivantes:

a) *En principe la table est mise en vigueur pour dix ans, soit pour les années 1921 à 1930 inclusivement; une révision générale et aussi complète que possible sera entreprise à la fin de cette période décennale.*

b) *Entre temps, de nouvelles valeurs ne seront introduites que si elles ont été confirmées de façon concordante par plusieurs méthodes différentes et pour autant qu'elles modifient au moins de $3/N$ une valeur considérée jusqu'alors comme exacte à $1/N$ près. Exemple: accepter une correction de $\frac{3}{1000}$, établie par plusieurs méthodes concordantes, pour une valeur reconnue jusqu'alors exacte à $\frac{1}{1000}$ près.*

c) *Si, comme on peut l'espérer, une révision systématique et complète de la table des poids atomiques aboutit avant 1930 à l'étranger, la nouvelle table ainsi élaborée devra être soumise à un sérieux examen; la chimie suisse ne devra y donner son adhésion que s'il est démontré que les règles présidant à ce travail et aux révisions successives ultérieures dont elle sera l'objet donnent plus de garanties que le régime institué en 1903.*

Table suisse des poids atomiques¹⁾ 1921

Les éléments sont classés par ordre alphabétique des symboles (Colonne V); leurs noms sont donnés dans les trois langues nationales (Colonnes I, II et III), ainsi qu'en anglais (Colonne IV).

La Colonne VI donne les valeurs proposées pour la Table suisse; la Colonne VII, donne celles de la Table internationale (1921) qui en diffèrent, et la Colonne VIII, celle de la Table allemande (1916) qui en diffèrent.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Silber	Argent	Argento	Silver	Ag	107,88		
Aluminium	Aluminium	Alluminio	Aluminium	Al	27,1		
Argon	Argon	Argo	Argon	Ar	39,88	39,9	
Arsen	Arsenic	Arsenico	Arsenic	As	74,96		
Gold	Or	Oro	Gold	Au	197,2		
Bor	Bore	Boro	Boron	B	10,90	10,9	11,0
Barium	Baryum	Bario	Barium	Ba	137,4	137,37	137,37
Beryllium	Glucinium	Berillio	Glucinum	Be (Gl)	9,1		
Wismut	Bismuth	Bismuto	Bismuth	Bi	208,0		
Brom	Brome	Bromo	Bromine	Br	79,92		
Kohlenstoff	Carbone	Carbonio	Carbon	C	12,00	12,005	12,005
Calcium	Calcium	Calcio	Calcium	Ca	40,07		
Cadmium	Cadmium	Cadmio	Cadmium	Cd	112,4	112,40	112,40
Cerium	Cérium	Cerio	Cerium	Ce	140,3	140,25	140,25
Chlor	Chlore	Cloro	Chlorine	Cl	35,46		
Kobalt	Cobalt	Cobalto	Cobalt	Co	58,97		
Chrom	Chrome	Cromo	Chromium	Cr	52,0		
Caesium	Césium	Cesio	Caesium	Cs	132,8	132,81	132,81
Kupfer	Cuivre	Rame	Copper	Cu	63,57		
Dysprosium	Dysprosium	Disprosio	Dysprosium	Dy	162,5		
Erbium	Erbium	Erbio	Erbium	Er	167,7		
Europium	Europium	Europio	Europium	Eu	152,0		
Fluor	Fluor	Fluoro	Fluorine	F	19,00	19,0	19,0
Eisen	Fer	Ferro	Iron	Fe	55,84		
Gallium	Gallium	Gallio	Gallium	Ga	69,9	70,1	
Gadolinium	Gadolinium	Gadolinio	Gadolinium	Gd	157,3		
Germanium	Germanium	Germanio	Germanium	Ge	72,5		
Wasserstoff	Hydrogène	Idrogeno	Hydrogen	H	1,008		
Helium	Hélium	Elio	Helium	He	4,00		
Quecksilber	Mercure	Mercurio	Mercury	Hg	200,6		
Holmium	Holmium	Olmio	Holmium	Ho	163,5		

¹⁾ Cette table a été adoptée en Suisse par la Société Suisse de Chimie, par la Société Suisse des Industries chimiques, par la Société Suisse des Chimistes analystes, ainsi que par le Conseil de la chimie Suisse. (Réd.)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Indium	Indium	Indio	Indium	In	114,8		
Iridium	Iridium	Iridio	Iridium	Ir	193,1		
Jod	Iode	Jodio	Iodine	J (I)	126,92		
Kalium	Potassium	Potassio	Potassium	K	39,10		
Krypton	Krypton	Cripto	Krypton	Kr	82,9	82,92	82,92
Lanthan	Lanthane	Lantanio	Lanthanum	La	139,0		
Lithium	Lithium	Litio	Lithium	Li	6,94		
Lutetium	Lutécium	Lutezio	Lutecium	Lu	175,0		
Magnesium	Magnésium	Magnesio	Magnesium	Mg	24,32		
Mangan	Manganèse	Manganese	Manganese	Mn	54,93		
Molybdän	Molybdène	Molibdeno	Molybdenum	Mo	96,0		
Stickstoff	Azote	Azoto	Nitrogen	N	14,008		14,01
Natrium	Sodium	Sodio	Sodium	Na	23,00		
Niobium	Colombium	Niobio	Columbium	Nb(Cb)	93,5	93,1	
Neodym	Néodyme	Neodimio	Neodymium	Nd	144,3		
Neon	Néon	Neo	Neon	Ne	20,2		
Nickel	Nickel	Nichelio	Nickel	Ni	58,68		
Niton	Niton (Emanation)	Niton	Niton (Radium emanation)	Nt	222	222,4	222,4
Sauerstoff	Oxygène	Ossigeno	Oxygen	O	16,000	16,00	16,00
Osmium	Osmium	Osmio	Osmium	Os	190,9		
Phosphor	Phosphore	Fosforo	Phosphorus	P	31,04		
Blei	Plomb	Piombo	Lead	Pb	207,2	207,20	207,20
Palladium	Palladium	Palladio	Palladium	Pd	106,7		
Praseodym	Praséodyme	Praseodimio	Praseodymium	Pr	140,9		
Platin	Platine	Platino	Platinum	Pt	195,2		
Radium	Radium	Radio	Radium	Ra	226		226,0
Rubidium	Rubidium	Rubidio	Rubidium	Rb	85,5	85,45	85,45
Rhodium	Rhodium	Rodio	Rhodium	Rh	102,9		
Ruthenium	Ruthénium	Rutenio	Ruthenium	Ru	101,7		
Schwefel	Soufre	Zolfo	Sulphur	S	32,07	32,06	32,06
Antimon	Antimoine	Antimonio	Antimony	Sb	120,2		
Scandium	Scandium	Scandio	Scandium	Sc	44,1	45,1	
Selen	Sélium	Selenio	Selenium	Se	79,2		
Silicium	Silicium	Silicio	Silicon	Si	28,3		
Samarium	Samarium	Samario	Samarium	Sm(Sa)	150,4		
Zinn	Étain	Stagno	Tin	Sn	118,7		
Strontium	Strontium	Stronzio	Strontium	Sr	87,6	87,63	87,63
Tantal	Tantale	Tantalo	Tantalum	Ta	181,5		
Terbium	Terbium	Terbio	Terbium	Tb	159,2		
Tellur	Tellure	Tellurio	Tellurium	Te	127,5		
Thorium	Thorium	Torio	Thorium	Th	232,4	232,15	
Titan	Titane	Titanio	Titanium	Ti	48,1		
Thallium	Thallium	Tallio	Thallium	Tl	204,0		
Thulium	Thulium	Tulio	Thulium	Tu	168,5		
Uran	Uranium	Uranio	Uranium	U	238,2		
Vanadium	Vanadium	Vanadio	Vanadium	V	51,0		
Wolfram	Tungstène	Wolframio	Tungsten	W	184,0		
Xenon	Xénon	Xeno	Xenon	X	130,2		
Yttrium	Yttrium	Yttrio	Yttrium	Y(Yt)	88,7	89,33	
Ytterbium	Ytterbium (Néo Ytterbium)	Ytterbio	Ytterbium (Neo Ytterbium)	Yb	173,5		
Zink	Zinc	Zinco	Zinc	Zn	65,37		
Zirkonium	Zirconium	Zirconio	Zirconium	Zr	90,6		

Nous croyons devoir insister de façon spéciale sur ce point. Si l'œuvre du Comité International a été l'objet de tant de critiques justifiées, c'est qu'aucun statut n'a été prévu précisant la manière dont le travail devait se faire. De là des décisions contradictoires d'une année à l'autre, certaines valeurs étant adoptées parfois sur le vu de simples déterminations préliminaires, telles autres faisant au contraire antichambre pendant plusieurs années, sans que l'on sache pourquoi. En ce qui concerne les décimales, celles-ci ont également été distribuées très fréquemment sans que l'on ait pu comprendre les motifs qui les justifiaient.

Tous ces flottements doivent absolument être évités à l'avenir; il suffira pour cela de préciser les conditions à remplir par de nouvelles déterminations pour que leurs résultats puissent être pris en considération dans le remaniement de la table des poids atomiques. La connaissance de ces conditions sera d'abord précieuse pour les expérimentateurs; celles-ci les obligeront à mettre leurs travaux à un certain niveau minimum; leurs résultats acquerront en même temps une certaine comparabilité qui fait absolument défaut aujourd'hui. D'autre part, si une valeur nouvelle n'est introduite dans la table qu'après avoir été obtenue et confirmée par plusieurs méthodes indépendantes et concordantes, dans des conditions bien déterminées, on sera à peu près sûr d'éviter les continuel changements sur lesquels il faut revenir après chaque année.

Ces indications étaient nécessaires pour faire comprendre le point de vue auquel nous nous sommes placés.

CONCLUSIONS.

Si le comité de la Société Suisse de Chimie approuve nos suggestions, nous le prions de faire le nécessaire auprès du Conseil de la Chimie suisse pour que la Table suisse soit employée dans notre pays à l'exclusion de toutes autres, notamment pour les travaux officiels, de façon à assurer ainsi la comparabilité et l'uniformité des résultats.

Bâle	Genève	Lausanne	Zürich
<i>A.-L. Bernoulli</i>	<i>Ph.-A. Guye</i>	<i>P. Dutoit</i>	<i>W.-D. Treadwell</i>

Février 1921.

β -Oxydation und paarige Bindung

von

K.° Spiro.

(26. IV. 21.)

Die Frage, wie die höheren Fettsäuren im Organismus verbrannt werden, wie ihr oxydativer Abbau erfolgt, beschäftigt wegen ihrer grundlegenden Bedeutung für die Lehre vom intermediären Stoffwechsel die physiologischen Chemiker seit fast einem halben Jahrhundert in hervorragendem Masse; bei der Schwierigkeit aber, die Zwischenprodukte zu fassen, war eine Klärung nur auf Umwegen möglich.

Bei Studien über das Verhalten der aus dem Eiweiss durch Fäulnis entstehenden aromatischen Säuren im Tierkörper stellten *E.* und *H. Salkowski*¹⁾ fest, dass die Phenyllessigsäure nicht abgebaut, sondern als solche, bezw. gepaart mit Glykokoll, ausgeschieden wird, dass aber die Phenylpropionsäure nur Benzoësäure, keine Phenyllessigsäure liefert; sie wird also nicht schrittweise, sondern „paarig abgebaut“, d. h. am β -Kohlenstoffatom oxydiert.

Auf ganz anderm Gebiet liegt der zweite Befund, der in die Frage des Abbaus der Fettsäuren Licht bringen sollte. Im Jahre 1881 stellte *O. Minkowski*²⁾ im diabetischen Harn das Vorkommen einer Fettsäure in grossen Mengen fest, die sich als β -Oxybuttersäure erwies, die in naher Beziehung zur ebenfalls im Harn nachgewiesenen Acetessigsäure (vielleicht als ihr sekundäres Reduktionsprodukt), und damit auch zum Aceton steht, drei Körper, die die Klinik als „Acetonkörper“ zusammenfasst.

Der synthetische Blick *F. Hofmeister*'s brachte beide Reihen von Erscheinungen in Zusammenhang: er setzte sie in Beziehung zu der in seinem Prager Laboratorium von *J. Pohl*³⁾ festgestellten Schwerangreifbarkeit des Methylalkohols und der Ameisensäure (dem Äthylalkohol und der Essigsäure gegenüber) sowie zu dem weitaus überwiegenden Auftreten der Fettsäuren mit paariger Kohlenstoffkette im Tierkörper, namentlich in der Milch. Er vermutete, und äusserte dies auch im

¹⁾ H. 7, 161 (1882).

²⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 31, 182 (1881).

³⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 31, 281 (1893); 37, 413 (1896).

Kolleg, dass die Äthanderivate im intermediären Stoffwechsel eine besondere Rolle spielen. Die auf Grund dieser Gedankengänge von *F. Knoop*¹⁾ in *Hofmeister's* Strassburger Laboratorium begonnene Untersuchung über den Abbau aromatischer Fettsäuren führte zu der Lehre von der β -Oxydation, die dann in den schönen Arbeiten von *E. Friedmann*²⁾, *G. Embden*³⁾, *J. Baer*⁴⁾ und *L. Blum*⁵⁾ ihre Fortsetzung und schärfere Umgrenzung fand.

Zwei einfache Gesetzmässigkeiten ergeben sich am besten aus den folgenden Tabellen:

Tabelle I.

Oxydativer Abbau der aromatischen Säuren nach F. Knoop.

Unpaarige Seitenkette	Paarige Seitenkette
Benzoësäure $C_6H_5 \cdot COOH$ nicht abgebaut Hippursäure	Phenylessigsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ nicht abgebaut Phenacetursäure
Phenylpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ Benzoësäure Hippursäure	Phenylbuttersäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ Phenylessigsäure Phenacetursäure
Phenylvaleriansäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ Phenylpropionsäure Benzoësäure Hippursäure	

Die fettaromatischen Säuren mit ungerader Kette verlassen den Organismus als Hippursäure, während Phenylessigsäure und Phenylbuttersäure (mit gerader Kette) als Phenacetursäure ausgeschieden werden.

Die Kenntnis der andern Gesetzmässigkeit verdanken wir *G. Embden* (mit *V. Marx*): er fand bei der Durchblutung der Leber, dass alle aliphatischen Säuren mit paariger Kohlenstoffzahl Aceton liefern, aber die mit unpaariger Anzahl es nicht tun.

¹⁾ *Hofmeister's* Beiträge z. chem. Phys. u. Path. **6**, 150 (1905).

²⁾ Ebenda **11**, 151, 153, 177, 202, 304, 365, 371 (1908); *Bio. Z.* **27**, 113, 119, 474 (1910); **35**, 40 (1911); *Med. Klinik* **1909** Nr. 36, 37; **1911** Nr. 28.

³⁾ *Hofmeister's* Beiträge **8**, 121, 129 (1906); **11**, 323, 332 (1908).

⁴⁾ *Arch. f. exp. Path. u. Pharm.* **55**, 89; **56**, 92; **59**, 321 (1906—1908).

⁵⁾ *Münch. med. Wochenschr.* **1910**, 683, 1796.

Tabelle II.

Acetonbildung nach G. Embden.

Paarige Säure		Unpaarige Säure	
Buttersäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH} +$	Valeriansäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH} -$
Capronsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH} +$	Heptylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH} -$
Octylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH} +$	Nonylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH} -$
Decylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH} +$	Undecylsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \cdot \text{COOH} -$
Laurinsäure	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH} +$		

Eine weitere Bestätigung brachten Versuche von *J. Baer* und *L. Blum* über das Auftreten von β -Oxybuttersäure beim Diabetiker nach Verfütterung von Fettsäuren.

Tabelle III.

Substanz	Übergang in $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	+
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	-
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	+

Die von *F. Hofmeister* inaugurierte Verknüpfung beider Beobachtungsserien wurde ferner noch dadurch gestützt, dass die den Acetonkörpern (Oxybuttersäure, Acetessigsäure, Aceton) entsprechenden phenylierten Verbindungen nach Verfütterung von Phenylbuttersäure durch *H. D. Dakin*¹⁾ gefunden wurden, der nach Verfütterung von Phenylpropionsäure und von Phenylvaleriansäure auch β -Phenyl-oxypropionsäure erhielt. Die reinen Fettsäuren und die fettaromatischen Säuren verhalten sich also gleich und werden daher im folgenden auch gemeinsam behandelt.

Da zudem auch durch *L. Blum* und *M. Koppel*²⁾ die β -Oxydation der Diäthyl-essigsäure im Organismus (über Äthyl-acetessigsäure) zu Methylpropylketon nachgewiesen wurde, ist an der Tatsache der β -Oxydation kein Zweifel möglich.

¹⁾ Journ. of biol. Chem. **4**, 77 (1908); **5**, 173—185 (1908) und *Hofmeister's* Beiträge **11**, 404 (1908).

²⁾ *Max Koppel*, Über den Abbau der Fettsäuren im Tierkörper. Diss. Strassburg 1913 und B. **44**, 3576 (1911).

II.

Damit ist jedoch nicht nachgewiesen, dass die β -Oxydation ein allgemeines oder gar das allgemeine Oxydationsprinzip des Organismus ist, sondern die Dinge liegen viel komplizierter. Namentlich *F. Friedmann* hat durch mühsame und sorgfältige methodische Untersuchungen eine Reihe von Ausnahmen konstatiert; besonders bei den Aminosäuren hat sich gezeigt, dass sie, wie zuerst *O. Neubauer*¹⁾ fand, nach der Desaminierung am α -Kohlenstoffatom oxydiert werden. Auch sonst sind zahlreiche α -Oxydationen bekannt geworden.

Der Befund der β -Oxydation war zunächst so überraschend, weil eine primäre Oxydation in β -Stellung in vitro nicht bekannt war, weil „keine Beobachtung vorlag, dass die Wasserstoffatome am β -Kohlenstoff überhaupt reaktionsfähig sind“. Man war also hier auf ein, wie es schien, dem *Organismus spezifisches Prinzip* gestossen, auf eine Oxydationsform, die die vitalen Oxydationsprozesse von denen im Reagensglas unterschied, was also ein dem Organismus eigentümliches Oxydationsmittel vermuten liess.

Da war es nun sehr wichtig, dass *H. D. Dakin* dieselbe β -Oxydation auch in vitro erzielen konnte; er beobachtete sie zudem gerade bei den physiologisch wichtigen Verbindungen, speziell erhielt er bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf die Ammoniumsalze der Buttersäure: Acetessigsäure und Aceton, eine Tatsache, die den Anhängern des β -Oxydationsprinzips als besonders wertvolle chemische Stütze ihrer Auffassung erschien.

E. Friedmann hatte immer nur einen „paarigen Abbau“ anerkannt, die β -Oxydation zunächst geleugnet, weil sie im Widerspruch zu dem chemischen Verhalten normaler Fettsäuren sei. Nun war diese Analogie da, und zwar gerade bei denjenigen Verbindungen, deren Verhalten im Tierkörper zur Aufstellung des β -Oxydationsprinzips geführt hatte.

Dasselbe Wasserstoffperoxyd, das *H. D. Dakin* bei seinen Versuchen angewandt hatte und dessen Oxydationsart in der Tat vielfach dem des Organismus entspricht (*C. Neuberg*), oxydiert aber andere Körper in der α -Stellung, z. B. Phenol zu Brenzcatechin, auch analog dem Tierkörper; und dieser Befund brachte mich²⁾, schon als ich ihn

¹⁾ Deutsch. Arch. f. klin. Med. **95**, 211 (1910).

²⁾ Fr. **54**, 345 (1915).

erhob, auf den Gedanken — den experimentell zu verfolgen ich jetzt nicht in der Lage bin —, dass der β -Oxydation der Fettsäuren im Organismus nicht ein besonderer eigenartiger Oxydationsmechanismus zugrunde liegt, sondern dass sie bedingt ist durch die Eigenschaften der oxydablen Substanz, dass das *Substrat, nicht das oxydierende Agens, den charakteristischen Ort des Oxydationsangriffs bedingt.*

So ergibt sich die Frage:

1. ob andersartige, experimentelle Tatsachen vorliegen, die mit dem „paarigen Abbau“ bzw. der β -Oxydation der aliphatischen Säuren in Analogie zu setzen sind;

2. ob für alle diese Erscheinungen vielleicht eine gemeinsame Erklärung aus dem Aufbau der aliphatischen Säure möglich ist.

III.

Bezüglich der ersten Frage sind in den letzten Jahren physiologische Reaktionen bekannt geworden, bei denen ebenfalls ein Unterschied der geraden und ungeraden Kette, das „Oszillationsphänomen“, um mich kurz auszudrücken, hervortritt, die aber nicht als Oxydationen gedeutet werden können. Es handelt sich nämlich bei ihnen nicht um Stoffwechselforgänge, sondern um Sinneseindrücke. Die ersten Befunde dieser Art erhob *J. von Braun*¹⁾ bezüglich des Geruchs aromatischer Alkohole, wobei er feststellte, dass der Phenylbutyl- und der Phenylhexylalkohol wenig angenehm riechen, der Phenylamyl- und der Phenylheptylalkohol hingegen einen ungemein schönen Geruch besitzen, ersterer nach Zitronen, letzterer nach Rosen.

Einen zweiten ähnlichen Befund von Oszillation bei den Phenylfettsäuren auf dem Gebiete des Geschmacksinns hat mir mein Kollege bei der chemischen Fabrik vormals *Sandoz*, Herr Dr. *Fritz Müller*, in dankenswerter Weise freundlichst mitgeteilt. Ich verweise auf eine spätere Publikation der Herren *Staudinger* und *Müller*.

Man könnte vielleicht noch zur Not annehmen, dass die Geschmacksdifferenz etwa darauf beruht, dass bei der Oxydation zwei verschiedene Typen von Oxydationsprodukten entstehen, also z. B. Benzoësäure und Phenylelessigsäure usw. Aber das ist im höchsten Grade unwahrscheinlich und würde nur eine Annahme ad hoc darstellen, die durch nicht einen einzigen Befund gerechtfertigt ist; im Gegenteil ist sogar die Gültigkeit physikalisch-chemischer Gesetzmässigkeiten bei Ge-

¹⁾ B. 43, 2837 (1910); 44, 2867 (1911).

schmacksprozessen nachgewiesen. Eine solche Annahme ist aber bei der ausserordentlichen Geschwindigkeit, mit der die Geruchsqualitäten auftreten, überhaupt vollkommen ausgeschlossen. Viel näher liegt es daher anzunehmen, dass auch bei diesen psychischen Prozessen, wie wir es schon für die Stoffwechselforgänge vermutet haben, eine Differenz im Aufbau der aliphatischen Verbindungen mit gerader und ungerader C-Anzahl vorliegt, dass also der paarige bzw. unpaarige Aufbau die gemeinsame Erklärung für die drei Beobachtungsreihen liefert, denen ganz verschiedene physiologische Prozesse zugrunde liegen.

IV.

Nun zeichnen sich gerade die Fettsäuren physikalisch-chemisch durch eine Eigenschaft aus, die für sie charakteristisch ist, das ist das seit *Adolf von Baeyer's*¹⁾ erstem Hinweis oft erörterte Verhalten ihrer Schmelzpunkte: zeichnet man die Differenzen der Reihen in ein Ordinatensystem, so sieht man sofort, dass es sich nicht um eine Reihe, sondern um zwei Reihen handelt, d. h. dass die Säuren mit gerader und die mit ungerader Zahl, jede für sich eine fortlaufende Reihe bilden. Das machen Tabelle IV und Fig. 1 deutlich.

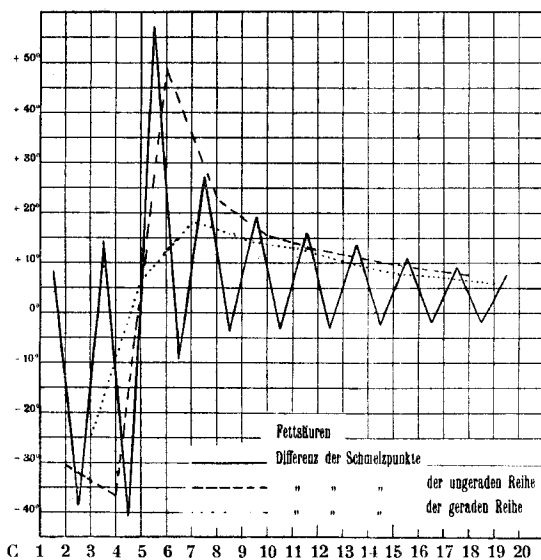


Fig. 1.

¹⁾ B. 10, 1286 (1877).

Tabelle IV.
Schmelzpunkte der Fettsäuren.

Ungerade Reihe				Differ. für C ₁	Gerade Reihe			
Formel	Name	Smp.	Differ.		Differ.	Smp.	Name	Formel
CH ₂ O ₂	Ameisensäure	8,6°		+ 7,9°				
			- 30,6°	- 38,5°	16,5°	Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	
C ₃ H ₆ O ₂	Propionsäure	- 22°		+ 14,1°	- 24,4°			
			- 36,5°	- 40,6°	- 7,9°	Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂	
C ₅ H ₁₀ O ₂	Valeriansäure	- 58,5°		+ 57°	+ 6,4°			
			+ 48,5°	- 9°	- 1,5°	Capronsäure	C ₆ H ₁₂ O ₂	
C ₇ H ₁₄ O ₂	Heptylsäure	- 10,5°		+ 27°	+ 18,0°			
			+ 23°	- 4°	+ 16,5°	Caprylsäure	C ₈ H ₁₆ O ₂	
C ₉ H ₁₈ O ₂	Nonylsäure	+ 12,5°		+ 18,8°	+ 14,8°			
			+ 15,5°	- 3,3°	31,3°	Caprinsäure	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Undecylsäure	28°		+ 15,6°	+ 12,3°			
			+ 12,5°	- 3,1°	43,6°	Laurinsäure	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Tridecylsäure	40,5°		+ 13,3°	+ 10,2°			
			+ 10,5°	- 2,8°	53,8°	Myristinsäure	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Pentadecylsäure	51°		+ 11°	+ 8,2°			
			+ 9°	- 2°	62°	Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Margarinsäure	60°		+ 9,2°	+ 7,2°			
			+ 7,5°	- 1,7°	69,2°	Stearinsäure	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Nondecylsäure	67,5°		+ 7,5°	+ 5,8°			
					75°	Arachinsäure	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	

Nach den Schmelzpunkten zu urteilen, gehören also die Fettsäuren mit gerader C-Zahl zusammen, ebenso wie die mit ungerader, d. h. wir haben genau dasselbe Verhalten, das bezüglich der Oxydation aus den Tabellen sowohl von *F. Knoop* wie auch von *G. Embden* hervorgeht. Wir werden also zu der Vorstellung gedrängt, dass es sich bei den normalen unsubstituierten Fettsäuren nicht um eine Reihe handelt, deren Glieder sich durch je eine CH_2 -Gruppe voneinander unterscheiden, sondern um zwei Reihen, aufgebaut auf je zwei CH_2 -Gruppen.

Diese Parallele zwischen Schmelzpunkt (als Charakteristikum des Aufbaus) und physiologischem Verhalten lässt sich auch noch weiter bis in Einzelheiten verfolgen. Die Schmelzpunkte der ersten Glieder beider Reihen sind atypisch, fallen aus der Regel heraus; erst beim 4. bzw. 5. Glied beginnt die typische Reihe. Dasselbe gilt für das physiologische Verhalten. Die Glieder mit ein bis zwei C-Atomen, Ameisensäure und Essigsäure, verhalten sich auch im Organismus abweichend, und das mit drei C-Atomen, die Propionsäure, wird nicht zur β -, sondern zur α -Oxysäure oxydiert. Ebenso tritt der paarige Abbau der fettaromatischen Substanzen erst bei der Kette von vier C-Atomen, d. h. der Phenylpropionsäure auf.

Natürlich soll der Schmelzpunkt nur ganz allgemein als Indikator für das *Vorhandensein zweier differenter Reihen* mit paarigem Aufbau dienen, mit der β -Oxydation als solcher hat er nichts zu tun.

Offenbar handelt es sich vielmehr um ein allgemeines Charakteristikum aliphatischer Reihen, das zwar durch den Eintritt bestimmter Gruppen, z. B. der Aminogruppen, verdeckt werden kann, das aber den geraden Ketten als solchen zukommt, da es auch bei den Stammkohlenwasserstoffen zu beobachten ist. Das geht besonders deutlich aus Versuchen hervor, die vor 40 Jahren *F. Krafft*¹⁾ im Basler Universitäts-Laboratorium angestellt hat (Schmelzpunkte der Paraffine soweit beobachtet).

Auch wenn sich vom 15. Glied an die Schmelzpunkte nach *Tsakalotos*²⁾ in eine einfache Formel bringen lassen, der paarige Aufbau ist bis zum 24. Glied noch deutlich zu erkennen.

Nachdem einmal *A. von Baeyer* die Aufmerksamkeit auf das Vorhandensein der Oszillation gelenkt hatte, sind ähnliche Beobachtungen in grosser Fülle gemacht worden. Das bis zum Jahre 1904 vorliegende

¹⁾ B. 15, 1687 (1882).

²⁾ C. R. 143, 1235 (1906).

Tabelle V.
Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe.

Ungerade Reihe				Differ. für C ₁	Gerade Reihe			
Formel	Name	Smp.	Differ.		Differ.	Smp.	Name	Formel
C ₉ H ₂₀	Nonan	- 51°		19°				
			24,5°	5,5°		- 32°	Decan	C ₁₀ H ₂₂
C ₁₁ H ₂₄	Undecan	- 26,5°		14,5°	20°			
			20,3°	5,8°		- 12°	Dodecan	C ₁₂ H ₂₆
C ₁₃ H ₂₈	Tridecan	- 6,2°		10,7°	16,5°			
			16,2°	5,5°		+ 4,5°	Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀
C ₁₅ H ₃₂	Pentadecan	+ 10°		8,0°	13,5°			
			12,5°	4,5°		18°	Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄
C ₁₇ H ₃₆	Heptadecan	22,5°		5,5°	10°			
			9,5°	4,0°		28°	Octadecan	C ₁₈ H ₃₈
C ₁₉ H ₄₀	Nonadecan	32°		4,7°	8,7°			
			8,4°	3,7°		36,7°	Eikosan	C ₂₀ H ₄₂
C ₂₁ H ₄₄	Heneikosan	40,4°		4,0°	7,7°			
			7,3°	3,3°		44,4°	Dokosan	C ₂₂ H ₄₆
C ₂₃ H ₄₈	Trikosan	47,7°		3,4°	6,7°			
						51,1°	Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀

Material hat O. Biach¹⁾ zusammengestellt und bei den homologen Fettsäurereihen eigentlich für alle physikalischen und chemischen Eigenschaften das Auftreten der *Baeyer'schen* Regelmässigkeit feststellen können. Das wohl anschaulichste Beispiel liefern die schönen Untersuchungen von Fr. Fichter und Alfr. Pfister²⁾: die Dissoziations-

¹⁾ Z. ph. Ch. 50, 43 (1905).

²⁾ A. 334, 201 (1904).

konstanten der ungesättigten Säuren, der drei normalen Pentensäuren, der drei isomeren α -Methylpentensäuren, der vier isomeren normalen Hexensäuren zeigen die Oszillation nicht nur in den homologen Reihen, sondern auch bei den Isomeren einer Reihe mit der Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe. Von Untersuchungen aus neuerer Zeit erwähne ich die Arbeit von *Zelinsky* und *Izgaryschew*¹⁾, die eine Oszillation der Dissoziationskonstante auch bei den entsprechenden cyclischen Verbindungen fanden.

Tabelle VI.

Dissoziationskonstanten nach *Zelinsky* und *Izgaryschew*.

Cyclohexencarbonsäure = 0,00134	Cyclopropan-carbonsäure = 0,00150
Cyclohexen-essigsäure = 0,00236	Cyclobutan-carbonsäure = 0,00180
Cyclohexen-propionsäure = 0,00134	Cyclopentan-carbonsäure = 0,00124
	Cyclohexan-carbonsäure = 0,00134
	Cycloheptan-carbonsäure = 0,00122

Wichtig ist es schliesslich noch, auch den negativen Befund zu erwähnen: die *Baeyer*'sche Regelmässigkeit der homologen Reihen (Oszillation) ist in derselben Art nicht mehr zu erkennen bei den substituierten oder verzweigten Ketten, und dem entspricht es, dass bei ihnen auch *E. Friedmann* in seinen umfassenden, sorgfältigen Untersuchungen das Prinzip der β -Oxydation bei Verfütterung im Tierkörper nicht bestätigen konnte.

Dass das Phänomen der paarigen Bindung zwar nicht ausschliesslich, aber doch öfter und schärfer an den aliphatischen Verbindungen gerade zu erkennen ist, wenn man ihren festen Aggregatzustand untersucht, und nur selten bei den vergasteten Körpern, braucht nicht Wunder zu nehmen, sondern steht mit der kinetischen Gastheorie in bester Übereinstimmung, d. h. ist als die durch Wärme erfolgende Lockerung intramolekularer Bindungen anzusehen. Damit erklärt es sich auch, dass die β -Oxydation bei der relativ niedrigen Temperatur des Tierkörpers zu erkennen ist (in organismo und in vitro), während bei höherer Temperatur im Reagensglas die α -Oxydation erfolgt.

Zusammenfassend können wir also sagen, dass die zunächst so überraschenden Befunde der β -Oxydation im Organismus ebenso wie diejenigen in vitro aus der feineren Konstitution der aliphatischen Verbindungen ohne weiteres verständlich werden, die für den oxydativen

¹⁾ C. 1909 I, 531.

Abbau (Sauerstoffaufnahme oder Wasserstoffabgabe) speziell der Säuren nötige Dissoziationsarbeit ist offenbar bei den Verkittungsstellen der Paare, d. h. zwischen α - und β -C von der Carboxylgruppe aus, geringer, als bei der Trennung der Paarlinge selber.

Dass gerade bei den Säuren der paarige Aufbau sehr deutlich hervorgeht, dass also die Säuregruppe in dieser Beziehung vielleicht noch eine besondere Wirkungssphäre hat, ist wohl daraus ersichtlich, dass die Dicarbonsäuren der Fettreihe auch bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser einen ausgesprochen periodischen Charakter aufweisen.

Tabelle VII.
Löslichkeit der Dikarbonsäuren.

Gerade Reihe		Löslichkeit in 100 H ₂ O		Ungerade Reihe	
Formel	Name			Name	Formel
C ₂ H ₂ O ₄	Ocalsäure	8,8			
			140	Malonsäure	C ₃ H ₄ O ₄
C ₄ H ₆ O ₄	Bernsteinsäure	6,9			
			100	Glucarsäure	C ₅ H ₈ O ₄
C ₆ H ₁₀ O ₄	Adipinsäure	1,5			
			4,5	Pimelinsäure	C ₇ H ₁₂ O ₄

V.

Die Erscheinungen der β -Oxydation (der „paarige Abbau“ der Fettsäuren (*E. Friedmann*)) weisen also auf deren paarigen Bau hin und damit stehen auch noch mannigfache andere Erfahrungen der physiologischen Chemie im besten Einklang, z. B. das überwiegende Vorkommen von Fettsäuren mit paarer C-Anzahl im Tierkörper (Milch), woraus man schon immer auf einen Aufbau im Tierkörper aus Kohlenstoffpaaren geschlossen hat; ebenso auch die wiederholt erörterte Annahme (vergl. *O. Porges*¹⁾), dass aus den Fetten die Kohlenhydrate, (auf deren Verbrennung ja die Arbeitsleistung des Muskels beruht), in der Art entstehen, dass jeweils C₂-Gruppen zusammentreten (Essigsäurereste). Vor allen Dingen weisen auf paarigen Bau der aliphatischen Verbindungen auch die zahlreichen physiologischen und pharmakologischen Tatsachen hin, die zeigen, dass sich die Verbindungen der

¹⁾ *Asher-Spiro, Ergebnisse der Physiologie* **10**, 1 (1910).

Methan-Reihe von den Homologen der anderen Reihen qualitativ und quantitativ unterscheiden (hohe Giftigkeit des Methylalkohols, Schwerverbrennlichkeit der Ameisensäure usw.). Sie sind so auffallend, dass man damit auch das allgemein-verschiedene Verhalten der Reihen mit gerader und mit ungerader Anzahl von C-Atomen sich verständlich machen kann.

VI.

Es erhebt sich nunmehr die Frage: Handelt es sich bei der Oszillation um eine spezielle Eigentümlichkeit nur der aliphatischen Verbindungen, und können wir uns für den paarigen Aufbau gerade der Fettsäuren bestimmtere Vorstellungen machen? Oder haben wir auch auf anderen Gebieten Analogien?

Im ersteren Sinne hat *Biach* eine Hypothese aufgestellt: er nimmt an, dass die Wasserstoffatome nicht genau ein Viertel der Wertigkeit des Kohlenstoffatoms besitzen, sondern etwas mehr, und dass sich danach die Wertigkeit der Gruppen periodisch ändert. Mir scheint die Hypothese, die meines Wissens auch keine allgemeinere Aufnahme gefunden hat, zu speziell, zumal sie gewissermassen ad hoc für den vorliegenden Fall gemacht ist und keine Verknüpfung mit anderen Tatsachen gestattet.

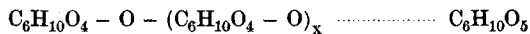
Seitdem *Biach* seine Hypothese aufgestellt hat, haben sich unsere Kenntnisse über die Affinitätskräfte wesentlich erweitert: mannigfache Erfahrungen der physikalischen Chemie, speziell bei Adsorption und Kataphorese, weisen darauf hin, dass es Nichtelektrolyte, d. h. Körper ganz ohne elektrische Ladung kaum oder gar nicht gibt; alle Stoffe scheinen eine, wenn auch nur schwache, Ladung zu haben oder unter geeigneten Umständen leicht aufzunehmen. Einer solchen Polarisation, einem solchen Affinitätsbetrag (Partialvalenz) entspricht die Bildung von Micellen, die schon *Naegeli* mit den Krystallen verglichen hat, d. h. neben den früher besonders betonten abstossenden kommen auch anziehende Kräfte zwischen den Molekeln und Atomen zur Geltung, namentlich bei der relativ niedrigen Temperatur, bei der sich das Leben abspielt. Bei den Molekeln sind diese Kräfte am Dispersitätsgrad messbar, aber sie sind auch zwischen den Atomen in der Molekel zu erkennen, und zwar scheint hier eine paarige Bindung besonders häufig, aber natürlich nicht ausschliesslich, aufzutreten. Solche eigentlichen Dubletten sind die Molekeln der meisten Elemente, deren Zusammenhang durch Elektronenstösse von bestimmter Stärke auseinandergerissen werden kann.

VII.

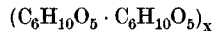
Aus der fast unendlichen Fülle von Beobachtungen, die auch sonst auf paarigen Bau hinweisen, seien nur zwei hervorgehoben wegen ihrer allgemeinen, ganz besonders auch für die Biologie geltenden Wichtigkeit.

Da sind zunächst die Untersuchungen *P. von Weimarn's*¹⁾ anzuführen, der auf die Verwandtschaft zwischen gleichartigen Atomen, auf dem Vorhandensein homochemischer Verbindungen eine sehr anschauliche Kolloid-Theorie aufgebaut und einen allgemeinen Weg zur Darstellung kolloider Lösungen gewiesen hat. So ist also für den kolloiden Zustand gerade die homochemische Affinität von besonderer Bedeutung.

Wichtiger noch sind die Untersuchungen *P. Karrer's*²⁾, die mit einem Schlage den Aufbau der höheren Kohlehydrate klärten. Auch Stärke und Glykogen bestehen nicht, entsprechend der bisher gültigen Annahme, aus einer einfachen gleichartigen Kette von Glucose-molekeln



sondern sie sind polymere Diamylosen:



Also auch hier nicht, wie man bisher annahm, Bindung eines einzelnen Gliedes an das andere, sondern paariger Bau, eine Anschauung, die mit den physiologisch-chemischen Erfahrungen (Fermentwirkung) in vorzüglicher Übereinstimmung ist.

Ein immer grösser werdendes Tatsachenmaterial lehrt, dass in den Molekeln keine vollständige, restlose und *gleichmässige* Erschöpfung der Valenzen stattgefunden hat, sondern dass Affinitätsbeträge übrig bleiben, die bei der üblichen Formulierung nicht zum Ausdruck kommen, im physikalisch-chemischen Verhalten aber und beim Auf- und Abbau der Molekel sich doch geltend machen.

Ich habe kürzlich bei anderer Gelegenheit dargelegt, dass die meisten der im tierischen und pflanzlichen Organismus beobachteten Antagonismen nur scheinbare, nur Pseudo-antagonismen sind, und habe dabei auch auf psychische Parallelerscheinungen hingewiesen;

¹⁾ Grundzüge d. dispersoid. Theorie d. echten Lösungen (1913).

²⁾ Helv. 4, 169, 263 (1921).

man kann den Gedankengang weiterführen und sagen, eine ungemein grössere Rolle als die Antagonismen spielen in der gesamten Natur die in den mannigfachsten Formen auftretenden Synergismen, die anziehenden Kräfte, deren einfachster Typus in der organischen Chemie die paarige Bindung ist.

Basel, Pharmak. Labor. der Chem. Fabrik vorm. *Sandoz*.

März 1921.

Über Derivate von δ - und ϵ -Aminosäuren

von

L. Ruzicka.

(6. V. 21.)

Als Ausgangsstoffe für die in einer folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche zur Herstellung chinin-ähnlicher Verbindungen benötigte ich geeignete Derivate von δ - und ϵ -Aminosäuren, und zwar besonders die entsprechenden Monoalkylaminoverbindungen.

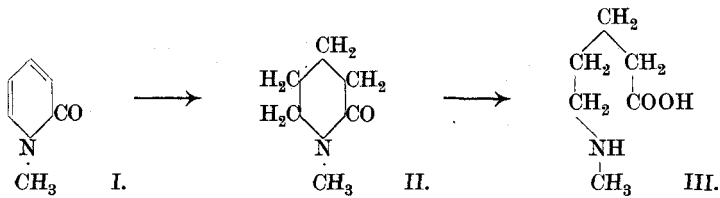
Die δ -Methylamino-valeriansäure (Formel III) wurde von *E. Fischer* und *M. Bergmann*¹⁾ durch Methylierung der p-Toluolsulfo- δ -amino-valeriansäure mit Methyljodid in alkalischer Lösung gewonnen und ist so in grösseren Mengen nur sehr mühsam herzustellen, da sich einmal die Isolierung aus der Toluolsulfoverbindung umständlich gestaltet, und dann auch die δ -Aminovaleriansäure selbst nicht einfach zugänglich ist. Die nach dieser Methode gewonnene δ -Methylamino-valeriansäure kommt daher als Ausgangsmaterial für eine längere Reihe synthetischer Reaktionen kaum in Betracht.

Im Bestreben, für diese Säure eine einfachere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, konnte ich das Lactam der δ -Methylaminovaleriansäure — das N-Methyl- α -piperidon (Formel II) — durch katalytische Reduktion des N-Methyl- α -pyridons (Formel I) herstellen. Letzteres gehört, hauptsächlich auf Grund des gut ausgearbeiteten²⁾ Verfahrens

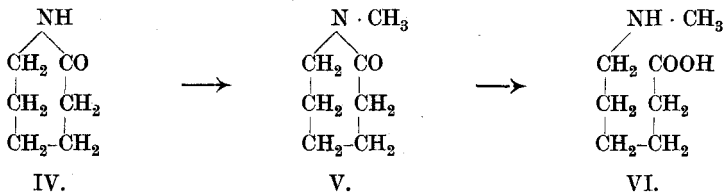
¹⁾ A. 398, 96 (1913).

²⁾ *Otto Fischer* und *Neundlinger*, J. pr. [2] 89, 466 (1914); 93, 363 (1916).

der elektrolytischen Oxydation einer alkalischen Auflösung von Pyridin-Dimethylsulfat, zu den leicht zugänglichen Pyridinderivaten.



Für die Darstellung der ϵ -Methylamino-capronsäure (Formel VI) kommt eine derartige Methode natürlich nicht in Betracht. Diese Säure wurde von *K. Thomas* und *M. Goerne*¹⁾ durch Methylierung der *p*-Toluolsulfo- ϵ -amino-capronsäure mit Dimethylsulfat gewonnen. Auch hier konnte ein wesentlich einfacheres Herstellungsverfahren ausgearbeitet werden, indem aus Cyclohexanon-isoxim (Formel IV) durch Behandeln mit Natrium und Dimethylsulfat die entsprechende N-Methyl-Verbindung, das Lactam der ϵ -Methylamino-capronsäure (Formel V) entsteht.



Diese beiden neuen Gewinnungsmethoden der δ - und ϵ -Methylamino-säuren waren für den eingangs erwähnten Zweck um so wichtiger, als es gelang, die Lactame selbst für die Synthesen zu verwerten.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zur glatt verlaufenden Überführung des N-Methyl- α -pyridons ins Piperidon mittels der katalytischen Reduktion die analoge Reaktion beim N-Methyl- γ -pyridon nicht durchführbar war²⁾. Diese beiden Verbindungen zeigen aber auch sonst in manchen Eigenschaften wesentliche Unterschiede, was schon der um ca. 80° höhere Siedepunkt der γ -Verbindung deutlich dokumentiert.

¹⁾ H. 104, 73 (1919).

²⁾ L. Ruzicka und V. Fornasir, Helv. 3, 807 (1920).

Spezieller Teil.

A. Derivate der δ -Amino-valeriansäure.

N-Methyl- α -piperidon (Formel II).

90 gr N-Methyl- α -pyridon wurden nach vorheriger Destillation sofort in 200 cm³ Wasser gelöst und mit etwa 10 gr Platinschwarz und Wasserstoff hydriert. Je nach dem Reinheitsgrad des Ausgangskörpers werden nach zwei- bis mehrtägigem Schütteln die berechneten zwei Mol. Wasserstoff aufgenommen. Bei längerem Schütteln, auch in Eisessiglösung, findet keine Wasserstoffabsorption mehr statt. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde das Wasser im Vakuum abgesaugt und der Rückstand durch Destillation gereinigt. Das quantitativ entstandene N-Methyl- α -piperidon geht vollständig bei 104° (14 mm) als farbloses, dünnflüssiges Öl über. Diese Verbindung war schon von *E. Fischer* und *M. Bergmann*¹⁾ durch Erhitzen der synthetisch gewonnenen δ -Methylamino-valeriansäure hergestellt.

0,1296 gr Subst. gaben 0,3036 gr CO₂ und 0,1141 gr H₂O

C ₆ H ₁₁ ON	Ber. C	63,71	H	9,73%
	Gef. „	63,90	„	9,85%

δ -Methylamino-valeriansäure (Formel III).

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Probe des N-Methyl- α -piperidons durch eintägiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift, die Lösung eingedampft und mit überschüssigem Silberoxyd die Salzsäure entfernt. Nach dem Filtrieren wurde das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Mutterlauge im Vakuum bei 50° eingedampft und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren des festen Rückstandes aus absolutem Alkohol und Äther wird die δ -Methylamino-valeriansäure in Form weisser Nadelchen vom Smp. 126—127° erhalten, während die von *E. Fischer* und *M. Bergmann*²⁾ auf anderem Wege hergestellte Säure bei 121° schmolz.

0,1496 gr Subst. gaben 0,2995 gr CO₂ und 0,1353 gr H₂O

C ₆ H ₁₃ O ₂ N	Ber. C	54,95	H	9,92%
	Gef. „	54,62	„	10,12%

N-Äthyl- α -piperidon (analog der Formel II).

Dieses Homologe wurde in der gleichen Weise wie die N-Methylverbindung durch katalytische Reduktion des N-Äthyl- α -pyridons ge-

¹⁾ A. 398, 114 (1913).

²⁾ A. 398, 111 (1913).

wonnen. Die noch unbekannte Substanz siedet bei 107—108° (12 mm) als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch.

0,1009 gr Subst. gaben 0,2450 gr CO₂ und 0,0933 gr H₂O

C₇H₁₃ON Ber. C 66,15 H 10,23%

Gef. „ 66,28 „ 10,35%

Reduktion des N-Äthyl-α-piperidons mit Natrium und Alkohol.

5 gr der Verbindung wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit 35 gr Natrium versetzt und unter Erwärmen am Wasserbade im Laufe einiger Stunden 350 gr absoluten Alkohols zugegeben. Die flüchtigen Produkte wurden durch Destillation mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Durch Übersättigen mit 50proz. Kalilauge und mehrmaliges Ausziehen mit Äther wurden die entstandenen Basen gewonnen. Der Rückstand der vorher mit wasserfreier Pottasche getrockneten ätherischen Lösung siedet bei 120—125° (12 mm) als farbloses, dickflüssiges Öl, das sich an der Luft bräunt und einen betäubenden, etwas nicotinartigen Geruch aufweist. Ausbeute etwa 2 gr. Zur Analyse wurde nochmals destilliert.

0,1083 gr Subst. gaben 0,2989 gr CO₂ und 0,1141 gr H₂O

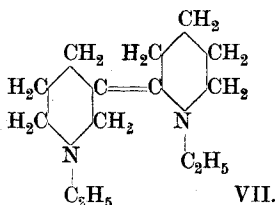
0,1006 gr Subst. gaben 0,2786 gr CO₂ und 0,1080 gr H₂O

C₁₄H₂₆N₂ (Formel VII) Ber. C 75,67 H 11,71%

C₁₄H₂₈N₂ Ber. „ 75,01 „ 12,50%

Gef. „ 75,30 u. 75,56 „ 11,79 u. 12,00%

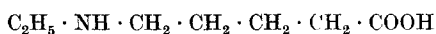
Es scheint also durch Kondensation zweier Molekel des N-Äthyl-α-piperidons mit nachfolgender Reduktion eine Verbindung folgender Art (eventuell mit anderer Lage der Doppelbindung) entstanden zu sein¹⁾:



¹⁾ Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass wenigstens teilweise die völlig gesättigte Verbindung C₁₄H₂₈N₂ vorliegt.

Nach *O. Wallach*¹⁾ bildet sich bei der analogen Reduktion des α -Piperidons sowie anderer Lactame mit freier Iminogruppe in der Hauptsache die entsprechende cyclische Base (also Piperidin und Analoga) und nebenher monomolekulare Alkamine, von denen *Wallach* offen lässt, ob sie cyclisch oder acyclisch konstituiert seien. Die Substitution am Stickstoff bedingt also einen anderen Verlauf der Reaktion. Die N-Alkyl- α -piperidone besitzen, wie in einer folgenden Abhandlung gezeigt wird, auch sonst eine überaus grosse Neigung zu Kondensationsreaktionen.

δ -Äthylamino-valeriansäure.



Das N-Äthyl- α -piperidon wurde in der oben beschriebenen Weise zur Aminosäure aufgespalten. Letztere krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in Form derber Prismen vom Smp. 138° bis 139°. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 40° getrocknet.

0,1164 gr Subst. gaben 10,4 cm³ N₂ (17°, 714 mm)

C₇H₁₅O₂N Ber. N 9,65%
Gef. „ 9,88%

Benzoylverbindung. Zur auf 0° gekühlten Lösung von 20 gr des salzsauren Salzes der δ -Äthylamino-valeriansäure und 11 gr Stangennatron (etwa 2,5 Mol.) in wenig Wasser wurden 15,5 gr Benzoylchlorid (1 Mol.) zugegeben und gut geschüttelt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrt der ölige Rückstand bei eintägigem Stehen. Durch Umkrystallisieren aus Essigester wird das bei 97—98° schmelzende Benzoat rein gewonnen.

0,1010 gr Subst. gaben 0,2496 gr CO₂ und 0,0707 gr H₂O

0,1485 gr Subst. gaben 7,8 cm³ N₂ (16°, 724 mm)

C₁₄H₁₉O₃N Ber. C 67,47 H 7,63 N 5,62%
Gef. „ 67,44 „ 7,83 „ 5,91%

δ -Benzoyl-äthylamino-valeriansäure-äthylester. Das trockene salzsaure Salz der δ -Äthylamino-valeriansäure wurde durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure verestert und durch Erwärmen im Vakuum vollständig abgesaugt. Zur Vervollständigung der Ver-

¹⁾ A. 324, 285 (1902).

esterung wurde der gleiche Prozess wiederholt und der Rückstand dann unter Zusatz von überschüssigem Benzoylchlorid und der doppelten Menge Benzol 24 Stunden gekocht. Es tritt dabei Auflösung unter Salzsäureentwicklung ein. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde zur Zerstörung des noch vorhandenen Benzoylchlorids mit Wasser digeriert, in Äther aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Das fast quantitativ entstehende neutrale Produkt siedet bei etwa 165° (0,5 mm) als farbloses, dickflüssiges Öl.

Auch durch Veresterung des oben beschriebenen Benzoats der δ -Äthylamino-valeriansäure mit alkoholischer Salzsäure konnte, allerdings in etwas geringerer Ausbeute als bei der ersten Methode, der gleiche Ester erhalten werden.

0,0946 gr Subst. gaben 0,2420 gr CO₂ und 0,0723 gr H₂O

0,1218 gr Subst. gaben 5,8 cm³ N₂ (17°, 716 mm)

C₁₆H₂₃O₃N Ber. C 69,31 H 8,30 N 5,05%

Gef. „ 69,79 „ 8,55 „ 5,32%

B. Derivate der ϵ -Amino-capronsäure.

Darstellung des Cyclohexanon-isoxims (Lactam der ϵ -Amino-capronsäure)

(Formel IV).

Mitbearbeitet von C. T. Seidel und E. Hugoson.

Die Wallach'sche Vorschrift¹⁾ wurde für die Gewinnung grösserer Mengen der Verbindung zweckmässig variiert. Je 10 gr Cyclohexanonoxim wurden in einem Rundkolben von 300 cm³ mit 20 cm³ einer Schwefelsäure, hergestellt durch Vermischen von 1 Liter konz. Säure mit 200 cm³ Wasser, übergossen und mit freier Flamme vorsichtig bis zum Eintritt der heftigen Reaktion erhitzt. Die einzelnen Portionen wurden in einem grossen Vorratsgefäss gesammelt, und die schwarze Flüssigkeit wurde unter guter Kühlung mit Kältemischung durch allmählichen Zusatz von 30proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 10° stieg. Vom abgeschiedenen Natriumsulfat wurde abgenutscht, mit Eiswasser die Salzkrusten nachgewaschen und das Filtrat im Extraktionsapparate mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Extrakt kann direkt durch Vakuumdestillation aufgearbeitet werden; man erhält so zwei Drittel der theoret. Ausbeute an Cyclohexanon-isoxim vom Sdp. ca. 140° (12 mm), das völlig erstarrt.

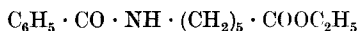
¹⁾ A. 312, 183 (1900).

N-Benzoyl-cyclohexanon-isoxim. 2,2 gr Natrium wurden unter Xylol gepulvert und eine Lösung von 10 gr Cyclohexanon-isoxim in 50 cm³ Xylol unter Wasserkühlung zugegeben. Es tritt sofort unter Erwärmung Bildung der Natriumverbindung ein. Nach eintägigem Stehen wurde zu der vollständig erstarrten Masse 13,6 gr Benzoylchlorid zugesetzt und die von selbst teilweise verlaufende Umsetzung nach einigem Stehen durch Erwärmen am Wasserbade vervollständigt. Die Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids einige Zeit mit Sodalösung gut geschüttelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Benzoat im absoluten Vakuum destilliert, wobei es als dickflüssiges, bald erstarrendes Öl vom Sdp. 150—155° und Smp. 45—47° übergeht.

0,2022 gr Subst. gaben 0,5340 gr CO₂ und 0,1242 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C	71,85	H	6,96%
	Gef. „	72,03	„	6,87%

Darstellung des ε-Benzoylamino-capronsäure-äthylesters.



Als Ausgangskörper diente das ε-Benzoylamino-capronitril, zu dessen Gewinnung die Methoden von *v. Braun*¹⁾ und *Gabriel*²⁾ vereinfacht wurden.

1100 gr Benzoylpiperidin wurden in vier Portionen mit 1200 gr Phosphorpentachlorid durch anderthalbstündiges Kochen am Rückflusskühler umgesetzt. Das hellbraungefärbte Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, und der wässrige Anteil im Scheidetrichter abgetrennt. Durch Wasserdampf wurden aus dem Öl die flüchtigen Anteile abgeblasen, und der nach dem Erkalten krystallisierende Rückstand (rohes 1,5-Benzoylamino-chlorpentan) lufttrocken in vier Liter Alkohol gelöst und mit 700 gr Kaliumcyanid in 1400 cm³ Wasser 15 Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hälfte des Alkohols wurde mit viel Wasser versetzt und das erstarrende, dunkelgefärbte ε-Benzoylamino-capronitril abfiltriert.

Zur Überführung in den Ester wurde die gut lufttrockene Substanz direkt mit der vierfachen Menge absolut alkoholischer Salzsäure 24 Stunden gekocht, dann am Dampfbade konzentriert, mit Wasser und Benzol versetzt und von ungelösten kohligen Anteilen filtriert.

¹⁾ B. **37**, 2915 (1904); **38**, 2337 (1905).

²⁾ B. **42**, 1250 (1909).

Die im Scheidetrichter abgetrennte Benzollösung wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt und schliesslich das neutrale Produkt im absoluten Vakuum destilliert. Neben einem Vorlauf von Benzoësäure-ester wurden 575 gr ϵ -Benzoylamino-capronsäure-äthylester vom Sdp. 180° bis 190° erhalten.

Nach nochmaliger Destillation siedet die Hauptmenge bei 184° bis 186° ($1/_{10}$ mm). Das allmählich krystallisierende Produkt schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 35°.

0,1483 gr Subst. gaben 0,3727 gr CO₂ und 0,1051 gr H₂O

C₁₅H₂₁O₃N Ber. C 68,44 H 7,99%
Gef. „ 68,55 „ 7,92%

ϵ -Amino-capronsäure-äthylester .

(mitbearbeitet von E. Hugoson).

Dieser Ester wurde nach zwei Methoden gewonnen:

a) Cyclohexanon-isoxim wurde durch vierstündiges Kochen mit konz. Salzsäure verseift, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure verestert. Nach dem vollständigen Entfernen der überschüssigen alkoholischen Salzsäure im Vakuum wurde der krystallisierte Rückstand in Eiswasser gelöst, in Gegenwart von Äther mit fester Pottasche unter Eiskühlung gesättigt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreier Pottasche kann der ϵ -Amino-capronester durch Destillation gereinigt werden; er siedet als dünnflüssiges, farbloses Öl bei 80—82° (1 mm) bzw. 60—62° ($1/_{20}$ mm).

0,1943 gr Subst. gaben 0,4309 gr CO₂ und 0,1873 gr H₂O

C₈H₁₇O₂N Ber. C 60,39 H 10,69%
Gef. „ 60,50 „ 10,78%

Bei längerem Stehen verwandelt sich der Ester in eine feste, weisse Masse, die nicht mehr destilliert werden kann; es tritt anscheinend Polymerisation ein, wie sie auch bei anderen Aminosäure-estern beobachtet wurde¹⁾.

b) Das rohe ϵ -Benzoylamino-capronitril (vergl. oben) wurde durch mehrtägiges Kochen mit konz. Salzsäure (oder rascher durch starke Bromwasserstoffsäure) verseift, nach dem Verdünnen mit Wasser von der abgeschiedenen Benzoësäure abfiltriert, am Wasserbade zur Trockne

¹⁾ Vergl. z. B. den β -Amino-propionester, *Abderhalden* und *Fodor*, H. **85**, 116 (1913).

verdampft und das so gewonnene Chlorhydrat der ϵ -Amino-capronsäure wie bei a) weiter verarbeitet.

Methylierung des Cyclohexanon-isoxims

(teilweise mitbearbeitet von *E. Hugoson*).

Nachdem sich die Methylierung des Cyclohexanon-isoxims durch Erhitzen mit Formaldehyd nicht glatt durchführen liess, wurde dieselbe durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz versucht und nach einigen Vorversuchen folgende Arbeitsweise dabei eingehalten.

Zur Lösung des Cyclohexanon-isoxims in der achtfachen Menge Benzol wird 1,1 Mol. feinst gepulverten Natriums unter Eiskühlung (bei grösseren Mengen allmählich) eingetragen. Es beginnt sofort Wasserstoffentwicklung und alsbald auch Abscheidung der voluminösen Natriumverbindung des Cyclohexanon-isoxims, zu deren vollständigen Bildung das Gemisch ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur unter Wasserkühlung stehen gelassen wird. Das so vollständig erstarrte Reaktionsprodukt wird dann unter Eiskühlung langsam mit 1,1 Mol. Dimethylsulfat versetzt, wobei unter schwacher Selbsterwärmung rasch die Hauptreaktion vorsichgeht. Nach zweitägigem Stehen wird unter Einhaltung der gleichen Bedingungen nochmals 0,5 Mol. gepulverten Natriums und später die entsprechende Menge Dimethylsulfat zugesetzt. Von dem abgeschiedenen methylschwefelsauren Natrium wird abgenutscht, mit Benzol gut nachgewaschen und nach dem vollständigen Entfernen des Benzols (zuletzt im Vakuum) der Rückstand in der gleichen Menge heissen Wassers gelöst, um das überschüssige Dimethylsulfat zu zerstören, da sich dieses trotz des sehr verschiedenen Siedepunkts vom Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation nicht abtrennen lässt. Durch Sättigen mit fester Pottasche wird das N-Methyl-cyclohexanon-isoxim (Formel V) aus der wässerigen Lösung abgeschieden, in Äther aufgenommen und mit wasserfreier Pottasche getrocknet. Die Substanz siedet vollständig bei 104—106° (11 mm), bezw. 120° (25 mm) als farbloses, dünnflüssiges in Petroläther leicht lösliches Öl¹⁾.

¹⁾ Der Sdp. ist nur einige Grade höher als der des N-Methyl- α -piperidons; aber auch die nichtmethylierten Körper, das Cyclopentanon- und Cyclohexanon-isoxim besitzen einen nur um wenige Grade verschiedenen Sdp. (ca. 135° bezw. 139°, 12 mm). *Wallach*, A. **312**, 179ff. (1900).

0,1347 gr Subst. gaben 0,3258 gr CO₂ und 0,1256 gr H₂O
 0,2114 gr Subst. gaben 20,7 cm³ N₂ (17°, 726 mm)
 C₇H₁₃ON Ber. C 66,15 H 10,23 N 11,03%
 Gef. „ 66,00 „ 10,43 „ 11,01%

Bei Versuchen, die beschriebenen Umsetzungen des Cyclohexanon-isoxim mit Natrium und mit Dimethylsulfat durch Erwärmen zu beschleunigen, entstanden in grösserer Menge hochsiedende Kondensationsprodukte¹⁾.

ϵ -Methylamino-capronsäure. Zur weiteren Charakterisierung wurde das N-Methylcyclohexanon-isoxim, das als Lactam der ϵ -Methylaminocapronsäure aufgefasst werden kann, durch eintägiges Erwärmen mit konz. Salzsäure am Wasserbade verseift. Der Rückstand krystallisiert nach dem Eindampfen beim Einstellen in den Vakuumexsiccator vollständig und ist sehr hygroskopisch. Durch Silberoxyd wurde daraus in üblicher Weise²⁾ die Salzsäure entfernt und nach dem Verdampfen der Lösung im Vakuum die zurückbleibende Aminosäure aus absolutem Alkohol und Äther umkrystallisiert. Die sehr hygroskopischen Krystalle schmelzen (nach dem Trocknen im Vakuum bei ca. 60°) bei 130—131° (im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen)³⁾.

0,1326 gr Subst. gaben 0,2796 gr CO₂ und 0,1260 gr H₂O
 C₇H₁₅O₂N Ber. C 57,93 H 10,35%
 Gef. „ 57,53 „ 10,63%

Wenn statt des N-Methylcyclohexanon-isoxims die O-Methylverbindung vorliegen würde, so müsste bei der Verseifung die in Alkohol unlösliche ϵ -Amino-capronsäure vom Smp. 201—202° entstehen⁴⁾.

ϵ -Benzoyl-methylamino-capronsäure-äthylester. Das wie oben beschrieben durch Verseifung des N-Methylcyclohexanon-isoxims mit Salzsäure dargestellte Chlorhydrat der ϵ -Methylaminocapronsäure wurde scharf getrocknet und durch achtstündiges Kochen mit alkoholischer Salzsäure verestert. Durch vollständiges Absaugen im Vakuum (zum Schluss bei 100°) wurde das Chlorhydrat des ϵ -Methylaminocapronesters hergestellt und durch zehnstündiges Kochen in Benzol mit überschüssigem Benzoylchlorid umgesetzt. Nach dem

¹⁾ Vergl. auch Seite 475.

²⁾ Vergl. S. 474.

³⁾ Die von *Thomas* und *Goerne*, H. 104, 73ff. (1919) nach anderem Verfahren gewonnene Säure schmolz bei 132°.

⁴⁾ *O. Wallach*, A. 312, 187 (1900).

Versetzen mit etwas Alkohol wurde die Lösung mit Sodalösung geschüttelt. Der neutrale Anteil siedet im absoluten Vakuum bei etwa 170° als dickes, farbloses Öl.

0,1732 gr Subst. gaben 0,4367 gr CO₂ und 0,1322 gr H₂O

C₁₆H₂₃O₃N Ber. C 69,31 · H 8,30%

Gef. „ 68,80 „ 8,54%

Durch Behandlung des ε-Benzoylamino-capronsäure-äthylesters mit Natrium und Dimethylsulfat in kochender Xylollösung konnte keine glatte Methylierung erzielt werden; es bleibt so ein grosser Teil des Ausgangskörpers unverändert.

Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Synthetische Versuche in der Chininreihe II. Über Chinin-ähnliche Verbindungen

von

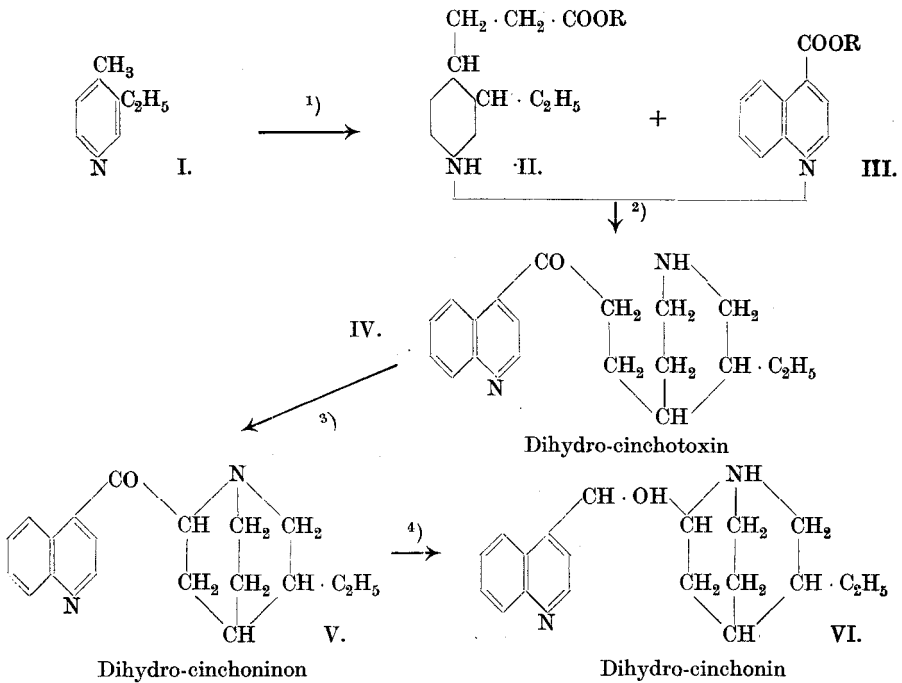
L. Ruzicka.

(6. V. 21.)

Die in unserer I. Mitteilung¹⁾ beschriebene Synthese von β-Collidin (Formel I) ist strukturechemisch das letzte Glied in einer Kette von Reaktionen, die den vollständigen Aufbau der Dihydrochina-alkaloide aus den Elementen ermöglichen würden und die — auch zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen — hier kurz angedeutet seien. Zur Vervollständigung dieser Synthesen fehlt nur noch die Zerlegung des von E. Königs²⁾ erhaltenen racemischen Homo-cincholoipons (Formel II) in die aktiven Komponenten.

¹⁾ Helv. 2, 338 (1919).

²⁾ Habilitationsschrift Breslau 1912, sonst nicht publiziert; erwähnt von P. Rabe und K. Kindler, B. 52, 1846 (1919), erst nach dem Erscheinen unserer I. Mitteilung.



Diese Versuche sowie die noch ausstehende Synthese der ungesättigten Hauptalkaloide der Chinarinde werden zur Sicherstellung der Konstitutionsformeln dieser Verbindungen beitragen.

Das Chininproblem kann man aber auch noch von einem anderen Gesichtspunkt aus synthetisch in Angriff nehmen. Das Chinin sowie Derivate desselben besitzen eine besondere Wichtigkeit infolge ihrer chemotherapeutischen Wirksamkeit auf verschiedene Krankheitserreger. Um ausfindig zu machen, auf welchen Teilen der Alkaloidmolekel die spezifischen Wirkungen hauptsächlich beruhen, können zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden.

Einmal lässt sich durch Umwandlung der natürlichen China-alkaloide eine grosse Reihe von Verbindungen mit neuen oder doch modifizierten pharmakologischen Wirkungen herstellen. Bei diesen Versuchen bleibt man jedoch entsprechend dem Wesen der anwendbaren Umwandlungs-

1) *E. Königs*, Habilitationsschrift Breslau 1912.

2) *P. Rabe* und *K. Kindler*, B. **51**, 1360 (1918).

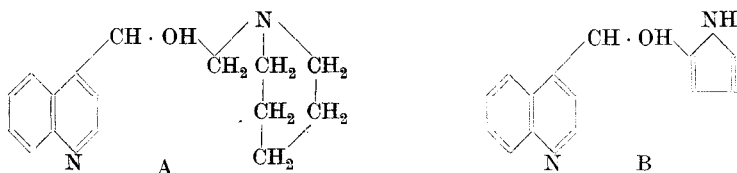
3) *P. Rabe*, B. **44**, 2088 (1911); *A. Kaufmann* und *M. Huber*, B. **46**, 2913 (1913).

4) *A. Kaufmann* und *M. Huber*, B. **46**, 2913 (1913); *Ver. Chininfabriken Zimmer & Co.* D.R.P. 330813 (C. **1921**, II. 603); vgl. auch *P. Rabe* und *K. Kindler*, B. **51**, 466 (1918).

reaktionen meistens noch ziemlich in chemischer Nähe der Ausgangskörper. Da die China-alkaloide ein in grossen Mengen und billig zugängliches Ausgangsmaterial darstellen, sind Arbeiten in dieser Richtung experimentell sehr erleichtert und bei günstigen Wirkungen der erhaltenen Produkte auch technisch aussichtsreich.

Eine zweite Möglichkeit, die Chininwirkung zu erforschen, besteht nun darin, durch vollständige Synthese Verbindungen herzustellen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Aufbau der natürlichen China-alkaloide besitzen. Man ist dabei zwar im Prinzip freier in bezug auf die Wahl des herzustellenden Körpers; diese wird jedoch sehr beschränkt durch die Zahl der dazu in Betracht kommenden chemischen Methoden. Auch sind die meisten nötigen Ausgangsmaterialien im Vergleich mit den China-alkaloiden zu kostspielig, um eine grössere Aussicht auf die Auffindung eines praktisch verwertbaren Ersatzes der letzteren aufkommen zu lassen. Es sind daher auch die bisherigen Versuche in dieser Richtung im Gegensatz zur oben erwähnten wenig zahlreich, und die erhaltenen synthetischen Verbindungen weichen noch recht beträchtlich vom Bau der China-alkaloide ab.

A. Kaufmann¹⁾ sowie P. Rabe, R. Pasternack und K. Kindler²⁾ haben Verbindungen vom Typus A gewonnen und P. Karrer³⁾ solche vom Typus B.



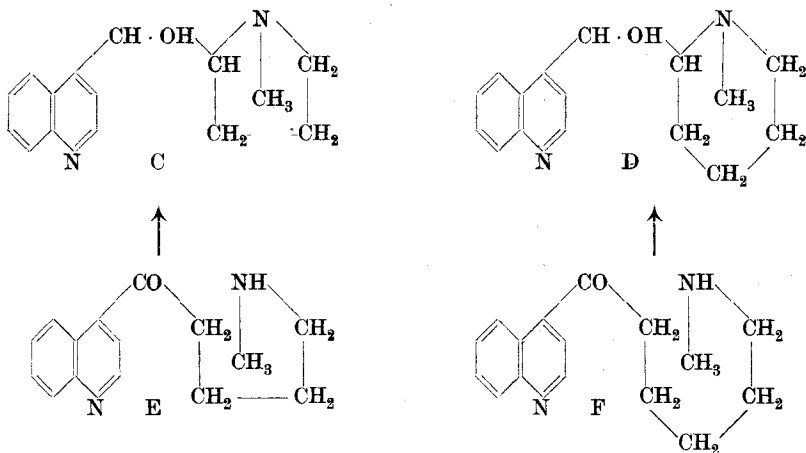
Als Ersatz des charakteristischen bicyclischen Chinuclidinkernes der China-alkaloide (vergl. Dihydro-cinchonin, Formel VI) weisen diese beiden Körperklassen monocyclische Ringsysteme auf, denen aber wichtige Merkmale des Chinuclidinkernes abgehen. Beim Typus A ist das Bindekohlenstoffatom zwischen dem Stickstoff und der Carbinolgruppe kein Ringglied wie bei den China-alkaloiden. Der Typus B erfüllt zwar diese Bedingung, die aromatische Natur des Pyrrolringes bietet jedoch kein Äquivalent für den hydrierten Chinuclidinring.

¹⁾ B. 46, 1823 (1913).

²⁾ B. 50, 144 (1917).

³⁾ B. 50, 1499 (1917).

Dagegen gleichen die noch unbekanntten Typen C und D sehr weitgehend den China-alkaloïden in bezug auf die zwei wichtigsten



Charakteristika des Chinuclidinringes: *hydriertes System mit stark basischen Eigenschaften* sowie *Ringstellung des Bindekohlenstoffatoms*. Diese bedingen auch den für die China-alkaloïde (VI) so spezifischen Übergang in die China-toxine (IV), der daher wohl in entsprechender Weise auch bei den Verbindungen C und D zu erwarten ist.

Diese Analogie kann auch in synthetischer Richtung verwertet werden. Die Typen C und D, die man als *monocyclische China-alkaloïde* — im Gegensatz zu den natürlichen bicyclischen — bezeichnen kann, sollten sich entsprechend der Umwandlung der monocyclischen China-toxine (IV) in die bicyclischen Alkaloïde (VI) aus den aliphatischen China-toxinen E und F gewinnen lassen.

Die Synthese derartiger aliphatischer China-toxine ist in der folgenden Abhandlung beschrieben. Über deren Umwandlung in die cyclischen Verbindungen soll hauptsächlich später berichtet werden.

Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Synthetische Versuche in der Chininreihe III. Aliphatische China-toxine

von

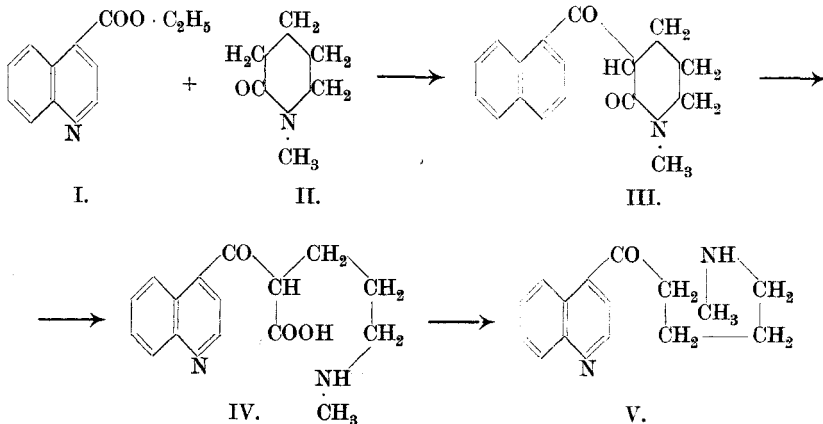
L. Ruzicka

(teilweise gemeinsam mit C. T. Seidel).

(6. V. 21.)

Um die Synthese der in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ aufgestellten Typen von monocyclischen China-alkaloiden zu ermöglichen, wurden zunächst die dazu nötigen aliphatischen China-toxine hergestellt, und zwar durch systematische Anwendung einer neuartigen Reaktion, der Kondensation von Chinolin- γ -carbonsäure-estern mit Lactamen von δ - und ϵ -Aminosäuren²⁾.

Es wurde so aus Cinchoninsäure-äthylester (I) und N-Methyl- α -piperidon (Lactam der δ -Methylamino-valeriansäure, II) mittels Natriumäthylats das Kondensationsprodukt III gewonnen, welches bei der Verseifung durch Salzsäure, über die unbeständige Zwischenstufe der β -Ketonsäure IV, Kohlendioxyd abspaltet und ins aliphatische China-toxin [γ -Chinolyl]-[δ -methylaminobutyl]-keton V übergeht.

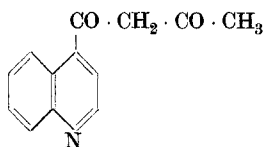


¹⁾ Helv. 4, 482 (1921).

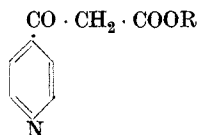
²⁾ Über deren Gewinnung vergl. Helv. 4, 472 (1921).

Diese Reaktion ist eine Modifikation der Acetessigester-kondensation, die im allgemeinen durch eine Alkoholabspaltung zwischen einer Carbonestergruppe und einer reaktionsfähigen Methylengruppe charakterisiert ist. Sonst wird aber bei diesen Alkoholabspaltungen das Wasserstoffatom von einem Methylen entnommen, das einer Carbonester- oder einer Ketongruppe benachbart ist. Andere Beispiele für die Acetessigester-kondensation bei Säureamid-artigen Verbindungen sind nicht bekannt. Es soll daher diese Reaktion auch auf einfachere Fälle übertragen werden; insbesondere wäre zu prüfen, wie weit die Kondensation von der Bindungsart der Carbonestergruppe abhängt. Erwähnt sei, dass z. B. der α' -Methoxy-pyridin- β -carbonsäure-äthylester (XIX, S. 504) mit N-Methyl- α -piperidon nicht reagiert.

Gewöhnliche Acetessigester-kondensationen sind in der Pyridin- und Chinolinreihe schon mehrfach ausgeführt worden. *H. Weidel*¹⁾ stellte aus Cinchoninsäure-ester und Aceton das Acetylacetyl-chinolin her²⁾:



*A. Pinner*³⁾ gewann aus den Estern der Pyridincarbonsäuren durch Kondensation mit Fettsäure-estern Verbindungen vom folgenden Typus:



P. Rabe und *R. Pasternack*⁴⁾ benützten diese Reaktion zur Synthese des γ -Chinoloyl-essigesters $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{R}$ und schliesslich *P. Rabe* und *K. Kindler*⁵⁾ zum Aufbau der China-toxine.

Nach der eingangs formulierten Reaktion wurden dann weitere Vertreter der aliphatischen China-toxine hergestellt und so aus Cinchoninsäure-ester und N-Äthyl- α -piperidon die Verbindungen VI und

¹⁾ M. 17, 401 (1896).

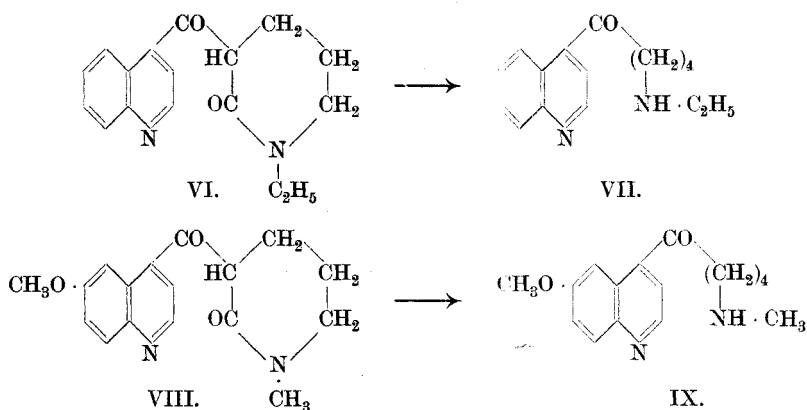
²⁾ Vergl. auch die analoge Reaktion beim Picolinsäure-ester, *Micko*, M. 17, 442 (1896).

³⁾ B. 34, 4234 (1901).

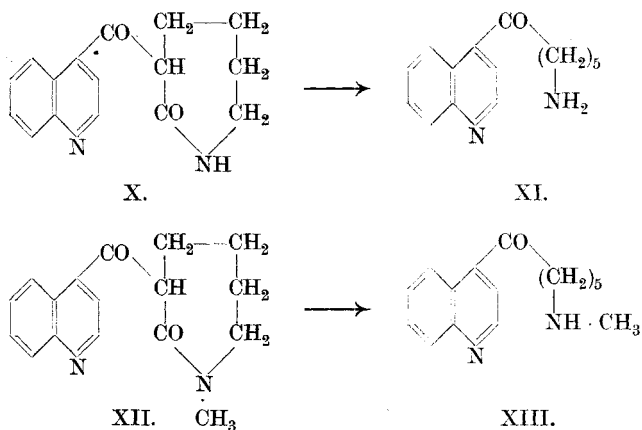
⁴⁾ B. 46, 1032 (1913).

⁵⁾ B. 51, 1360 (1918); vergl. Formulierung S. 484.

VII gewonnen, ferner aus Chininsäure-ester und N-Methyl- α -piperidon die analogen Körper VIII und IX.



Ausser dieser Gruppe der $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\delta\text{-alkylaminobutyl}]\text{-ketone}$ wurden dann auch Vertreter der ϵ -Aminopentyl-Reihe gewonnen. So entsteht aus Cinchoninsäure-ester und Cyclohexanon-isoxim über das Kondensationsprodukt X das $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\epsilon\text{-aminopentyl}]\text{-keton}$ (XI),

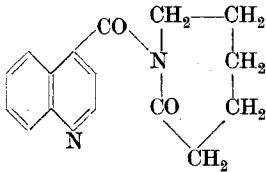


und aus dem N-Methyl-cyclohexanon-isoxim (Lactam der ϵ -Methyl-amino-capronsäure) die entsprechenden N-Methylverbindungen XII und XIII.

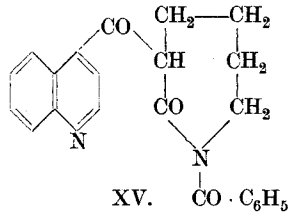
Da das Cyclohexanon-isoxim durch Natriumäthylat, also bei den Bedingungen der Kondensation, eine Natriumverbindung gibt, die mit Dimethylsulfat ins N-Methylderivat übergeht¹⁾, so kam für das

¹⁾ Helv. 4, 473 (1921).

Kondensationsprodukt X auch die isomere Formel XIV in Betracht. Diese liess sich jedoch ausschliessen, da auch aus dem Benzoylcyclohexanon-isoxim ein Kondensationsprodukt XV entstand, das bei der Verseifung das gleiche [γ -Chinoly]-[ϵ -aminopentyl]-keton XI lieferte.



XIV.



XV. $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Bei Anwendung der N-Alkyl- α -piperidone entstehen die primären Kondensationsprodukte (III, VI, VIII) in 55—60% Ausbeute, bei den ϵ -Amino-lactamen (X und XII) sinkt diese auf etwa 20%. Es entstehen aber bei der Kondensation keine Nebenprodukte in nennenswerter Menge; die nicht in Reaktion getretenen Anteile der Ausgangsstoffe können im Gegenteil meistens sehr vollständig wieder in einfacher Weise regeneriert werden. Daraus folgt, dass es sich auch hier wie bei der gewöhnlichen Acetessigester-kondensation um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Durch Wiederholung der Kondensation mit dem regenerierten Material wird die tatsächliche Ausbeute an dem Reaktionsprodukt natürlich wesentlich gesteigert, so dass sie auch bei den ϵ -Aminosäure-lactamen auf über 50% gebracht werden kann.

Etwas genauer wurde die Kondensation zwischen Cinchoninsäureäthylester und N-Methyl- α -piperidon inbezug auf die Änderung der Ausbeute am Kondensationsprodukt bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es wurde dabei gefunden, dass schon durch Digerieren der Ausgangsmaterialien bei gewöhnlicher Temperatur eine 50%ige Umsetzung erreicht wird. Das Gleichgewicht wird hier also durch weitere Temperaturerhöhung nicht mehr wesentlich verschoben.

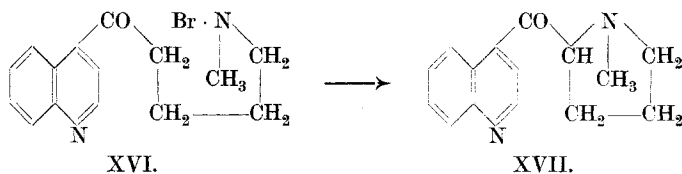
Die primären Kondensationsprodukte sind grösstenteils gut kristallisierte Verbindungen, während die daraus gewonnenen aliphatischen China-toxine bis auf eine Ausnahme (V) nicht zur Krystallisation neigten; sie gleichen in dieser Beziehung den monocyclischen China-toxinen. Dagegen konnten die Dichlorhydrate der aliphatischen China-toxine in festem Zustande als hygroskopische Pulver gewonnen werden. Zur Charakterisierung der flüssigen Verbindungen leistete die Pikrolonsäure gute Dienste; dieselbe lieferte noch recht beständige Additionsprodukte, wo die entsprechenden Pikrate kurz nach der Her-

stellung verharzten. Die Styphnate nahmen in dieser Beziehung oft eine Mittelstellung ein.

Erwähnenswert ist ferner, dass die $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\delta\text{-alkylaminobutyl}]$ -ketone sämtlich in Äther leicht löslich sind, die beiden Pentyl-ketone jedoch hauptsächlich in einer ätherunlöslichen Form (neben geringeren Mengen ätherlöslicher Anteile) gewonnen werden¹⁾.

Welche dieser Formen das wirkliche Keton darstellt, liess sich nicht entscheiden, da die Verbindungen flüssig sind. Beim $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\epsilon\text{-aminopentyl}]$ -keton (XI) konnten aus beiden Formen mit sauren Reagentien die gleichen krystallisierten Derivate (Dichlorhydrat, Dipikrolonat) erhalten werden. Es ist danach möglich, dass in der einen Form (wohl der ätherunlöslichen) ein inneres oder dimolekulares Kondensationsprodukt vorliegt, entstanden durch Wechselwirkung zwischen der Amino- bzw. Alkylamino-gruppe und der Ketongruppe. Es bilden sich ja bekanntlich auch bei einfacheren Aminoketonen derartige Selbstkondensationsprodukte, die durch Säuren wieder in Derivate des Aminoketons übergehen²⁾.

Die aliphatischen China-toxine lassen sich analog den monocyclischen China-toxinen³⁾ mit Brom in Bromiminderivate überführen, deren Dibromhydrate gut krystallisieren. Durch Einwirkung von Alkali wird daraus leicht Bromwasserstoff abgespalten unter Cyclisation und Bildung des entsprechenden monocyclischen China-ketons. So entsteht aus dem Bromimin des $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\delta\text{-methylamino-butyl}]$ -ketons (XVI) das $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\alpha\text{-N-methyl-pyrrolidyl}]$ -keton (XVII):



Die Arbeit wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt, sowohl zur Herstellung weiterer Vertreter der aliphatischen China-toxine wie auch zur Cyclisation derselben.

Über die physiologischen Eigenschaften der neuen Verbindungen soll später im Zusammenhange mit einem grösseren experimentellen Material berichtet werden.

¹⁾ Die monocyclischen China-toxine sind in Äther ziemlich leicht löslich.

²⁾ Vergl. auch *Helv.* **3**, 810 (1920).

³⁾ *P. Rabe*, *B.* **44**, 2088 (1911); *A. Kaufmann* und *M. Huber*, *B.* **46**, 2913 (1913).

Experimenteller Teil.

A. Kondensation von Cinchoninsäure-äthylester¹⁾ mit N-Methyl- α -piperidon.

Vorversuche zeigten, dass diese Reaktion sowohl mittels trockenen gepulverten Natriumäthylats wie auch mit zerstäubtem Natrium durchführbar ist. Als Lösungsmittel erwiesen sich Benzol und die homologen Benzolkohlenwasserstoffe sowie besonders Petroläther geeignet. Schon bei 24-stündigem Schütteln der Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur wird eine Ausbeute von etwa 50% am Kondensationsprodukt erhalten. Diese Ausbeute kann auch durch kürzeres sowie mehrtägiges Erwärmen auf verschiedene Temperaturen nicht mehr wesentlich erhöht werden. Ferner wurde die Anwendung eines Überschusses an Natriumäthylat (etwa $1\frac{1}{3}$ Mol.) als günstig befunden; eine weitere Steigerung desselben bis auf 2 Mol. blieb ohne Einfluss auf die Ausbeute. Es wurde schliesslich folgende Arbeitsweise gewählt.

145 gr Cinchoninester und 81,5 gr N-Methyl- α -piperidon²⁾ wurden in 200 cm³ tief siedendem Petroläther mit 70 gr gepulvertem Natriumäthylat 15 Stunden geschüttelt. Die braune flüssige Masse wird nach zwölf-stündigem Kochen am Rückflusskühler zäher. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in kaltem Wasser aufgenommen. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird die Petrolätherschicht abgetrennt; darin sind nur geringe Mengen Cinchoninester gelöst. In der braunen wässrigen Lösung wird nun unter Eiskühlung die Hauptmenge des Alkalis durch Eisessigzusatz neutralisiert, wobei die Lösung aber noch klar bleiben muss, und dann durch Sättigen mit Kohlensäure das Kondensationsprodukt gefällt. Dasselbe krystallisiert meistens rasch und kann durch Abfiltrieren³⁾ und Nachwaschen mit Wasser oder Aufnehmen in Äther gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt so etwa 115 gr, entsprechend 60% der Theorie.

¹⁾ Die Gewinnung des Cinchoninsäure-esters aus Cinchonin konnte insofern etwas vereinfacht werden, als das bei der üblichen Aufarbeitung der Oxydationslösung erhaltene cinchoninsäure Kupfer in verdünnt salzsaurer Lösung (und nicht in heisser wässriger Suspension) bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung kann zur Trockne verdampft und direkt verestert werden.

²⁾ Siehe Darstellung S. 474.

³⁾ Es ist dabei zu beachten, dass das Kondensationsprodukt in der konzentrierten wässrigen Lösung des Reaktionsgemisches ziemlich löslich ist, und erst bei genügender Verdünnung mit Wasser fast vollständig ausfällt.

Aus der wässrigen Mutterlauge können die nicht in Reaktion getretenen Anteile der Ausgangsstoffe fast quantitativ wieder regeneriert werden. Durch erschöpfendes Extrahieren mit Äther im Extraktionsapparate (etwa drei Tage) gewinnt man bei nachfolgender Destillation des Ätherlöslichen im Vakuum das N-Methyl- α -piperidon zurück. Die wässrige Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft und mit Alkohol das Chlorhydrat der Cinchoninsäure vom Kochsalz abgetrennt.

Da Nebenprodukte in nennenswerter Menge nicht entstehen, lassen sich die Ausgangskörper durch Wiederholung der Operation sehr weitgehend im Sinne des gewünschten Kondensationsproduktes verwerten.

[γ -Chinolyl]-[β -N-methyl- α -piperidonyl]-keton. (Formel III.)

Das so gewonnene, meistens völlig krystallisierte Kondensationsprodukt kann durch Umkrystallisieren aus Äther im analysenreinen Zustand erhalten werden. Es stellt so kaum gefärbte, durchsichtige monokline Prismen vom Smp. 95° dar, die beim Pulverisieren ein weisses Pulver ergeben. In konzentrierter alkoholischer Lösung entsteht mit Ferrichlorid eine dunkle, fast schwarze Färbung, die bei starkem Verdünnen violett wird. Beim Auflösen der Substanz in der 1 Mol. Chlorwasserstoff entsprechenden Menge wässriger, verdünnter Salzsäure tritt starke Gelbfärbung ein (in konz. Zustände gelbbraun). Zur Analyse wurde im Vakuum bei 40° getrocknet.

0,1152 gr Subst. gaben 0,3031 gr CO_2 und 0,0633 gr H_2O

0,1246 gr Subst. gaben 11,4 cm^3 N_2 (16° , 730 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 71,64 H 5,97 N 10,45%
Gef. „ 71,76 „ 6,15 „ 10,38%

Pikrat. In alkoholischer Lösung entsteht mit Pikrinsäure sofort ein gut krystallisierter Niederschlag (im Gegensatz zu den Pikraten der weiteren Umwandlungsprodukte, die amorph und flockig ausfallen). Das bei 207° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung schmelzende Produkt ändert den Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht; es wird so in Form kleiner, hellgelbbrauner, nadelförmiger Blättchen gewonnen.

0,1176 gr Subst. gaben 0,2296 gr CO_2 und 0,0407 gr H_2O

0,1225 gr Subst. gaben 15,6 cm^3 N_2 (16° , 729 mm)

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}_5$ Ber. C 53,11 H 3,82 N 14,08%
Gef. „ 53,26 „ 3,87 „ 14,42%

[γ -Chinolyl]-[δ -methylamino-butyl]-keton. (Formel V.)

Bei zweitägigem Erwärmen des oben beschriebenen Kondensationsproduktes vom Smp. 95° mit 25proz. Salzsäure im Bombenrohr auf 100° ist zwar starker Druck im Rohr bemerkbar, die durch Versetzen mit Soda abgeschiedene Substanz zeigt aber noch schwache Ferrichloridreaktion. Dagegen kann durch dreistündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 120—130° oder durch eintägiges Kochen mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure am Rückflusskühler¹⁾ vollständige Verseifung, erkenntlich am Verschwinden der Ferrichloridreaktion, erzielt werden. Zur Aufarbeitung wird zweckmässig die überschüssige Salzsäure im Vakuum durch Erwärmen abgesaugt, mit Sodalösung übersättigt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach scharfem Trocknen mit gepulverter Pottasche und Verdampfen des Äthers wird ein dickflüssiges hellbraunrotes Öl erhalten, das ziemlich reines [γ -Chinolyl]-[δ -methylamino]-butyl-keton darstellt und so direkt weiter verarbeitet werden kann. Die Ausbeute nähert sich der theoretischen. Bei längerem Stehen an der Luft, hauptsächlich in dünner Schicht, tritt teilweise Verharzung unter Dunkelfärbung ein. Eingeschmolzene Proben begannen nach monatelangem Stehen allmählich zu krystallisieren und erstarrten im Laufe eines Jahres fast vollständig. Die so entstehende glasige Masse enthält eingeschlossene dunkle Harzanteile, von denen sie nicht befreit werden konnte. Die Substanz ist so immer noch in Äther leicht löslich; beim Versetzen der von den schwerer löslichen Schmierem abfiltrierten ätherischen Lösung mit Petroläther und Abkühlen auf 0° konnte keine Krystallisation erzielt werden.

Dipikrolonat. Da sich die mit Pikrinsäure und Trinitroresorcin erhaltenen Fällungen nicht gut umkrystallisieren lassen, wurde die Additionsverbindung an Pikrolonsäure hergestellt. Durch Eingiessen der konzentrierten alkoholischen Ketonlösung in eine gesättigte Lösung von etwa 3 Mol. Pikrolonsäure in Alkohol wird ein gelbbrauner Niederschlag erhalten, der sich aus Alkohol gut umkrystallisieren lässt und bei 160° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung schmilzt. Zur Analyse wurde im Vakuum bei ca. 70° getrocknet.

0,1310 gr Subst. gaben 0,2624 gr CO₂ und 0,0532 gr H₂O

0,1119 gr Subst. gaben 18,0 cm³ N₂ (16°, 727 mm)

C₃₅H₃₄O₁₁N₁₀ Ber. C 54,54 H 4,42 N 18,18%

Gef. „ 54,66 „ 4,54 „ 18,18%

Dichlorhydrat. Das Keton löst sich in 1 Mol. wässriger Salzsäure nicht vollständig auf, sondern erst bei Zusatz eines weiteren Mols. Zur

¹⁾ Am besten in Kohlendioxidatmosphäre.

Überführung ins Dichlorhydrat wird das Keton mit überschüssiger wässriger oder alkoholischer Salzsäure versetzt und im Vakuum vollständig eingedunstet. Auch kann man auf die Isolierung des freien Ketons bei der Verseifung des Kondensationsprodukts verzichten und den Rückstand nach dem Entfernen der überschüssigen Salzsäure direkt aufs Dichlorhydrat verarbeiten. Diese so gewonnenen rohen Produkte krystallisieren meistens nach einigem Stehen. Sonst wird durch Auflösen in wenig kochendem Alkohol und Erkaltenlassen Krystallisation erzielt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wird ein fast farbloses Pulver erhalten, das sehr zerfließlich ist und nach dem Trocknen (im Vakuum bei 50°) bei 171—172° unter Zersetzung schmilzt (im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen).

0,2700 gr Subst. gaben 0,2425 gr AgCl
 $C_{15}H_{20}ON_2Cl_2$ Ber. Cl 22,54%
 Gef. „ 22,23%

Auch das aus dem reinen Dichlorhydrat durch Alkali abgeschiedene Keton verhält sich wie oben beschrieben.

Bromierung. 70 gr des [γ -Chinolyl]-[δ -methylamino-butyl]-ketons wurden in 200 cm³ 40-%iger Bromwasserstoffsäure gelöst und unter Erwärmen auf 50° und Rühren mit der Turbine im Laufe einiger Stunden 50 gr Brom in Dampfform eingeleitet. Die Lösung bleibt so völlig klar; wird dagegen unter weniger vorsichtigen Bedingungen gearbeitet, so scheiden sich teilweise unlösliche Schmierer ab. Nach dem Absaugen der Bromwasserstoffsäure im Vakuum bei etwa 40° wird der Rückstand in Alkohol heiss gelöst. Nach dem Erkalten erhält man daraus etwa 100 gr Krystalle und durch Konzentrieren der Mutterlauge noch weitere Anteile. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt deren Schmelzpunkt ziemlich scharf bei 149°. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren sinkt der Schmelzpunkt und wird weniger scharf. Nach der Analyse besteht die Substanz aus dem Dibromhydrat des [γ -Chinolyl]-[δ -methylbromamino-butyl]-ketons (XVI). Zur Gewichtskonstanz wurde im Vakuum bei 40° getrocknet.

0,1988 gr Subst. gaben 0,2690 gr CO₂ und 0,0726 gr H₂O
 0,1743 gr Subst. gaben¹⁾ 0,2045 gr AgBr
 0,1146 gr Subst. gaben²⁾ 0,0896 gr AgBr (HBr-Bestimmung)
 $C_{15}H_{19}ON_2Br_3$ Ber. C 37,27 H 3,93 Br 49,69 HBr 33,54%
 Gef. „ 36,92 „ 4,08 „ 49,97 „ 33,62%

¹⁾ Zur Bestimmung des Gesamtbromgehaltes wurde die wässrige Lösung der Substanz mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei eine anfängliche Trübung beim Zusatz überschüssiger Lauge verschwindet. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wurde mit Silbernitrat gefällt.

²⁾ Zur Bromwasserstoffbestimmung wurde die salpetersaure Lösung der Substanz mit Silbernitrat in der Kälte gefällt. Wird dagegen mit Silbernitrat am Wasserbade erhitzt, so wird auch das dritte Bromatom abgespalten.

[γ -Chinolyl]-[α -N-methyl-pyrrolidyl]-keton. (Formel XVII.)

Schon die obigen Bromwasserstoffbestimmungen zeigen, dass das Iminobromatom überaus leicht herausgenommen wird. Zur Gewinnung des cyclischen Ketons wurde folgendermassen verfahren. Die eiskalte, wässrige Lösung des Dibromhydrates des bromierten Ketons (XVI) wird mit überschüssiger Pottaschelösung versetzt und nach gutem Durchschütteln einige Mal mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen über Pottasche wird die hellgelbgefärbte Lösung am besten durch Absaugen im Vakuum vom Äther befreit. Man erhält so ein hellrötlich gefärbtes dickflüssiges Öl, das äusserst unbeständig ist und sich schon bei schwachem Erwärmen wie bei längerem Stehen dunkler färbt und teilweise in Äther-unlösliche Harze verwandelt.

Um charakterisierbare Produkte zu gewinnen, wurde die ätherische Lösung sofort nach der Darstellung mit einer verdünnten Salzsäurelösung, die 1 Mol. Chlorwasserstoff enthielt, gut durchgeschüttelt, wobei das gesamte Keton als Chlorhydrat in die wässrige Lösung übergeht. Beim Eindampfen im Vakuum unter gelindem Erwärmen wurde ein zäher rot-violetter Rückstand erhalten. Nach dem Aufnehmen in heissem Alkohol bleibt ein krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt ca. 300° ungelöst und nach dem Filtrieren des letzteren scheidet sich aus der alkoholischen Lösung ein anderes roh bei etwa 180° schmelzendes Chlorhydrat ab. Das Mengenverhältnis der beiden Produkte ändert sich bei verschiedenen Versuchen. Es wurden so z. B. aus 90 gr des Dibromhydrats XVI etwa 8 gr des Chlorhydrats vom Zersetzungspunkte 300° und eine etwas grössere Menge der bei 180° schmelzenden Verbindung erhalten. Die Hauptmenge des Chlorhydrats krystallisiert jedoch nicht.

Später wurde zusammen mit *C. T. Seidel* gefunden, dass die Ausbeute an krystallisierten Chlorhydraten wesentlich erhöht werden kann, wenn das Arbeiten in wässriger Lösung vermieden wird und man die Bromwasserstoffabspaltung in alkoholischer Lösung durchführt. Dabei tritt auch die Menge des Chlorhydrats vom Zersetzungspunkte 300° sehr zurück und es bildet sich neben dem Körper vom Smp. 180° noch ein neues tiefer schmelzendes Chlorhydrat. Über diese Versuche soll später genauer berichtet werden.

Das roh bei 180° schmelzende Chlorhydrat zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstant bleibenden Smp. von 185 bis 186° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1639 gr Subst. gaben 0,3661 gr CO₂ und 0,0958 gr H₂O
 0,1354 gr Subst. gaben 0,3041 gr CO₂ und 0,0818 gr H₂O
 0,2000 gr Subst. gaben 16,9 cm³ N₂ (13°, 728 mm)
 0,2446 gr Subst. gaben 0,1200 gr AgCl
 0,2773 gr Subst. gaben 0,1340 gr AgCl

C ₁₅ H ₁₉ O ₂ N ₂ Cl	Ber.	C 61,13	H 6,45	N 9,51	Cl 12,06%
	Gef.	„ 60,94	„ 6,54	„ 9,66	„ 12,14%
	„	„ 61,28	„ 6,76		„ 11,96%

Danach liegt also das 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Chlorhydrat des [γ -Chinoly]-[α -N-methyl-pyrrolidyl]-ketons (XVII) vor, C₁₅H₁₆ON₂ · H₂O · HCl.

Das zweite Produkt zeigt auch nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Zersetzungspunkt von etwa 300°. Dieses Chlorhydrat ist auch in heissem Alkohol so gut wie unlöslich. Bei verschiedenen Darstellungen wurden die gleichen Analysenwerte erhalten, aus denen nur so viel ersehen werden konnte, dass es sich hier um kein einfaches Reaktionsprodukt handelt.

Gef. ¹⁾ C 64,2 H 5,1 N 7,6 Cl 14,1%

Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats vom Zersetzungspunkte 300° mit Pottaschelösung wird eine feste Base gefällt, die sowohl vor wie nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215° unter Zersetzung schmilzt. Auch aus den Analysen dieses Körpers konnte keine einfache Formel berechnet werden.

Gef. ¹⁾ C 76,0 H 5,2 N 9,2

B. Kondensation von Cinchoninsäure-äthylester mit N-Aethyl- α -piperidon.

27 gr Cinchoninsäure-äthylester und 17 gr N-Aethyl- α -piperidon wurden mit 13 gr Natriumäthylat (1½ Mol.) ganz analog wie bei der N-Methylverbindung kondensiert und aufgearbeitet. Durch Fällen des wässrigen Auszuges des Kondensationsproduktes mit Kohlendioxyd und Aufnehmen in Äther werden 24 gr des nicht krystallisierenden [γ -Chinoly]-[β -N-äthyl- α -piperidonyl]-ketons (Formel VI) erhalten, entsprechend 63% Ausbeute. Zur Charakterisierung wurde es in der üblichen Weise ins Pikrat übergeführt. Der hellgelbe pulverige Niederschlag lässt sich aus viel Alkohol umkrystallisieren, wobei er sich etwas dunkler färbt. Vor wie nach dem Umkrystallisieren liegt der Zersetzungspunkt des Pikrats bei 223—225°. Die Substanz, die ein Mono-pikrat darstellt, war nicht ganz rein zu erhalten.

0,1168 gr Subst. gaben 0,2356 gr CO₂ und 0,0461 gr H₂O

C ₂₃ H ₂₁ O ₉ N ₅	Ber.	C 54,01	H 4,11%
	Gef.	„ 55,03	„ 4,41%

¹⁾ Es seien hier nur die Mittelwerte von jeweils mehreren Analysen angegeben.

[γ -Chinolyl]-[δ -äthylamino-butyl]-keton. (Formel VII.)

Das beschriebene rohe Kondensationsprodukt wurde mit der siebenfachen Menge konz. Salzsäure zwei Tage gekocht. Nach dem Absaugen im Vakuum zur Trockne (bis 100°) wird der feste Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Das Dichlorhydrat wird so als fast farbloses, hygroskopisches Pulver vom Zersetzungspunkt 166—167° gewonnen.

Das aus dem reinen Dichlorhydrat durch Übersättigen der wässrigen Lösung mit Soda abgeschiedene Keton wurde in Äther aufgenommen. Das nach dem Trocknen und Verdampfen der ätherischen Lösung erhaltene dickflüssige hellgefärbte Öl krystallisierte auch bei langem Stehen nicht.

Dipikrolonat. Aus dem so erhaltenen Keton wurde in der bei der N-Methyl-Verbindung beschriebenen Weise das Dipikrolonat hergestellt. Der pulverige hellgelbbraune Niederschlag schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0,1364 gr Subst. gaben 0,2788 gr CO₂ und 0,0590 gr H₂O

C₃₆H₃₆O₁₁N₁₀ Ber. C 55,12 H 4,59%
Gef. „ 55,77 „ 4,84%

Bromierung. Durch Bromierung des Ketons nach der auf S. 494 beschriebenen Methode wird in guter Ausbeute das Dibromhydrat des [γ -Chinolyl]-[δ -äthylbromamino-butyl]-ketons erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 161—162° unter Zersetzung schmilzt. Bei der Gesamtbrombestimmung (nach der Vorschrift S. 494, Anm. 1) gaben

0,2009 gr Subst. 0,2262 gr AgBr

C₁₆H₂₁ON₂Br₃ Ber. Br 48,28% Gef. 47,95%

C. Kondensation von Chininsäure-äthylester mit N-Methyl- α -piperidon

(teilweise mitbearbeitet von C. T. Seidel).

157 gr Chininsäure-äthylester und 77 gr N-Methyl- α -piperidon wurden in 400 cm³ Petroläther mit 61 gr Natriumäthylat (1½ Mol.) 24 Stunden gekocht. Die anfangs flüssige Reaktionsmasse setzt sich als brauner fester Kuchen ab. Zur Aufarbeitung erwies es sich zweckmässig, mit überschüssige Essigsäure enthaltendem Wasser zu digerieren, wobei sich das Kondensationsprodukt flockig abscheidet. Nach dem Übersättigen mit Bicarbonatlösung wird dasselbe filtriert. Erhalten wurden 105 gr, entsprechend etwa 50% der theoretischen Ausbeute.

Aus der Mutterlauge können in der beschriebenen Weise die nicht in Reaktion getretenen Anteile der Ausgangsmaterialien fast vollständig regeneriert werden.

[*γ-p-Methoxy-chinolyl*]-[*β-N-methyl-α-piperidonyl*]-keton. (Formel VIII.)

Das Kondensationsprodukt wird nach dem Umkrystallisieren aus Äther in Form schön ausgebildeter, durchsichtiger, farbloser Prismen vom Smp. 125—126° erhalten.

0,1128 gr Subst. gaben 0,2843 gr CO₂ und 0,0639 gr H₂O

C ₁₇ H ₁₈ O ₃ N ₂	Ber. C	68,45	H	6,04%
	Gef. „	68,79	„	6,34%

Beim Auflösen in 1 Mol. verdünnter, wässriger Salzsäure tritt Gelbfärbung ein. Das Chlorhydrat ist in konzentrierter wässriger Lösung schwerlöslich.

Pikrat. Dasselbe wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form gelber Nadelchen vom Smp. 212—213° erhalten.

0,1406 gr Subst. gaben 0,2725 gr CO₂ und 0,0517 gr H₂O

C ₂₃ H ₂₁ O ₁₀ N ₅	Ber. C	52,37	H	3,99%
	Gef. „	52,89	„	4,11%

[*γ-p-Methoxy-chinolyl*]-[*δ-methylamino-butyl*]-keton. (Formel IX.)

Die Verseifung des Kondensationsproduktes mit Salzsäure wird in der oben beschriebenen Art durchgeführt. Nach dem Absaugen der überschüssigen Salzsäure ist es hier nötig, mit Natronlauge zu übersättigen (nicht mit Natriumcarbonat!) und das abgeschiedene Keton in Äther aufzunehmen. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung werden geringe Mengen eines noch nicht näher untersuchten krystallisierten Körpers erhalten, der vielleicht die freie p-Oxychinolyl-Verbindung darstellt, entstanden durch partielle Verseifung der Methoxygruppe beim Kochen mit Salzsäure.

Das Methoxyketon ist ein dickflüssiges hellgefärbtes Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Mit Pikrinsäure und Trinitroresorcin werden wenig beständige Fällungen erhalten.

Dipikrolonat. Dasselbe wurde durch Eingießen einer alkoholischen Lösung des Ketons in überschüssige Pikrolonsäurelösung erhalten und, da es in Alkohol auch beim Kochen fast unlöslich ist,

zur Analyse abfiltriert und mit heissem Alkohol gut nachgewaschen. Der Zersetzungspunkt des gelben Krystallpulvers liegt bei 212—214°.

0,1250 gr Subst. gaben 0,2497 gr CO₂ und 0,0539 gr H₂O

C₃₆H₃₆O₁₂N₁₀ Ber. C 54,00 H 4,50%
Gef. „ 54,50 „ 4,82%

Dichlorhydrat. Das Keton wurde in 2 Mol. Salzsäure aufgelöst, im Vakuum zur Trockne verdampft und der zähe braune Rückstand in Alkohol heiss gelöst. Nach dem Erkalten erstarrt fast die ganze Masse zu kanariengelben Nadelchen vom Smp. 167—168°, die bei weiterem Umlösen weder die Farbe noch den Schmelzpunkt ändern. Die Substanz ist in Wasser leicht löslich.

0,2502 gr Subst. gaben 0,2075 gr AgCl

C₁₆H₂₂O₂N₂Cl₂ Ber. Cl 20,58%
Gef. „ 20,52%

Bromierung. Das in der bei den anderen Ketonen beschriebenen Weise hergestellte Dibromhydrat des [γ -p-Methoxy-chinoly]-[δ -methylbromamino-butyl]-ketons ist leichter löslich als die methoxylfreie Verbindung und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 134—135°.

0,2728 gr Subst. gaben 0,2998 gr AgBr

C₁₆H₂₁O₂N₂Br₃ Ber. Br 46,78 % Gef. 46,77 %

D. Kondensation von Cinchoninsäure-äthylester mit Cyclohexanon-isoxim

(teilweise mitbearbeitet von C. T. Seidel und E. Hugoson).

Nach der beschriebenen Kondensationsmethode und Aufarbeitung erhält man aus 130 gr Cinchoninester, 73 gr Cyclohexanon-isoxim und 88 gr Natriumäthylat (2 Mol.) durch zweitägiges Kochen in 300 cm³ Benzol und Fällen des auf drei Liter verdünnten, wässrigen Auszuges mit Kohlendioxyd etwa 40 gr des zähen, braungefärbten Kondensationsprodukts.

Beim Arbeiten in Toluollösung im Ölbad bei 100° sowie in kochender Petrolätherlösung wird eine ähnliche Ausbeute erhalten. Dagegen entsteht in alkoholischer Lösung überhaupt kein Kondensationsprodukt.

Auch hier kann durch erschöpfende Extraktion der wässrigen Mutterlauge der Kondensation mittels Äther ein grosser Teil des nicht in Reaktion getretenen Cyclohexanon-isoxims regeneriert werden. Ein Teil scheint allerdings beim Erhitzen mit Natriumäthylat zur

Aminosäure aufgespalten zu werden und kann daher nicht in einfacher Weise gewonnen werden.

Das Kondensationsprodukt ist hier nicht einheitlich. Durch mehrmaliges Ausziehen mit viel Äther wird etwa die Hälfte gelöst; der zurückbleibende Rest ist in Chloroform leicht löslich. Beide Anteile geben in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine Rotfärbung. Die Additionsverbindungen mit Pikrinsäure und Trinitroresorcin lassen sich nicht gut aus Alkohol umkrystallisieren. Die Pikrolonate sind dagegen beständig und stellen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Pulver dar. Das Pikrolonat des ätherlöslichen Anteils schmilzt bei etwa 130° unter Zersetzung, und dasjenige des ätherunlöslichen bei etwa 190°. Nach der Analyse scheint nur das erste aus dem reinen Pikrolonat des [γ -Chinoly]-[3,2-keto-hexamethylen-1-imin]-ketons (Formel X) zu bestehen.

0,1275 gr Subst. (Smp. 130°) gaben 0,2746 gr CO₂ und 0,0528 gr H₂O

C₂₆H₂₄O₇N₆ Ber. C 58,65 H 4,51%
Gef. „ 58,78 „ 4,63%

Die Analysenwerte des Pikrolonats vom Smp. 190° stimmen annähernd auf die gleiche Formel.

[γ -Chinoly]-[ϵ -aminopentyl]-keton. (Formel XI.)

Durch zweitägiges Kochen von 40 gr des rohen Kondensationsproduktes mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure im Kohlendioxidstrom, Absaugen der Salzsäure, Übersättigen mit Alkali und Ausschütteln mit Äther werden etwa 6 gr eines ätherlöslichen braunen Öls erhalten. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist in Äther unlöslich und kann durch Aufnehmen in Chloroform gewonnen werden (19,5 gr); es besteht aus einem dunkel-braun gefärbten zähen Öl.

Beide Anteile liefern das gleiche Dipikrolonat und Dichlorhydrat.

Dipikrolonat. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösungen der Substanzen in kalte Pikrolonsäurelösungen werden Produkte erhalten, die nach der Analyse aus Gemischen von Mono- und Di-pikrolonat bestehen. Annähernd reines Dipikrolonat kann nur durch Arbeiten in heisser Lösung gewonnen werden; es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 206—207° unter Zersetzung und besteht aus einem gelb gefärbten Pulver. Auch die Mischprobe der Dipikrolonate aus beiden oben erwähnten Anteilen des Ketons besitzt den gleichen Schmelzpunkt.

0,1413 gr Subst. gaben 0,2854 gr CO₂ und 0,0579 gr H₂O

C₃₅H₃₄O₁₁N₁₀ Ber. C 54,54 H 4,42%
Gef. „ 55,19 „ 4,58%

Dichlorhydrat. Beide Anteile des Ketons geben beim Aufnehmen in wenig überschüssiger alkoholischer Salzsäure nach einigem Stehen reichlich Krystalle vom Smp. und Mischprobe etwa 206° (unter Zersetzung). Die Substanz ist hygroskopisch und wurde im Vakuum bei 80° getrocknet. Durch Umkrystallisieren wird der Schmelzpunkt nicht geändert.

0,1312 gr Subst.¹⁾ gaben 0,1202 gr AgCl

0,1026 gr Subst.²⁾ gaben 0,0925 gr AgCl

$C_{15}H_{20}ON_2Cl_2$ Ber. Cl 22,54%

Gef. „ 22,66 und 22,30%

Kondensation von Cinchoninsäure-äthylester mit N-Benzoyl-cyclohexanon-isoxim.

7 gr Cinchoninsäure-ester und 8,5 gr Benzoyl-cyclohexanon-isoxim wurden mit 3,1 gr Natriumäthylat ($1\frac{1}{3}$ Mol.) in Benzollösung 24 Stunden gekocht. Zur Aufarbeitung wurde der entstandene Kuchen in kaltem Wasser aufgenommen, die Benzollösung abgetrennt und aus der wässrigen Lösung durch Kohlendioxyd das Kondensationsprodukt abgeschieden. Durch Aufnehmen in Äther wurden 4,6 gr desselben (etwa $\frac{1}{3}$ der Theorie) als braune, dickflüssige Masse erhalten, die mit alkoholischem Ferrichlorid eine braun-violette Färbung gibt. In der Benzollösung ist nur ein kleiner Teil des nicht in Reaktion getretenen Benzoyl-cyclohexanon-isoxims enthalten, die Hauptmenge scheint verseift worden zu sein.

Das Kondensationsprodukt (Formel XV) gibt mit Pikrinsäure und Trinitrorésorcin leicht lösliche Fällungen, mit Pikrolonsäure entsteht ein ziemlich schwer lösliches Pikrolonat, das nicht analysenrein erhalten wurde.

Beim Verseifen des Kondensationsproduktes durch zweitägiges Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Bombenrohr auf 130° wurde nach dem Absaugen der überschüssigen Salzsäure und Fällen durch Alkali das [γ -Chinolyl]-[ϵ -aminopentyl]-keton erhalten, aus dem das gleiche Dichlorhydrat vom Smp. 206° wie oben gewonnen werden konnte.

E. Kondensation von Cinchoninsäure-äthylester mit N-Methyl-cyclohexanon-isoxim.

55 gr Cinchoninsäure-ester und 35 gr N-Methyl-cyclohexanon-isoxim (Lactam der ϵ -Methylamino-capronsäure) wurden durch ein-

¹⁾ Aus ätherunlöslichem Anteil des Ketons.

²⁾ Aus ätherlöslichem Anteil des Ketons.

tägiges Kochen mit 25 gr Natriumäthylat in 200 cm³ Petroläther kondensiert. Aufgearbeitet wurde durch Schütteln mit Wasser; in der Petrolätherlösung ist fast keine Substanz enthalten. Die Hauptmenge des Alkalis in der dunkelbraunen wässrigen Lösung wurde durch Eisessig neutralisiert und der Rest durch Kohlendioxyd abgesättigt. Das Kondensationsprodukt ist in der Reaktionslösung ziemlich leicht löslich, fällt erst bei stärkerem Verdünnen mit Wasser teilweise aus und wird, nachdem durch weiteren Wasserzusatz keine Trübung mehr entsteht, in Äther aufgenommen. Durch erschöpfende Extraktion der wässrigen Lösung im Extraktionsapparate mit Äther wird der Rest des Kondensationsproduktes zusammen mit dem nicht in Reaktion getretenen Teil des N-Methyl-cyclohexanon-isoxims gewonnen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Magnesiumsulfat und Verdampfen wird durch oftmaliges Ausziehen des Rückstandes mit tief siedendem Petroläther das N-Methyl-cyclohexanon-isoxim¹⁾ herausgelöst. Der in Petroläther unlösliche Teil sowie das oben durch Fällung mit Kohlendioxyd erhaltene dunkelbraune Öl krystallisieren beim Stehen teilweise. Durch Abnutschen und Waschen mit Äther und Essigester wurden so 6 gr Krystalle erhalten neben 14 gr flüssiger Produkte (zusammen ca. 17% Ausbeute).

Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmelzen die gut ausgebildeten Krystalle bei 151—152°. Sie geben mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine starke Grünfärbung und bestehen nach der Analyse aus dem [γ -Chinoly]-[3,2-keto-hexamethylen-1-methylimin]-keton (Formel XII).

0,1236 gr Subst. gaben 0,3265 gr CO₂ und 0,0729 gr H₂O

C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N ₂	Ber. C 72,33	H 6,38%
	Gef. „ 72,08	„ 6,60%

Zur Kontrolle wurden Kondensationsversuche unternommen, bei denen vermieden wurde, das Kondensationsprodukt bei der Aufarbeitung in wässrig-alkalische Lösung zu bringen, um so eine vielleicht mögliche Spaltung desselben in die Richtung der Ausgangsstoffe zu vermeiden. Nach der Durchführung der Kondensation wurde überschüssige konzentrierte Salzsäure zugesetzt und die salzsaure Lösung nach dem Abtrennen des Petroläthers 24 Stunden gekocht. Die bei der üblichen Aufarbeitung erhaltenen Ketonanteile (vergl. unten) entsprachen ungefähr den sonst erzielten Ausbeuten am Kondensationsprodukt.

¹⁾ Beim Destillieren erhalten: 26 gr.

[γ -Chinolyl]-[ϵ -methylamino-pentyl]-keton. (Formel XIII.)

Durch Verseifung des krystallisierten wie des flüssigen Anteils vom Kondensationsprodukt mit Salzsäure und üblicher Aufarbeitung wird gewöhnlich nur eine geringe Menge eines ätherlöslichen Öls erhalten. Auch hier entsteht in der Hauptsache ein in Äther unlösliches Produkt, das durch Aufnehmen in Chloroform gewonnen wurde. Aus den braun gefärbten dickflüssigen Ölen war kein krystallisiertes Chlorhydrat zu erhalten. Mit Pikrinsäure entstehen unbeständige Additionsprodukte.

Dipikrolonat. In der Kälte werden Gemische von Mono- und Dipikrolonat erhalten. Zur Gewinnung des reinen Dipikrolonats ist es auch hier nötig, die Ketonlösung in heisse, überschüssige alkoholische Lösung von Pikrolonsäure einzugiessen. So wurde aus dem chloroformlöslichen Anteil des Ketons nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol das bei etwa 195° unter Zersetzung schmelzende Dipikrolonat in Form eines gelbbraunen Pulvers erhalten.

0,1377 gr Subst. gaben 0,2792 gr CO₂ und 0,0596 gr H₂O

0,1032 gr Subst. gaben 16,5 cm³ N₂ (19°, 730 mm)

C₃₆H₃₆O₁₁N₁₀ Ber. C 55,12 H 4,59 N 17,85%
Gef. „ 55,31 „ 4,84 „ 17,96%

Distyphnat. In analoger Weise wurde aus dem chloroformlöslichen Keton mit Trinitroresorcin das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 198° unter Zersetzung schmelzende gelbe Distyphnat hergestellt.

0,1510 gr Subst. gaben 0,2500 gr CO₂ und 0,0498 gr H₂O

0,1057 gr Subst. gaben 14,2 cm³ N₂ (18°, 730 mm)

C₂₈H₂₆O₁₇N₈ Ber. C 45,04 H 3,49 N 15,02%
Gef. „ 45,16 „ 3,69 „ 15,14%

Dichlorhydrat. Bei eintägigem Kochen des festen Kondensationsproduktes vom Smp. 151° mit konzentrierter Salzsäure im Kohlendioxydstrom, Eindampfen im Vakuum und Umkrystallisieren des zähen, gelben Rückstandes aus Alkohol wird das Dichlorhydrat des Ketons als hygroskopisches Pulver vom Smp. 179—180° (unter Zersetzung, im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen) gewonnen.

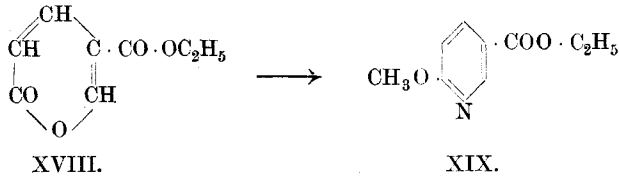
0,1653 gr Subst. gaben 0,1429 gr AgCl

C₁₆H₂₂ON₂Cl₂ Ber. Cl 21,59%

Gef. „ 21,39%

F. Anhang.

Über die Darstellung von α' -Methoxy-pyridin- β -carbonsäure-äthylester
(α' -Methoxy-nicotinsäure-äthylester) XIX.



H. Meyer¹⁾ gewann den α' -Methoxy-nicotinsäure-methylester durch Umsetzung des α' -Chlornicotinsäure-methylesters mit Natriummethylat im Bombenrohr. Pechmann²⁾ stellt die α' -Methoxy-nicotinsäure her, indem er in wässriger Lösung auf Cumalinsäure-ester (XVIII) Methylamin einwirken lässt und den entstandenen Ester — der sich infolge seiner Wasserlöslichkeit nicht einfach isolieren lässt — sofort verseift. Um, in Anschluss an letzteres Verfahren, den α' -Methoxynicotinsäure-äthylester direkt aus dem Cumalinsäure-ester erhalten zu können, nahm ich die Umsetzung mit Methylamin in alkoholischer Lösung vor.

Der Cumalinsäure-äthylester wurde aus Äpfelsäure in einer Operation hergestellt, ohne die freie Cumalinsäure zu isolieren. Je 100 gr Äpfelsäure und 300 gr einer Mischung von gleichen Gewichtsteilen gewöhnlicher konzentrierter und rauchender Schwefelsäure (mit 18% SO₃) wurden nach der Vorschrift von Pechmann³⁾ etwa vier Stunden am Wasserbade erwärmt. Sechs solcher Portionen wurden vereinigt und mit 900 gr absolutem Äthylalkohol drei Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, mit krystallisierter Soda die Säure abgestumpft bis zum Moment, wo eine Salzabscheidung beginnt, und dann oftmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid können durch Destillation im Vakuum etwa 150 gr des Cumalinsäure-äthylesters vom Sdp. 140—142° (12mm) erhalten werden. Der Ester erstarrt vollständig und schmilzt entsprechend den Angaben Marckwalds⁴⁾ bei 36°.

α' -Methoxy-nicotinsäure-äthylester. Zur auf 0° abgekühlten, aus 125 gr Methylaminchlorhydrats bereiteten, Lösung von Methylamin in 300 cm³ Alkohol wurde im Laufe von zwei Stunden die Lösung von 140 gr Cumalinester in 100 cm³ Alkohol in kleinen Portionen ein-

¹⁾ M. 28, 59 (1907).

²⁾ B. 17, 2395 (1884).

³⁾ A. 264, 272 (1891).

⁴⁾ B. 27, 1319 (1894).

getragen. Mit einem neuen Zusatz wurde jeweils gewartet, bis die Temperatur wieder auf 0° gesunken war. Der Alkohol wurde am Wasserbade abgedampft, und der Rückstand destilliert. Der Methoxy-nicotinsäure-ester geht bei 135° (1/4 mm) über und erstarrt fast vollständig. Aus konzentrierter alkoholischer Lösung scheidet er sich in gut ausgebildeten Prismen ab, die bei 71° schmelzen.

0,1063 gr Subst. gaben 0,2313 gr CO₂ und 0,0594 gr H₂O

C₉H₁₁O₃N Ber. C 59,67 H 6,08%

Gef. „ 59,37 „ 6,25%

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Sesquiterpenverbindungen I. Überführung des Cadinens in einen Naphtalin- kohlenwasserstoff

von

L. Ruzicka und Jules Meyer.

(6. V. 21.)

Die einzige Verbindung der Sesquiterpenreihe von bekannter Konstitution ist der aliphatische Sesquiterpenalkohol Farnesol. Es ist *M. Kerschbaum*¹⁾ auf Grund einer speziellen Reaktion gelungen, den Bau dieses Bestandteils verschiedener wohlriechender Blütenöle aufzuklären.

Von dem genaueren Bau der zahlreichen anderen, in der Natur sehr verbreiteten und fast ausschliesslich cyclischen Sesquiterpenverbindungen besitzen wir keine einigermaßen sicheren Kenntnisse. Nur bei wenigen verdanken wir hauptsächlich den eingehenden Untersuchungen von *F. W. Semmler*²⁾ und seinen Mitarbeitern Einblicke auf einzelne Teilstücke der Molekel; niemals konnte jedoch daraus das Kohlenstoffskelett genauer rekonstruiert werden. Auch für die am weitesten aufgeklärten Verbindungen der α -Santalenreihe lässt sich keine bestimmte Konstitutionsformel aufstellen.

¹⁾ B. **46**, 1732 (1913); vergl. auch *C. Harries* und *R. Haarmann*, B. **46**, 1737 (1913).

²⁾ B. **36**, und die späteren Jahrgänge.

Bei den bisherigen Versuchen zur Konstitutionsaufklärung der Sesquiterpene wurden in erster Linie Abbaureaktionen herangezogen, sowohl die üblichen Oxydationsmethoden (Permanganat, Ozon) wie auch in einigen Fällen¹⁾ die Einwirkung erhöhter Temperatur. Es liegt in der Natur des sicher reich verzweigten und an verschiedenen Stellen leicht angreifbaren Kohlenstoffgerüsts der cyclischen Sesquiterpenverbindungen begründet, dass es durch Abbau nur mit unverhältnismässig grosser Mühe — in einzelnen Fällen wohl überhaupt nicht — gelingen dürfte, die genauere Konstitution ausfindig zu machen.

Es scheint uns daher ein neuer Weg bei der Erforschung der Sesquiterpenverbindungen nötig zu sein: die Anwendung der Dehydrierungsmethoden, wobei dann in den Fällen geeigneter Anordnung der Kohlenstoffatome die aromatischen Grundkörper resultieren müssten. Diese, fester gefügt als die hydrierten Abkömmlinge, dürften dann eher charakteristische Abbauprodukte liefern und sich auch leichter synthetisieren lassen. Die sekundäre Aufgabe, die Ermittlung der Lage der Kohlenstoffdoppelbindungen, liesse sich dann an Hand des bekannten Ringsystems weit einfacher erledigen.

In der Literatur sind bisher weder aromatische Grundkörper von Sesquiterpenen noch Versuche zu deren Gewinnung beschrieben. *Capitaine* und *Soubeiran*²⁾ geben nur an, beim Glühen von Cadinendichlorhydrat mit Kalk Spuren einer Verbindung „vom Aussehen und Geruch des Naphtalins“ erhalten zu haben. Naphtalin könnte jedoch nur nach Abspaltung von fünf Kohlenstoffatomen aus Cadinen entstehen. Ferner erwähnt *Semmler*³⁾, aus Sesquiterpenen Naphtalin-körper erhalten zu haben, ohne jedoch die Versuche und die erhaltenen Naphtalinverbindungen irgendwie näher zu beschreiben.

Von den verschiedenen in Betracht kommenden Dehydrierungsmethoden wählten wir zunächst die experimentell einfach ausführbare, durch Erhitzen mit Schwefel, die bei Terpenen anscheinend noch kaum benützt wurde, dagegen besonders wertvolle Dienste leistete bei der Überführung der Abietinsäure ins Reten⁴⁾. Wir unterzogen diesem Verfahren zunächst das in der Natur verbreitetste Sesquiterpen, das bicyclische Cadinen, und erhielten daraus nach der Gleichung $C_{15}H_{24} + 3S \rightarrow C_{15}H_{18} + 3H_2S$ glatt einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$.

¹⁾ *Semmler* und *Jakubowicz*, B. **47**, 2254 (1914).

²⁾ A. **34**, 324 (1840).

³⁾ B. **36**, 103 (1903).

⁴⁾ *Vesterberg*, B. **36**, 4200 (1903).

der die Eigenschaften eines Naphtalinderivats aufweist. Mit Pikrinsäure und Trinitroresorcin entstehen daraus in alkoholischer Lösung gut kristallisierende Additionsverbindungen. Bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol wird die Dihydroverbindung $C_{15}H_{20}$ erhalten, die keine Pikratbildung¹⁾ mehr zeigt. Während der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$ in der Kälte von Kaliumpermanganat nicht angegriffen wird und sich erst bei tagelangem Kochen mit gesättigter Permanganatlösung auflöst, wird die Dihydroverbindung schon vom verdünnten Reagens rasch zu Säuren oxydiert. Es dürfte sich somit wohl ohne Zweifel um einen Naphtalinkohlenwasserstoff handeln, da die erwähnten Eigenschaften völlig denen des Naphtalins gleichen²⁾.

Schon *Wallach*³⁾ hatte für bicyclische Sesquiterpene ein hydriertes Naphtalinringsystem in Erwägung gezogen und *Semmler*⁴⁾ wollte diese Formulierung auf eine bestimmte Abteilung dieser Sesquiterpengruppe beschränken. Durch obigen Versuch haben derartige Spekulationen zum erstenmal eine feste experimentelle Grundlage erhalten.

Wir sind damit beschäftigt, weitere Sesquiterpenverbindungen der Dehydrierung zu unterziehen und den Abbau des Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{18}$ zu untersuchen, worüber später berichtet werden soll.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Zu unseren Versuchen benützten wir eine uns von der Firma *Schimmel & Cie.* in Miltitz bei Leipzig in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Cadinen-haltige Fraktion des afrikanischen Copaivabalsamöls, worin das reichliche Vorkommen des Cadinens sowohl im Laboratorium der genannten Firma⁵⁾ wie auch von *H. v. Soden*⁶⁾ nachgewiesen wurde.

Die bei 125—138° (12 mm) siedende Fraktion wurde in der üblichen Weise mit trockenem Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung bei 0°

¹⁾ Vergl. die analoge Erscheinung beim Naphtalin. *Graebe*, B. **16**, 3030 (1883) und *Langstein*, M. **31**, 868 (1910).

²⁾ Auch die bei der Molekularrefraktion beobachteten Werte für die Exaltation stehen im Einklang mit den Angaben von *v. Auwers* und *Frühling*, A. **422**, 200—202 (1921), für einfachere Naphtalinkohlenwasserstoffe. Vergl. Exp. Teil.

³⁾ A. **239**, 49 (1887).

⁴⁾ Vergl. z. B.: B. **46**, 1817 (1913).

⁵⁾ Berichte *Schimmel & Cie.* **1909**, Okt., 31; **1914**, Apr., 44.

⁶⁾ Chem. Ztg. **33**, 428 (1909).

gesättigt und das abgeschiedene Cadinen-dichlorhydrat aus Essigester umkrystallisiert. Die bei 116—118° schmelzenden farblosen Nadeln wurden durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge zerlegt. Das so erhaltene Cadinen wurde durch Destillation (Sdp. 134—136° bei 13 mm) gereinigt.

Gewinnung des Kohlenwasserstoffs C₁₅H₁₈ aus Cadinen.

70 gr Cadinen wurden mit 33 gr gepulvertem Schwefel im Ölbad sechs Stunden erhitzt und dabei die Temperatur von 200° allmählich bis auf etwa 265° gesteigert. Die anfangs heftige Schwefelwasserstoffentwicklung hört danach völlig auf. Bei der Destillation des ziemlich flüssigen bräunlichen Rückstandes im Vakuum werden etwa 50 gr eines bei 148—158° (12 mm) siedenden, schwach gelbgefärbten Öls erhalten. Dasselbe wird durch mehrmaliges Destillieren über Natrium vollständig von Schwefel befreit, wonach die Hauptmenge (40 gr) bei 154—158° (12 mm) als farbloses Öl übergeht. Zur weiteren Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff ins Pikrat verwandelt und daraus wieder regeneriert. Die Analysenwerte wurden durch diese Behandlung nicht geändert. Es folgt daraus wie auch aus der quantitativen Pikratbildung, dass im obigen Produkt der reine Naphtalinkohlenwasserstoff vorliegt.

Zur heissgesättigten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Pikrinsäure wird der Kohlenwasserstoff zugefügt, wobei sofort Auflösung eintritt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Masse fast vollständig. Durch Abfiltrieren wird die Hauptmenge des Pikrats sofort rein vom Smp. 115° erhalten; bei weiterem Konzentrieren der Mutterlauge werden gleich schmelzende Anteile gewonnen. Das reine Pikrat wird durch Erwärmen mit starkem Ammoniak am Wasserbade zerlegt, der abgeschiedene Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen und über Natrium destilliert. Der Siedepunkt liegt konstant bei 157—158° (12 mm) bzw. 291—292° (720 mm). Das farblose Öl besitzt etwa die gleiche Konsistenz wie Cadinen.

$$d_4^{19} = 0,9792 \quad n_D^{19} = 1,5851$$

$$\text{M. R. C}_{15}\text{H}_{18} \left| \begin{array}{l} \text{Ber. } 64,73 \\ \text{Gef. } 67,78 \end{array} \right.$$

$$\text{Danach ergibt sich EM}_D = 3,05 \text{ und E}\Sigma_D = 1,54 \text{ }^1)$$

¹⁾ v. Auwers und Frühling, A. **422**, 201—202 (1921) finden bei einfacheren Naphtalinkohlenwasserstoffen EM_D = 2,52—2,90 und EΣ_D = 1,7—1,9. Diese Werte variieren bei analogen Verbindungen mit dem Molekulargewicht und der Bindungsart der Substituenten.

0,1294 gr Subst. gaben 0,4297 gr CO₂ und 0,1074 gr H₂O

C ₁₅ H ₁₈	Ber. C	90,90	H	9,09%
	Gef. „	90,59	„	9,30%

Der Kohlenwasserstoff ist schwefelfrei und verhält sich gegen Brom in Schwefelkohlenstoff sowie gegen Kaliumpermanganat völlig gesättigt.

Auch bei der Behandlung der gesamten erwähnten Fraktion des afrikanischen Copaivabalsamöls mit Schwefel kann aus dem entstandenen Produkt das gleiche Pikrat vom Smp. 115° erhalten werden. Der Unterschied gegenüber dem Resultat beim reinen Cadinen besteht nur darin, dass hier das Dehydrierungsprodukt nur etwa zur Hälfte bei 150-158° (12 mm) siedet. Diese Fraktion geht so gut wie vollständig ins Pikrat über. Aber auch aus den tiefer siedenden Anteilen (etwa von 125° an) werden reichliche Mengen des Pikrats erhalten.

Ferner wurden aus den flüssigen Anteilen der Chlorhydrate vom Rohöl, nach dem Abfiltrieren des Cadinen-dichlorhydrats, die Sesquiterpene durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge regeneriert. Auch daraus wurde beim Erhitzen mit Schwefel das gleiche Resultat erhalten wie bei direkter Behandlung des Rohöls. Es folgt somit, dass auch eventuell andere im afrikanischen Copaivabalsamöl vorhandene Sesquiterpene, sofern sie Naphtalinderivate darstellen, das gleiche Skelett wie Cadinen aufweisen.

Derivate des Kohlenwasserstoffs C₁₅H₁₈.

Pikrat. Die orangegelben Nadeln des Rohprodukts ändern den Smp. von 115° bei weiterem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht.

0,1211 gr Subst. gaben 0,2614 gr CO₂ und 0,0563 gr H₂O

C ₂₁ H ₂₁ O ₇ N ₃	Ber. C	59,02	H	4,92%
	Gef. „	58,84	„	5,20%

Styphnat. Beim Versetzen des Kohlenwasserstoffs mit 1 Mol. Trinitroresorcin in alkoholischer Lösung fallen gelbe Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 138° schmelzen.

0,1808 gr Subst. gaben 0,3764 gr CO₂ und 0,0796 gr H₂O

C ₂₁ H ₂₁ O ₈ N ₃	Ber. C	56,89	H	4,74%
	Gef. „	56,80	„	4,93%

Dihydroverbindung C₁₅H₂₀. Zur Lösung von 10 gr des Kohlenwasserstoffs C₁₅H₁₈ in der gleichen Menge absoluten Alkohol werden 7 gr Natrium zugefügt und unter Erwärmen am Wasserbade und öfterem

Umschütteln 100 cm³ abs. Alkohols allmählich eingetragen. Nach dem Eingiessen in schwach angesäuertes Wasser wird das Reduktionsprodukt in Äther aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Fast die ganze Menge geht bei 151—153^o (12 mm) als farbloses Öl über.

0,1664 gr Subst. gaben 0,5481 gr CO₂ und 0,1504 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₀	Ber. C 90,00	H 10,00%
	Gef. „ 89,86	„ 10,12%

Verdünnte Kaliumpermanganatlösung wird von dem Kohlenwasserstoff bei kurzem Schütteln in der Kälte entfärbt. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entsteht keine Spur einer Additionsverbindung.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Die Verseifungsgeschwindigkeit von p-Nitrophenetol

von

A. V. Blom.

(6. V. 21.)

Die Genesis der Ätherbildung aus Nitrochlorbenzol und Alkoholat¹⁾ führte auf das Problem der Verseifungsgeschwindigkeit von Nitrophenoläthern. Um direkten Anschluss an früher veröffentlichte Versuche zu gewinnen, wurde die Verseifung mit einer äquivalenten Menge Kaliumhydroxyd durchgeführt. Als Lösungsmedium diente Alkohol von derselben Konzentration, wie bei den analogen Experimenten der erwähnten Studie.

Die Untersuchungsmethode ist dieselbe, wie sie in der vorangegangenen Publikation²⁾ ausführlich beschrieben worden ist. Auch die früher verwendeten Abkürzungen sind beibehalten worden: Ko-titer für die mittelst Kongopapier ausgeführten Tüpfelproben, und Ph-titer für die Titrationsen unter Anwendung von Phenolphthaleinpapier.

¹⁾ Helv. 4, 297 (1921).

²⁾ loc. cit. 300.

Experimentelle Daten.

Reaktionsmischung:

16,7 gr p-Nitrophenetol 170 cm³ Alkohol 95%
 5,62 gr KOH 44,5 cm³ Wasser

Totalvolumen = 214,5 cm³, Tittersumme = 23,3 cm³. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von 5 cm³ heiss gezogen, sofort mit kaltem Wasser verdünnt, und durch Titration mit 0,1-n. Salpetersäure die Alkalinität festgestellt.

Versuch 1. Temp. 70°.

t	0,1-n. HNO ₃ cm ³		Korrig. Werte		Nitrophenol		Azoxyverb.	
	Ph	Ko	(Ph + 2)	ausgeglichen Ko	[Ko-(Ph+2)]	%	(23,3 - Ko)	%
0	21,4	23,5	23,4	23,3	—	—	—	—
8	20,8	23,7	22,8	23,3	0,5	2,1	0	0
23	18,8	23,9	20,8	23,2	2,4	10,3	0,1	0,3
55	16,6	24,0	18,6	23,1	4,5	19,3	0,2	0,6
95	14,7	23,8	16,7	23,0	6,3	27,0	0,3	0,9
167	11,3	22,8	13,3	22,7	9,4	40,3	0,6	1,7
176	11,3	22,4	13,3	22,6	9,3	40,0	0,7	2,0

Aus der Reaktionsmasse durch Dampfdestillation angetrieben: 10,1 gr Nitrophenetol; verseift wurden somit 6,6 gr Nitrophenoläther, was 39,5% entspricht. Die Titration gab als Schlussresultat 40% Ausbeute. Durch direkte Bestimmung des Phenols in der Reaktionsmasse erhielt man 5 gr = 36% Ausbeute.

Versuch 2. Temp. 70°.

t	0,1-n. HNO ₃ cm ³		Korrig. Werte		Nitrophenol		Azoxyverb.	
	Ph	Ko	(Ph + 2)	ausgeglichen Ko	[Ko-(Ph+2)]	%	(23,3 - Ko)	%
0	21,5	23,9	23,5	23,3	—	—	—	—
21	19,0	23,9	21,0	23,2	2,2	9,5	0,1	0,3
48	16,8	23,6	18,8	23,1	4,3	18,5	0,2	0,6
77	15,2	23,3	17,2	23,0	5,8	24,9	0,3	0,9
126	12,4	23,5	14,4	22,9	8,5	36,5	0,4	1,1
189	9,4	22,7	11,4	22,6	11,2	48,1	0,7	2,0
269	7,4	22,2	9,4	22,2	12,8	54,9	1,1	3,2
288	7,6	22,2	9,6	22,1	12,5	53,8	1,2	3,4

Versuche 3 und 4. Siedetemperatur.

t	0,1-n. HNO ₃ cm ³			Korrig. Werte		Nitrophenol		Azoxyverb.	
	Ph ₃	Ph ₄	Ko	(Ph+2)	ausgeglichen Ko	[Ko-(Ph+2)]	%	(23,3 - Ko)	%
0	22,0	21,4	23,8	23,7	23,3	—	—	—	—
3	20,1	—	—	22,1	23,3	1,2	5,2	0,0	0,0
6	19,0	—	—	21,0	23,2	2,2	9,4	0,1	0,3
21	—	15,2	23,3	17,2	22,6	5,4	23,2	0,7	2,0
22	14,7	—	—	16,7	22,6	5,9	25,3	0,7	2,0
30	13,7	—	—	15,7	22,4	6,7	28,8	0,9	2,6
48	11,2	11,4	21,9	13,3	21,9	8,6	36,9	1,4	4,0
70	8,0	—	—	10,0	21,2	11,2	48,1	2,1	6,0
77	—	7,8	21,6	9,8	21,0	11,2	48,1	2,3	6,6
126	—	3,9	20,7	5,9	19,7	13,8	59,2	3,6	10,3
173	—	1,4	18,5	3,4	18,7	15,3	65,7	4,6	13,2
231	—	0,4	17,9	2,4	17,8	15,4	66,0	5,5	15,8
250	—	0,0	17,4	2,0	17,6	15,6	67,0	5,7	16,4

Aus der Reaktionsmasse wurden mittels Dampfdestillation 5,43 gr Nitrophenol-äther zurückgewonnen; verseift waren somit 11,3 gr = 68%. Die direkte Phenolbestimmung ergab 10,6 gr = 71% Ausbeute; diese Zahl ist wegen Verunreinigung mit etwas Harz zu hoch. Aus der letzten Titerdifferenz ergaben sich 67% Nitrophenol.

Zwischen Ph-titer und Ko-titer besteht eine anscheinend konstante Differenz, der sich allmählich eine progressive überlagert. Der Ko-titer bleibt bei 70° nahezu konstant, erst nach 100 Stunden Reaktionsdauer sinkt er ein wenig. Bei Siedetemperatur beginnt er sofort abzufallen.

Wir interpretieren diese Erscheinungen genau so, wie wir es bei den Versuchen über die Nitrophenolbildung ausführlich entwickelt und begründet haben. Nur gehen wir jetzt einen Schritt weiter, und wollen die konstanten Differenzen der Alkalinitätstiter wegschaffen, bevor wir die Nitrophenolausbeute berechnen. Schon früher¹⁾ wurde daran erinnert, dass beiden Indikatorfunktionen verschiedene Werte zukommen. Wir bestimmen den mittleren Wert der Differenz:

Versuch	Nulltiterdiff.
1	2,1
2	2,4
3	1,2
4	2,4

Mittel 2,0

¹⁾ Helv. 4, 300 (1921).

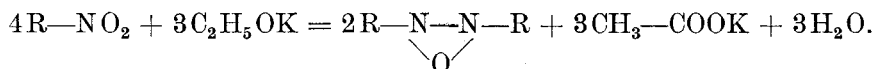
Die Korrektions-Zahl 2,0 für den Ph-titer passt sich auch den Versuchsergebnissen der vorangegangenen Untersuchung an, und kann dort zur Korrektur dienen. In den oben mitgeteilten Tabellen ist ein mit seiner Hilfe verbesserter Ph-titer enthalten (Ph + 2).

Ermittelt man die progressive Titerdifferenz [Ko—(Ph+2)], die nach unserer Auffassung ein direktes Mass für die jeweilige Konzentration an freiem Nitrophenol darstellt, so entsprechen die Resultate vollkommen den Erwartungen. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist bei Siedetemperatur erheblich grösser als bei 70°. Nach 200 Stunden sind im ersten Falle rund 60% des Äthers gespalten, im zweiten erst 40%. Der Prozentgehalt an Nitrophenol im Reaktionsgemisch kann für jeden beliebigen Zeitpunkt aus der folgenden Formel berechnet werden:

$$4,3 [Ko-(Ph+2)] = \% \text{ Nitrophenol}$$

Eine Reihe von Kontrollversuchen, bei denen das gebildete Nitrophenol jeweilen direkt bestimmt wurde, bestätigten die Zuverlässigkeit dieser Formel.

Noch bleibt der Abfall des Ko-titers zu deuten. Beim Studium der Bildung von Nitrophenetolen aus Nitrochlorbenzolen sind wir zum Schluss gekommen, dass das Auftreten von Acetat infolge der Bildung von Dichlorazoxybenzol dafür verantwortlich gemacht werden muss. Der Gang des Ko-titers lieferte uns ein Mass für die Reduktionswirkung des Alkoholates. Wie *Gattermann* und *Ritschke*¹⁾ gezeigt haben, werden Nitrophenoläther durch alkoholisches Alkali zu den entsprechenden Azoxyverbindungen reduziert. Bei unseren Versuchen sind die Bedingungen gegeben, dass eine solche Reaktion eintreten kann:



Auf 4 Molekeln Nitrophenoläther werden somit bei der Reduktion 3 Molekeln Acetat gebildet, die den Ko-titer herunterdrücken. Der Prozentgehalt an Diäthoxy-azoxybenzol ist nach folgender Formel berechnet worden:

$$2,87 (23,3-Ko) = \% \text{ Azoxy.}$$

Einen direkten Beweis für die hier vorgetragene Interpretation unserer Titrationsergebnisse konnten wir bisher aus Materialmangel nicht erbringen. Noch fehlt die Kontrolle durch quantitative Bestimmung aller Reaktionsteilnehmer. Vergleicht man aber die Resultate der Verseifungen mit den früher gefundenen Verhältnissen bei der Bildung der Nitrophenoläther, so wird man unseren Schlüssen eine hohe Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können.

¹⁾ B. 23, 1742 (1890).

Kinetik der Reaktion.

Die Einzelbestimmungen sind mit recht erheblichen Fehlern behaftet. Einerseits liegt das daran, dass Parallelversuche nur annähernd unter denselben Bedingungen durchgeführt werden konnten. Andererseits sind die Fehlergrenzen bei den Titrationen so kleiner Proben relativ gross.

Bevor wir an die kinetische Betrachtung des Systems gehen konnten, mussten wir das Versuchsmaterial ausgleichen. Mit Rücksicht auf die geringe Zahl von Einzelbestimmungen haben wir das auf graphischem Wege getan. Die Hilfskurven sind in Fig. 1 für das Nitrophenol und in Fig. 2 für die als Nebenprodukt entstandene Azoxyverbindung dargestellt.

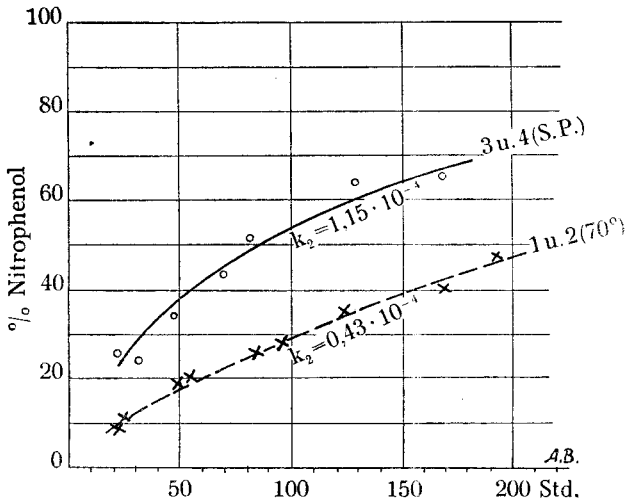


Fig. 1.

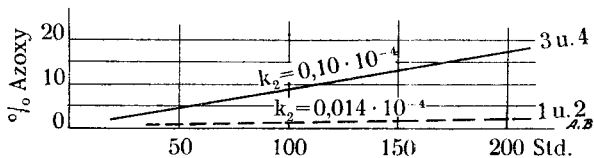


Fig. 2.

Die aus den Kurven abgeleiteten ausgeglichenen Werte, in folgender Tabelle zusammengestellt, haben zu den weiteren Berechnungen gedient. Einige naheliegende, experimentell bestimmte Werte sind zum Vergleich beigelegt:

Versuche 1 und 2. Temp. 70°.

t	Nitrophenol	Azoxy	gef. Werte für		10 ⁴ · k ₂	
	%	%	Nitrophenol	%	Nitrophenol	Azoxy
25	11	0	10,5	—	0,49	—
50	18	0,8	19,0	18,5	0,44	0,016
100	30	1,3	27,3	—	0,43	0,013
150	39	2,0	—	—	0,43	0,014
200	46	2,6	—	48,1	0,43	0,013

Hieraus folgen die mittleren Reaktionskonstanten im Zeitintervalle von 30 bis 200 Stunden:

$$\text{Nitrophenol } k_2 = 0,43 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Azoxyverb. } k_2 = 0,014 \cdot 10^{-4}$$

Versuche 3 und 4. (Siedetemperatur.)

t	ausgeglichene Werte		gefundene Werte	
	Nitrophenol	Azoxy	Nitrophenol	Azoxy
20	21	2,0	23,2	2,0
40	33	4,0	—	—
60	41	6,0	—	—
80	48	8,0	48,1	6,6
100	53	9,5	—	—
150	63	13,0	—	—
173	66	14,0	65,7	13,2

Beim Kochpunkt verläuft die Reaktion nicht mehr bimolekular. Nebenreaktionen stören den Ablauf. Während wir bei Durchführung der Verseifung bei 70° die Möglichkeit einer Rückbildung von Nitrophenoläther aus den Spaltungsprodukten im Rahmen der gestellten Aufgabe vernachlässigen durften, müssten wir bei Siedetemperatur die Reversibilität des Prozesses in Berücksichtigung ziehen. Diese Komplikation bietet zur Zeit kein technisches Interesse. Sie wurde daher nicht weiter verfolgt.

Begnügt man sich mit einer ersten Annäherung, so kann man auch die Versuche 3 und 4 betrachten, als ob sie bimolekular verliefen. Im Intervalle von 20 bis 150 Stunden gelten dann die Konstanten

$$\text{Nitrophenol: } k_2 = 1,15 \cdot 10^{-4}$$

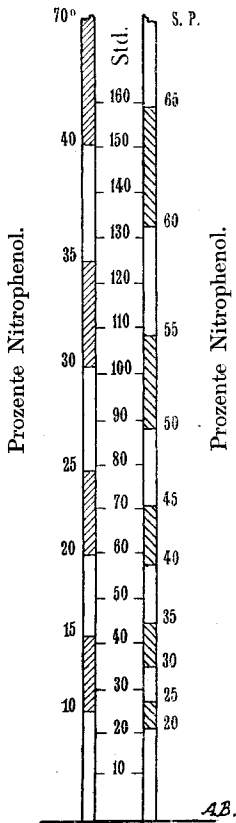
$$\text{Azoxyverb. } k_2 = 0,10 \cdot 10^{-4}$$

Ein linearer analytischer Ausdruck liefert übrigens ganz brauchbare Näherungswerte für die Nebenreaktion.

Bei 70° ist $y = 0,012 \cdot t$

Bei Siedetemp. ist $y = 0,085 \cdot t$

Hier bedeutet t die Zeit in Stunden und y die entstandene Menge Azoxyverbindung in Prozenten. Die Zulässigkeit dieser empirischen Funktionen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:



t	% Azoxyverbindung	
	Vers. 1 resp. 2	berechnet
23	0,3	0,28
48	0,6	0,58
95	0,9	1,1
126	1,1	1,5

t	% Azoxyverbindung	
	Vers. 3 resp. 4	berechnet
21	2,0	1,8
48	4,0	4,1
77	6,6	6,5
126	10,3	10,7

Für den Verseifungsgrad sind in Fig. 3 die einander zugeordneten Werte in Skalen dargestellt. Es springt sofort in die Augen, wie rapid die Verseifungsgeschwindigkeit nahe der Siedetemperatur anwächst. Darauf hat man bei der Herstellung von Nitrophenetol aus Nitrochlorbenzol Rücksicht zu nehmen. Solange noch erhebliche Mengen freies Alkali in der Reaktionsmasse vorhanden sind, soll man die Temperatur nicht bis zum Siedepunkt steigern.

Fig. 3.
Verseifungsgrad
als Funktion der Zeit.

Södertälje, April 1921.

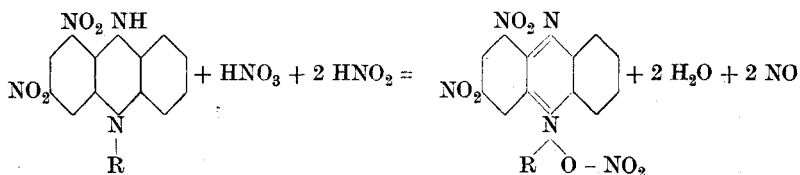
Ueber Nitro-derivate des Phenazoniums.

von

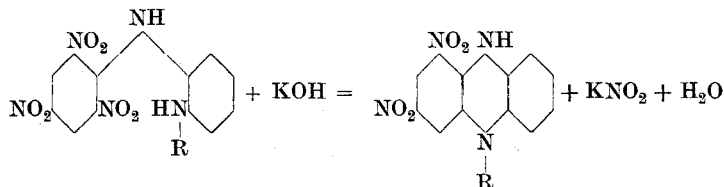
F. Kehrman und Jwan Effront.

(8. V. 21.)

Nitro-derivate der vom Benzol abgeleiteten Azoniumverbindungen sind bisher nicht bekannt¹⁾. Durch Nitrieren der Stammsubstanzen sind solche bisher nicht dargestellt worden. Wir haben nun gefunden, dass sie sehr leicht entstehen, wenn die schon lange bekannten²⁾ synthetisch erhaltenen Nitro-derivate der Alkyl- bzw. Aryl-dihydrophenazine mit Ferrichlorid oder konzentrierter Salpetersäure behandelt werden, entsprechend z. B. dem Schema



Die Nitrate und besonders die Perchlorate krystallisieren gut. Die ersteren sind in Wasser leicht, die letzteren, wie ja so oft, darin recht schwer löslich. Ihre Farbe variiert zwischen zitronengelb und orangerot. Sie sind zum Teil äusserst starke Oxydationsmittel, welche Äthylalkohol zu Aldehyd oxydieren und durch Jodwasserstoff, die menschliche Haut, Filtrierpapier und andere organische Substanzen zu den meist violett gefärbten Leuko-körpern reduziert werden. Einige Nitro-derivate von Alkyl-dihydrophenazinen sind durch Kondensation von Pikrylchlorid mit mono-alkylierten o-Diaminen erhalten worden. Z. B.



¹⁾ Über nitrierte Naphto- und Phenanthro-phenazonium-Salze siehe B. **32**, 2627, 2633 (1892); **33**, 3276 (1900).

²⁾ Kehrman und Messinger, B. **26**, 2372 (1893).

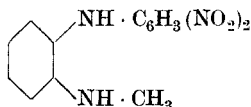
Es sind rotviolette bis blaue, gut krystallisierende, schwerlösliche Körper, die ihre intensive Farbe ihrer Natur als substituierte Nitro-o-diamine verdanken. Während sie durch Oxydation in Azoniumverbindung (meistens gelb gefärbt) verwandelt werden, werden sie durch gelinde Reduktion wieder regeneriert, verhalten sich demnach wie Leukoverbindungen. Wir möchten übrigens bei dieser Gelegenheit nochmals darauf aufmerksam machen, dass hier analoge Beziehungen vorliegen, wie zwischen dem blauen Indanthren und seinem gelben Oxydationsprodukt, und ferner wie zwischen dem blauen Indigo und dessen gelbem, von *Kalb*¹⁾ beschriebenen, um zwei Wasserstoff-atome ärmeren Oxydationsprodukt. Die blauen Nitro-dihydro-azine, Indanthren und Indigo, sind Kombinationen von Chromophor mit auxochromen Gruppen, während ihre gelben Oxydationsprodukte frei von farbvertiefenden Einflüssen sind und sich daher wie Chromogene verhalten müssen²⁾.

Indem wir in der von *Kehrmann* und *Messinger* beschriebenen Reaktion das Pikrylchlorid durch Dinitrochlorbenzol-1,2,6 ersetzen, erhielten wir einige 1-Mono-nitro-derivate, während mit Hilfe von 1,2,4-Dinitro-halogenbenzol der Ringschluss unter Abspaltung von HNO₂ bisher nicht glatt durchgeführt werden konnte³⁾.

Durch partielle Reduktion des Dinitrokörpers mit alkoholischem Schwefelnatrium wurde ein Nitro-aminokörper erhalten, der durch Ferrichlorid zu einem grünen Chinonimid-farbstoff oxydiert werden konnte. Über dessen Konstitution ist im experimentellen Teil das Nötige gesagt.

Experimenteller Teil.

2,6-Dinitro-phenyl-methyl-o-phenylendiamin



Eine Mischung gleicher Molekeln Methyl-o-phenylendiamin⁴⁾, 1,2,6-Dinitrochlorbenzol und Natriumacetat wird in heissem Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt, und während einiger Tage auf einer Tem-

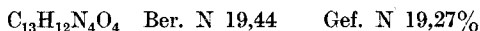
¹⁾ B. **42**, 3642 (1909).

²⁾ *Georgievics-Grandmougin*, Farbenchemie, IV. Auflage, S. 11 oben.

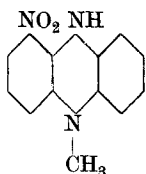
³⁾ B. **29**, 1819 (1896).

⁴⁾ B. **25**, 2841 (1892).

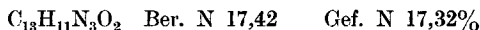
peratur zwischen 40° und 50° gehalten. Das Kondensationsprodukt beginnt bald zu krystallisieren, wird nach einiger Zeit abgesaugt, mit etwas Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Rotbraune, lange, feine Nadeln mit schwachem grünlichem Metallglanz, unlöslich in Wasser, gut löslich in heissem Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig. Der Smp. wurde bei 168° beobachtet. Die Lösungen sind orange. Die Mutterlaugen scheiden bei fortgesetztem Erwärmen bisweilen noch etwas ab. Im ganzen wurden leicht bis 85% der Theorie erhalten. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.



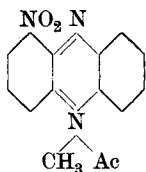
1-Nitro-methyl-dihydrophenazin



Eine konzentrierte heisse alkoholische Lösung des beschriebenen Körpers wird mit 1—1½ Molekeln Natronlauge versetzt und zu gelindem Sieden erhitzt. Die Lösung wird schnell grün und schliesslich, innerhalb einiger Minuten, tief dunkelblau. Man versetzt nun mit dem halben Volumen Wasser, lässt erkalten, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht mit verdünntem Alkohol die schmutzig-grüne Mutterlauge aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroïn erhält man glänzende, dunkelviolette, lange Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Petroläther sind, und bei 140° schmelzen. Die Lösung in letzterem Lösungsmittel ist mehr rotviolett, diejenige in Alkohol und Benzol mehr blaustichig violett gefärbt. Zur Analyse wurde bei 105° getrocknet.

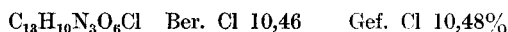


Salze des 1-Nitro-methyl-phenazoniums



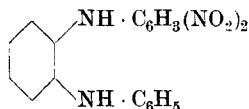
Das Perchlorat wurde wie folgt dargestellt: 0,5 gr Nitro-methyl-dihydro-phenazin wurden in wenig Eisessig suspendiert und

mit einer konzentrierten wässrigen Ferrichlorid-lösung in deutlichem Überschuss versetzt. Die Lösung wird gelb und scheidet bei hinreichender Konzentration ein Ferridoppelsalz der Azonium-Verbindung in gelben Kryställchen aus. Man verdünnt nun mit soviel Wasser, dass das Salz eben völlig in Lösung geht, filtriert und fällt das grünlichgelbe Filtrat mit 25-proz. Überchlorsäure. Das anfangs gelbflockig ausgefallene Perchlorat wird schnell sandig krystallinisch. Man saugt ab, wäscht etwas mit Wasser und trocknet bei 105°.



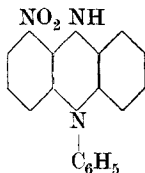
In heissem Wasser ist das Salz ziemlich mit grünstichig gelber Farbe löslich und in dieser Lösung relativ beständig. Immerhin verträgt diese Lösung nicht längeres Kochen, ohne sich beträchtlich zu zersetzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange (zweisäuriges Salz) und wird durch Verdünnen mit Wasser grünlichgelb (einsäuriges Salz).

2,6-Dinitro-phenyl-phenyl-o-phenylendiamin



Molekulare Mengen Dinitro-chlorbenzol-1,2,6, o-Amino-diphenylamin und Natriumacetat werden in konzentrierter alkoholischer Lösung mehrere Stunden in der Nähe des Siedepunkts gehalten. Die schliesslich dunkelrot gewordene Lösung wird mit etwas Salzsäure und dann vorsichtig mit Wasser vermischt, bis das Kondensationsprodukt als dunkelrotes, schweres Öl beinahe völlig abgeschieden ist. Nach Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit, welche neben einer Spur des neuen Körpers hauptsächlich unangegriffenes Dinitro-chlorbenzol und o-Amino-diphenylamin enthält, löst man das Öl von neuem in kochendem Alkohol, versetzt wieder mit etwas Salzsäure, und fällt von neuem wie vorher mit Wasser. Es gelingt so, Dinitro-chlorbenzol und Aminbase fast völlig zu entfernen, jedoch krystallisierte das Kondensationsprodukt nicht, sondern blieb ölig. resp. nach dem Erkalten lackartig. Wahrscheinlich enthält der Körper noch irgendein unbekannt gebliebenes Nebenprodukt in nicht bedeutender Menge.

1-Nitro-phenyl-dihydro-phenazin

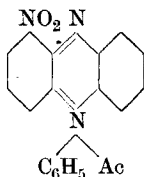


Erhitzt man das möglichst gereinigte o-Diamino-derivat mit etwas reinem Chinolin kurze Zeit zu gelindem Sieden, so wird die anfangs dunkelrote Lösung unter Entwicklung von roten Dämpfen rasch intensiv violett. Man unterbricht jetzt das Erhitzen und giesst die nach dem Erkalten blauviolette Lösung unter Umrühren in überschüssige verdünnte Salzsäure, filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser, trocknet und extrahiert im Soxhlet mit Benzol, solange sich darin noch etwas löst. Diese Lösung wird nun im Scheidetrichter so lange mit einer verdünnten wässrigen Ferrichlorid-lösung geschüttelt, bis ihre anfangs blauviolette Farbe rotviolett geworden ist und sich auch nach fortgesetztem Schütteln nicht mehr ändert. In der wässrigen Lösung befindet sich das Nitro-dihydroazin in Gestalt der entsprechenden Azonium-verbinding, während im Benzol verschiedene Nebenprodukte bleiben, die bei späterer Gelegenheit beschrieben werden sollen.

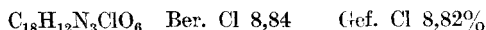
Die wässrige gelbe Lösung wird filtriert und vorsichtig mit salzsaurer Stannochloridlösung versetzt, bis die Farbe des Ferrichlorids eben verschwunden ist und sich ein flockiger, violettblauer Niederschlag völlig ausgeschieden hat. Letzterer, noch unreines Azin-derivat, wird getrocknet, nochmals in Benzol gelöst, der Lösung das Azin-derivat durch Schütteln mit Ferrichlorid entzogen, die wässrige Lösung filtriert, nochmals mit Stannochlorid reduziert und der filtrierte, gewaschene und getrocknete Niederschlag schliesslich aus wenig kochendem Ligroin umkrystallisiert. So wurden in allerdings sehr mangelhafter Ausbeute hübsche, violett-metallisch glänzende Krystallblättchen erhalten, die bei 181° unzersetzt schmelzen, in Wasser unlöslich, leicht mit blauer Farbe in Alkohol und Benzol, mit violetter Farbe in Ligroin löslich sind.

$C_{18}H_{13}N_3O_2$ Ber. N 13,86 Gef. N 13,77%

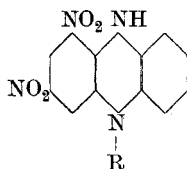
Salze des 1-Nitro-phenyl-phenazoniums



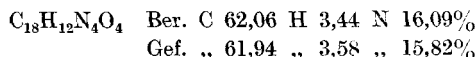
Das Perchlorat wurde wie das niedere Homologe durch Oxydation in Eisessiglösung mit Ferrichlorid und Ausfällen der mit Wasser verdünnten und filtrierten Lösung mit Überchlorsäure erhalten. Es fällt anfangs in gelben Flocken, die sich sehr rasch in ein schweres, hellgelbes krystallinisches Pulver verwandeln. Die heisse wässrige Lösung ist zitronengelb und zersetzt sich langsam. Konzentrierte Schwefelsäure löst orangerot unter Bildung des zweisäurigen Salzes. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.



Dinitro-1,3-alphyl- resp. -aryl-dihydrophenazine

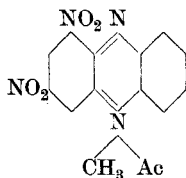


sind bereits früher¹⁾ aus Pikrylchlorid und mono-alkylierten o-Diaminen erhalten und beschrieben worden. Von ihnen ist das Phenyl-derivat bisher noch nicht analysiert, was wir jetzt nachgeholt haben.



Dunkelviolette, glänzende Krystalle aus Essigäther, welche zur Analyse bei 105° getrocknet wurden. Der Smp. wurde bei 239° gefunden.

Salze des 1,3-Dinitro-methyl-phenazoniums



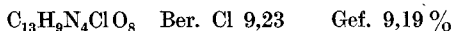
Das Nitrat entsteht recht glatt, wenn 1,3-Dinitro-methyl-dihydrophenazin²⁾, suspendiert in wenig Eisessig, durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salpetersäure oxydiert wird. Es entsteht rasch eine gelbbraune Lösung, die mit Wasser verdünnt, wenn nötig filtriert, und mit festem Natriumnitrat ausgesalzen wird. Die reichlich aus-

¹⁾ l. c.

²⁾ *Kehrmann und Messinger, B. 26, 2372 (1893).*

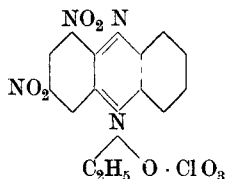
geschiedenen orangegelben Nadeln des Salzes werden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Dunkeln an der Luft und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Leicht in kaltem Wasser mit anfangs orangegelber Farbe löslich; die Farbe wird rasch schmutzig olivgrün, indem sich der Körper zersetzt. Die Haut und Filtrierpapier wirkt auf die Lösung reduzierend, indem sich violettess Hydrophenazin-derivat ausscheidet. Versetzt man die Lösung mit Alkohol, so wird sie ebenfalls schnell violett, indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Dichromate verändern in der Kälte die Lösung nicht, oxydieren aber in der Wärme unter Bildung rotvioletter metallglänzender Krystalle, die jedenfalls ein nitriertes Methyl-apsafranon sind. Kaliumjodid erzeugt einen dunkelgrünen krystallinen Niederschlag eines merichinoïden Salzes¹⁾.

Das Perchlorat fällt auf Zusatz von verdünnter Überchlorsäure zur frisch dargestellten Lösung des Nitrats in glänzenden orangegelben Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und im übrigen die gleichen Eigenschaften haben, wie das Nitrat. Konzentrierte Schwefelsäure von 100% H_2SO_4 gibt ein rotes zweisäuriges Salz, dessen Lösung durch Verdünnen mit Eis in gelb umschlägt (einsäuriges Salz). Die Analyse des bei 110° getrockneten Perchlorats ergab

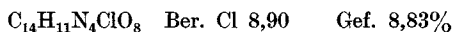


Das Salz wurde, ausgehend vom Dihydroderivat, in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten.

Das Perchlorat des 1,3-Dinitro-äthyl-phenazoniums



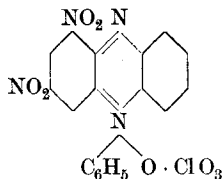
wird auf ganz gleiche Weise erhalten, wie das Methyl-derivat, jedoch unter Verwendung von Dinitro-äthyl-dihydrophenazin²⁾. Es besitzt alle Eigenschaften der niederen Homologen, so dass sich eine nähere Beschreibung erübrigt. Ausbeute auch hier 90% der theoretischen. Nach dem Trocknen bei 110° ergab die Analyse



¹⁾ B. 47, 279 (1914).

²⁾ *Kehrmann und Messinger*, l. c.

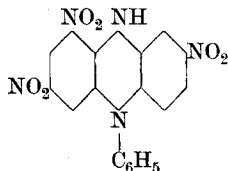
Perchlorat des 1,3-Dinitro-phenyl-phenazoniums



Eine Lösung des Nitrats erhält man aus Dinitro-phenyl-dihydrophenazin nach demselben Verfahren, wie die vorhergehenden. Man verdünnt nach vollendeter Oxydation mit Wasser, filtriert und fällt sofort mit Überchlorsäure. Das Perchlorat gleicht sehr dem Äthyl-derivat, ist aber in Wasser fast unlöslich und mehr ziegelrot gefärbt. Ausbeute 85% der Theorie. Alkohol, die menschliche Haut und Filtrierpapier reduzieren zum violetten Dihydro-azin. Rauchende Schwefelsäure löst mit roter Farbe zum zweisäurigen Salz, während die Lösung des einsäurigen Salzes goldgelb ist. Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab

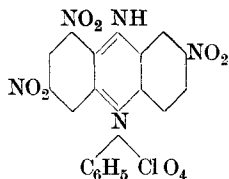
$C_{18}H_{11}N_4ClO_8$	Ber. C 48,38	Cl 7,95%
	Gef. „ 48,26	„ 8,22%

1,3,7-Trinitro-phenyl-dihydrophenazin



Nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ erhält man diesen Körper zunächst in Form seines Natriumsalzes. Um ihn daraus in reinem Zustande darzustellen, löst man dieses Salz in der Hitze in einem Gemisch von zwei Teilen Alkohol und ein Teil Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, filtriert die violette Lösung und neutralisiert noch warm mit Eisessig. So dargestellt, krystallisiert die Substanz in bronzeglänzenden, fast schwarzen, schweren Flittern, die sich rasch zu Boden setzen, abfiltriert und getrocknet werden.

Perchlorat der 1,3,7-Trinitro-phenyl-phenazoniums

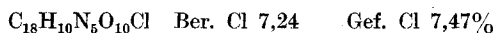


¹⁾ B. 44, 2623 (1911).

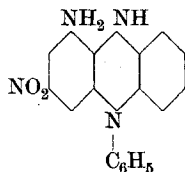
Trinitro-hydrophenazin wird unter Eiskühlung in die zur Lösung und Oxydation eben ausreichende Menge konzentrierter Salpetersäure eingetragen und hierauf mit dem drei- bis vierfachen Volumen Überchlorsäure von 25% versetzt.

Das Perchlorat krystallisiert langsam, aber ziemlich vollständig in gelbbraunen Nadeln, die schon in kaltem Wasser beträchtlich löslich sind. Diese Lösung wird auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell grün und scheidet dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag ab.

Die Lösung in starker Schwefelsäure ist gelb und ziemlich beständig (einsäuriges Salz); rauchende Säure (von 20% SO₃) löst tiefrotbraun zum zweisäurigen Salz. Schon bei gelindem Erhitzen verpufft das trockne Salz mit hell leuchtender Flamme; es wurde daher bei 50—60° zur Analyse getrocknet.

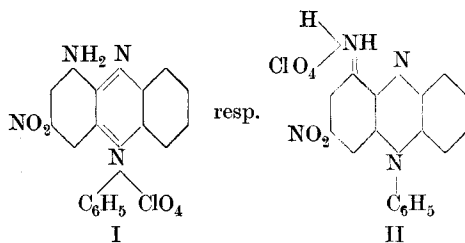


Nitro-amino-phenyl-dihydrophenazin

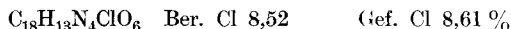


Man erhält diesen Körper durch teilweise Reduktion des entsprechenden Dinitro-derivates mit Natriumsulfid. Eine alkoholische Suspension derselben wird zu gelindem Sieden erhitzt und gepulvertes, krystallisiertes Natriumsulfid zugesetzt, bis alles mit blauer Farbe gelöst ist. Man erhält die Lösung bei 50—60° und setzt von Zeit zu Zeit etwas Natriumsulfid zu, bis die Farbe in ein rötliches Violett umgeschlagen ist. Man kühlt nun ab, versetzt mit Wasser und etwas verdünnter Essigsäure, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser aus. Infolge der grossen Unbeständigkeit dieses Körpers mussten wir vorläufig auf seine Reindarstellung verzichten. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus seinem Verhalten bei der Oxydation mit Ferrichlorid, welche nachstehend beschrieben ist.

1-Amino-3-nitro-phenyl-phenazonium-perchlorat.



Schüttelt man den frisch gefällten und mit Wasser genügend gewaschenen Niederschlag des Nitro-amino-körpers mit verdünnter wässriger Ferrichlorid-Lösung, so löst er sich bis auf einen geringen Rest, der grossenteils aus Schwefel besteht, darin mit grasgrüner Farbe. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von verdünnter Überchlorsäure ein schön krystallisiertes Salz in dunkelgrünen Schuppen aus, welches in seinen Reaktionen weitgehend übereinstimmt mit den früher¹⁾ beschriebenen Salzen des 1-Amino-phenyl-phenazoniums. Es löst sich in heissem Wasser mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange (zweisäuriges Salz). Ein dreisäuriges Salz scheint nicht zu existieren. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Das vorstehend beschriebene einsäurige Salz hat vielleicht nicht die Azonium-Form I, sondern die Imonium-Form II. Es gelten hier dieselben Überlegungen, die früher in Anbetroff der Konstitution der nicht nitrierten Stammsubstanz mitgeteilt wurden²⁾.

Die Resultate der Untersuchung der Absorptions-Spektren der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Körper sollen später mitgeteilt werden.

Lausanne, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ B. **44**, 2628 (1911).

²⁾ Helv. **4**, 39, 40 (1921).

Konstitution und Farbe VII. Theorie der chinoïden organischen Onium-Salze

von

F. Kehrman.

(8. V. 21.)

„Zum Schluss halte ich es für möglich und sogar für wahrscheinlich, dass auf der Grundlage der Theorien der Partial- und Neben-Valenzen, die durch *J. Thiele* und *A. Werner* entwickelt worden sind, eine alle Tatsachen umfassende Formulierung der Onium-Körper gefunden werden wird. Der Weg dahin geht aber über die chinoïden Onium-Theorien, welche auf der Voraussetzung der Additionsfähigkeit ungesättigter Bindungen aufgebaut sind.“

Mit diesem Satze habe ich vor etwa zehn Jahren¹⁾ eine theoretische Erörterung der Frage nach der Zweckmässigkeit der chinoïden Formeln der basischen Farbstoffe, insbesondere der Azonium-, Oxonium-, Thionium- und Carbonium-Salze geschlossen.

Seitdem haben die an sich gerechtfertigten und lobenswerten Bestrebungen, die Formulierung der Onium-Körper der *Werner'schen* Theorie anzupassen, leider vielfach dazu geführt, das Kind mit dem Bade auszuschütten. Versuche, die in den Tatsachen begründete Chinontheorie ganz über Bord zu werfen, sind neuerdings immer häufiger gemacht worden. Das wäre nun allerdings gerechtfertigt, wenn die Chinontheorie versagt hätte; das ist jedoch keineswegs der Fall, im Gegenteil; sie ist immer noch die einzige, die alle beobachteten Tatsachen berücksichtigt und in vielen Fällen befriedigend erklärt.

Es ist ein ganz grosser Irrtum, zu glauben, dass ein prinzipieller Gegensatz zwischen beiden Theorien bestände, derart, dass sie sich gegenseitig ausschliessen müssten. Es muss vielmehr der Versuch gemacht werden, beide derart zu synthetisieren, dass die meistens nur scheinbaren Widersprüche verschwinden, oder auf ein Minimum reduziert werden.

¹⁾ A. 372, 316 (1910).

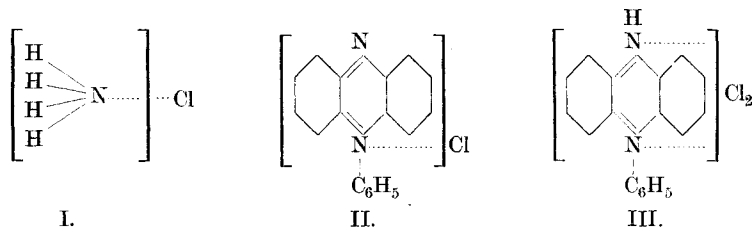
Um dieses zu erreichen, muss man auf ihre Grundlagen zurückgehen. Beide sind zu dem Zweck erfunden worden, unleugbare, sicher festgestellte Tatsachen miteinander zu verknüpfen. Beide haben in ihnen ihr starkes und sicheres Fundament. Wir können sie weder zugunsten der einen, noch der anderen Theorie ignorieren.

Wie allgemein bekannt, besteht das Wesen der *Werner'schen* Theorie darin, dass sie annimmt, dass in allen Substanzen von Salznatur der ionisierbare Säurerest sich in einer ausserhalb des von den übrigen Atomen gebildeten Komplexes vorhandenen Sphäre befindet.

Wenn sich demnach Ammoniak mit Chlorwasserstoff zu Ammoniumchlorid verbinden, so verliert das in der freien Salzsäure befindliche ionisierbare H-Atom nach Eintritt in den Komplex NH_4 diese Fähigkeit der Ionisation. Letzterer ist als Ganzes mit dem Chlor in ionisierbarer Bindung. Es ist aber meiner Auffassung nach keineswegs nötig, auf die Vorstellung zu verzichten, dass es innerhalb des Komplexes NH_4 das Stickstoffatom ist, welches das Chlor ionisierbar bindet (Formel I).

Die allgemein bekannten Grundlagen der Chinontheorie hier auseinanderzusetzen, ist wohl unnötig.

Versuchen wir nun einmal, die Theorie von *Werner* auf das Salz eines chinoiden Farbstoffes, z. B. das Chlorid des Phenyl-phenazoniums, zu übertragen, jedoch im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen¹⁾ ohne an der durch viele Tatsachen gestützten chinoiden Atomgruppierung des Azoniumkomplexes etwas zu ändern.



Wir erhalten so die Formel II.

Durch die Klammer ist angedeutet, dass der ganze, in der innern Zone befindliche Komplex mit dem Chlor und der äussern Zone ionisierbar gebunden ist, jedoch mit der durchaus notwendigen Einschränkung, dass der hier die Stelle des Ammonium-Stickstoffs einnehmende Azonium-Stickstoff die Haftstelle für das Halogen abgibt.

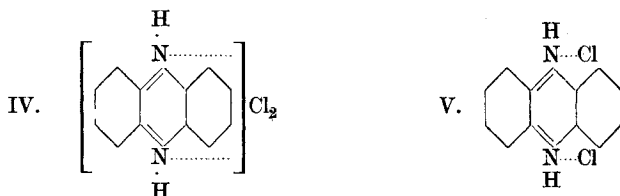
¹⁾ Vergl. weiter unten die Annahmen von *Kauffmann*, von *Fierz* und von *Georgievics*.

Warum ist nun diese Einschränkung nicht willkürlich, sondern durchaus notwendig? Die Antwort lautet: „weil eine Anzahl gut beobachteter Tatsachen dazu zwingen“.

Wie durch einwandfreie Versuche festgestellt ist, haben alle einfachen Azonium-Komplexe zwei Haftstellen für Säuren, bilden gelbe einsäurige und braunrote zweisäurige Salze¹⁾. Die ersteren erleiden durch Wasser keine Hydrolyse, sind also quartäre Ammoniumverbindungen; die zweisäurigen werden schon durch wenig Wasser hydrolysiert, verhalten sich also wie Salze der Azine. Beide Stickstoffatome haben demnach verschiedene Funktionen, was ihrer durch die chinoïden Formeln ausgedrückten verschiedenen Bindungsweise genau entspricht.

Wendet man die *Werner'sche* Formulierung auf das zweisäurige Salz an, so erhält man die Formel III.

Die einfachen Azine, z. B. das Phenazin, bilden ebenfalls zwei Salzreihen, jedoch sind diese nicht quartäre Ammoniumsalze, sondern Salze von Aminbasen und werden schon durch wenig Wasser weitgehend hydrolysiert. Hieraus ergibt sich für Phenazin-dichlorhydrat die Formel IV.



Im Interesse der Übersichtlichkeit und zur Vereinfachung der Schreibweise der Formeln kann man übrigens die Klammern ganz gut entbehren, was zur Formel V führt.

Der Beweis, dass es notwendig ist, die verschiedenen Funktionen der basischen Haftstellen komplizierter Farbstoff-Molekeln in prägnanter Weise durch die Formeln zum Ausdruck zu bringen, und dass hierzu nur die, feinere Details der Struktur wiedergebenden, chinoïden oder ähnliche Formeln geeignet sind, ist leicht zu liefern. Um nicht weitschweifig zu werden, wollen wir uns im folgenden auf zwei typische Beispiele beschränken.

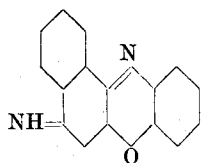
Beispiel 1²⁾.

Der gelbe chinoïde Azoxin-Farbstoff (Formel VI) bildet durch Addition einer Säuremolekel ein orangefarbenes Imoniumsalz (For-

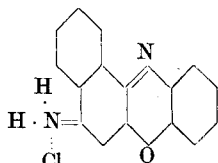
¹⁾ Siehe auch die vorhergehende Mitteilung.

²⁾ B. 51, 123 (1918).

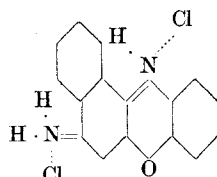
mel VII) und durch überschüssige konz. Schwefelsäure ein dunkelblutrotes zweisäuriges Salz (Formel VIII). Auch in stark saurer Lösung



VI.

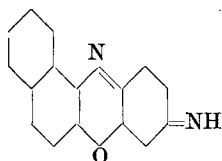


VII.

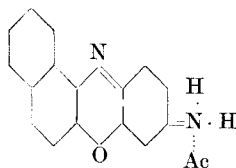


VIII.

ist dieser Körper nicht diazotierbar, was für Abwesenheit einer Amino-Gruppe spricht. Die aufeinanderfolgenden positiven Farbänderungen bei dem Übergang von Base in ein-, resp. zweisäuriges Salz stehen im Einklang mit dem Gesetz, dass Addition von Säuremolekeln an ungesättigte Haftstellen bathochrom wirkt.

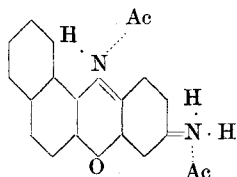


IX.

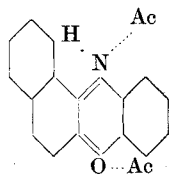


X.

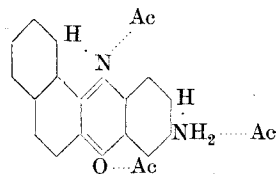
Ein gut bekanntes Isomeres, das orangegelbe Imin der Formel IX, gibt in guter Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Gesetze fuchsinrote einsäurige und blaugrüne zweisäurige Salze (Formel X und XI.)



XI.



XII.



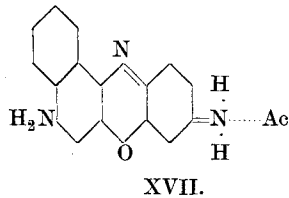
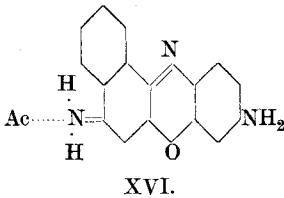
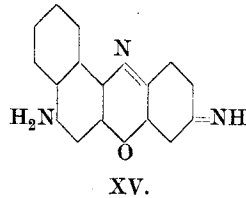
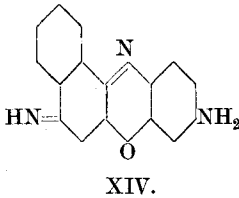
XIII.

Allein hier existieren noch violettblaue dreisäurige Salze und diese sind diazotierbar, enthalten demnach eine Amino-Gruppe.

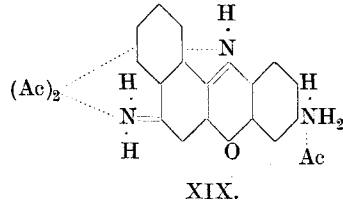
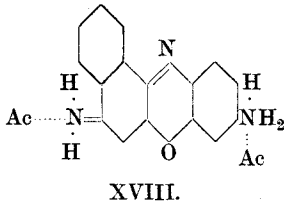
Ihre Farbe stimmt überein mit derjenigen des zweisäurigen Naphto-phenazoniums¹⁾, Formel XII. Man wird also, in Übereinstimmung mit den Tatsachen, diesen Salzen die Formel XIII geben müssen.

¹⁾ Goldstein und Semelitsch, Helv. 2, 655 (1919).

Nun zeigt sich aber etwas sehr Interessantes, wenn man die Eigenschaften der beiden vorstehend charakterisierten Farbstoffe mit denjenigen eines dritten Farbstoffes vergleicht, der als Iminbase die Formel XIV hat.



Man könnte glauben, dass ihm mit gleichem Recht die desmotrope Formel XV erteilt werden könnte. Dieses ist aber nicht der Fall, wie wir sogleich einsehen werden. Die Farbe seines einsäurigen Salzes, violett-blau mit roter Fluoreszenz, je nachdem Formel XVI oder XVII, steht allerdings noch im Einklang mit beiden desmotropen Formen, da diese Farbe sowohl aus orange, wie aus fuchsinrot bathochrom entsteht, demnach die Amidogruppe in beiden Fällen im selben Sinne wirksam ist. Anders steht es jedoch mit dem zweisäurigen Salz, welches durch Neutralisation der Aminogruppe zustande kommt, da deren bathochrome Wirkung normalerweise dadurch aufgehoben wird. Es ist orangegelb und sein Absorptions-Spektrum stimmt weitgehend überein mit demjenigen des einsäurigen Salzes der Iminbase der Formel VII. Dieses Verhalten beweist ganz bestimmt, dass das zweisäurige Salz des Amino-imins sich von dem einsäurigen Salz der Formel XVI und nicht von demjenigen der Formel XVII und zwar durch Neutralisation der Aminogruppe ableitet. Wäre das Gegenteil der Fall, so müsste es nicht orange, sondern fuchsinrot sein. Etwas ganz Analoges gilt für das dreisäurige Salz des Amino-imins. Es ist nicht etwa blaugrün wie das zweisäurige Salz des Amins der Formel XI, sondern blutrot wie das zweisäurige Salz des Imins der Formel VIII. Hieraus folgen für das zwei- und dreisäurige Salz des Amino-imins die Formeln XVIII und XIX. Die p-quinoid Gruppe ist demnach hier ebenso bestimmt

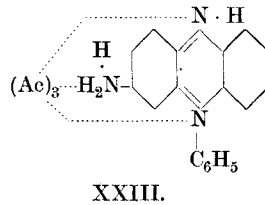
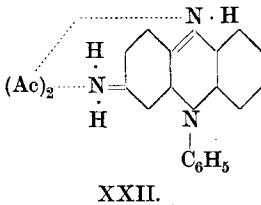
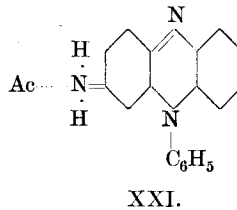
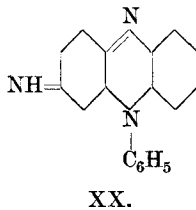


im Naphthalinkern fixiert wie in dem Körper Formel VI und seinen Salzen, während sie im isomeren Körper IX und seinen Salzen im Benzolkern ihren Sitz haben muss und auch wirklich hat.

Beispiel 2¹⁾.

Wie bereits weiter vorn gesagt ist, gibt Phenyl-phenazonium mit Säuren zwei Salzreihen, gelbe einsäurige und braunrote zweisäurige (Formeln II und III).

Vom Phenyl-phenazonium leitet sich die gelblichrote p-chinoide Iminbase des Aposafranins ab (Formel XX), welche violettrote



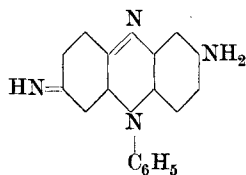
einsäurige und grüne zweisäurige Salze (Formeln XXI und XXII) bilden. Dass auch diese p-chinoide sind, ist früher²⁾ ausführlich begründet worden.

Hingegen ist das braunrote dreisäurige Salz des Aposafranins ein Azoniumsalz, da es mit dem zweisäurigen Salz des Phenyl-phenazoniums optisch sozusagen identisch ist (Formel XXIII).

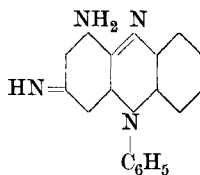
¹⁾ A. 414, 141 (1917); Helv. 4, 31 (1921).

²⁾ l. c.

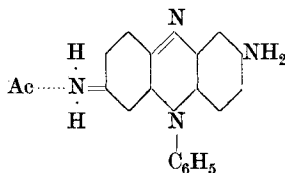
Nun leiten sich vom Aposafranin durch Einführung einer Aminogruppe zwei isomere Amino-imine ab, deren Eigenschaften für die Entscheidung feinerer Konstitutionsfragen auf diesem Gebiete ausserordentlich wichtig sind. Es sind dieses die beiden Körper Formeln XXIV und XXV.



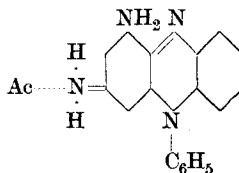
XXIV.



XXV.



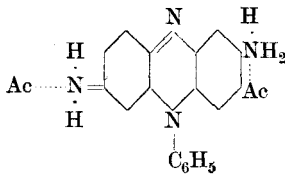
XXVI.



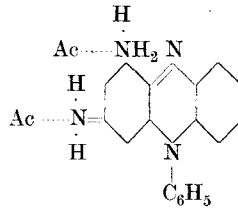
XXVII.

Der erste gibt blaue, der zweite olivengrüne einsäurige Salze (Formeln XXVI und XXVII). Die zugehörigen zweisäurigen Salze sind beide violettrot, wie einsäuriges Aposafranin, und stimmen auch in den Absorptionsspektra mit diesem überein, haben demnach die seinem einsäurigen Salz entsprechende Konstitution (Formeln XXVIII und XXIX) mit einer abgesättigten Aminogruppe. Die freie Aminogruppe wirkt also, wie gewöhnlich, bathochrom, ihre Wirkung erscheint in den zweisäurigen Salzen durch Salzbildung nahezu ausgelöscht.

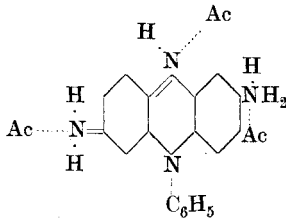
Etwas ganz anderes zeigt sich, wenn man die dreisäurigen Salze miteinander vergleicht. Das dreisäurige Salz des Amino-imins (Formel XXIV) ist blaugrün wie zweisäuriges Aposafranin, hat also die diesem entsprechende Formel XXX, hingegen ist das dreisäurige Salz des isomeren Aminoimins (Formel XXV) nicht blaugrün, wie es sein sollte, wenn es dem Isomeren analog wäre, sondern goldgelb. Es hat Farbe und Absorptionsspektrum des einsäurigen Phenyl-phenazoniums, enthält demnach keine Iminogruppe, sondern zwei neutralisierte Aminogruppen und bekommt die Formel des dreisäurigen Diaminophenylphenazoniums (Formel XXXI).



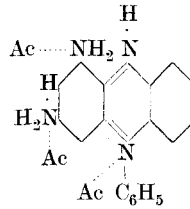
XXVIII.



XXIX.

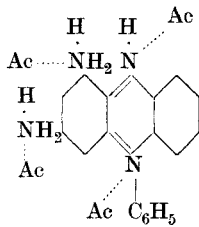


XXX.

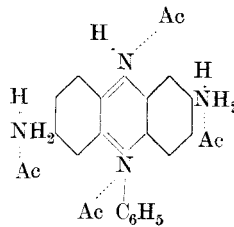


XXXI.

Schliesslich und endlich sind die beiden viersäurigen Salze braunrot wie zweisäuriges Phenazonium, erhalten demnach die entsprechenden Formeln



XXXII.

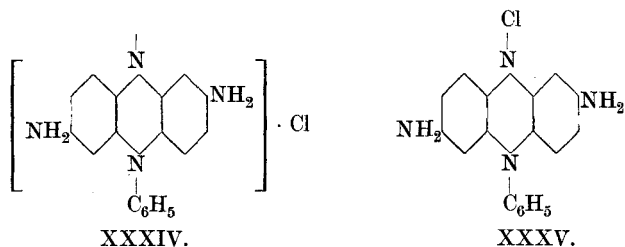


XXXIII.

Aus Vorstehendem ergibt sich der zwingende Schluss, dass, während bei dem blauen Iso-phenosafranin der Übergang des p-chinoïden Zustandes in den o-chinoïden erst gleichzeitig mit der Addition des vierten Säureäquivalentes erfolgt, der entsprechende Übergang bei dem grünen Isomeren schon mit der Addition des dritten Säureäquivalents eintritt.

Die mit Hilfe vorstehender Beispiele absichtlich möglichst eingehend auseinandergesetzten Beobachtungsergebnisse und die sich daraus ergebenden Folgerungen müssen einstweilen genügen. Es ist Versuchsmaterial genug vorhanden, um sie, wenn nötig, nach Belieben zu vermehren. Sie liefern den unwiderleglichen Beweis, dass es völlig unmöglich ist,

auf diesem Gebiet mit Formeln, wie diejenigen von *H. E. Fierz*¹⁾, *G. v. Georgievics*²⁾ und ähnlichen, die auf die Wiedergabe wichtiger konstitutiver Details völlig Verzicht leisten, irgend etwas auszurichten. Auch die von *H. Kauffmann*³⁾ vorgeschlagene Formel mit „zersplitterten“ Valenzen vermag, soviel ich übersehen kann, wohl kaum eine befriedigende Erklärung für das Verhalten der chinoïden Farbsalze zu geben. Nach *Georgievics* wäre z. B. die Formel des einsäurigen Salzes des Aminomins der Formel XXIV so zu schreiben (Formel XXXIV):



Sie bedeutet im Grunde kaum etwas anderes als die längst widerlegte Formel XXXV im Gewande der *Werner*'schen Theorie. Oder was soll die freie Valenz am dreiwertigen Ringstickstoff denn sonst bedeuten? Sie kann doch nur bedeuten, dass dieses Stickstoffatom im einsäurigen Salz an der Salzbildung besonders beteiligt sei; das ist aber ganz gewiss nicht der Fall. Also ist diese Formel schon deswegen unrichtig.

Ähnlich falsch sind natürlich alle übrigen derartigen Formeln. Sie lassen völlig ausser acht, dass die Farbstoffsalze farbig sind, oder, wenn sie dieses nicht ausser acht lassen, wollen sie die Farbe durch die Ionisation allein erklären, was ebenfalls nicht möglich ist.

Die Chinone sind farbig, weil sie ungesättigt sind und die Iminbasen der Oniumfarbstoffe, weil sie chinoïd sind. Die einfachen Chinone haben mit diesen Iminbasen auch das gemein, dass sie Salze geben und zwar unter ganz gleichen Erscheinungen wie diese. So gibt das gelbe Phenanthrenchinon mit Schwefelsäure ein schön chromrotes einsäuriges und ein olivengrünes zweisäuriges Salz⁴⁾.

Fierz und *Koehlin* schreiben dieselben Formeln wie *Georgievics*, lassen aber wohlweislich die freie Valenz am Azinstickstoff, z. B. des Phenosafranins, weg.

¹⁾ *H. E. Fierz* und *H. Koehlin*, *Helv.* **1**, 210 (1918).

²⁾ *G. Georgievics*, Kurzes Lehrbuch der Farbenchemie. I. Aufl., *Fr. Deuticke*, Wien 1921.

³⁾ *B.* **52**, 1422 (1919).

⁴⁾ *B.* **35**, 343 (1902).

Dass die Absorptionsspektren der Chinone (auch der Chinonimine und Iminbasen der Farbstoffe) nach *Lifschitz*, *Baly* und auch nach meinen eigenen Erfahrungen, stark verschieden sind von denen ihrer Salze, kommt ja wohl offenbar von der durch die *Werner*'schen Anschauungen ausdrückbaren Konstitutions-Veränderung bei der Salzbildung her, zwingt uns aber keineswegs, auf die Wiedergabe intimerer Struktur-Verhältnisse der Komplexe mit Hilfe der chinoiden oder ähnlicher Valenzformeln zu verzichten, mit anderen Worten, eine Art Vogel-Strauss-Politik zu treiben, wie dieses *Fierz* und *Koehlin* nach ihren eigenen Geständnisse tun wollen¹⁾.

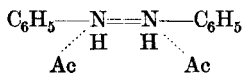
Sobald es gelungen sein wird, den Grundgedanken beider Theorien, der *Werner*'schen und der Chinontheorie im weiteren Sinne²⁾, durch Formeln gleichzeitig Rechnung zu tragen, verlieren die Einwände von *Fierz* und *Koehlin* ihre Berechtigung. Ich muss aber dabei bleiben, dass die chinoiden Formeln für die meisten Farbsalze nach wie vor nicht entbehrt werden können³⁾.

Ich kann schliesslich nicht umhin, es für recht bedenklich zu halten, wenn so unvollständige Formelbilder, wie die von *Fierz* und von *Georgievics* vorgeschlagenen, in die Lehrbücher der Farbenchemie Eingang finden sollten.

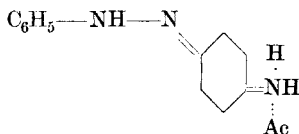
Sie sind geeignet, bei der studierenden Jugend ganz unzutreffende Vorstellungen über den wirklichen Stand der Kenntnisse auf diesem Gebiete wachzurufen, weil sie eine Menge von Tatsachen, die zur Auf-

1) S. 219 ihrer Abhandlung.

2) Manche Farbsalze, wie z. B. die ein- und zweikernigen Pyryliumsalze, sind vielleicht nicht im gewöhnlichen strengen Sinne chinoid, haben aber immer den Charakter ungesättigter Komplexe, und das ist das allgemeine und daher wesentliche Moment. Übrigens besteht auch keine Schwierigkeit, entgegen der Meinung von *Fierz* und *Koehlin*, auch die Salze der Azokörper nach *Werner* zu formulieren, wenn man an meinem Grundgedanken festhält, dass an der den inneren Bau der Molekel wiedergebenden Formulierung, also an der azoiden resp. chinoiden Struktur dieser Stoffe, nichts geändert wird. Z. B.



zweisäuriges Salz des Azobenzols
nach *Kehrmann*



einsäuriges chinoides Farbsalz des p-Amino-
azobenzols nach *Hantzsch*,

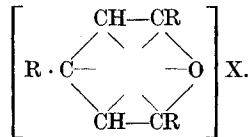
wobei man nach Belieben die Klammern schreiben oder weglassen kann.

3) *Hantzsch*'s Theorie der chinoiden Konjunktionsformeln soll hier nicht diskutiert werden.

stellung der Formeln geführt haben, nicht berücksichtigen. Sie sind ferner insofern sehr bequem, als sie den Anfänger des Nachdenkens darüber entheben, warum die eine Substanz farbig ist und die andere nicht.

Sie führen leicht zu einer Unterschätzung der Summe von Arbeit und Scharfsinn, die nötig waren, um das heutige Lehrgebäude der Farbenchemie zu errichten, und damit zur Missachtung experimenteller Forschung, ohne die wirkliche Fortschritte auf diesem Gebiete niemals erzielt werden können.

Nun noch einige Worte zu dem Vorschlage von Herrn *Dilthey*¹⁾. Dieser Forscher bringt mit seiner Formel IV für die Pyryliumsalze zum Ausdruck, dass „der elektrolytisch abdissoziierte negative Rest in der zweiten (äussern) Zone frei beweglich und durch kein bestimmtes Atom, sondern durch den Gesamtkomplex gebunden sei“.



Formel IV von *Dilthey*.

Ich will es einstweilen dahingestellt sein lassen, ob eine solche Auffassung für die Chemie der einfachen Pyryliumsalze Vorteile bieten kann; um hierüber ins Klare zu kommen, bedarf es neuen experimentellen Materials²⁾. Ich muss es aber, im Hinblick auf die Resultate meiner eigenen Untersuchungen im Gebiete der Chinonimidfarbstoffe, auf das allerbestimmteste in Abrede stellen, dass sich seine Vorstellungen „ohne Zwang“, wie er meint, auf die Azine, Azoxine, Thiazine usw. übertragen liessen. Meine beiden weiter oben angeführten Beispiele sprechen, wie mir scheint, eine genügend deutliche Sprache.

Meine chinoïden Ionisationsformeln haben andererseits mit der von *v. Baeyer* früher vorgeschlagenen sogenannten Zickzack-valenzformel das gemeinsam, dass sie die Bindungen der negativen Reste an bestimmte Stellen der Molekeln annehmen, unterscheiden sich aber von ihr dadurch, dass sie nicht die Ionisation, sondern die chinoïden Bindungen oder, allgemeiner, die ungesättigte Natur als Ursache der Farbigkeit ansehen wollen. Sie drücken die beiden Grundtatsachen der chinoïden Konstitution und der Salznatur der Farbsalze gleich gut aus und sind überall anwendbar.

Lausanne, Organ.-chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ B. 53, 261 (1920).

²⁾ Vergl. B. 54, 659 (1921).

Neue Synthese von Carbazin-Farbstoffen

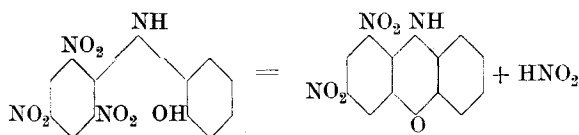
III. Mitteilung über farbige Derivate des Tetraphenylmethans

von

F. Kehrmann, M. Ramm und Ch. Schmajewski.

(8. V. 21.)

Wie *Turpin*¹⁾ gefunden hat, verwandelt sich Pikryl-o-aminophenol unter dem Einflusse alkalisch wirkender Stoffe in 1,3-Dinitro-phenazoxin entsprechend der Gleichung



Analoge Ringschlüsse treten ein, wenn das o-Aminophenol durch o-Amino-selenophenol, o-Amino-thiophenol, o-Phenylendiamin und dessen am Stickstoff einfach substituierte Derivate, wie Mono-methyl-o-phenylendiamin ersetzt wird.

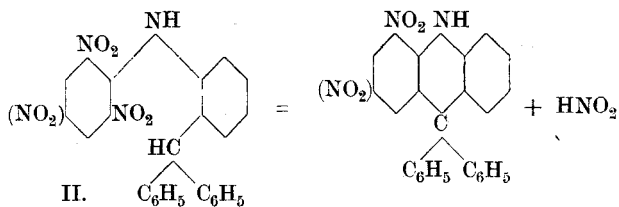
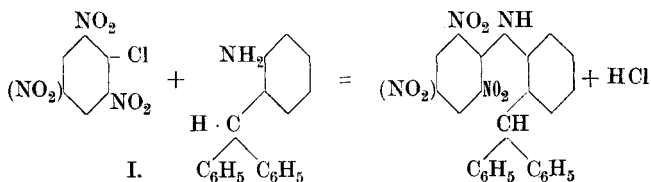
Wir haben es versucht, diese Synthese auf solche o-Aminokörper anzuwenden, welche an Stelle von OH, SH, NH₂, NHR usw. Reste von Kohlenwasserstoffen wie CH₃, CH₂R, CHR₂ enthalten. Nach manchen resultatlosen Versuchen ist es schliesslich gelungen, auch hier die Synthese wenigstens in einigen speziellen Fällen durchzuführen, nämlich dann, wenn in der Gruppe CHR₂ die beiden R aromatischer Natur sind.

Das einfachste hierher gehörige Amin ist das von *v. Baeyer*²⁾ beschriebene o-Amino-triphenylmethan. Mit ihm gelang die Abspaltung von HNO₂ auch dann, wenn das Pikrylchlorid durch Dinitrochlorbenzol-1,2,6 ersetzt wurde.

Wir haben bis jetzt die beiden folgenden Synthesen durchführen können.

¹⁾ Soc. 59, 714 (1891).

²⁾ B. 37, 3202 (1904), *v. Baeyer* und *V. Villiger*.



Die durch Gleichung I wiedergegebene Reaktion gelingt auch, wie teilweise schon bekannt, wenn an Stelle von CHR_2 sich CH_3 oder CH_2R befindet, d. h. sie gelingt mit *o*-Toluidin, *o*-Cumidin und *o*-Aminodiphenylmethan; andererseits kann hier das Pikrylchlorid auch durch das gewöhnliche Dinitrochlorbenzol-1,2,4¹⁾ von *Clemm* ersetzt werden.

Das aus Dinitrochlorbenzol-1,2,6 und *o*-Amino-triphenylmethan erhaltene 1-Nitrodiphenyl-carbazin erwies sich identisch mit einem Körper, der früher ²⁾ in geringer Menge als Nebenprodukt der vorsichtigen Nitrierung des Acetyl-diphenyl-carbazins erhalten worden war, während das 3-Nitro-derivat Hauptprodukt ist.

Hingegen ist das aus Pikrylchlorid erhaltene 1,3-Derivat verschieden von beiden früher beschriebenen, durch Nitrierung dargestellten Dinitro-derivaten. Führt man aber in dieses eine dritte Nitro-Gruppe durch Nitrieren ein, so erhält man einen Körper, welcher völlig identisch ist mit dem Trinitro-derivat, welches aus den beiden frühern Dinitro-derivaten durch weiteres Nitrieren entsteht. Die Folgerungen, die sich aus diesen Beobachtungen in bezug auf den Ort der Nitrogruppen ergeben, sind am Schlusse auseinandergesetzt.

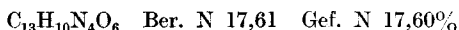
Die Reduktion und darauf folgende Oxydation des 1,3-Dinitroderivats führt zu einem Carbazin-farbstoff der *para*-Chinonimid-Reihe von rotbrauner Nüance, während die früher beschriebenen Isomeren olivengrün, resp. blaugrün sind. Auch das 1-Nitro-derivat gibt ein entsprechendes Amin, jedoch stösst die Untersuchung von dessen Oxydationsprodukt auf Schwierigkeiten, die bisher noch nicht überwunden sind.

¹⁾ Bezw. das entsprechende Brom-Derivat.

²⁾ Helv. 2, 318 Anmerk. (1919).

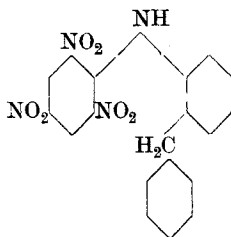
Experimenteller Teil.

Pikrylchlorid und *o-Toluidin* reagieren glatt unter Bildung des Diphenylamin-derivats, wenn das Gemenge der Komponenten (1 Mol. *Pikrylchlorid* auf 2 Mol. *o-Toluidin*) in konzentrierter alkoholischer Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt wird. Das 2,4,6-Trinitro-phenyl-*o*-toluidin bildet orangefarbene, glänzende, lange Prismen, die bei 164° schmelzen und in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich sind (bei 110° getrocknet).

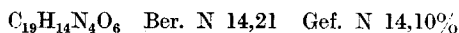


Alle unsere Versuche, diesen Körper unter Abspaltung von salpetriger Säure in Dinitro-dihydroacridin zu verwandeln, sind bisher resultatlos geblieben.

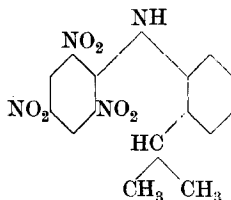
Pikrylchlorid und *o-Amino-diphenylmethan*¹⁾ reagieren ebenfalls noch leicht durch Kochen des Gemisches der Komponenten in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Bildung des Körpers



welcher aus Alkohol in orangegelben blättrigen Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt wurde bei 140° beobachtet.



Das Produkt aus *Pikrylchlorid* und *o-Cumidin* wurde nicht ganz rein erhalten, und krystallisierte nur undeutlich in orangefarbenen, körnigen Massen von unscharfem Schmelzpunkt. Wahrscheinlich war das angewandte *o-Cumidin*²⁾ nicht ganz rein. Der Körper sollte der Formel



¹⁾ O. Fischer und H. Schütte, B. 26, 3086 (1893).

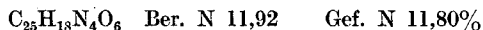
²⁾ Constan und Goldschmidt, B. 21, 1161 (1888).

entsprechend konstituiert sein. Sowohl bei diesem, wie dem vorigen sind alle unsere Versuche, salpetrige Säure abzuspalten, bisher gescheitert.

*Pikrylchlorid und o-Amino-triphenylmethan*¹⁾.

Auch diese beiden Substanzen wirken in kochender, tunlichst konzentrierter alkoholischer Lösung anfangs ziemlich schnell aufeinander ein. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in schweren orangeroten Krystallkörnern aus der siedenden Lösung in reichlicher Menge aus. Wendet man molekulare Mengen an, so geht die Reaktion nicht zu Ende, indem nur etwa zwei Drittel der theoretischen Ausbeute erhalten werden. Setzt man nun die der abgespaltenen Salzsäure entsprechende Menge gepulvertes Natriumbicarbonat in Anteilen zu, so scheidet sich von neuem eine beträchtliche Menge des Körpers aus, jedoch wird auch so die Theorie nicht annähernd erreicht. Woran dieses liegt, haben wir nicht feststellen können.

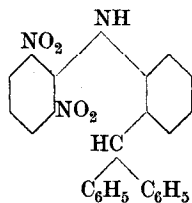
Zum Umkrystallisieren verwendet man mit Vorteil eine Mischung von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Benzol an. Smp. 180°; unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.



Die Abspaltung von salpetriger Säure gelang uns nach einigen vergeblichen Versuchen nach dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Verfahren unter Verwendung der Kalium-Verbindung. Diese erhält man in tief dunkelbraunen, fast schwarzen, glänzenden Prismen, wenn eine zum Sieden erhitzte Mischung des Pikryl-amino-triphenylmethans mit nicht zu wenig Alkohol vorsichtig mit konzentrierter Kalilauge versetzt wird, bis sich alles mit tief rotbrauner Farbe gelöst hat und dann abgekühlt wird.

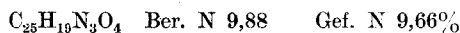
Dinitrochlorbenzol-1,2,6 und o-Amino-triphenylmethan.

Das Kondensationsprodukt, welches der Formel



¹⁾ B. 37, 3202 (1904).

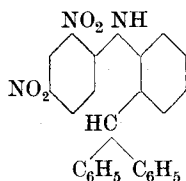
entspricht, entsteht nur schwierig und langsam, wenn eine ganz konzentrierte Mischung der Komponenten mit etwas Toluol mehrere Stunden unter Rückfluss zu gelindem Sieden erhitzt wird. Verdünnt man schliesslich mit siedendem Alkohol, und destilliert einen Teil des Lösungsmittels zwecks Entfernung des Toluols ab, so krystallisiert der Körper in gelben flachen Nadeln. Er lässt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt dann bei 175°; er wurde bei 100° getrocknet.



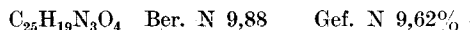
Auch dieser Körper spaltet unter bestimmten Bedingungen salpetrige Säure ab und verwandelt sich in 1-Nitro-diphenyl-carbazin.

Dinitro-brombenzol-1,2,4 und *o-Amino-triphenylmethan*.

Das Kondensationsprodukt, welches der Formel

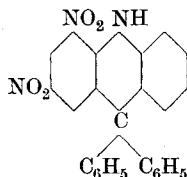


entspricht, entsteht leichter wie das vorige, wenn die Komponenten in konzentrierter alkoholischer Lösung einige Stunden zum Sieden erhitzt werden. Es krystallisiert in gelben, blättrigen Krystallen, die bei 191° schmelzen; es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.



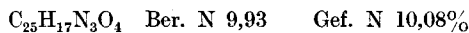
Die Abspaltung von salpetriger Säure unter Verwandlung in 3-Nitro-diphenylcarbazin ist uns bisher nicht gelungen.

Dinitro-2,4-diphenylcarbazin.



6 gr bei 100° getrocknetes Pikryl-o-amino-triphenylmethan-kalium wurden mit 200 gr chemisch reinem Chinolin in einem langhalsigen Rundkolben unter Umschwenken bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die Verbindung löst sich ziemlich schnell mit dunkelbraunroter Farbe, welche in der Nähe des Siedepunktes des Chinolins in ein bräunliches

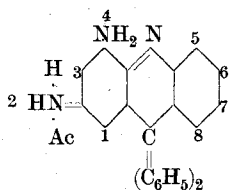
Gelb umschlägt, während sich Kaliumnitrit als feines Pulver ausscheidet. Sobald das Verschwinden der braunroten Farbe das Ende der Umwandlung anzeigt, wird das Erhitzen unterbrochen und der Inhalt des Kolbens durch Übergießen in eine grosse Porzellanschale tunlichst schnell abgekühlt. Hierdurch wird vermieden, dass sich ein Teil des neuen Körpers bei der hohen Temperatur des siedenden Chinolins zersetzt. Die erkaltete Lösung wird nun in überschüssige, stark verdünnte Schwefelsäure eingeführt, der festgewordene Niederschlag abgesaugt, mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser gründlich ausgewaschen und schliesslich bei etwa 50° getrocknet. Seine warm gesättigte Benzollösung erstarrt nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu einem dicken Brei feiner goldgelber Nadeln, welcher abgesaugt und mit kaltem Benzol gewaschen wird, bis die dunkle Mutterlauge völlig entfernt ist. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Benzol wird die Substanz rein erhalten. Ausbeute etwa 4 gr. Orange gelbe prismatische Krystalle, in Wasser unlöslich, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich, sehr leicht in heissem Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 232°. Die goldgelbe alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas Lauge intensiv weinrot.



Diamino-2,4-diphenylcarbazin.

Ein Zinndoppelsalz dieser Base krystallisiert in farblosen blättrigen Formen, wenn man den fein zerriebenen Nitrokörper mit Stannochlorid, konzentrierter Salzsäure und ziemlich viel Alkohol unter Zusatz von etwas metallischem Zinn bis zur Entfärbung der Lösung erwärmt und den Alkohol grösstenteils abdestilliert. Wir haben die Substanz nicht analysiert, sondern durch Oxydation in den zugehörigen Chinonimidfarbstoff übergeführt.

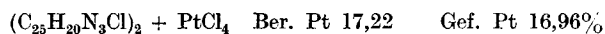
Salze des 4-Amino-diphenyl-carbazimoniums-2.



Eine konzentrierte alkoholische Lösung des vorstehend erwähnten Zinndoppelsalzes wird mit konzentrierter wässriger Ferrichloridlösung in

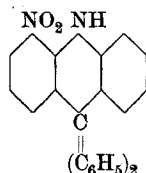
geringem Überschuss versetzt, wobei sie sich intensiv bräunlichrot färbt, dann mit dem doppelten Volumen Wasser und dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung vermischt und in einer flachen Porzellanschale so lange an der Luft stehen gelassen, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit die hellgelbe Farbe der verdünnten Ferrichloridlösung angenommen hat. Der aus dem Chlorid des Farbstoffs bestehende Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünnter Kochsalzlösung und zuletzt mit etwas reinem Wasser gewaschen, bis er sich etwas zu lösen beginnt, dann wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen, die braunrote Lösung filtriert und noch heiss mit einigen Tropfen, resp. Kubikzentimetern Salzsäure versetzt. Während des Erkaltes krystallisiert dann das reine Chlorid in fast schwarzen, glänzenden Nadeln. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, beträchtlich mit braunroter Farbe in siedendem löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz in rotviolett umschlägt, während sich Flocken von gleicher Farbe ausscheiden. Der Körper erleidet hierbei eine Veränderung, die wir noch nicht untersucht haben. Erwärmt man das Chlorid mit Essigsäure-anhydrid, so bildet sich ein gelbes, ebenfalls noch nicht näher untersuchtes Acetyl-derivat.

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur heissen verdünnten Lösung des Chlorids in feinen dunkelchokoladefarbenen, in Wasser unlöslichen Krystallen. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.



Auch das Perchlorat lässt sich leicht in dunkelbraunen, in heissem Wasser etwas löslichen Nadelchen erhalten, wenn man die Lösung des Chlorids mit verdünnter Überchlorsäure versetzt.

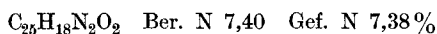
Nitro-4-diphenylcarbazin.



In der ersten Mitteilung über Carbazin-derivate¹⁾ ist S. 318, Anm., angegeben, dass sich in den Mutterlaugen von der Reinigung des 2-Mononitrokörpers anscheinend noch ein isomeres Mono-nitro-derivat vorfinde.

¹⁾ Helv. 2, 315 (1919).

Es krystallisiert in reinem Zustande in roten Kryställchen vom Smp. 216 bis 217°, die sich in Alkohol schwierig, leichter in Benzol mit orangefarbener Farbe auflösen. Wir haben nun gefunden, dass der Körper in der Tat identisch ist mit 4-Nitro-diphenylcarbazin. Hieraus folgt, dass bei der Nitrierung des Acetyl-diphenylcarbamins neben viel Paraderivat immer eine geringe Menge Ortho-derivat (in bezug auf den Ringstickstoff) gebildet wird. Man erhält das Ortho-derivat in allerdings sehr mangelhafter Ausbeute, wenn das weiter oben beschriebene Kondensationsprodukt aus Dinitrochlorbenzol-1,2,6 und o-Amino-triphenylmethan einige Zeit in geschmolzenem Zustand bei einer Temperatur von 220—230° gehalten wird. Bei 210° ungefähr beginnt die Schmelze Blasen von Stickoxyden und Wasserdampf zu entwickeln und wenn man nun die Temperatur etwa innerhalb einer halben Stunde langsam bis auf höchstens 230° steigen lässt, ist die Reaktion zu Ende. Die dunkle Schmelze wird nach dem Erkalten in Benzol gelöst und diese Lösung mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt, wodurch ein darin unlösliches Nebenprodukt in braunen Flocken ausfällt. Das orangegelbe Filtrat wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand einigemal aus Alkohol und Benzol umkrystallisiert. So wurden dunkelrote körnige Krystalle erhalten, die bei 216—217° unzersetzt schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und besonders in Benzol mit orangefarbener Farbe gut löslich sind. Auf Zusatz von Lauge zur alkoholischen Lösung tritt keine Farbenänderung ein; es bildet sich demnach kein Nitronat. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab:



Durch Reduktion mit Stannochlorid, Zinn und Salzsäure wurde ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Zinndoppelsalz erhalten, dessen Untersuchung noch aussteht.

Konstitution der bisher bekannten Nitro-derivate des C-Diphenylcarbamins.

a) Mononitro-derivate.

Wie vorstehend bewiesen ist, entstehen bei der Nitrierung des Diphenylcarbamins zwei isomere Mononitro-derivate, von denen das in geringerer Menge gebildete vom Smp. 216—217° identisch ist mit dem synthetisch dargestellten 4-Nitro-Körper. Der bei der Nitrierung als Hauptprodukt entstehende Körper vom Smp. 300°¹⁾ ist bestimmt das 2-Derivat, da er mit alkoholischer Lauge ein Nitronat bildet, und durch Reduktion und darauffolgende Oxydation in Diphenylcarbazin übergeht.

¹⁾ Helv. 2, 318 (1919).

b) Dinitro-derivate.

Bisher sind drei Isomere bekannt. Die Formel des in dieser Abhandlung beschriebenen 2,4-Produktes aus Pikrylchlorid folgt aus seiner Bildungsweise. Es ist bestimmt verschieden von den beiden früher¹⁾ erhaltenen Dinitro-derivaten. Von letzteren ist das bei 322,5° schmelzende gelbe zweifellos das 2,7-Derivat, enthaltend beide Nitro-Gruppen in p-Stellung zum Ringstickstoff. Es ist dieses früher aus dem Studium seiner Eigenschaften, welche bis auf Einzelheiten mit den Eigenschaften der analog konstituierten Azoxin- und Thiazin-körper übereinstimmen, geschlossen worden. Nun gehen sowohl dieses wie auch die beiden anderen isomeren Dinitro-derivate von den Schmelzpunkten 288° und 232° bei nochmaliger Nitrierung in ein und dasselbe Trinitro-derivat über. Letzteres muss also, wegen seiner Bildung sowohl aus dem 2,4, wie aus dem 2,7-Derivat, notwendigerweise das 2,4,7-Derivat sein, woraus dann für das dritte Isomere vom Smp. 288° die Stellung 4,7 der Nitro-Gruppen gefolgert werden muss.

c) Trinitro-derivate und Tetranitro-derivate.

Von beiden ist nur je eine Form bekannt geworden, die beide durch weiteres Nitrieren der sämtlichen bekannten Mono- und Dinitro-derivate entstehen. Da oben für das Trinitro-derivat die Stellung 2,4,7 bewiesen wurde, so zeigt sich, dass bei der Nitrierung des Diphenylcarbazins die Nitro-Gruppen nur in die Ortho-, resp. Para-stellungen zum Ringstickstoff eintreten. Es ist also mehr als wahrscheinlich, dass beim Übergang des 2,4,7-Trinitrokörpers in den Tetranitrokörper die letzte noch übrige Ortho-stellung zum Ringstickstoff besetzt wird; demnach hätte der Tetranitrokörper also die Stellung 2,4,5,7.

Die vorstehend mitgeteilten Ableitungen der Konstitutionsformeln der nitrierten Diphenylcarbazine stimmen in ihren Resultaten völlig mit den früher²⁾ provisorisch gegebenen Formeln überein, so dass diese nunmehr als hinreichend sicher bewiesen anzusehen sind. Einzig und allein für den Hexanitrokörper bleibt die Stellung von zwei Nitrogruppen noch hypothetisch.

Lausanne, Organ.-chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Helv. 1. c. 321.

²⁾ Helv. 2, 393 u. ff. (1919).

Contribution à l'étude du dosage du carbone total et nouvelle méthode de dosage du carbone graphitique dans les ferro-alliages

par

P. Wenger et A. Trampler.

(8. V. 21.)

Le but de ce travail a été 1° l'étude comparée du dosage du carbone total par la méthode de *Corleis* et par la méthode au four électrique; — 2° l'étude de la solubilité des ferro-alliages dans l'acide phosphorique sirupeux, en vue du dosage du carbone graphitique.

C'est à la suite d'expériences faites au laboratoire de chimie analytique que nous avons entrepris cette étude.

Tous les alliages avec lesquels nous avons travaillé contenaient une forte proportion de métal étranger au fer et des quantités de carbone variant de 0,2% à 8,3%.

Des résultats que nous indiquons ci-dessous, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

A. Pour ce qui concerne l'étude comparée de la méthode de *Corleis* et celle du four électrique:

1° Le four électrique donne des résultats plus concordants entre eux que la méthode de *Corleis*.

2° La méthode au four électrique est beaucoup plus rapide que la méthode de *Corleis*, et en outre elle est applicable à tous les ferro-alliages.

3° L'attaque préalable au chlore de certains alliages, nécessité, comme on le sait, par la méthode de *Corleis*, est ici supprimée; or cette attaque, comme le prouvent les résultats contenus dans le tableau I, entraîne toujours une petite erreur dans la détermination du carbone.

A notre avis, la méthode au four électrique est donc plus pratique et doit être appliquée de préférence à celle de *Corleis*.

Tableau I
Carbone total en %

Ferro-Molybdènes		Ferro-Chromes	
Essai No. 1. Mo: 74 %		Essai No. 1. Cr: 70 %	
Corleis	Four électrique	Corleis	Four électrique
1) 4,764 %	4,841 %	1) 4,949 %	5,290 %
2) 4,790 %	5,044 %	2) 4,924 %	5,261 %
Moyenne: 4,777 %		Moyenne: 4,943 %	
Essai No. 2. Mo: 81 %		Essai No. 2. Cr: 63 %	
1) 1,239 %	1,356 %	1) 0,651 %	0,831 %
2) 1,031 %	1,350 %	2) 0,825 %	0,779 %
Moyenne: 1,135 %		Moyenne: 0,738 %	
Essai No. 3. Mo: 75 %		Essai No. 3. Cr: 60 %	
1) 0,497 %	0,499 %	1) 0,399 %	0,490 %
2) 0,430 %	0,510 %	2) 0,325 %	0,488 %
Moyenne: 0,464 %		Moyenne: 0,489 %	
Ferro-Silicium		Essai No. 4. Cr: 79 %	
Si: 50 %		1) 4,507 %	5,012 %
Corleis	Four électrique	2) 4,647 %	4,943 %
1) 0,189 %	0,273 %	Moyenne: 4,577 %	
2) 0,170 %	0,268 %	Moyenne: 4,978 %	
Moyenne: 0,180 %		Essai No. 5. Cr: 61 %	
Ferro-Manganèse		1) 1,018 %	1,320 %
Mn: 76 %		2) 1,100 %	1,258 %
Corleis	Four électrique	Moyenne: 1,059 %	
1) 5,813 %	6,052 %	Essai No. 6. Cr: 63 %	
2) 5,661 %	6,083 %	1) 7,813 %	8,352 %
Moyenne: 5,737 %		2) 7,991 %	8,195 %
Ferro-Vanadium		V: 50 %	
Mn: 76 %		Corleis	Four électrique
1) 5,813 %	6,052 %	1) 1,521 %	1,809 %
2) 5,661 %	6,083 %	2) 1,438 %	1,833 %
Moyenne: 5,737 %		Moyenne: 1,479 %	
Mn: 76 %		Moyenne: 1,821 %	

Remarques:

Tous ces alliages ont été préalablement attaqués au chlore avant d'être soumis au mélange oxydant sulfo-chromique et d'être brûlé dans l'appareil de *Corleis*.

Les proportions les plus favorables à une oxydation complète du carbone en anhydride carbonique sont les suivantes: 15 cm³ d'une

solution de 100 gr. de H_2CrO_4 dans 55 cm^3 d'eau et 100 cm^3 d'une solution contenant 30 cm^3 d'acide sulfurique de densité 1,8 et 70 cm^3 d'eau pour 1 gr. d'alliage.

La combustion au four électrique a été effectuée à la température de 1150° ; l'analyse du gaz carbonique dégagé à cette température et même jusqu'à 1250° , n'a pas décelé de traces d'oxyde de carbone.

Pour les combustions des ferro-tungstènes, ferro-titanes et ferro-vanadiums, les résultats sont identiques en présence ou en l'absence d'un mélange oxydant; ils brûlent complètement en transformant leur carbone en anhydride carbonique. Il n'en est pas de même pour les autres alliages étudiés, qui, le plus souvent, fondent et n'oxydent que partiellement leur carbone. Il est donc absolument nécessaire d'employer un mélange oxydant pour les ferro-chromes, les ferro-molybdènes, les ferro-siliciums et les ferro-manganèses, et celui qui nous a donné entière satisfaction au point de vue pratique est le sesquioxyde de bismuth, qui a l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi d'un facteur correctif trop élevé ou inconstant, comme par exemple le chromate de plomb, qui contient toujours une quantité appréciable de matières organiques.

D'autre part le sesquioxyde de bismuth fond en donnant une masse parfaitement fluide et n'a pas l'inconvénient de déborder d'une nacelle suffisamment grande. Enfin, si l'alliage ne contient que de très petites quantités de soufre, il n'y a pas de correction à apporter aux résultats obtenus; si la teneur de cet élément dépasse l'état de traces, il est bon cependant d'intercaler dans l'installation, derrière le tube à combustion, un tube de porcelaine chauffé au rouge et contenant du chromate de plomb en morceaux. De cette façon, toute cause d'erreur est éliminée.

B. Attaque des ferro-alliages par l'acide phosphorique, en vue du dosage du carbone graphitique.

Nous avons opéré sur les mêmes alliages que pour la première partie de notre étude, et nous sommes arrivés aux résultats suivants:

1° L'acide phosphorique doit, pour toutes les attaques tant soit peu difficiles, avoir la concentration répondant à la densité 1,7.

2° La température d'attaque varie suivant les alliages; mais en règle générale, elle ne doit pas dépasser 250° , car au-dessus de cette température, il se produit une décomposition, l'acide brunît, devient

visqueux et perd alors sa propriété dissolvante. A noter cependant que les ferro-siliciums ne s'attaquent pas en dessous de 230°.

3° Comme tous les alliages ne s'attaquent pas quantitativement avec l'acide phosphorique pur, nous avons cherché à constituer des mélanges acides plus favorables. Or, les essais que nous avons faits avec un mélange: acide phosphorique + acide sulfurique, dans toutes les proportions possibles, nous ont montré, que ce dernier acide, loin de faciliter l'attaque, la paralyse au contraire; il semble que le radical sulfurique agit comme catalysateur négatif.

L'addition d'acide chlorhydrique ou nitrique à l'acide phosphorique ne s'est pas montrée efficace.

Par contre, pour les ferro-siliciums, nous avons remarqué que l'attaque à l'acide phosphorique est affaiblie rapidement, grâce à la mise en liberté de silice formant couche protectrice. Nous avons alors eu l'idée d'ajouter au liquide d'attaque de l'acide fluorhydrique, qui ferait partir la silice à l'état de fluorure de silicium, et nous avons obtenu des résultats satisfaisants pour tous les alliages dont la teneur en silicium ne dépasse pas 60 à 65%. Malheureusement à partir de cette limite, la faible densité du produit empêche une attaque quantitative, le contact n'étant plus suffisant entre les corps réagissants.

Enfin, pour les alliages qui ne s'attaquent que très imparfaitement, nous avons voulu nous rendre compte si certains métaux pouvaient avoir une action favorisant le pouvoir dissolvant de notre acide, et nous avons notamment étudié l'action du platine et du mercure, mais sans résultats satisfaisants.

Après avoir déterminé les alliages qui s'attaquent complètement par l'acide phosphorique, nous avons pu vérifier que le carbone résiduel flottant dans la solution est bien le carbone graphitique de l'alliage, car pour tous les alliages chez lesquels ce carbone graphitique peut être déterminé par une autre méthode, nous avons obtenu des résultats absolument concordants.

Voici pratiquement comment cette attaque et le dosage du carbone graphitique doivent être exécutés: l'acide phosphorique est tout d'abord chauffé en capsule de platine jusqu'à 150° au moins, puis l'alliage (1 gr. par 100 cm³ d'acide), finement pulvérisé, est introduit par petites portions. Lorsque toute la prise a été introduite, il reste généralement un petit résidu non attaqué. On décante alors l'acide et on le remplace par 25 cm³ d'acide frais qui termine l'attaque.

On filtre alors, aussi chaud que possible, sur un creuset de *Gooch* garni d'amiante, sans diluer, autrement la silice contenue dans la dissolution se sépare et empêche la filtration. On lave ensuite avec 300 cm³ d'eau et tout le carbone graphitique se trouve dans le creuset.

La garniture du creuset avec le carbone est introduite dans une nacelle d'amiante, on sèche à l'étuve et on brûle le carbone au four électrique.

Nous donnons pour terminer la liste des alliages complètement attaqués et auxquels la méthode peut s'appliquer avec succès:

- 1° Ferro-Manganèses,
- 2° Ferro-Vanadiums,
- 3° Ferro-Chromes,
- 4° Ferro-Siliciums.

Travail exécuté au laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Genève. Mars 1921.

Reduktionen mit Zink und Cadmium in der Massanalyse

von

W. D. Treadwell.

Nach Versuchen von *M. Lüthy* und *A. Rheiner*.

(11. V. 21.)

I. Teil. Reduktion von Ferrisalzen.

Die Reduktion von Ferrisalzen zur massanalytischen Bestimmung des Eisens empfiehlt *D. J. Carnegie*¹⁾ mit staubförmigem Zink auszuführen, wodurch eine momentane quantitative Reduktion erzielt wird, während an Zinkstäben oder -Schnitzeln die Reduktion ziemlich langsam verläuft.

Carnegie führt die Reduktion in einem engen Becherglas aus, dessen Boden er mit gebeuteltem Zinkstaub bedeckt. Die Ferrisalzlösung wird möglichst neutral zugesetzt, die Mischung geschüttelt und hierauf mit einer gemessenen Menge Säure versetzt. Von der reduzierten Lösung wird ein aliquoter Teil durch ein Filterrohr abfiltriert und dann titriert.

¹⁾ Soc. 53, 468 (1888); B. 21, R. 574 (1888); Fr. 28, 616 (1889).

Carnegie hebt hervor, dass die Reduktion umso langsamer verläuft, je mehr freie Säure in der Lösung enthalten ist. Den Einwand von *Mitscherlich*¹⁾, dass metallisches Eisen von dem Zink gefällt und auch in saurer Lösung von dem Zink zurückgehalten werden könne, hält er nicht für zutreffend und verzichtet daher entgegen der Vorschrift von *Mitscherlich* auf eine vollständige Auflösung des Zinks. Dadurch wird ein wesentlich rascheres Arbeiten ermöglicht.

Eine bemerkenswerte Verbesserung der Arbeitsweise hat *C. Jones*²⁾ eingeführt dadurch, dass er die Eisenlösung durch eine Schicht von gesiebtem Zinkstaub hindurchsaugt, die in einem besonderen Reduktionsrohr untergebracht ist. Die Eisenlösung wird, nachdem sie das Reduktionsrohr passiert hat, in einem Erlenmeyer gesammelt und in diesem titriert. Das Reduktionsrohr von *Jones* ist mit 300 gr Zinkpulver, welches ein 40-Maschensieb (offenbar pro Quadratinch) passiert hat und auf einem solchen von 60 Maschen liegenbleibt, beschickt. Die Eisenlösung soll nicht über drei Gewichtsprozent freie Schwefelsäure enthalten. Beim Durchgang von etwa 300 cm³ einer solchen Lösung durch den Reduktor werden etwas weniger als 5 gr Zink gelöst; zur Reduktion des Ferrisalzes dienen also nur wenige Prozente davon. Die Hauptmenge geht unter Wasserstoffentwicklung in Lösung und bindet den grösseren Teil der vorhandenen Schwefelsäure als Zinksulfat. Die Reduktion wird durch die auftretende heftige Wasserstoffentwicklung nur indirekt gefördert, dank der heftigen Durchmischung, welche diese verursacht. Andererseits aber beschlagnahmt die Wasserstoffentwicklung einen beträchtlichen Teil der aktiven Zinkoberfläche und wirkt dadurch ungünstig auf die Reduktion des Ferrisalzes. Immerhin gestattet diese Anordnung, die Reduktion innerhalb von zwei Minuten auszuführen. *Blair* und *Whitefield*³⁾ haben den ursprünglichen Apparat von *Jones* noch vereinfacht, und empfehlen ihn sehr zur Reduktion von Eisen und Molybdat (Phosphorbestimmung) in der technischen Analyse. *Shimer*⁴⁾ empfiehlt die Amalgamierung des Zinkpulvers in dem Reduktor. *D. L. Randall*⁵⁾ überzeugte sich, dass auch in salzsaurer Lösung richtige Werte mit *Jones'* Reduktor erhalten werden. Es gelang ihm, Eisenmengen bis zu 0,65 gr auf Bruchteile eines mgr genau zu titrieren. Ferrichloridlösungen mit 1—2% Schwefelsäure konnten nach der Reduktion und Verdünnung auf 600 cm³ mit Permanganat ohne weiteres richtig

¹⁾ Fr. 2, 72 (1863).

²⁾ J. anal. Chemistry 3, 123 (1889); Fr. 29, 597 (1890).

³⁾ Am. Soc. 17, 747 (1893). ⁴⁾ Am. Soc. 21, 723 (1899).

⁵⁾ Z. an. Ch. 48, 388 (1906).

titriert werden. In Gegenwart von 10—25 cm³ starker Salzsäure war Verdünnung auf einen Liter und Titration in Gegenwart von Mangansulfat erforderlich. Ein Fernhalten von Luft aus dem Sammelgefäß durch Einleiten von Kohlendioxyd erwies sich als überflüssig. *Randall* arbeitete mit amalgamiertem Zink. Seine zahlreichen Versuche zeigen nirgends eine Andeutung davon, dass messbare Spuren von Eisen metallisch reduziert und vom Zink zurückgehalten worden wären.

Die grosse Zeitersparnis, welche die Anwendung des Zinkreduktors gestattet (Reduktionszeit: einige Minuten) gegenüber denjenigen Verfahren, welche mit Zinkstangen oder -Schnitzeln und mit stark saurer Lösung operieren, wobei unter ungünstigen Bedingungen die Reduktionszeit mehrere Stunden betragen kann, wie aus den Angaben von *Storch*¹⁾ und *Scheidung*²⁾ hervorgeht, spricht so sehr für seine Anwendung, dass eine erneute kritische Prüfung dieses Reduktionsverfahrens von Interesse schien. Gegen die Verwendung von *Jones*'s Reduktor zu genauen Analysen spricht der Umstand, dass bei der Reduktion, welche beträchtliche Mengen Zink in die Lösung führt, auch unkontrollierbare Spuren von Eisen, die als Verunreinigung das Zink begleiten, in die Lösung gelangen. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass Spuren von Eisen aus der Lösung auf dem Zink metallisch gefällt und zurückgehalten werden.

Wenn der umständlichere Weg der totalen Auflösung des angewandten Zinks gewählt wird, kann für den Eisengehalt des Zinks eine Korrektur angebracht werden. In neuerer Zeit ist von *E. Müller* und *G. Wegelin*³⁾ nachgewiesen worden, dass sich bei der Reduktion von Ferrisulfat mit 5% freier Schwefelsäure in heisser, stark mit Kohlendioxyd gerührter Lösung schon nach viertelstündiger Behandlung mit reinem Stangen-zink von den sorgfältig abgespülten Zinkstäben eine Schicht abschaben lässt, welche die Eisenreaktion mit Kaliumrhodanid in deutlichen Spuren zeigt. *Müller* und *Wegelin* sind der Ansicht, dass es sich hierbei um Eisensparten handelt, welche metallisch auf dem Zink gefällt worden sind. Es scheint fraglich, ob sich die Bedingungen genau umschreiben lassen, unter denen eine messbare Eisenfällung auf dem Metall des Reduktors sicher vermieden wird. Weiter schien es von Interesse, zu prüfen, auf welchen Nutzeffekt die Reduktion gesteigert werden kann.

a. Reduktionsversuche mit Zink.

Um zunächst eine Vorstellung zu gewinnen, welchen Betrag die Oberfläche des Zinks ungefähr besitzen muss, um eine rasche Reduktion

¹⁾ Öster. Ges. z. Förderung d. chem. Ind. 15, 9.

²⁾ Z. ang. Ch. 1895, 78.

³⁾ Fr. 50, 615 (1911).

zu bewirken, wurde eine angesäuerte Ferrisulfatlösung langsam über Zinkstäbe von bekannter Oberfläche geleitet, die sich in einem engen Rohr befanden. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung. Die mit einer bekannten Menge Schwefelsäure versetzte Ferrisulfatlösung wurde in den Hahntrichter gefüllt und floss von da durch das schwach geneigte Rohr,

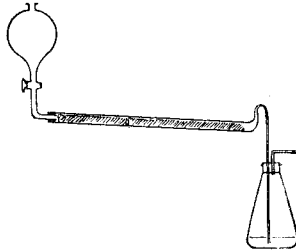


Fig. 1.

welches mit einem reinen Zinkstab von 27 cm² Oberfläche bis auf einen kleinen Spielraum ausgefüllt war, in den Erlenmeyerkolben hinüber. Hierauf wurde mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser nachgespült. An dem Zinkstab zeigte sich, besonders beim Arbeiten in der Wärme, eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung. Die folgende Tabelle enthält einige Beobachtungen. Diese zeigen sehr deutlich den günstigen Einfluss, den erhöhte Temperatur und mässige Acidität auf den Verlauf der Reduktion ausüben.

No.	cm ³ Fe ₂ (SO ₄) ₃	cm ³ H ₂ SO ₄ 1 : 4 zugesetzt	Reduktionsgrad in Prozent	Durchflussdauer in Minuten
1	25	2	31,8	15
2	10	2	39,6	15
3	5	1	65,4	15
4	5	0,5	76,9	15
5	5	0,5	73,1	15
6	50	4	90,2	2 mal durchgeflossen
7	50	5	90,6	2 mal durchgeflossen

Die angewandte Schwefelsäure (1 : 4) enthielt in 1 cm³ 0,3505 gr H₂SO₄. Der Gehalt der Ferrisulfatlösung betrug 3,91 mgr im cm³.

Zur Erzielung einer rasch verlaufenden quantitativen Reduktion muss offenbar die aktive Oberfläche des Zinks um mindestens das Zehnfache vermehrt werden. Die gewünschte Oberflächenvergrößerung wurde nun erzielt durch Anwendung von ziemlich feinem Zinkgries nach dem

Vorschlag von Jones. Dieses wurde über Glaswolle in ein 18 mm weites Filterrohr gebracht, wie in Figur 2 angegeben. Aus dem Hahntrichter tropfte die Ferrisulfatlösung in das ca. 16 cm lange Reduktionsrohr hinein, sickerte durch die Zinkschicht, welche nur wenige Zentimeter betrug, hindurch und wurde in einem kleinen, lose verschlossenen Erlenmeyer aufgefangen, zum Schluss wurde mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser nachgespült. Durch das rechtwinklig gebogene Rohr konnte das Erlenmeyerkölbchen zum Schutz gegen Luftoxydation mit Kohlendioxyd gefüllt werden.

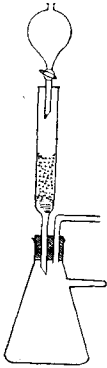


Fig. 2.

Um nun eine Minimalschätzung der vorhandenen Zinkoberfläche zu ermöglichen, wurde die mittlere Teilchengrösse in dem sorgfältig gesiebten Zinkgries ermittelt. Durch Auszählen von 1000 wahllos herausgegriffenen Teilchen und Wägen derselben ergab sich, dass im Mittel 1600 auf ein Gramm kamen. Daraus berechnet sich, bei Annahme von kugelförmigen Teilchen, die Oberfläche von 1 gr Zinkgries zu 15,2 cm². In dem Reduktionsrohr ergaben nun 10 gr Zink eine Schichthöhe von 1 cm, einer aktiven Oberfläche von mindestens 152 cm² entsprechend. Bei einer Schichthöhe von 2,5 cm, wie sie bei den folgenden Versuchen zunächst angewandt wurde, betrug also die aktive Zinkoberfläche mindestens 456 cm². Gegenüber den vorhergehenden Versuchen durfte nun mit einer mindestens 17-mal grösseren Reduktionsgeschwindigkeit gerechnet werden. In der Tat gelang mit dieser Versuchsanordnung die Reduktion von Ferrisalzlösungen, übereinstimmend mit den Resultaten früherer Beobachter in wenigen Minuten, wie die folgenden Zahlen zeigen.

No.	cm ³ Ferrisulfat	cm ³ H ₂ SO ₄ 1 : 4 zugesetzt	KMnO ₄ verbraucht	Durchflussdauer in Minuten	Volum bei der Titration in cm ³	Zinkschicht cm
8	50	1	26,38	12	120	2,5
9	50	2	26,40	9	180	
10	50	3	26,30	10	180	
11	50	4	26,40	6	120	
12	50	5	26,40	10	140	
13	50	4	26,38	4	120	
14	50	4	26,00	3	120	9,5
15	50	4	26,50	3	200	
16	50	4	26,40	0,5	200	
17	50	4	26,40	0,5	200	

1 cm³ der angewandten Permanganatlösung zeigte 7,4045 mgr Eisen an. Bei den Versuchen 13—17 mit kürzerer Durchlaufzeit musste die Flüssigkeitsbewegung gegen die aufwärtstreibenden Wasserstoffbläschen durch leichtes Ansaugen unterstützt werden. Die Versuche zeigen, dass wenn man die Lösung tropfenweise durch den Reduktor sickern lässt, wozu etwa zehn Minuten erforderlich sind, eine Zinkschicht von 2,5 cm für die totale Reduktion ausreicht, und bei 9,5 cm Schichthöhe war die Reduktion auch beim flotten Durchsaugen der Lösung vollständig.

Die Methode eignete sich auch für die Bestimmung kleiner Eisenmengen: 30 cm³ Fe₂(SO₄)₃ mit 2 cm³ H₂SO₄(1 : 4), Eisengehalt 1,98 mgr, gab beim Durchfluss durch 2,5 cm Zinkschicht in zehn Minuten 2,07 mgr Fe und bei der Reduktion in einer Minute über 9,5 cm Zinkschicht 2,15 mgr Fe. Die etwas zu hohen Resultate rühren daher, dass die zur Erzeugung des Farbenumschlages nötige Menge Permanganat bei der Titration nicht in Abzug gebracht wurde.

Durch Bestimmung des in Lösung gehenden Zinks bei der Reduktion von je 50 cm³ Ferrisulfatlösung von verschiedener Acidität wurde noch der Wirkungsgrad der Reduktion bestimmt. Wie die folgende Tabelle zeigt, ist derselbe auch in schwach saurer Lösung recht unbefriedigend.

No.	gr H ₂ SO ₄ in 50 cm ³ Ferrisulfat	gr Zink gelöst	gelöste Zink- menge in Amp. - Min.	Durchfluss- dauer in Minuten	Wirkungs- grad in Prozenten
18	0,351	0,3183	15,7	12	35,95
19	0,701	0,5397	26,6	15	21,10
20	1,052	0,6622	32,6	9	17,28
21	1,402	0,7525	37,0	6	15,21
22	1,753	0,8478	41,7	10	13,50

Zur Erhöhung dieses Wertes wäre jedoch eine noch weitere Herabsetzung der freien Säuremenge nicht zu empfehlen, da sonst leicht etwas Eisen metallisch gefällt und zurückgehalten werden könnte. Immerhin zeigen die Versuche 18—22, welche stets den theoretischen Permanganatverbrauch von 26,4 cm³ ergaben, dass nur eine geringe Acidität zum Schutz gegen die metallische Eisenfällung erforderlich ist. Die erheblichen Mengen Zink, welche in Lösung gehen, haben jeweils den grössern Teil der freien Säure neutralisiert. Die obigen Versuche wurden mit einer Zinkschicht von 2,5 cm ausgeführt. Trotz den recht verschiedenen Durchflusszeiten sinkt der Wirkungsgrad des Zinks stetig mit zunehmender Acidität der Eisenlösung. Bevor die Reduktion kräftig einsetzt,

wird offenbar zuerst der grössere Teil der Säure unter Bildung von Wasserstoff und Zinksulfat abgestumpft.

Um einen Vergleich mit der elektrolytischen Reduktion zu erleichtern, ist in der obigen Tabelle die dem gelösten Zink entsprechende Anzahl Ampère-minuten angeführt. Man erkennt jedenfalls, dass eine ebenso rasche elektrolytische Reduktion im Rahmen des quantitativen Arbeitens nicht leicht durchzuführen wäre¹⁾.

b. Reduktionsversuche mit Cadmium.

Die Mängel, welche in der Einleitung gegen die Verwendung von Zinkgries als Reduktionsmittel erwähnt wurden, liessen sich durch Verwendung von Cadmium an Stelle von Zink weitgehend beseitigen. Eisen und Cadmium haben praktisch dasselbe Normalpotential, nämlich: Eisen $E^H = -0,46$ Volt und Cadmium $E^H = -0,44$ Volt. Eine metallische Fällung des Eisens ist unter diesen Umständen ausgeschlossen, während andererseits die quantitative Reduktion von Ferri- zu Ferro-ion schon bei $E^H = 0$ Volt sicher erfolgt. Eine rasch verlaufende Reduktion ist indessen nur von fein verteiltem Cadmium zu erwarten. Weiter wäre das Cadmium dem Zink gegenüber im Vorteil dadurch, dass es leichter durch elektrolytische Fällung vollkommen eisenfrei dargestellt werden kann.

Orientierende Versuche wurden zunächst mit fein zerschnittenem Cadmiumblech ausgeführt. 47 gr Cadmium mit einer aktiven Oberfläche von 130 cm² (2,3 mm² pro Teilchen) ergab in einem 1,8 cm weiten Rohr eine 5,7 cm hohe Schicht. Von 25 cm³ 0,1-n. Ferrisulfatlösung, die mit 1—5 cm³ Schwefelsäure (1 : 4) angesäuert war, wurden bei einer Durchflusszeit von zehn Minuten durch den Reduktor in zahlreichen Versuchen mindestens 90% zu Ferrosalz reduziert.

Der Umstand aber, dass die Reduktion bei wiederholtem raschem Durchgiessen besser vonstatten ging, deutete darauf hin, dass das Cadmium, abgesehen von der kleinen Gesamtoberfläche, in zu grober Körnung vorlag. Die Ferrisulfatlösung kam offenbar nicht genügend mit der Oberfläche des Cadmiums in Berührung.

Nachdem verschiedene Versuche zur passenden Zerkleinerung des Cadmiums auf mechanischem Wege und durch Sublimation sich nicht praktisch erwiesen hatten, wurde versucht, durch Elektrolyse einer sauern Cadmiumsulfatlösung bei höherer Stromdichte ein schwammfreies Pulver von feinen Cadmiumkristallen zu erzeugen. Das Verfahren

¹⁾ *J. C. Hostetter, J. Washington Acad. of Sciences, 3, 429 (1913).*

bewährte sich gut und erlaubte durch Wahl der Stromdichte das Metallpulver, das als glänzendweisse Kryställchen fällt, in der Feinheit zu variieren.

Elektrolytische Herstellung des Cadmiumpulvers: In einem zylindrischen Glasgefäss von 7 cm lichter Weite wurden in ca. 5 cm Abstand voneinander zwei Scheibenelektroden aus Platin, die einen Durchmesser von 4,5 cm besaßen, angebracht, von denen die untere als Kathode, die obere als Anode geschaltet war. Eine konzentrierte, mit Schwefelsäure etwas angesäuerte Cadmiumsulfatlösung diente als Elektrolyt. Bei 30 Amp./dm² wird das Cadmium als feines Krystallpulver kathodisch gefällt. Das Elektrolysiergefäss füllt sich ziemlich rasch mit dem silberglänzenden Krystallpulver an. Mit 5 Ampère wurden z. B. in einer Stunde 5 gr Cadmium gefällt, einer Stromausbeute von nahezu 100% entsprechend. Die Struktur des Niederschlages zeigte sich aber auch noch bei 60 Amp./dm² vollkommen schwammfrei, sodass mit 10 Ampère in ca. 20 Minuten die zur Beschickung eines Reduktors nötige Cadmiummenge gefällt werden konnte.

Wenn die Verarmung des Elektrolyten an Cadmium soweit fortgeschritten ist, dass kathodische Wasserstoffentwicklung auftritt, muss das Cadmium-ion in dem Bade ergänzt werden, da sonst bald die Schwammbildung einsetzt.

Das gewonnene Krystallpulver zeigte einen Porenraum von 78—82%. Aus der Kleinheit der Krystalle und ihrer nadeligen Struktur musste auf eine noch grössere Oberflächenentwicklung geschätzt werden, als sie bei dem früher erwähnten Zinkgries vorlag.

Zur Ausführung der Reduktion wurde die mit einer beliebigen Menge Schwefelsäure versetzte Ferrisulfatlösung wie in Fig. 1 angegeben aus einem Hahntrichter in das Reduktionsrohr fliessen gelassen. Die Lösung fliesst sehr rasch und leicht durch das Cadmiumpulver hindurch, da die Reduktion ohne merkliche Wasserstoffentwicklung erfolgt. Zum Nachwaschen genügte jeweils 50 cm³ Wasser oder verdünnte Schwefelsäure. Die folgenden Versuche wurden mit 12,6 gr Cadmiumpulver ausgeführt, die das 18 mm weite Reduktionsrohr 3,5 cm hoch anfüllten.

Die Säuerung der Lösung, welche gewöhnlich durch Zusatz von Schwefelsäure (1 : 4) hergestellt wurde, erweist sich ohne Einfluss auf den Verlauf der Reduktion. Bei ganz geringfügigem Zusatz von Schwefelsäure zeigten sich allerdings erheblich zu niedrige Resultate. Wahrscheinlich trat bei diesen neutralen Lösungen eine vorzeitige Rückoxydation durch den Luftsauerstoff ein.

No.	0,1-n. Fe ₂ (SO ₄) ₃ f = 1,1080	gr H ₂ SO ₄ zugesetzt	Durchfluss- dauer in Minuten	0,1-n. KMnO ₄ f = 0,9992	
				verbraucht	Sollwert
23	25	17,9	10	27,70	27,68
24	25	7,2	4	27,70	27,68
25	25	3,6	3	27,71	27,68
26	25	1,8	2	27,67	27,68
27	25	0,22	1 ¹ / ₄	27,63	27,68
28	25	0,04	1 ¹ / ₄	27,66	27,68

Zahlreiche, sorgfältige kolorimetrische Versuche mit Kaliumrhodanid ergaben, dass bei den Versuchsbedingungen der obigen Tabelle höchstens 0,028 mgr Eisen der Reduktion entgangen sein können. Bei einer Schichthöhe des Cadmiums von 5—7 cm geht die Reduktion in derselben Zeit noch merklich weiter, so dass Kaliumrhodanid selbst einen leicht gelblichen Ton nicht mehr erzeugt. In der Tat eignet sich die Methode auch zur quantitativen Bestimmung von sehr kleinen Eisenmengen, wie die folgende Tabelle zeigt.

No.	cm ³ 0,01-n. Fe ₂ (SO ₄) ₃	mgr Fe ₂ (SO ₄) ₃	gr H ₂ SO ₄	Durch- fluss in Min.	KMnO ₄ 0,01-n.; f = 0,9590	
					verbraucht	Sollwert
29	5	11	0,09	1	6,2	5,7
30	2	4	0,05	1 ¹ / ₂	2,6	2,3
31	1	2	0,05	1 ¹ / ₂	1,35	1,2
32	0,5	1	0,02	3 ³ / ₄	0,75	0,6

Die etwas zu hohen Werte rühren daher, dass die zur Erzeugung des Farbumschlages nötige Menge Permanganat bei der Titration nicht in Abzug gebracht wurde. Am besten würde der Endpunkt in solchen Fällen elektrometrisch bestimmt.

Der Cadmiumreduktor erlaubt auch abnorm grosse Eisenmengen rasch und genau zu bestimmen: Die Schichthöhe des Cadmiums wurde auf 6 cm gehalten, einer Cadmiummenge von 19 gr entsprechend. Zum Schutz gegen Luftoxydation wurde der Erlenmeyer, welcher die reduzierte Lösung aufnahm, mit Kohlendioxyd gefüllt gehalten.

No.	cm ³ 1-n. Fe ₂ (SO ₄) ₃	gr Eisen	gr H ₂ SO ₄	Durch- fluss in Min.	1-n. KMnO ₄ ; f = 1,107	
					verbraucht	Sollwert
33	25	0,78	0,18	3 ¹ / ₂	24,00	24,00
34	50	1,56	1,79	7 ¹ / ₂	48,10	48,00
35	100	3,13	1,79	25	95,90	96,00

Um auch eine Vorstellung vom Wirkungsgrad des Cadmiums zu erhalten, wurden 25 cm³ der 0,1-n. Ferrisulfatlösung mit Säurezusätzen von 0,072 — 3,58 gr Schwefelsäure in der beschriebenen Weise durch den Reduktor geschickt und die hierbei in Lösung gehenden Cadmiummengen bestimmt. Der Wirkungsgrad lag bei den 5 Versuchen, die ausgeführt wurden, zwischen 66 und 76 %, also mehr als doppelt so hoch wie beim Zink, und zeigte im Gegensatz zum Verhalten des Zinks keine deutliche Abhängigkeit von der Acidität der Ferrisalzlösung.

II. Teil. Reduktion von Ti^{IV}, Mo^{VI}, V^V, und U^{VI} mit Cadmium

(nach Versuchen von A. Rhein¹⁾).

a) Die Reduktion des vierwertigen Titans auf elektrolytischem Wege zu seiner quantitativen Bestimmung ist in neuerer Zeit von Diethelm¹⁾ eingehend untersucht worden. Unter Verwendung einer Zinkanode und einer Kupferkathode elektrolysiert er mit ca. 1 Amp./dm². Zur Reduktion von ca. 0,19 gr Titandioxyd benötigt er mindestens eine Stunde. Um genaue Resultate zu erhalten, muss er eine vom Verlauf der Elektrolyse abhängige Korrektur von 0,16—0,26 cm³ 0,1-n. Permanganat berücksichtigen, die durch Blindversuche mit der Reduktionszelle zu ermitteln ist.

Demgegenüber würde die einfache und rasche Reduktion des vierwertigen Titans im Cadmiumreduktor eine wesentliche Vereinfachung darstellen.

Durch Auflösen von käuflichem reinem Titansäurehydrat in kalter konzentrierter Schwefelsäure und nachheriges Verdünnen mit Wasser wurde eine Titanisulfatlösung von passender Konzentration hergestellt. In das Reduktionsrohr wurde eine 5 cm hohe Schicht von Cadmiumkrystallen eingefüllt. Durch den Sammelkolben wurde zum Fernhalten der Luft ein Strom von Kohlendioxyd geleitet. Ehe man die Titanisulfatlösung in den Reduktor eintropfen liess, wurde derselbe mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, um eine Abscheidung von Titanhydrat während der Reduktion sicher zu verhindern. Je 10 cm³ Titanisulfatlösung wurden mit steigenden Mengen freier Schwefelsäure versetzt (vergl. die folgende Tabelle) und durch den mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Reduktor getropft. Sodann wurde mit etwa 50 cm³ verdünnter Schwefelsäure nachgespült und hierauf, nach Entfernung des Reduktionsrohres, sofort mit Permanganat in Kohlendioxydatmosphäre titriert. Die folgenden Zahlen zeigen die Reproduzierbarkeit der Bestimmung.

¹⁾ Diss. Univ. Zürich 1908.

No.	36	37	38	39	40	41
gr H ₂ SO ₄ in 10 cm ³ Titanisulfat	0,9	0,9	2,7	4,5	8,1	18,8
Reduktionsdauer in Minuten . . .	1½	2	2	4½	6	13½
0,1-n. KMnO ₄ ; f = 0,9992 verbraucht	34,45	34,55	34,50	34,55	34,50	34,48
gr TiO ₂	0,2758	0,2766	0,2762	0,2766	0,2762	0,2761

Auch bei der Variation des Titanisulfats wurden befriedigende Resultate erhalten:

No.	42	43	44	45
cm ³ Titanisulfat 1 : 10 angewandt .	50	25	10	5
gr H ₂ SO ₄ im Titanisulfat	7,65	7,50	3,68	1,84
Reduktionsdauer in Minuten . . .	8	6	3	1½
0,1-n. KMnO ₄ ; f = 0,9992 a) verbraucht	17,25	8,72	3,50	1,57
b) Sollwert .	17,30	8,65	3,45	1,73

Da im Zinkreduktor die Säure weitgehend neutralisiert wird, eignet sich dieser weniger gut zur Bestimmung des Titans.

b) *Bestimmung des Titans neben Eisen.*

Das Normalpotential der Ferri-Ferro-Elektrode und ebenso der Titani-Titano-Elektrode erweist sich nach den Angaben der Literatur ziemlich stark abhängig von der Acidität der Lösung und der Gesamtkonzentration der beteiligten Ionen. Immerhin wird der Abstand der beiden Normalpotentiale mindestens 0,5 Volt betragen, so dass die Titration von Titano-ion mit Permanganat neben Ferro-ion mit elektrometrischer Bestimmung des Endpunktes eine genaue Bestimmung des Titans neben Eisen erwarten lässt.

Zur Ausführung der Versuche wurden zunächst zwei 6 mm weite Glasröhren in das Sammelgefäß des Reduktors eingesetzt (vergl. Fig. 3), die bis fast auf den Boden reichten. In die eine war ein kurzer blanker Platindraht eingeschmolzen, der als Sonde für das Potential der reduzierten Flüssigkeit dienen sollte. Die zweite Röhre war in der folgenden Weise als Normalelektrode eingerichtet: ihr unteres Ende war etwas

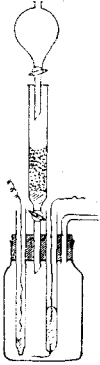


Fig. 3.

ausgezogen und mit einem Pfropfen aus Filterpapier verschlossen. Als Füllung enthielt sie Silberchlorid in 2-n. Natriumsulfat suspendiert. Ein Draht aus Feinsilber diente als Stromableitung. Die beiden Elektroden wurden durch einen Graphitwiderstand und ein Millivoltmeter kurzgeschlossen. Die Ausschläge des letztern zeigten den Potentialverlauf während der Titration mit genügender Schärfe an. Das Ende der Oxydation des Titanosulfates zeigte sich durch einen mässig grossen, aber scharf markierten Potentialabfall an, dem dann am Endpunkt der Ferrosulfat-oxydation ein äusserst scharf markierter grosser Potentialabsturz folgte. Trotzdem die folgenden Resultate nur orientierenden Charakter

besitzen, lassen sie doch erkennen, dass die Methode als ein genaues Schnellverfahren zur Bestimmung von Titan und Eisen nebeneinander praktisches Interesse besitzt.

No.	Titani- sulfat cm ³	Ferri- sulfat cm ³	Durch- fluss in Min.	Permanganatverbrauch			
				für Ti gef.	für Ti ber.	für Fe gef.	für Fe ber.
46	10	11	11	30,8	30,8	10,0	9,98
47	10	500	23	30,7	30,8	—	500
48	5	10	8	15,0	15,4	10	9,98
49	2	10	6	6,2	6,2	10	9,98
50	1	100	9	3,0	3,1	—	100

Ist man nicht im Besitze der elektrometrischen Einrichtung, so lässt sich der Endpunkt der Titan-titration nach einem Vorschlag von *A. Rhein-ner* recht angenähert durch Tüpfeln mit Kaliumrhodanid finden. Man titriert zu dem Zweck mit Permanganat bis fast zum Verschwinden der blauen Farbe des Titano-salzes und prüft dann weiter durch rasches Tüpfeln mit Kaliumrhodanid bis zum ersten Auftreten der Rötung. Bei raschem Arbeiten bleibt der unvermeidliche Fehler durch Luft-oxydation recht klein. Die Titration gelingt so bis auf wenige Prozente ihres Sollwertes genau.

c) *Reduktion von Ammoniummolybdat.*

Schwefelsaure Ammoniummolybdatlösungen liessen sich im Cadmiumreduktor hinreichend genau zu dreiwertigem Molybdänsulfat

reduzieren: 0,0870 gr Molybdäntrioxyd brauchte nach der Reduktion mit Cadmium im Mittel von 12 Versuchen 0,014538 gr Sauerstoff zur Rückoxydation mit Permanganat. Auf 2 Atome Molybdän kommen so nach in der reduzierten Stufe 2,9923 Atome Sauerstoff. Im folgenden soll indessen mit der Formel Mo_2O_3 gerechnet werden.

Im Zinkreduktor erhielt Herr *M. Lüthy* mit guter Konstanz Reduktion zur Formel $\text{Mo}_2\text{O}_{2,984}$. Die Reduktion gelingt am besten in stark saurer Lösung (ca. ein Fünftel vom Volumen der Molybdatlösung konzentrierte Schwefelsäure zusetzen). Schichthöhe des Cadmiums im Reduktor: ca. 5 cm. In der folgenden Tabelle sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Wenn sofort nach der Reduktion titriert wird, scheint ein Fernhalten des Luftsauerstoffs durch Kohlendioxyd nicht unbedingt nötig zu sein.

No.	0,1-n. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ f = 1,2083	gr H_2SO_4	Durchfluss in Minuten	0,1-n. KMnO_4 ; f = 0,9992	
				verbraucht	Sollwert
51	25	3,6	10	45,35	45,34
52	25	7,2	10	45,43	45,34
53	25	14,3	14	45,48	45,34
54	25	17,9	15	45,50	45,34
55	10	3,6	$3\frac{1}{2}$	18,15	18,14
56	5	1,8	$1\frac{1}{2}$	9,23	9,07
57	2	0,7	$\frac{1}{2}$	3,86	3,65
58	1	0,7	$1\frac{1}{4}$	2,05	1,81

d) *Reduktion von Ammoniumvanadat.*

Mit Schwefelsäure angesäuertes Ammoniumvanadat wurde im Cadmiumreduktor fast quantitativ zu zweiwertigem Vanadinsalz reduziert. 25 cm³ Ammoniumvanadat verbrauchten nach der Reduktion mit Cadmium 72,61 cm³, nach Reduktion mit Schwefeldioxyd 24,53 cm³ 0,1-n. Permanganat mit dem Faktor 1,0511. Die Reduktionsstufe, bis zu welcher das Cadmium reduzierte, berechnet sich daraus zu $\text{V}_2\text{O}_{2,046}$. Ob es gelingt, bis zum reinen V^{II} zu reduzieren, soll demnächst untersucht werden. Möglicherweise lag bei den obigen Versuchen eine geringe Rückoxydation vor durch nicht vollständig ferngehaltenen Sauerstoff. Bei den folgenden orientierenden Versuchen zeigte sich jedenfalls der Permanganatverbrauch durch die reduzierte Vanadinstufe dem an-

gewandten Vanadat recht nahe proportional. Die Übereinstimmung der Resultate fiel besonders gut aus, als die reduzierte Vanadinlösung über Kohlendioxyd in einem Überschuss von Permanganat aufgefangen wurde, den man dann mit Oxalsäure zurückmass. Schichthöhe des Cadmiums im Reduktor: 5 cm. Auf diese Weise wurden die folgenden Resultate erhalten:

No.	cm ³ NH ₄ VO ₃	cm ³ H ₂ SO ₄ (1 : 4)	Durchfluss in Min.	0,1-n. KMnO ₄ verbraucht	Abweichung vom Mittel 29,58
59	10	10	5	29,62	0,04
60	10	10	3	29,44	0,14
61	10	10	7	29,59	0,01
62	10	10	5	29,54	0,04
63	10	20	9	29,72	0,14

Bei Variation des Vanadats und direkter Titration des Vanadinsalzes mit Permanganat im Kohlendioxydstrom wurden z. B. folgende Resultate erhalten. Wie bei den obigen Versuchen betrug auch hier die Höhe der Cadmiumschicht in dem Reduktor 5 cm.

No.	cm ³ NH ₄ VO ₃	cm ³ H ₂ SO ₄ (1 : 4)	Durchfluss in Min.	0,1-n. KMnO ₄ ; f = 1,0510	
				verbraucht	Sollwert
64	10	10	5	27,93	27,93
65	5	5	3	14,20	13,96
66	2,5	5	2	7,33	6,93
67	2	2	1½	5,75	5,59
68	1	2	1	2,75	2,79
69	0,5	1	¾	1,38	1,40

e) *Reduktion von Uranylsulfat mit Cadmium.*

Um Uranylsulfat mit Zink und Schwefelsäure in siedender Lösung im Ventilkolben zum Uranosalz zu reduzieren, ist nach Kern¹⁾ pro 0,1 gr Uran eine Stunde erforderlich. R. Schwarz²⁾, der diese Methode nachgeprüft hat, benötigte ebensoviel Zeit für die Reduktion. Mit amalgamiertem Zink beobachtete O. S. Pulmann³⁾ im Zinkreduktor von

¹⁾ Ch. N. **84**, 224, 236, 251 (1901).

²⁾ Diss. E. T. H. Zürich (1919).

³⁾ Z. an. Ch. **37**, 113 (1903).

Jones eine merklich über die Uranstufe hinausgehende Reduktion, die aber bei der Berührung der Lösung mit der Luft rasch verschwand. Es schien daher auch von Interesse, über die Reduktion des Uranyl-sulfates im Cadmiumreduktor einige Versuche auszuführen. Trotzdem die Wertigkeit der erhaltenen Reduktionsstufe des Urans noch nicht genau untersucht worden ist, so möge vorläufig die gute Reproduzierbarkeit im Permanganatverbrauch kurz gezeigt werden. Der Reduktor war bei diesen Versuchen 6 cm hoch mit Cadmium gefüllt. Das Fernhalten der Luft durch Kohlendioxyd erwies sich nicht als unbedingt nötig, sofern unmittelbar nach der Reduktion titriert wurde. In der folgenden Tabelle sind einige der erhaltenen Resultate zusammengestellt.

No.	cm ³ UO ₂ SO ₄	cm ³ H ₂ SO ₄ (1 : 4)	Durchfluss in Min.	0,1-n. KMnO ₄ ; f = 1,110	
				verbraucht	Sollwert
70	50	50	32	30,77	30,74
71	50	5	8	30,75	
72	50	0,5	10	30,70	
73	25	20	14	15,30	15,37
74	25	1	7	15,33	15,37
75	10	20	8	6,20	6,15
76	10	2	1 ¹ / ₂	6,13	6,15

Die gute Übereinstimmung der Resultate macht es wahrscheinlich, dass die Uranstufe genau erreicht worden ist. Die Prüfung der Reduktion von Uranylchloridlösungen im Cadmiumreduktor soll bei der geplanten Fortsetzung dieser Reduktionsversuche behandelt werden.

Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

Es wurden Reduktionsversuche mit feinverteiltem Zink und Cadmium beschrieben. Besonders die letztern erwiesen sich als geeignet zur Bestimmung von Eisen, Titan und Mischungen der beiden, ferner zur Bestimmung von Molybdän, Vanadin und Uran.

Zürich, Chem.-anal. Laboratorium d. Eidg. Techn. Hochschule.

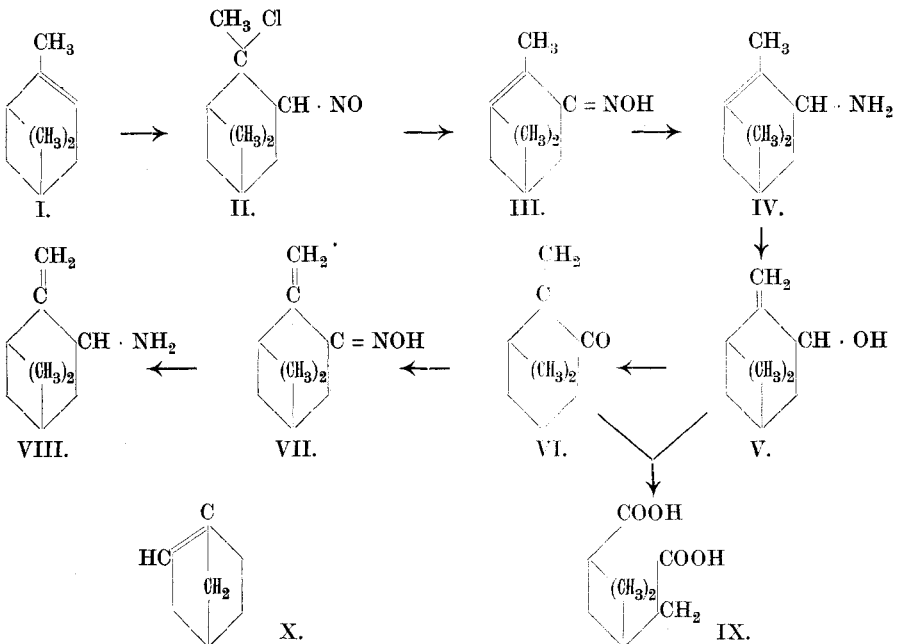
Zur Kenntnis des Pinens III¹⁾. Konstitution des Nitrosopinens und seiner Umwandlungsprodukte

von

L. Ruzicka und H. Trebler.

(11. V. 21.)

Ketone und Alkohole der Pinenreihe werden in der Natur nur selten und in kleinen Mengen angetroffen, sind aber meistens durch gewisse Umwandlungen des Pinens (I) leicht zugänglich. Als Zwischenprodukt bei der Überführung des Pinens in solche Sauerstoffderivate ist das Nitrosopinens (III) von Bedeutung, dessen Darstellung aus dem Pinen-nitrosochlorid (II) schon von *Tilden*²⁾ durchgeführt wurde. *Wallach*³⁾ schlug für diese Verbindung die Formel III vor unter Annahme eines gleichen Verlaufes der Chlorwasserstoffabspaltung wie bei monocyclischen Nitrosochloriden, wo ausschliesslich Isonitrosoverbindungen mit cyclischer Lage der Doppelbindung entstehen.



1) Vergl. die früheren Mitteilungen Helv. 3, 756 und 762 (1920).

2) Soc. 13, 514 (1875).

3) Terpene und Campher, S. 255—256 (1909); A. 389, 185 (1912).

Diese Formulierung des Nitrosopinens widerspricht jedoch bestimmten Erfahrungen aus der Campherreihe. *Bredt* hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass Campherderivate, bei denen eine Doppelbindung von einem Kohlenstoffatom ausgeht, das zwei Ringen gemeinsam ist, aus sterischen Gründen nicht existenzfähig sind. Reaktionen, bei denen ein solcher Typus (X) entstehen sollte, verlaufen entweder überhaupt nicht oder aber unter Entstehung einer anders konstituierten Verbindung¹⁾.

Auf Grund dieser Tatsachen ist wohl die Annahme erlaubt, dass Körper entsprechend der *Wallach*'schen Nitrosopinensformel mindestens recht unbeständig sein müssten. Aber sowohl Nitrosopinene wie auch das Pinyllamin (IV), dem *Wallach* eine analoge Konstitution zuerteilt, zeichnen sich durch eine relative Stabilität aus. Es schien uns daher wünschenswert²⁾, diese Verbindungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen, umso mehr, da kein exakter Beweis für die Lage der Doppelbindung bei denselben bekannt ist. *Wallach* wollte mit seiner Formulierung in erster Linie Isomerieerscheinungen erklären, die im Zusammenhang mit weiteren Umwandlungsprodukten des Nitrosopinens auftreten.

Das bei der Reduktion des Nitrosopinens mit Zink und Eisessig entstehende Pinyllamin (IV) liefert nämlich bei der Umsetzung mit salpetriger Säure einen sekundären Alkohol, das Pinocarveol (V), und das daraus durch Oxydation mit Chromsäure gewonnene Pinocarvon (VI) gibt ein Oxim (VII), das vom Nitrosopinene verschieden ist. Ebenso war auch das bei der Reduktion dieses Oxims gewonnene Amin (VIII) nicht identisch mit Pinyllamin. Die Konstitution der Verbindungen V—VIII wurde von *Wallach* bewiesen, indem er bei der Oxydation des Pinocarvons und Pinocarveols Pinsäure (IX) erhalten konnte. Zur Deutung der Verschiedenheit der beiden Oxime III und VII sowie der Amine IV und VIII nahm *Wallach* bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pinyllamin eine Umwandlung der cyclischen Doppelbindung in eine semicyclische an.

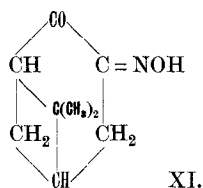
Die Oxydation des Nitrosopinens und Pinyllamins mit Permanganat³⁾ lieferten *Wallach* keine Abbauprodukte, die sich für die Konstitutionsaufklärung eigneten; jedenfalls entstand dabei keine Pinsäure, wodurch die *Wallach*'sche Formulierung eine gewisse indirekte Stütze erhielt.

¹⁾ *Bredt, Houben und Levy*, B. **35**, 1206 (1902); *Bredt und Holz*, J. pr. [2] **95**, 133 (1917); *Aschan*, B. **27**, 1441 (1894); *Ruzicka*, B. **50**, 1364, Anm. 6 (1917) und Helv. **3**, 785 (1920).

²⁾ Vergl. auch Helv. **3**, 766 (1920).

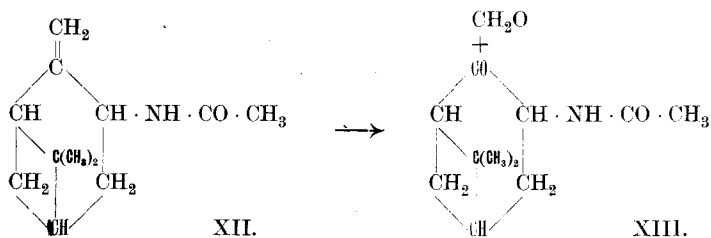
³⁾ A. **346**, 241 (1906); Terpene und Campher, S. 266—267 (1909).

Da es sich bei früheren Untersuchungen von Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung¹⁾ erwies, dass die Ozonisation durchsichtiger Resultate ergibt als die Oxydation mit Permanganat, liessen wir Ozon auf Nitrosopinen einwirken. Bei der Spaltung des Ozonids entstand neben Formaldehyd und Ameisensäure ein neutraler Körper, dem auf Grund der Zusammensetzung seines Semicarbazons die Formel XI des Isonitroso-nopinons zukommen muss:



Daraus ergibt sich für Nitrosopinen die Strukturformel VII mit der semicyclischen Doppelbindung²⁾. Es wird weiter für Pinyllamin die analoge Struktur VIII wahrscheinlich, da nicht anzunehmen ist, dass dasselbe eine Ausnahmestellung in der ganzen Reihe einnehmen wird; dies konnte auch bewiesen werden.

Da bei der Ozonisation des Pinyllamins — gleichgültig welcher der beiden Formeln ihm zukommen möge — unbeständige Aminoketone resultieren müssten, so war es nötig, ein Derivat des Pinyllamins mit geschützter Aminogruppe zur Untersuchung heranzuziehen. Als solches wurde Acetyl-pinyllamin (XII) gewählt, das bei der Spaltung seines Ozonids neben Formaldehyd und Ameisensäure das Acetylderivat des α -Amino-nopinons XIII lieferte:



Aus den Ergebnissen der Ozonisation folgt also unzweifelhaft, dass sich sowohl Nitrosopinen wie Pinyllamin und die weiteren Umwandlungsprodukte insgesamt vom β -Pinen ableiten. Die Chlorwasserstoff-

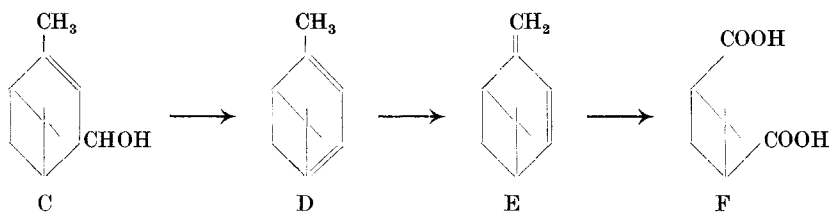
¹⁾ Helv. 1, 115 (1918).

²⁾ Dieselbe wurde auch von Wallach, A. 389, 187 (1912) in Diskussion gezogen und verworfen.

abspaltung aus dem Pinen-nitrosochlorid weicht somit vom gewöhnlichen Verlauf dieser Reaktion bei monocyclischen Nitrosochloriden ab, und bildet dadurch eine Bestätigung der anscheinend ziemlich weitgehenden Gültigkeit der erwähnten Regel von *Bredt*¹⁾.

Es ist nun noch nötig, eine Erklärung für den Unterschied zwischen den beiden isomeren Oximen und Aminen zu geben. Da das Pinen-nitrosochlorid optisch inaktiv ist, und danach optische Isomerie wegfällt, kommt nur geometrische Isomerie in Betracht. Konstruiert man für den Pinentypus ein Modell²⁾ aus Tetraëdern, ohne die normalen Valenzrichtungen wesentlich abzulenken, so kommt man zu einem Bau, bei dem sich die Ringatome in zwei zu einander senkrechten Ebenen³⁾ befinden: die eine Ebene ist durch den Vierring mit den Atomen 4, 5,

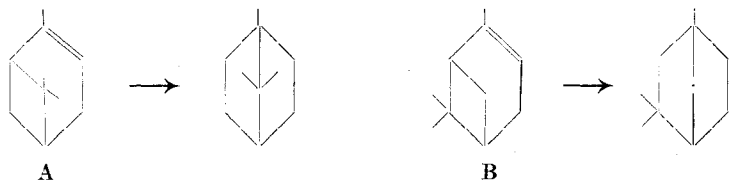
¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. *A. Blumann* und *O. Zeitschel*, *B.* **54**, 887 (1921) erteilen soeben dem durch Wasserabspaltung aus Verbenol (C) entstehenden Verbenen die Formel D. Auf Grund der Bildung von Norpinsäure (F), bei dessen Oxydation



mit Permanganat, scheint uns im Zusammenhange mit obigen Ausführungen dem Verbenen die Formel E zuzukommen. Das bei der Reduktion des letzteren mit Natrium und Alkohol gewonnene Dihydro-verbene entspricht auch — wie gemäss der Formel E zu erwarten ist — nach allen positiven Reaktionen dem α -Pinen.

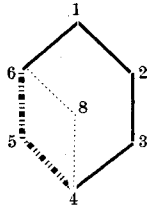
²⁾ Vergl. die Verhältnisse des Campherringes: *Aschan*, *A.* **316**, 204 (1901).

³⁾ Erst dadurch wird die Pinenkonstitution eindeutig festgelegt, denn bei Annahme der Anordnung der Ringatome in einer Ebene kommt man zu zwei Formeln A und B für Pinen. Die Bildung von Isobornylderivaten bei gewissen Anlagerungs-

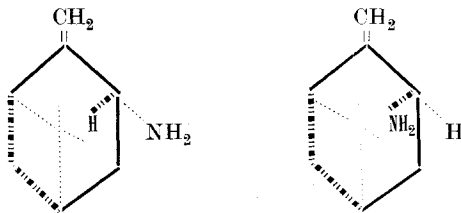


reaktionen des Pinens würde zwar für die Formel A sprechen; die nebenbei beobachtete Entstehung von Fenchylderivaten wird wieder besser durch B veranschaulicht. Nach obiger Raumformel des Pinens lassen sich dagegen beide Reaktionen gleich gut erklären.

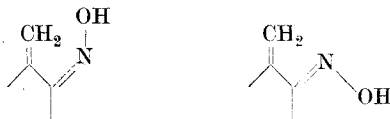
6, 8 gekennzeichnet, die andere (Hauptebene) durch die Atome 6, 1, 2, 3, 4 des Sechsrings.



Gerade wie in der Campherreihe die Borneol-Isoborneol-Isomerie erst durch die Raumformel befriedigend erklärt werden kann¹⁾, so besteht auch zwischen Pinyllamin und dem Amin aus Pinocarvon-oxim eine Isomeriemöglichkeit darin, dass die Aminogruppe entweder auf der gleichen oder der entgegengesetzten Seite der Hauptebene liegt wie das dimethylierte Kohlenstoffatom 8. Die semicyclisch gebundene Methylengruppe kommt nach dem Modell in die Hauptebene.



Beim Nitrosopinen, wo sich auch die Oximgruppe in der Hauptebene befindet, kann die Isomerie durch cis- bzw. trans-Stellung der Hydroxylgruppe zum Methylen ausgedrückt werden²⁾.

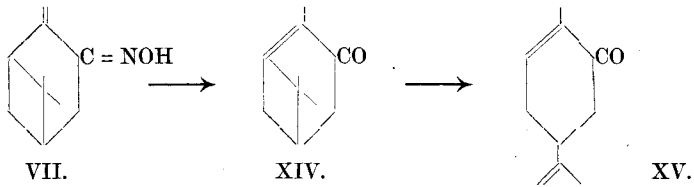


Schliesslich sei noch erwähnt, dass doch bei einer Verbindung in der Pinenreihe die Möglichkeit einer Konfiguration analog der *Wallach'* schen Nitrosopinenformel besteht, und zwar bei Carvopinon XIV, das

¹⁾ Vergl. z. B. *Semmler*, Äther. Öle, III. 126 (1906).

²⁾ Der graduelle Unterschied in der Beständigkeit des Nitrosopinens und Pinocarvon-oxims gegen Säuren wäre also durch diese Stereoisomerie bedingt.

nur äusserst mühsam und wohl kaum in reinem Zustande bei der Spaltung des Nitrosopinens mit Oxalsäure¹⁾ gewonnen wurde. Es würde die



hypothetische Übergangsform zwischen Pinocarvon und Carvon (XV) darstellen, und zeichnet sich im Gegensatz zu Pinocarvon durch eine besondere Labilität aus. So kann man letzteres aus seinem Semicarbazon sogar durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure regenerieren, aus dem Carvopinon-semicarbazon entsteht dagegen schon beim Behandeln mit Oxalsäure Carvon. Obige Formel wäre ein guter Ausdruck für die Unbeständigkeit des Carvopinons, und gewinnt an Wahrscheinlichkeit noch dadurch, dass die Raumformel des Pinocarvons kein Auftreten von Stereoisomeren erlaubt und somit die Verschiedenheit des Carvopinons durch Strukturisomerie ausgedrückt werden muss.

Ozonisation des Nitrosopinens (VII).

Das Nitrosopinene wurde nach *Wallach*²⁾ hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 130°. 10 gr davon wurden in 200 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und erschöpfend ozonisiert. Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines unlöslichen amorphen Ozonids ab. Das ganze Gemisch wurde mit Wasser 15 Stunden stehen gelassen, dann etwa zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht und der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Schliesslich saugte man das Wasser im Vakuum vollständig ab und kondensierte es in Vorlagen bei —20° und —80°.

Im überdestillierten Wasser ist Ameisensäure schon am Geruch erkennbar. Auch liess sich darin Formaldehyd nachweisen. Durch Erwärmen mit überschüssigem Dimethyl-dihydroresorcin entsteht ein reichlicher Niederschlag von Methylen-bis-dimethyl-dihydroresorcin vom Smp. und Mischprobe 187°. Ein Teil der Lösung wurde mit Mercurichlorid am Wasserbade erwärmt, wobei eine beträchtliche Fällung von Kalomel gebildet wird.

¹⁾ *Wallach*, A. **346**, 233 (1906).

²⁾ A. **245**, 252 (1888); **268**, 198 (1892).

Die nach dem Absaugen des Wassers zurückbleibenden Spaltprodukte des Ozonids wurden in Äther aufgenommen und mit Sodalösung geschüttelt. Beim Ansäuern der Sodalösung scheiden sich dunkel gefärbte amorphe saure Bestandteile ab, die nicht näher charakterisiert werden konnten. In Äther waren 6 gr eines hellgefärbten zähflüssigen, neutralen Produkts enthalten, das auch bei längerem Stehen nicht kristallisierte. Dasselbe lieferte in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 220° unter Zersetzung schmilzt und nach der Analyse dem Semicarbazon des Isonitroso-nopinons XI entspricht.

0,1363 gr Subst. gaben 0,2669 gr CO₂ und 0,0905 gr H₂O
 0,0388 gr Subst. gaben 8,8 cm³ N₂ (20°, 723 mm)
 0,0790 gr Subst. gaben 17,6 cm³ N₂ (18°, 723 mm)
 C₁₀H₁₆O₂N₄ Ber. C 53,58 H 7,14 N 25,00%
 Gef. „ 53,42 „ 7,43 „ 25,14 u. 24,86%

Aus dem neutralen Spaltprodukt des Ozonids wurde durch Kochen in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat das Oxim hergestellt. Es wurde nur ein Teil davon kristallisiert erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 230° schmilzt und der Analyse nach aus nicht ganz reinem Dioxim bestand.

Ozonisation des Acetyl-pinyamins (XII).

Das Acetyl-pinyamin wurde nach der *Wallach'schen* Vorschrift¹⁾ hergestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 108°.

1. Versuch (Eisessiglösung). 4,5 gr der Substanz wurden in 50 cm³ Eisessig ozonisiert, wobei sich ein Teil des Ozonids abschied. Nach zweistündigem Erhitzen des Gemisches am Wasserbade wurde der Eisessig im Vakuum bei etwa 30° vollständig abgesaugt. Der hellgefärbte zähflüssige Rückstand wurde in Äther gelöst und mit Sodalösung ausgeschüttelt.

Die beim Ansäuern der Sodalösung abgeschiedenen sauren Produkte wurden wieder in Äther aufgenommen und mehrmals mit Bicarbonatlösung ausgezogen. Weder der danach in Äther verbleibende, noch der durch Ansäuern der Bicarbonatlösung erhaltene Anteil gab ein kristallisiertes Semicarbazon.

¹⁾ A. 268, 203 (1892); A. 346, 241 (1906).

Das neutrale, in Soda unlösliche Spaltprodukt (1,5 gr) erstarrt bei mehrtägigem Stehen und wird aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Die gut ausgebildeten, dem Acetyl-pinyllamin ähnlich aussehenden Krystalle schmelzen bei 120—121° und bestehen aus dem Acetylderivat des α -Amino-nopinons (XIII).

0,1034 gr Subst. gaben 0,2562 gr CO₂ und 0,0838 gr H₂O
 0,1451 gr Subst. gaben 9,6 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

C₁₁H₁₇O₂N Ber. C 67,64 H 8,78 N 7,17%
 Gef. „ 67,60 „ 9,06 „ 7,40%

2. Versuch (in Tetrachlorkohlenstoff). 4,5 gr Acetyl-pinyllamin wurden in 50 cm³ des Lösungsmittels ozonisiert. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht und der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der in Wasser unlösliche Teil der Spaltprodukte des Ozonids wurde in Äther aufgenommen und abgetrennt.

Die wässrige Lösung saugte man im Vakuum völlig ab, wobei das übergewende Wasser in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Es konnte darin, wie beim Nitrosopinen, Formaldehyd und Ameisensäure konstatiert werden. Der nach dem Entfernen des Wassers zurückbleibende zähflüssige Rückstand (2 gr) gab kein krystallisiertes Semicarbazon.

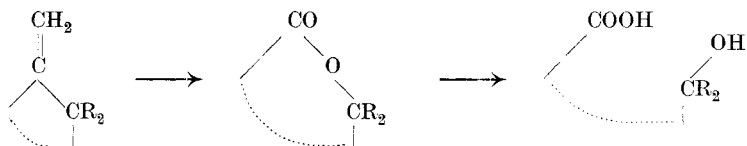
Die obige Ätherlösung der Ozonidspaltstücke wurde mit Soda-lösung ausgezogen. Das in Äther verbleibende neutrale, ölige Produkt (1,3 gr) gab mit Semicarbazid keine Krystallabscheidung. Beim Ansäuern der Sodalösung scheiden sich 1 gr saurer Produkte ab, die in Äther aufgenommen wurden. Die ölige Substanz ging in ein festes Semicarbazon über, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 187—188° schmilzt.

0,1158 gr Subst. gaben 0,2207 gr CO₂ und 0,0814 gr H₂O
 0,0988 gr Subst. gaben 0,1888 gr CO₂ und 0,0715 gr H₂O
 0,1127 gr Subst. gaben 18,9 cm³ N₂ (16°, 725 mm)

C₁₀H₁₇O₃N₃ (?) Ber. C 52,82 H 7,54 N 18,50%
 Gef. „ 52,22; 52,13 „ 7,90; 8,09 „ 18,81%

Dieses Semicarbazon ist in Sodalösung löslich und entspricht wohl einem weitergehenden Abbauprodukt des Acetyl-pinyllamins (Pinaldehyd-säure C₉H₁₄O₃?).

Das Auftreten der sauren Spaltprodukte bei der Ozonisierung des Nitrosopinens wie auch des Acetyl-pinyamins beruht wohl auf einer primären Lactonbildung mit nachfolgender Aufspaltung zur Oxysäure, wie sie auch bei der Ozonisierung anderer Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung¹⁾ beobachtet wurde:



Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Sur quelques dérivés de la p-oxyphényle-glycine

par

L. Galatis.

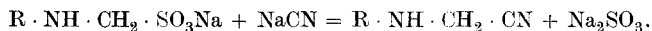
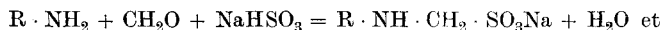
(13. V. 21.)

La p-oxyphényle-glycine ($\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) est très répandue dans le commerce sous le nom de « glycine » comme révélateur photographique. Ayant eu à nous occuper de cette substance, nous avons été amené à en préparer un certain nombre de dérivés dont nous donnons la description, les seuls dérivés connus jusqu'ici étant son éther (phénol) et le dérivé méthylé à l'azote.

Nitrile de la p-oxyphényle-glycine.



Ce dérivé s'obtient directement à partir du paramidophénol par la méthode de *Bucherer*, qui se résume dans les équations suivantes:



¹⁾ Vergl. *Semmler*, B. **42**, 246 (1909); *Harries* und *Palmén*, B. **43**, 1432 (1910); *Ruzicka*, Helv. **1**, 120 (1918).

Pour le préparer on dissout 15 gr. (1 mol.) de chlorhydrate de paramidophénol dans 30 cm³ d'eau et on ajoute une solution de 25,2 gr. de sulfite de soude cristallisé dans 50 cm³ d'eau. Il se forme naturellement un abondant précipité de paramidophénol; mais celui-ci se redissout immédiatement avec une élévation notable de température, dès qu'on ajoute 7,5 cm³ de formaldéhyde à 40%. Après quelques heures on ajoute à la solution, à peine colorée en jaune, une solution de 7 gr. de cyanure de potassium. Au bout de quelques heures de repos, la solution se prend en une masse de larges paillettes transparentes et luisantes. Quelquefois on est obligé de gratter les parois du vase avec une baguette pour amorcer la cristallisation, car le nitrile forme souvent des solutions sursaturées. On refroidit ensuite à 0°, on filtre et on sèche les paillettes à l'air sur une assiette poreuse. Rendement: 12 gr. = 80% de la théorie. Si l'opération n'a pas été soigneusement conduite, le nitrile se dépose sous forme d'huile qu'on peut alors extraire par l'éther.

Le produit est abondamment soluble dans l'alcool et l'éther froids ainsi que dans l'eau chaude, médiocrement dans l'eau à la température ordinaire, peu à 0°. A cause de son point de fusion relativement bas (100°), on ne peut le recristalliser qu'en laissant refroidir lentement une solution saturée dans l'eau tiède. Pour éviter les pertes il faut placer la solution, après qu'elle a repris la température ambiante, pendant quelque temps dans la glace.

Pour l'analyse, le nitrile a été cristallisé deux fois dans l'eau et séché sur l'acide sulfurique:

0,1530 gr. subst. ont donné	0,3635 gr. CO ₂	et	0,0775 gr. H ₂ O
0,1233 gr. subst. ont donné	20 cm ³ N ₂	(20°, 730 mm)	
0,1612 gr. subst. ont donné	26 cm ³ N ₂	(18°, 737 mm)	
Calculé pour C ₈ H ₈ ON ₂	C 64,86	H 5,40	N 18,92%
Trouvé	„ 64,79	„ 5,62	„ 18,23; 18,43%

La solution aqueuse du nitrile donne avec le chlorure ferrique une belle coloration rouge fuchsine qui ne persiste que quelques minutes.

On ne peut pas distiller le nitrile: chauffé dans un tube capillaire au-dessus de son point de fusion (100°), il se colore en jaune vers 160°, en rouge vers 190° et se décompose brusquement à 204° avec abondant dégagement de vapeurs à forte odeur ammoniacale. Les mêmes phénomènes ont lieu dans le vide.

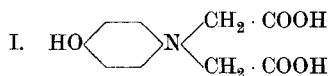
Les essais de saponification n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Soumis à l'ébullition avec de la soude normale ou deux fois normale jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque, puis additionné

de la quantité exactement équivalente d'un acide, le nitrile n'a donné que 65% de la quantité calculée d'oxyphényle-glycine.

Dérivé acétylé. Le dérivé acétylé du nitrile se prépare très facilement en agitant une solution alcaline de cette substance avec de l'anhydride acétique; au moment où le liquide devient acide, le produit se dépose sous forme d'une huile jaunâtre qui se solidifie rapidement en une masse cristalline sans tendance à s'oxyder. Par cristallisation dans un peu d'alcool on obtient de beaux cristaux incolores, fondant à 75°, très solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, le benzène, peu dans l'eau et la ligroïne chaudes.

Demi-nitrile de l'acide p-oxyphénylamido-diacétique (voir plus loin). En chauffant pendant 3 heures à reflux un mélange équimoléculaire du nitrile de l'oxyphényle-glycine et de chloroacétate de soude en solution aqueuse concentrée, on obtient un gâteau goudronneux qui ne contient plus le produit de départ, car il est insoluble dans l'eau et l'éther. En le traitant par un mélange de deux parties d'éther et d'une partie d'alcool, on obtient une solution qui, par addition de plus d'éther, précipite un corps amorphe et peu coloré; ce produit, chauffé avec de la soude, dégage abondamment de l'ammoniaque; il peut donc être considéré comme le demi-nitrile en question.

Acide p-oxyphénylamido-diacétique.



Cet acide (I) se forme directement, à côté de la p-oxyphényle-glycine (II), et en quantité à peu près égale, lorsqu'on fait agir l'acide chloroacétique sur le paramidophénol. La réaction est analogue à celle qui a lieu avec l'aniline. C'est en répétant cette réaction que nous avons été amené à isoler l'acide en question, et comme il ne se trouve pas mentionné dans la bibliographie chimique, nous en donnons ici la description.

*Vater*¹⁾ qui a préparé le premier la p-oxyphényle-glycine à l'aide de cette réaction, s'est borné à isoler ce produit sans s'occuper du second acide dont l'isolement présentait, dans les conditions où il opérait, certaines difficultés. Il faisait bouillir pendant une demi-heure à une heure deux molécules de paramidophénol avec une molécule

¹⁾ J. pr. [2] 29, 291 (1884).

d'acide chloroacétique dans 20 parties d'eau. Pendant le refroidissement de la solution, la glycine se déposait en cristaux, mais l'acide bicarboxylé restait dissous. *Vater* prenait, comme d'habitude, deux molécules de base dont l'une servait à lier l'acide chlorhydrique qui se formait au cours de la réaction; mais si on remplace la seconde molécule de base par de la soude et si on opère en solution concentrée, la glycine se dépose au fur et à mesure qu'elle se forme et si on filtre alors le liquide bouillant, le filtrat dépose par refroidissement la totalité du second acide sous forme de ses sels acides de soude et de paramidophénol, presque insolubles dans une solution concentrée et refroidie à 0° de chlorure de sodium.

Pour isoler l'acide p-oxyphénylamido-diacétique, on part du sel acide de soude. On commence par le débarrasser de restes de paramidophénol et du sel de cette base avec l'acide en le soumettant à des ébullitions répétées avec de l'alcool jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus coloré en brun. Le sel ainsi obtenu est blanc et n'est plus souillé que d'un peu de glycine qui forme le résidu lorsqu'on cristallise le sel dans l'eau; pendant la cristallisation, on doit prendre soin de bien refroidir la solution avant de filtrer les cristaux, car ils sont passablement solubles à la température ordinaire. On a deux moyens pour isoler l'acide du sel de soude purifié: soit d'additionner sa solution concentrée de la quantité correspondante d'acide chlorhydrique, soit de passer par le chlorhydrate dont il sera question plus loin, et qui est hydrolysé momentanément par l'eau. Par exemple: 28 gr. du chlorhydrate sont dissous dans 100 gr. d'eau bouillante; par refroidissement l'acide libre se dépose; rendement 16 gr.

L'acide p-oxyphénylamido-diacétique cristallise en belles petites aiguilles blanches peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'alcool; très solubles dans ces liquides bouillants, très peu dans l'éther. C'est un acide fort qui rougit la solution de méthylorange et chasse les acides carbonique et sulfureux de leurs sels. Additionnée d'un alcali ou d'un carbonate alcalin, la solution de l'acide prend une belle coloration rouge fuchsine, très intense sur les parois du verre; mais cette couleur disparaît après quelques instants pour faire place à une teinte brune. La solution aqueuse concentrée donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue; en présence d'acide chlorhydrique il n'y a d'abord pas de coloration, puis au bout d'un moment apparaît la coloration violette due à la formation de paramidophénol. L'acide se ramollit vers 160° avec dégagement de bulles et sans brunir.

Pour l'analyse, le produit a été préparé par l'intermédiaire du chlorhydrate et cristallisé deux fois dans l'eau. Il ne perdait de poids ni à l'air, ni dans le vide sur l'acide sulfurique, ni à 100° dans le vide.

0,1565 gr. subst. ont donné 0,3049 gr. CO₂ et 0,0687 gr. H₂O

Calculé pour C₁₀H₁₁O₅N C 53,33 H 4,88%

Trouvé „ 53,13 „ 4,88%

Sel de soude. Nous avons vu que le sel acide de soude se dépose par refroidissement du filtrat de l'oxyphényléglycine. Cristallisé dans l'eau il forme de petits cristaux blancs très luisants, insolubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau chaude, très peu dans l'eau glacée. Les solutions saturées à la température ordinaires sont précipitées par addition de sel marin ou d'un volume égal d'acide chlorhydrique fumant.

Sel avec le paramidophénol. Ce sel se forme au cours de la réaction principale en quantités variables, suivant la quantité de paramidophénol non attaqué. Il se dépose en même temps que le sel de soude pendant le refroidissement du filtrat de la glycine et c'est pour en débarrasser celui-ci qu'on extrait, comme nous l'avons vu plus haut, le produit brut par l'alcool. Les extraits sont concentrés jusqu'à cristallisation et le produit purifié par des cristallisations répétées dans l'eau ou l'alcool.

Le sel en question ne peut être complètement déshydraté que par chauffage à 100° dans le vide. Voici deux analyses d'un produit ainsi séché :

0,1080 gr. subst. ont donné 0,2271 gr. CO₂ et 0,0536 gr. H₂O

0,2113 gr. subst. ont donné 0,4432 gr. CO₂ et 0,1022 gr. H₂O

Calculé pour C₈H₉O₃N C 57,48 H 5,39%

Trouvé „ 57,35; 57,20 „ 5,51; 5,37%

En ajoutant du chlorure ferrique en excès à la solution chlorhydrique du sel, on obtient une belle coloration bleu méthylène, due probablement à une oxydation commune des deux composants. Cette coloration se ternit après quelques minutes.

Avec les aldéhydes aromatiques on obtient les sels des dérivés aryliènes correspondants du paramidophénol. La benzaldéhyde donne, en solution alcoolique, surtout la modification jaune, tandis qu'en mélangeant la solution alcoolique du sel avec une solution également alcoolique de p-oxybenzaldéhyde on obtient une solution rouge sang, colorant fortement les parois du vase en jaune, et qui dépose, après quelque temps, de beaux cristaux rouges sang.

Dérivé acétylé de l'acide p-oxyphénylamido-diacétique. Pour obtenir ce dérivé, on dissout d'abord l'acide libre dans un peu d'eau additionnée de sulfite, puis on alcalinise fortement et on agite avec

de l'anhydride acétique. Il se forme bientôt un abondant dépôt de cristaux parfaitement blancs, peu solubles dans l'alcool à 95°, mais très solubles dans l'eau. On cristallise dans de l'alcool légèrement dilué.

0,1908 gr. subst. ont donné 8,3 cm³ N₂ (17°, 760 mm)

Calculé pour C₁₂H₁₃O₆N N 5,24 %

Trouvé „ 4,95 %

*Chlorhydrates de l'acide oxyphénylamido-diacétique et de la
p-oxyphényle-glycine.*

Ainsi que nous l'avons mentionné en passant, l'acide oxyphénylamido-diacétique forme avec l'acide chlorhydrique un produit d'addition qui se dépose lorsqu'on additionne sa solution saturée d'un volume égal d'acide chlorhydrique fumant. Des produits d'addition de ce genre sont mentionnés par *Vorländer* et *Mumm* dans le D.R.P. No.147633¹⁾ relatif à l'acétylation de l'acide phénylglycine-o-carbonique²⁾.

Voici comment on obtient le chlorhydrate en question: 35 gr. de sel de soude recristallisé sont dissous dans 70 gr. d'eau chaude et la solution additionnée de 100 cm³ d'acide chlorhydrique fumant. On laisse refroidir et on maintient quelque temps dans la glace; on filtre ensuite les cristaux et on sèche sur une assiette poreuse. Rendement: 30 gr. Pour purifier le produit, on le dissout dans deux fois son poids d'eau bouillante et on précipite par un volume égal d'acide chlorhydrique fumant. Le chlorhydrate se dissout rapidement dans l'eau, mais il est immédiatement hydrolysé et la solution commence aussitôt à déposer des cristaux de l'acide libre.

Au cours de ces essais, nous avons eu également l'occasion d'observer la formation d'un chlorhydrate de l'oxyphényle-glycine. Cette glycine est abondamment soluble dans l'acide chlorhydrique chaud à 20%. Par refroidissement il se dépose de grands cristaux prismatiques atteignant, même dans les vases de dimensions moyennes, une longueur de plusieurs centimètres, ce qui donne à la cristallisation un aspect magnifique. Ce chlorhydrate est également hydrolysé par l'eau; la glycine que l'on obtient de cette façon est granuleuse. L'acide sulfurique donne un produit d'addition analogue mais les cristaux sont toujours petits.

Genève, Laboratoire de Chimie technique de l'Université.

¹⁾ Frdl. VII, 259.

²⁾ Ces auteurs citent aussi l'ouvrage de *Seelig*: *Reaktionen und Reagentien* p. 191 et la thèse de *Schröder*, Halle 1902, p. 42. Ces ouvrages ne me sont pas accessibles.

Essais de nitration de la méthylène-di-p-phénétidine.

Contribution à la connaissance des

dérivés obtenus dans l'action de la formaldéhyde sur la p-phénétidine

par

Frédéric Reverdin.

(17. V. 21.)

Mes recherches antérieures ¹⁾ sur la nitration des dérivés acylés de la p-phénétidine m'ont engagé à examiner comment se comporte dans cette même réaction la *méthylène-di-p-phénétidine*.

Ce composé a été décrit autrefois par *C.-A. Bischoff*²⁾ qui l'a obtenu en faisant réagir une molécule d'aldéhyde formique en solution aqueuse à 33% sur deux molécules de p-phénétidine. On peut également le préparer par la méthode appliquée à d'autres amines par *C. Eberhardt* et *Ad. Welter*³⁾, c'est-à-dire en opérant en présence d'une solution alcoolique de potasse caustique.

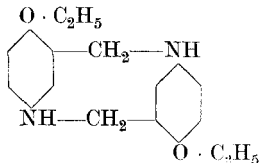
Dans un mémoire plus récent *C.-A. Bischoff* et *F. Reinfeld*⁴⁾ indiquent comme point de fusion de cette combinaison 89° et ajoutent que cette base n'est pas transformée lorsqu'on fait réagir sur sa solution alcoolique un excès d'aldéhyde formique en solution aqueuse, tandis que le dérivé correspondant de la p-anisidine se transforme déjà par cristallisation dans l'alcool, très probablement en la base tertiaire:



ou tout au moins en une combinaison à point de fusion plus élevé, celui-ci passant de 66° à 122—125°.

L'action de l'aldéhyde formique sur la p-phénétidine en solution fortement acide a été très superficiellement signalée par *C. Goldschmidt*⁵⁾; cet auteur communique dans une courte notice à ce sujet, suivie de deux autres, qu'il a obtenu un chlorhydrate soluble fournissant par les alcalis une base, qui après plusieurs cristallisations dans l'alcool, est en feuillets blancs et brillants, fondant à 140°; cette base est insoluble dans l'eau et difficilement soluble dans l'éther. Elle fournit, d'après *Goldschmidt*, un *monochlorhydrate* de point de fusion 193° et un *dichlorhydrate* de point de fusion 122°.

La base elle-même correspondrait, d'après l'analyse, à $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ ou à $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$ et l'auteur suppose qu'elle peut être représentée par la formule de constitution:



¹⁾ *Reverdin* et *Fürstenberg*, *Arch. Gen.* **35**, 594 (1913).

²⁾ *B.* **31**, 3245 (1898).

³⁾ *B.* **27**, 1804 (1894).

⁴⁾ *B.* **36**, 41 (1903).

⁵⁾ *Ch. Z.* **22**, [1] 395 (1897); **24**, [1] 97 (1900) et **25**, [1] 178 (1901).

En s'appuyant sur une réaction observée par *Lederer* et *Manasse*¹⁾ on pourrait supposer selon *Goldschmidt*, qu'il se serait formé en premier lieu une formyl-p-phénétidine par introduction de $\text{CH}^2 \cdot \text{OH}$ dans le noyau et que celle-ci aurait fourni par condensation de deux molécules et élimination de deux molécules d'eau la base en question.

Cette formule a été contestée par *Bischoff* et *Reinfeld* (loc. cit.), ainsi que par *Lepetit* et *Maimeri*²⁾; ces derniers auteurs en particulier ont fait une étude détaillée et fort intéressante de la réaction de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate de p-phénétidine; ils avaient en effet constaté auparavant qu'une base de point de fusion 140° obtenue par l'intermédiaire de son chlorhydrate, par décomposition à chaud au moyen de l'acide chlorhydrique de la *Neuraltine* (p-éthoxy-phénylaminométhane-sulfonate de soude) était identique à la combinaison décrite par *Goldschmidt*; la réaction était accompagnée d'un dégagement d'aldéhyde formique et d'anhydride sulfureux avec formation de chlorhydrate de p-phénétidine.

Goldschmidt n'ayant pas indiqué d'une manière précise les conditions dans lesquelles il avait opéré, *Lepetit* et *Maimeri* ont fait réagir, en agitant, une molécule d'aldéhyde formique sur une solution de chlorhydrate de phénétidine dans la quantité d'eau voulue pour qu'il reste en solution à une température ne dépassant pas 60° et abandonnant au repos pendant 48 heures; ils ont, par fractionnement, séparé quatre chlorhydrates dont l'un presque insoluble correspond à une base de point de fusion $146-147^\circ$, un autre modérément soluble correspond à la base de *Goldschmidt*, point de fusion 140° , un troisième, plus soluble et se formant en petite quantité, n'a pas été examiné et un quatrième n'est autre que le chlorhydrate de méthyl-p-phénétidine.

Il résulte, en résumé, des recherches de *Lepetit* et *Maimeri* que la réaction de l'aldéhyde formique en solution acide sur la p-phénétidine est beaucoup plus compliquée qu'on aurait pu le supposer; d'autre part, d'après les analyses qui en ont été faites par ces auteurs, la base de *Goldschmidt* renfermerait deux atomes d'hydrogène en moins que la proportion indiquée par cet auteur; elle correspondrait à $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ et non à $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La méthylène-di-p-phénétidine qui a servi à mes essais de nitration a été préparée par la méthode décrite par *Bischoff*³⁾; cette combinaison se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verdâtre, elle est complètement scindée par ce réactif à la température ordinaire et en peu de temps, en fournissant de la p-phénétidine, de même que par les acides chlorhydrique ou acétique; elle est à peine colorée par de l'acide sulfurique à 20% d'anhydride sulfurique qui la scinde immédiatement. Si on l'introduit peu à peu dans de l'acide nitrique du poids spécifique 1,52, refroidi à -10° , chaque introduction est accompagnée de sifflement et de dégagement de vapeurs blanches, le liquide se colore fortement en brun-rougeâtre et il y a déjà à une

¹⁾ *Manasse*, B. **27**, 2411 (1894).

²⁾ R. A. L. **26**, 558 (1917). Voir aussi *Lepetit*, R. A. L. **26**, 126 et 172 (1917).

³⁾ B. **31**, 3245 (1898).

température inférieure à 0° scission totale ou partielle de la molécule, le produit de la réaction coulé dans l'eau s'y dissout presque complètement.

L'insuccès de ces premiers essais m'a engagé à m'adresser pour la nitration espérée à des acides nitriques de moins forte concentration, soit aux acides des poids spécifiques de 1,375 (60%), 1,286 (45%) et 1,221 (35,5%).

Acide nitrique à 60%.

En introduisant à froid la méthylène-di-p-phénétidine dans l'acide et laissant quelque temps en réaction je n'ai obtenu qu'une très petite quantité d'un produit cristallisant, après purification au moyen de l'alcool, en prismes incolores, point de fusion vers 152°; la plus grande partie de la méthylène-di-p-phénétidine était restée inattaquée.

En opérant à la température ordinaire et chauffant ensuite la solution brune jusqu'à 50°, le résultat a été à peu près le même, enfin si l'on porte la température à 70—75°, il y a emballement et l'on retire du produit de la réaction une combinaison en petits cristaux presque incolores fondant vers 241°, mais en si petite quantité, qu'elle n'a pu être examinée de plus près.

Acides nitriques à 45 et à 35,5%.

En introduisant 1 gr. de méthylène-di-p-phénétidine dans 2 cm³ d'acide nitrique à 45% il y a dissolution rapide et lorsqu'on chauffe la solution au bain-marie il y a emballement à 85°, le produit coulé dans l'eau, d'abord résineux, se résout en flocons brun-clair desquels on a retiré des produits semblables à ceux des essais précédents. Si en revanche, on s'abstient de chauffer et qu'on laisse la réaction s'accomplir à la température ordinaire pendant 24 heures, il se dépose une huile épaisse qui se solidifie partiellement à la longue et d'où l'on retire au moyen de l'alcool le composé déjà mentionné, point de fusion vers 155°; l'emploi d'un acide nitrique à 35,5% ne m'ayant pas paru donner un résultat plus satisfaisant, je me suis arrêté à la réaction pratiquée avec de l'acide nitrique à 45% et à l'étude du composé, fondant vers 155°.

Préparation.

On a introduit à la température ordinaire 5 gr. de méthylène-di-p-phénétidine dans 15 cm³ d'acide nitrique à 45%; la température

n'a pas dépassé 20°; puis on a abandonné la solution au repos pendant 24 heures. Il s'est déposé un produit huileux mélangé de cristaux, on a décanté l'acide et ajouté de l'eau à la partie semi-solide, en laissant longtemps, 24 à 48 heures, en contact avec l'eau, cette substance, brunâtre au début, devient presque blanche; on la réduit en pâte avec de l'eau, on lave et on sèche sur une assiette poreuse, le rendement en produit brut qui est déjà presque pur a été de 60%. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool, dans lequel elle est assez facilement soluble, la nouvelle combinaison est en aiguilles prismatiques blanches, point de fusion 159°.

On a constaté que ce produit n'était pas un dérivé nitré de la méthylène-di-p-phénétidine que l'on cherchait à préparer, mais bien le *nitrate* d'une nouvelle base.

Les analyses qui en ont été faites ont donné les résultats suivants:

0,009150 gr. subst. ont donné	0,020390 gr. CO ₂ et	0,005490 gr. H ₂ O
0,1252 gr. subst. ont donné	0,2801 gr. „ et	0,0732 gr. „
0,006765 gr. subst. ont donné	0,652 cm ³ N ₂ (19°, 737 mm.)	
0,1774 gr. subst. ont donné	18,1 cm ³ „ (18°, 726 mm.)	
0,0979 gr. subst. ont donné	9,85 cm ³ „ (18°, 746 mm.)	
Calculé pour C ₁₈ H ₂₄ O ₂ N ₂ · HNO ₃	C 59,50	H 6,88 N 11,57%
Calculé pour C ₁₈ H ₂₂ O ₂ N ₂ · HNO ₃	„ 59,84	„ 6,37 „ 11,63%
Trouvé	„ 60,80; 61,02	„ 6,71; 6,49 „ 11,18; 11,43; 11,45%

Ce nitrate est soluble à chaud dans l'eau ainsi que dans l'acide acétique et dans l'alcool, insoluble dans le benzène et dans l'acétone. En le dissolvant dans l'alcool, ajoutant une solution étendue de carbonate de sodium jusqu'à alcalinité, puis une quantité d'eau égale à celle de l'alcool et chauffant jusqu'à dissolution complète il se dépose ensuite par refroidissement de jolis cristaux prismatiques blancs, point de fusion 132°, constitués par une nouvelle base¹⁾.

0,010450 gr. subst. ont donné	0,027450 gr. CO ₂ et	0,007720 gr. H ₂ O
0,005950 gr. subst. ont donné	0,470 cm ³ N ₂ (18°, 737 mm.)	
0,004530 gr. subst. ont donné	0,358 cm ³ „ (20,5°, 736 mm.)	
Calculé pour C ₁₈ H ₂₄ O ₂ N ₂	C 72,0	H 8,0 N 9,3%
Calculé pour C ₁₈ H ₂₂ O ₂ N ₂	„ 72,48	„ 7,38 „ 9,39%
Trouvé	„ 71,66	„ 8,26 „ 8,91; 8,90%

¹⁾ Après la rédaction de cette note j'ai appris, par une communication particulière qu'a eu l'obligeance de me faire M. le Dr. R. Lepetit, qu'il avait retiré lui-même d'un mélange brut de bases conservé deux ans et ayant évidemment subi une altération, une combinaison fondant à l'état brut à 126—130°; or ce produit, dont il m'a envoyé un échantillon, s'est montré identique, après cristallisation dans l'alcool ou dans la ligroïne, à la base que je viens de signaler.

Cette base est en tout cas différente de celle de *Goldschmidt*, elle cristallise différemment et le mélange des deux bases fond à 115—118°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux étendus et dans l'acide acétique; sa solution dans l'acide nitrique étendu laisse déposer par refroidissement le nitrate cristallisé dont il a été question ci-dessus. Elle est soluble dans l'éther et dans l'alcool; elle n'est pas diazotable, mais forme sous l'action de l'acide nitreux un dérivé nitrosé et avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé.

Dérivé nitrosé.

Ce produit a été obtenu soit en traitant le nitrate de la base en solution acétique à la température ordinaire par une solution aqueuse de nitrite de soude et ajoutant une petite quantité d'acide chlorhydrique, soit en opérant avec la base sans addition d'acide chlorhydrique.

Le dérivé nitrosé se dépose de la solution sous forme de petits cristaux légèrement jaunes qui, après purification par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique, fondent à 217°; il donne la réaction caractéristique des nitrosamines et le dosage de l'azote montre qu'il est entré deux groupes NO dans la molécule.

	0,007685 gr. subst. ont donné 0,00388 H ₂ O gr. et 0,017410 gr. CO ₂
	0,00380 gr. subst. ont donné 0,519 cm ³ N ₂ (18°; 735 mm.)
Calculé pour C ₁₈ H ₂₂ O ₄ N ₄	C 60,33 H 6,15 N 15,64%
Calculé pour C ₁₈ H ₂₀ O ₄ N ₄	„ 60,67 „ 5,62 „ 15,73%
Calculé pour C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₄	„ 61,01 „ 5,08 „ 15,82%
Trouvé	„ 61,80 „ 5,65 „ 15,50%

Cette nouvelle combinaison est peu soluble dans l'alcool et se dissout en revanche assez facilement dans l'acide acétique dans lequel elle cristallise bien.

Dérivé acétylé.

Préparé en faisant bouillir un instant, puis chauffant une heure au bain-marie la solution de la base dans l'anhydride acétique avec addition ou non d'une très petite quantité d'acide sulfurique conc., il se dépose du produit de la réaction sous forme cristalline et après avoir été purifié par cristallisation dans l'alcool, il est en aiguilles blanches prismatiques fondant à 237°. En ajoutant de l'ammoniaque aux eaux-mères de la première filtration, on recueille encore du produit presque pur.

Ce dérivé acétylé est facilement soluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique, peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans la ligroïne.

0,01212	gr. subst. ont donné	0,00711	gr. H ₂ O et	0,03082	gr. CO ₂
0,007280	gr. subst. ont donné	0,510	cm ³ N ₂	(14°; 730 mm.)	
Calculé pour	C ₂₂ H ₂₈ O ₄ N ₂	C 68,75	H 7,29	N 7,29%	
Calculé pour	C ₂₂ H ₂₆ O ₄ N ₂	„ 69,11	„ 6,81	„ 7,33%	
Trouvé		„ 69,37	„ 6,56	„ 8,00%	

Il est donc entré dans la molécule deux groupes „acétyle“.

La préparation projetée d'un dérivé nitré de la méthylène-di-p-phénétidine ayant échoué dans les conditions où je m'étais placé et qui pourront cependant être encore modifiées, j'ai voulu examiner la nitration de la base de *Goldschmidt* et j'ai également constaté, comme l'avaient déjà fait *Lepetit* et *Maimeri*, en opérant toutefois dans des conditions un peu différentes, que sa préparation était accompagnée de la formation de plusieurs autres bases et que la réaction de l'aldéhyde formique sur la p-phénétidine en solution acide qui lui donne naissance était fort compliquée.

Goldschmidt ayant simplement communiqué qu'il faisait réagir un excès d'aldéhyde formique sur la p-phénétidine en solution fortement acide par l'acide chlorhydrique, j'ai opéré comme suit :

18 gr. de phénétidine ont été dissous dans 35 cm³ d'acide chlorhydrique ordinaire et 300 cm³ d'eau et cette solution a été additionnée de 36 cm³ d'aldéhyde formique à 33%.

Le mélange a été abandonné pendant deux jours au repos après l'avoir agité au début; on a filtré à la trompe le dépôt grisâtre du chlorhydrate formé, la liqueur filtrée était légèrement rosée (*G.* indique la formation d'un précipité gélatineux rougeâtre); on a légèrement lavé à l'eau, on a redissout le chlorhydrate séparé et on l'a transformé immédiatement en base par addition d'ammoniaque; le précipité formé a été ensuite repris par l'alcool à chaud et laissé cristalliser. On a ainsi obtenu en employant 75 cm³ d'alcool, 7,5—8 gr. d'un produit encore impur, cristallisé en feuillets blancs et brillants, du point de fusion 132°. Après plusieurs cristallisations le produit fondait à 139° et a été considéré comme identique à la base de *Goldschmidt*, du point de fusion 140°.

Le produit de première cristallisation a été entre autres cristallisé pour le purifier dans l'alcool et dans la ligroïne et les diverses eaux-mères alcooliques ou de ligroïne ont été évaporées ou concentrées à l'air libre pour examiner les produits secondaires qui s'étaient formés en même temps que la base *Goldschmidt*.

On a retiré des eaux-mères alcooliques après avoir lavé à l'éther le dépôt brunâtre qu'elles avaient abandonné, 2 gr. d'une base, non diazotable, insoluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool étendu et dans la ligroïne, de laquelle elle cristallise en jolis cristaux prismatiques blancs, du point de fusion 107°. Le chlorhydrate de cette base est très soluble dans l'eau et se présente sous la forme de belles aiguilles blanches et feutrées; ce même chlorhydrate a été également isolé des dernières eaux-mères acides de la filtration du produit brut.

Lorsqu'on reprend par l'alcool le produit cristallisé dans la ligroïne on obtient dans la cristallisation un premier dépôt, peu soluble dans l'alcool, qui est en petites aiguilles feutrées et très électriques, du point de fusion 200°.

Enfin on a remarqué dans les dernières eaux-mères alcooliques et de l'éther ayant servi au lavage de la base du point de fusion 107° pour sa purification, la présence d'une huile qui selon toute vraisemblance est la méthyl-p-phénétidine dont la formation a déjà été signalée par *Lepetit* et *Maimeri* dans l'action de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate de p-phénétidine.

Les bases accessoires dont nous venons de parler ont donné à l'analyse les résultats suivants:

Base 200° -- 0,004585 gr. subst. ont donné 0,00275 gr. H₂O et 0,01153 gr. CO₂
 „ „ — 0,006880 gr. subst. ont donné 0,554 cm³ N₂ (20°; 730 mm.)
 soit C 68,60; H 6,71; N 9,01%

Base 107° — 0,0055 mgr. subst. ont donné 0,00388 gr. H₂O et 0,014530 gr. CO₂
 „ „ — 0,00782 mgr. subst. ont donné 0,608 cm³ N₂ (15°; 729 mm.)

Calculé pour C ₁₈ H ₂₄ O ₂ N	C 72,0	H 8,0	N 9,33%
Calculé pour C ₁₈ H ₂₂ O ₂ N	„ 72,48	„ 7,38	„ 9,39%
Calculé pour C ₁₈ H ₂₀ O ₂ N	„ 72,97	„ 6,76	„ 9,46%
Trouvé	„ 72,07	„ 7,89	„ 8,84%

Il m'a paru intéressant d'examiner encore l'action de l'aldéhyde formique sur la p-phénétidine en présence d'acide nitrique. A cet effet j'ai introduit à la température ordinaire 5 cm³ de p-phénétidine dans 45 cm³ d'acide nitrique à 45%; la dissolution étant très incomplète j'ai filtré sur laine de verre et ajouté 10 cm³ d'aldéhyde formique à 33% à la solution qui a été abandonnée ensuite au repos pendant quatre jours. Dans ces conditions il se dépose peu à peu sous forme cristalline le nitrate déjà décrit du point de fusion 159° de la nouvelle base du point de fusion 132°.

La partie du nitrate de p-phénétidine restée dans l'entonnoir a été redissoute dans l'eau et sa solution additionnée de 15 cm³ d'acide nitrique à 45% et de 10 cm³ d'aldéhyde formique, puis abandonnée de même au repos quatre jours. Dans ce cas il se dépose des flocons grisâtres très difficiles à purifier jusqu'à point de fusion constant, mais qui sont principalement constitués par un *nitrate* de la base *Goldschmidt*. Ce nitrate soluble dans l'eau m'a en effet fourni la base de point de fusion 140° qui a été identifiée par le point de fusion du mélange avec celle qui avait été préparée en milieu chlorhydrique. Il se forme également d'autres produits accessoires et en particulier la base fondant à 200° dont la présence a déjà été observée dans le produit de la réaction chlorhydrique.

La réaction est donc toute différente si l'on opère en présence de l'acide nitrique à 45% ou en présence d'un acide nitrique très dilué.

Si l'on ajoute de nouveau de l'aldéhyde formique aux premières eaux-mères de la filtration on obtient avec la première préparation un produit tout à fait résineux et avec la seconde une nouvelle quantité de flocons grisâtres.

Le fait qu'il se forme dans la première de ces opérations le même nitrate qu'en faisant réagir l'acide nitrique sur la méthylène-di-p-phénétidine montre que cette base que l'on a généralement préparée en solution neutre ou alcaline peut aussi prendre naissance en milieu fortement acide.

Action de l'acide nitrique sur la base de Goldschmidt.

La base de *Goldschmidt* n'est pas soluble à la température ordinaire dans l'acide nitrique à 45%, ce qui la différencie totalement de la méthylène-di-p-phénétidine qui s'y dissout facilement dans ces conditions; elle ne se dissout qu'en partie avec une coloration orangée en chauffant au bain-marie à 50°; la partie non dissoute qui est aussi orangée ainsi que la partie soluble, précipitée par le carbonate de sodium n'ont donné que des produits incristallisables, résineux ou huileux.

Il résulte en résumé de ces recherches que la méthylène-di-p-phénétidine, de même que la base de *Goldschmidt* ne paraissent pas susceptibles de fournir des dérivés nitrés dans les conditions de mes expériences.

Cette étude montre en outre que l'action de l'aldéhyde formique sur la p-phénétidine en présence d'acides minéraux donne lieu à la formation de diverses bases, en dehors de celles qui ont déjà été signalées par *Goldschmidt*, *Lepetit* et *Maimeri*, ce qui exigerait des recherches plus approfondies pour en déterminer la nature, les résultats analytiques manquant de l'exactitude suffisante pour permettre de faire des suppositions à ce sujet. J'ajouterai en terminant que la purification complète de ces bases présente des difficultés par le fait de la multiplicité des produits qui se forment dans la réaction et de leurs propriétés voisines.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur le 6-aminopipéronal et ses dérivés

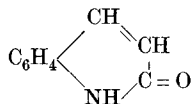
par

Auguste Rilliet et Louis Kreitmann.

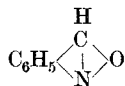
(19. V. 21.)

La préparation des ortho-amino-aldéhydes ou des ortho-amino-acides aromatiques par réduction des dérivés nitrés correspondants offre toujours des difficultés, parce que, à mesure de sa formation, le groupe amino réagit facilement avec le groupe voisin.

Ainsi *Chiozza*¹⁾ isole par réduction de l'acide o-nitrocinnamique au moyen du sulfure d'ammonium le carbostyrile



En réduisant l'aldéhyde o-nitrobenzoïque soit par l'ammoniaque et la poudre de zinc, soit par le zinc et l'acide chlorhydrique, soit par le chlorure de zinc, *Friedländer* et *Henriques*²⁾ obtinrent comme produit principal l'antranile

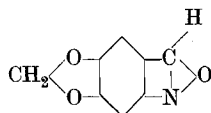


¹⁾ C. R. **34**, 598 (1852).

²⁾ B. **15**, 2105 (1882).

Les travaux de *Prinz*¹⁾, de *Liebermann*²⁾ et de *Grüne*³⁾ sur la réduction de l'acide o-nitro-opianique ne conduisirent pas à l'acide aminé correspondant, mais bien à un anhydride interne de l'acide amino-hémipinique, dont les propriétés rappellent celles du carbostyrile.

Les premiers essais de préparation du 6-aminopipéronal datent de 1891. *Haber*⁴⁾ cherche à l'obtenir par réduction du dérivé nitré correspondant, mais sans succès. Il parvint simplement à réduire l'oxime du 6-nitropipéronal. *Friedländer* et *Schreiber*⁵⁾ essaient avec le 6-nitropipéronal les méthodes de réduction que le premier avait employées avec *Henriques* pour l'aldéhyde o-nitrobenzoïque. Ils obtinrent dans les mêmes conditions le 3,4-méthylène-dioxy-anthranile dont les propriétés sont en tous points analogues à celles de l'antranile et auquel ils attribuèrent par conséquent la formule



Enfin *Oertly* dans une thèse⁶⁾ mentionne qu'il essaya sans succès d'obtenir le 6-aminopipéronal en réduisant le 6-nitropipéronal par le sulfate ferreux en solution ammoniacale, méthode qui avait permis à *Friedländer*⁷⁾ d'obtenir dans certaines conditions de température l'aldéhyde-o-aminobenzoïque à partir du dérivé nitré. *Oertly* ne réussit pas davantage la réduction de la 6-nitropipéronylidène-aniline.

Reprenant ces essais de réduction, cette fois au moyen du sulfure de sodium en solution alcoolique, le premier des auteurs de ce travail obtint à côté d'un produit riche en soufre un peu d'une substance qui n'était plus une anthranile et qui fut plus tard identifiée avec l'aminopipéronal. Mais le rendement était très mauvais.

Pour l'améliorer il nous parut nécessaire de protéger le groupe aldéhydique pendant la réduction. Les amines telles que l'aniline, les toluidines, l'anisidine se condensent très facilement avec le nitropipéronal pour donner avec d'excellents rendements des corps très bien cristallisés. Nous avons préparés ces pipéronylidènes. Celles-ci furent ensuite soumises à la réduction au moyen du sulfure de sodium. Nous avons obtenu ainsi facilement des dérivés aminés avec des rendements très satisfaisants.

¹⁾ J. pr. [2] **24**, 362 (1881).

³⁾ B. **19**, 2299 (1886).

⁵⁾ B. **28**, 1386 (1895).

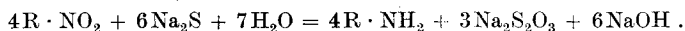
⁷⁾ B. **15**, 2572 (1882).

²⁾ B. **19**, 351 (1886).

⁴⁾ B. **24**, 625 (1891).

⁶⁾ Thèse Genève 1910, p. 30.

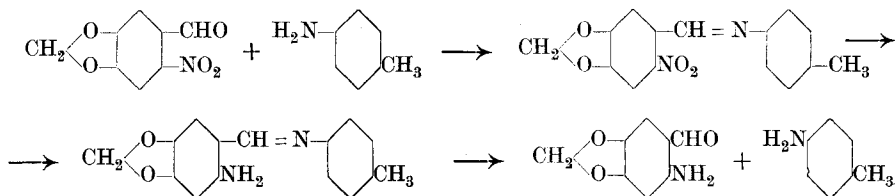
Comme produit accessoire, notons que nous n'avions point de dépôt de soufre ni de sulfite, mais de l'hyposulfite de sodium; la réaction serait alors la suivante:



Il suffisait maintenant d'hydrolyser l'amino-pipéronylidène pour scinder les deux parties de la molécule. Il ne pouvait être question d'utiliser les acides, car la moindre trace de ceux-ci donnait immédiatement un produit rouge goudronneux et insoluble.

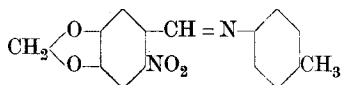
L'hydrolyse fut faite par l'eau en solution légèrement alcaline à 100°. Au fur et à mesure de l'hydrolyse les bases formées étaient entraînées par les vapeurs d'eau tandis qu'il restait en solution un corps qui cristallisait par refroidissement et qui n'était autre que le 6-amino-pipéronal.

Résumons la suite des opérations.



PARTIE EXPÉRIMENTALE¹⁾.

6-Nitropipéronylidène-p-toluidine.



Le nitropipéronal est préparé par la méthode de *Fittig* et *Remsen*²⁾, modifiée par *Oertly*³⁾. Sa condensation avec la p-toluidine s'obtient en chauffant au bain d'huile à 120—130° des quantités équimoléculaires des deux substances, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement de vapeurs d'eau.

La masse est reprise par un mélange benzène-ligroïne bouillant. Après refroidissement, le corps qui cristallise est rapidement filtré à la trompe et desséché à l'abri de la lumière. Rendement 75%.

¹⁾ Le commencement de ces recherches a déjà été publié C. R. **157**, 782 (1913). Mais les mobilisations et la guerre, auxquels ont pris part les auteurs, ont retardé la publication de tout le travail.

²⁾ A. **159**, 134 (1871).

³⁾ *Thèse*, loc. cit.

Il cristallise en aiguilles jaune paille, longues et soyeuses. Il s'altère rapidement à la lumière en devenant rouge foncé. Il fond à 121,5°. Très soluble dans le benzène et l'éther acétique, il l'est moins dans l'alcool, l'éther et la ligroïne.

0,1866 gr. subst. ont donné	0,4312 gr. CO ₂	et	0,0750 gr. H ₂ O
0,2140 gr. subst. ont donné	18,5 cm ³ N ₂	(15°, 731 mm)	
Calculé pour C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂	C 63,38	H 4,23	N 9,86%
Trouvé	„ 63,02	„ 4,46	„ 9,85%

6-Nitropipéronylidène-o-toluidine.

Préparé comme ci-dessus, ce corps cristallise en petites aiguilles jaunes réunies en houppes. A la lumière, il se colore peu à peu en rouge brique. Il est facilement soluble dans le benzène, peu dans l'alcool et la ligroïne. Il fond à 128°.

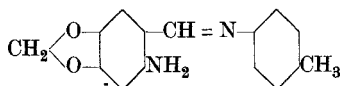
0,1233 gr. subst. ont donné	0,2946 gr. CO ₂	et	0,0498 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂	C 63,38	H 4,23%	
Trouvé	„ 63,90	„ 4,40%	

6-Nitropipéronylidène-p-anisidine.

Le produit de la condensation préparé comme dans les cas précédents est repris ici par l'alcool bouillant. La substance y cristallise en paillettes jaune or très brillantes, qui fondent à 125,5°. Le rendement a été de 82%.

0,1361 gr. subst. ont donné	13,5 cm ³ N ₂	(19,5°, 713 mm)
Calculé pour C ₁₅ H ₁₂ O ₅ N ₂	N 9,33%	
Trouvé	„ 9,76%	

6-Aminopipéronylidène-p-toluidine.



Pour opérer la réduction du dérivé nitré par le sulfure de sodium dans les meilleurs conditions, nous avons dissous 8 gr. du premier dans 220 cm³ d'alcool bouillant, et versé d'un seul coup une solution chaude de 12 gr. du second dissous dans 10 cm³ d'alcool étendu de son volume d'eau. La réaction est très vive, on laisse refroidir lentement à la température ordinaire, puis dans un mélange réfrigérant. Au bout de 4 à 5 heures on filtre et lave le produit à l'eau. L'amine ainsi obtenue est presque pure avec un rendement de 54%. Mais on peut encore en

retirer des eaux-mères. C'est un corps jaune soufre, cristallisant en paillettes dans l'alcool et en aiguilles dans la ligroïne. Elles sont très solubles dans l'éther, le benzène et l'éther acétique. Elles rougissent instantanément en présence de la moindre trace d'acide. Point de fusion 134,5°.

0,1440 gr. subst. ont donné	0,3720 gr. CO ₂	et 0,0750 gr. H ₂ O
0,2064 gr. subst. ont donné	20,3 cm ³ N ₂	(16,5°, 729 mm)
Calculé pour C ₁₅ H ₁₄ O ₂ N ₂	C 70,86	H 5,51 N 11,02%
Trouvé	„ 70,45	„ 5,79 „ 10,91%

6-Aminopipéronylidène-o-toluidine.

Ce corps préparé d'une façon analogue cristallise dans la ligroïne en jolies paillettes brillantes jaune paille et fond à 116°.

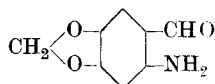
0,1138 gr. subst. ont donné	0,2975 gr. CO ₂	et 0,0590 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₅ H ₁₄ O ₂ N ₂	C 70,86	H 5,51%
Trouvé	„ 71,29	„ 5,76%

6-Aminopipéronylidène-p-anisidine.

Ce corps obtenu directement à l'état pur par notre méthode avec un rendement de 65% est cristallisé ou dans l'alcool, paillettes nacrées, ou dans la ligroïne, longues aiguilles jaune pâle. Il fond à 162° et comme ses homologues est très soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

0,1391 gr. subst. ont donné	13 cm ³ N ₂	(19,5°, 713 mm)
Calculé pour C ₁₅ H ₁₄ O ₃ N ₂	N 10,17%	
Trouvé	„ 10,37%	

6-Aminopipéronal.



Si l'hydrolyse des trois aminopipéronylidènes nous ont donné de l'aminopipéronal, c'est celle de la 6-amino-pipéronylidène-p-toluidine qui nous a fourni le meilleur rendement (71%). Pour cela on la chauffe à l'ébullition avec 150 parties d'eau légèrement alcaline en remuant constamment avec un agitateur mécanique et en maintenant le volume.

Au bout de 4 à 5 heures il ne reste plus que des traces de substance non hydrolysée, la p-toluidine s'est échappée avec les vapeurs d'eau et l'aminopipéronal s'est dissous. Par refroidissement il cristallise en longues aiguilles brunes.

Ainsi obtenu, il est souillé d'une substance noirâtre amorphe. Pour le purifier, on le cristallise dans un mélange de benzène (trois parties) et de ligroïne (deux parties). Il se présente alors sous la forme de gros prismes brillants, de couleur jaune paille, qui fondent à 107° et qui se décomposent si on cherche à les distiller.

Il cristallise facilement dans l'eau, mais ne distille pas avec ses vapeurs. Cette substance réduit une solution ammoniacale d'argent et recolore une solution de fuchsine décolorée, mais nous n'avons pu obtenir des produits d'addition ni avec l'ammoniaque ni avec le bisulfite.

Des traces d'acides dilués le transforment en une masse amorphe rouge, produit de condensation, et donnent une magnifique coloration rouge à sa solution aqueuse.

Ces réactions sont identiques à celles observées par *Friedländer* et *Goehring*¹⁾ avec l'aldéhyde o-aminobenzoïque.

0,1822 gr. subst. ont donné 0,3880 gr. CO₂ et 0,0739 gr. H₂O

0,1590 gr. subst. ont donné 11,7 cm³ N₂ (18°, 742 mm)

Calculé pour C₈H₇O₃N C 58,18 H 4,24 N 8,48%

Trouvé „ 58,08 „ 4,50 „ 8,28%

Son *chlorhydrate* peut se préparer en faisant barboter un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution d'aminopipéronal dans l'éther anhydre. Le précipité est recristallisé dans de l'acide chlorhydrique très concentré. Il donne de petites aiguilles incolores qui rougissent rapidement à l'humidité de l'air. Il se décompose sans fondre. Les solutions concentrées d'aminopipéronal sont précipitées par une solution concentrée de chlorure mercurique. Le *chloromercurate* blanchâtre cristallise dans l'eau en petites aiguilles blanches se décomposant à 133°.

Le *dérivé acétylé* s'obtient très facilement au moyen de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. Il suffit de chauffer quelques minutes au bain-marie. Ce sont, cristallisées dans l'eau, de belles aiguilles blanches fondant à 161°.

0,1715 gr. subst. ont donné 0,3638 gr. CO₂ et 0,0668 gr. H₂O

0,1415 gr. subst. ont donné 8,6 cm³ N₂ (17°, 733 mm)

Calculé pour C₁₀H₉O₄N C 57,97 H 4,34 N 6,76%

Trouvé „ 57,85 „ 4,33 „ 6,77%

Par la méthode de *Schotten-Baumann* l'on obtient très facilement aussi après quelques minutes le *dérivé benzoylé* qui, recristallisé dans

¹⁾ B. 17, 456 (1884).

l'alcool, se présente sous la forme de longues aiguilles jaune pâle fondant à 187,5°.

0,1233 gr. subst.	ont donné	0,3036 gr. CO ₂	et	0,0476 gr. H ₂ O		
	Calculé pour	C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	C	66,91	H	4,09%
	Trouvé			67,15		4,28%

La *phénylhydrazone* s'obtient en chauffant 10 minutes à 100° l'aminopipéronal avec un léger excès de phénylhydrazine; on ajoute ensuite un peu d'alcool et laisse reposer 24 heures. Le dépôt cristallin est recueilli, lavé à l'alcool et à l'eau acidulée, puis recristallisé dans l'éther acétique. Ce sont des paillettes nacrées incolores, s'altérant à l'air en brunissant, leur point de fusion est à 222°.

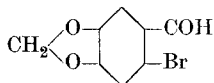
L'acétyl-aminopipéronal donne dans les mêmes conditions une hydrazone, aiguilles blanches fondant à 205°, soluble dans le chloroforme à froid, à chaud dans l'alcool, l'éther acétique et l'acétone, presque insoluble dans le benzène.

L'oxime du 6-aminopipéronal avait déjà été obtenue par *Haber*¹⁾ en réduisant le dérivé nitré comme nous l'avons mentionné. Nous l'avons re préparée en faisant réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'aminopipéronal en présence d'une solution concentrée de carbonate de sodium. L'oxime cristallise lentement et est recueillie après 48 heures. Le rendement a été de 95%. Notre substance fondait à 184°, elle était tout à fait blanche tandis que celle de *Haber* n'était que presque blanche et avait comme point de fusion 175°.

Diazotation de l'aminopipéronal.

Cette opération offrait certaines difficultés, car comme nous l'avons dit, l'aminopipéronal est peu soluble dans l'eau froide et d'autre part les acides minéraux le transforment en une résine insoluble. Nous y sommes parvenus en dissolvant l'aminopipéronal dans l'acide acétique dilué et en ajoutant ensuite à cette solution avec précaution la quantité d'acide minéral nécessaire à la diazotation.

6-Bromopipéronal.



Des dérivés halogénés du pipéronal celui-là était déjà connu. Il avait été préparé par *Fittig* et *Mielk*²⁾ et par *Oelker*³⁾ directement en faisant agir le brome.

¹⁾ B. 24, 625 (1891)

²⁾ A. 152, 53 (1869).

³⁾ B. 24, 2593 (1891).

Nous l'avons préparé comme suit: 2 gr. d'aminopipéronal sont dissous dans 150 cm³ d'acide acétique additionné de la moitié de son volume d'eau. La solution rose orangé est refroidie dans la glace, puis on ajoute 20 cm³ d'acide sulfurique au 10^{ème} et l'on diazote avec une solution de nitrite de sodium. Le liquide qui s'est plus ou moins épaissi est laissé une demi-heure au repos, puis l'on décompose le sel de diazonium par la méthode de *Sandmeyer* à 30—40°. Après neutralisation par du carbonate de sodium le bromopipéronal formé est séparé par distillation avec les vapeurs d'eau. Le rendement est de 18%. Toutes ses propriétés étaient semblables à celles données par *Oelker*.

6-Chloropipéronal.

Le corps est obtenu par un procédé analogue, mais l'acide sulfurique fut remplacé par de l'acide chlorhydrique de densité 1,19 et la neutralisation par le carbonate alcalin ne fut faite qu'au bout de 24 heures. Le rendement fut aussi de 18%. Le chloropipéronal recristallisé dans l'alcool dilué se présente sous la forme d'aiguilles blanches et brillantes, feutrées, fondant à 113°. Très soluble dans le chloroforme et le benzène, moins dans l'alcool, l'éther et la ligroïne, insoluble dans l'eau.

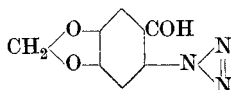
0,1013 gr. subst. ont donné	0,1936 gr. CO ₂	et	0,0272 gr H ₂ O
Calculé pour C ₈ H ₅ O ₃ Cl	C 52,03	H	2,71%
Trouvé	„ 52,12	„	2,98 %

6-Iodopipéronal.

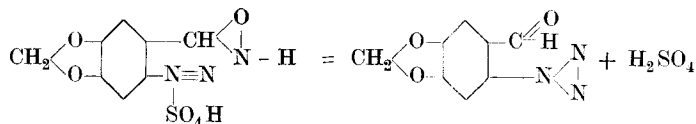
Nous avons obtenu de la même manière le produit iodé, mais avec un beaucoup meilleur rendement, 53%. Ce sont de petites aiguilles blanches, fondant à 111°.

0,1044 gr. subst. ont donné	0,1331 gr. CO ₂	et	0,0188 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₈ H ₅ O ₃ I	C 34,78	H	1,81%
Trouvé	„ 34,77	„	2,00%

Dans nos recherches de diazotation nous n'avons pas réussi à substituer le groupe cyanogène au groupe amino, ce qui nous aurait conduit par hydrolyse à l'aldéhyde hydrastique. Nous n'avons pas été plus heureux en cherchant à tourner la difficulté en diazotant non plus l'aminopipéronal, mais son oxime. Dans ce cas l'on obtient en effet le 6-diazo-imido-pipéronal



Lors de la décomposition du diazoïque en présence de cyanure cuivreux, l'azote n'est point remplacé par le cyanogène, les groupes CH:NOH de l'oxime et N₂SO₄H du sel de diazonium réagissent l'un sur l'autre et l'on obtient un groupe diazoimido, N₃



Ce corps que nous avons ainsi obtenu avec un rendement de 30% se présente sous la forme de flocons blancs brunissant à la lumière, fondant à 122°. Il dégage une odeur douçâtre. Très soluble dans le benzène, il l'est moins dans la ligroïne ou l'alcool, d'où il cristallise en longues aiguilles.

0,1079 gr. subst. ont donné 0,1966 gr. CO₂ et 0,0278 gr. H₂O

0,1037 gr. subst. ont donné 0,1900 gr. „ et 0,0271 gr. „

0,0928 gr. subst. ont donné 19,2 cm³ N₂ (22°, 706 mm)

Calculé pour C₈H₅O₃N₃ C 50,26 H 2,61 N 21,87%

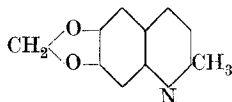
Trouvé „ 49,69; 49,97 „ 2,86; 2,90 „ 21,64%

Sa *phénylhydrazone* fond à 136°, sa *p-nitrophénylhydrazone* à 168°.

Condensation du 6-aminopipéronal avec les aldéhydes et les cétones.

En condensant l'o-aminobenzaldéhyde avec l'aldéhyde acétique, *Friedländer*¹⁾ avait obtenu facilement de la quinoléine, et avec d'autres aldéhydes ou cétones des dérivés de celle-ci²⁾. Nous avons étudié quelques-unes de ces condensations avec le 6-aminopipéronal et l'aldéhyde acétique, l'acétone, l'acétophénone et la méthyl-éthylcétone. Les réactions ont marché facilement sauf avec l'aldéhyde acétique. Nous n'avons pu obtenir la 6,7-méthylènedioxy-quinoléine.

6,7-Méthylènedioxy-quinaldine.



Ce corps avait été préparé par *Haber*³⁾ en réduisant la 6-nitropipéronylidène-acétone, mais avec un très mauvais rendement. Tout

¹⁾ B. **15**, 2572 (1882).

²⁾ B. **16**, 1833 (1883).

³⁾ B. **24**, 623 (1891).

récemment et alors que nos travaux sur ce point étaient déjà terminés, *W. Borsche* et *R. Quast*¹⁾ ont publié une autre méthode de préparation de ce corps et de la 6,7-méthylènedioxy-*a*-phénylquinoléine.

Dans notre méthode nous chauffons pendant une heure à une heure et demie au bain-marie 1 gr. d'aminopipéronal avec 2 cm³ d'acétone diluée dans 10 cm³ d'eau et additionnée de quelques gouttes de lessive de soude.

La condensation est terminée lorsqu'une petite prise d'essai ne rougit plus en présence d'acides minéraux. Le rendement est à peu près quantitatif et la substance presque pure. Pour l'avoir tout à fait pure il suffit de la distiller.

Elle cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles blanches fondant à 150°. Très soluble dans l'alcool et le benzène, peu dans la ligroïne, ne distille pas avec les vapeurs d'eau.

0,1511 gr. subst. ont donné 10,5 cm³ N₂ (17°, 710 mm)

Calculé pour C₁₁H₉O₂N N 7,48%

Trouvé „ 7,45%

Son *chlorhydrate* se forme en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans sa solution étherée anhydre.

Il cristallise dans un mélange alcool-éther en jolies petites aiguilles blanches.

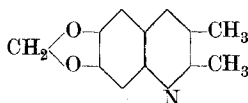
Chloromercurate: longues aiguilles incolores, fondant à 208°.

Picrate: en solution alcoolique petites aiguilles jaunes, fondant à 182°.

Chloroplatinate: fond à 261°.

Iodométhylate obtenu en chauffant en tube scellé deux heures à 100° des quantités équimoléculaires d'iodure de méthyle et de la base quinolique. Recristallisé dans l'alcool méthylique, flocons blancs, fondant à 273° (*Borsche* 277°).

2,3-Diméthyl-6,7-méthylènedioxy-quinoléine.



En remplaçant l'acétone par la méthyl-éthylcétone et opérant de la même manière, nous avons obtenu une base quinolique soluble dans les acides, reprécipitant par les alcalis, possédant une odeur agréable.

¹⁾ B. 52, 432 (1919).

Théoriquement nous pouvions obtenir ainsi ou une diméthylquinoléine ou une éthylquinoléine, suivant que le radical aldéhyde se condensât avec le radical CH_2 ou CH_3 . Nous avons essayé de déterminer la chose par oxydation des chaînes latérales mais sans succès. Cependant comme dans la condensation de l'aminobenzaldéhyde avec la méthyléthylcétone *Eliasberg*¹⁾ a déterminé que le produit de condensation obtenu était le dérivé diméthylé, nous pouvons admettre par analogie qu'il en est de même ici.

Recristallisée dans l'alcool dilué, la 2,3-diméthyl-6,7-méthylène-dioxy-quinoléine se présente sous la forme de longues aiguilles incolores fusibles à 145°. Le point d'ébullition est à 328—329°. Elle distille avec les vapeurs d'eau; elle est soluble dans l'acétone, la ligroïne et l'éther.

0,1016 gr. subst. ont donné 0,2670 gr. CO_2 et 0,0528 gr. H_2O

0,1144 gr. subst. ont donné 0,3009 gr. CO_2 et 0,0566 gr. H_2O

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ C 71,64 H 5,47%

Trouvé „ 71,66; 71,73 „ 5,77; 5,48%

Chlorhydrate: petites aiguilles blanches, se décomposant sans fondre.

Chloromercurate: aiguilles blanches dans l'eau, fondant à 282—284°.

Picrate: petites paillettes jaunes dans l'alcool, fondant à 230°.

Chloroplatinate: longues aiguilles oranges dans l'acide chlorhydrique dilué, fondant 273°.

Iodométhylate: longues aiguilles jaune paille dans l'alcool, fondant à 249—250°.

6,7-Méthylènedioxy- α -phénylquinoléine.

Si l'on prend l'acétophénone, la condensation se fait le mieux en solution alcoolique et en prenant de la potasse au lieu de soude.

Le corps se présente sous la forme de paillettes incolores d'un éclat nacré brillant. Très soluble dans l'alcool et le benzène, moins dans la ligroïne; il fond à 109° (*Borsche* 110°).

0,1678 gr. subst. ont donné 8,5 cm³ N_2 (18°, 730 mm)

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ N 5,62%

Trouvé „ 5,59%

Chlorhydrate: paillettes brillantes légèrement oranges, fondant à 272°.

¹⁾ B. 25, 1754 (1891).

Chloromercurate: petites aiguilles blanches dans l'eau, fondant à 258—259°.

Picrate: aiguilles jaunes réunies en houppes dans l'alcool, fondant à 195° (*Borsche* 192°).

Chloroplatinate: paillettes incolores dans l'acide chlorhydrique dilué, se ramollit avant de fondre.

Iodométhylate: paillettes jaunes, fondant à 213° en se décomposant.

Disons en terminant que la méthode employée dans ce travail pour obtenir l'aminopipéronal a servi au premier des auteurs à préparer l'aldéhyde 6-aminovératrique, qui fera l'objet d'un prochain article.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über die Konstitution von N-Arylderivaten des 4(γ)-Pyridons

von

Alexander P. Smirnoff.

(20. V. 21.)

Der einzige bisher bekannte Vertreter der am Stickstoff arylierten 4-Pyridone, das 1-Phenylpyridon-4, ist zuerst von *Lerch*¹⁾ dargestellt, jedoch kaum studiert worden. Es wurde dieser Verbindung — wohl aus Analogiegründen — die Konstitution eines cyclischen Ketons zuerkannt, wie diese für die 1-*Alkyl*pyridone-4 angenommen und bis heute in der chemischen Literatur beibehalten worden ist. (Formel I.)

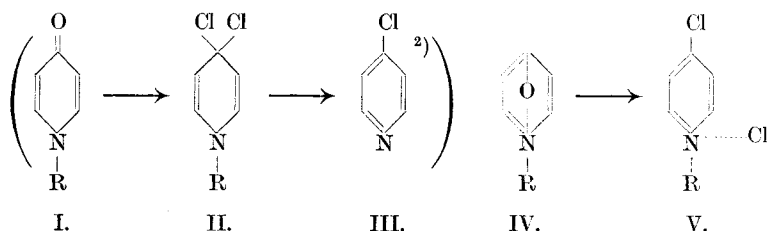
Es ist indessen schon lange bekannt, dass das Verhalten der letztgenannten Körperklasse mit jener Formulierung nicht in Einklang zu bringen ist; denn einerseits lässt sich keine Ketogruppe in diesen Basen nachweisen, andererseits zeigt ihr Stickstoffatom gesättigten Charakter, etwa wie dasjenige einer quaternären Ammoniumbase: Alkyljodide werden z. B. nicht addiert.

Diese Tatsachen und die Reaktion der 1-*Alkyl*pyridone-4 mit Phosphorpentachlorid, bei der Chloride der 1-*Alkyl*-4-chlorpyridiniumbasen (V) entstehen, veranlassten schon früher *O. Fischer*²⁾, diese Körper

¹⁾ *Lerch*, M. **5**, 407 (1884).

²⁾ *O. Fischer*, B. **32**, 1308 (1899).

als eine Art von „inneren Aminoxyden“ (IV) aufzufassen; aus einem Keton der Formel I müsste bei der Chlorierung wohl das 1-Alkyl-4-dichlor-1,4-dihydropyridin der Formel II entstehen, welches nachher eventuell unter Abspaltung von Chloralkyl 4-Chlorpyridin (Formel III) liefern könnte, ähnlich wie das 2-Chlorpyridin unter den gleichen Bedingungen aus den 1-Alkylpyridonen-2 entsteht¹⁾.



Die Oxydformel *O. Fischers* wurde durch Befunde von *A. Michaelis*³⁾ in der Antipyrin-, Thiopyrin- und Iminopyrin-gruppe indirekt gestützt, und besonders durch *H. Kaufmann*⁴⁾ erhärtet, der die bedeutende Ähnlichkeit der 1-Alkylpyridone-4 mit den echten Pyridinderivaten bezüglich ihren physikalischen Eigenschaften festgestellt hat. *H. Deckers*⁵⁾ Einwand, die Oxydformel stehe mit der Flüchtigkeit der betreffenden Basen nicht im Einklang, weil die quaternären Ammoniumbasen nicht unzersetzt flüchtig seien, ist — worauf schon *A. Gutbier*⁶⁾ hingewiesen hat — wenig gerechtfertigt, denn die fraglichen Pyridonderivate sind nach *O. Fischer* innere Äther solcher quaternären Basen. Die im Sinne der *Thiele*'schen Theorie gehaltenen Ausführungen *L. Knorrs*⁷⁾, welcher die Oxydformel bekämpfte, betrafen eigentlich die Konstitution von Antipyrin.

Wenn nun die Ketonformel der 1-Alkylpyridone-4 schon so gut wie sicher nicht den Tatsachen entspricht, dürfte eine analoge Formulierung der noch kaum bekannten entsprechenden Arylderivate ohne genaues Studium dieser Körper von nur sehr fraglichem Werte sein.

¹⁾ *O. Fischer*, B. **31**, 611 (1898).

²⁾ Die *Körner*'sche Pyridinformel wird hier, wie namentlich weiter im Text, nur zwecks besserer Übersichtlichkeit des Zustandes des Stickstoffatoms verwendet.

³⁾ *A. Michaelis* und *A. Hölken*, A. **331**, 248 (1904).

⁴⁾ *H. Kaufmann*, B. **36**, 1062.

⁵⁾ *H. Decker*, J. pr. (2) **62**, 266 (1900).

⁶⁾ *A. Gutbier*, B. **33**, 3358 (1900).

⁷⁾ *L. Knorr*, A. **328**, 87 (1903).

Anlässlich einiger synthetischen Versuche bot sich mir Gelegenheit, diese Verbindungen zu studieren. Das dazu benutzte Material umfasste ausser dem schon bekannten 1-Phenylpyridon-4 die folgenden, neu dargestellten Basen:

1-(2-Methylphenyl)-pyridon-4

1-(3-Methylphenyl)-pyridon-4

1-(4-Methylphenyl)-pyridon-4

1-(2,4-Dimethylphenyl)-pyridon-4

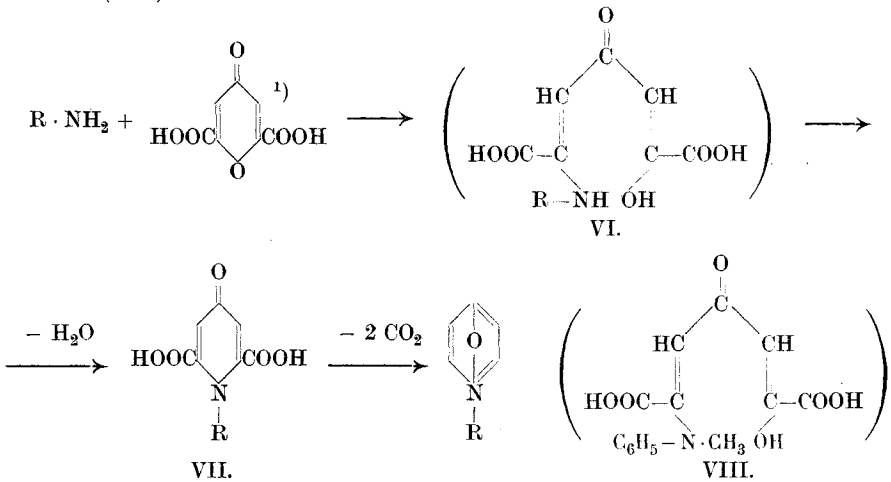
1-(1-Naphtyl)-pyridon-4.

Die Darstellung erfolgte immer nach derselben Methode: durch Kondensation von Chelidonsäure mit Arylaminen bei 150—180°, wobei stets ein Überschuss an Amin verwendet wurde. Das Reaktionsbild war in allen Fällen fast das gleiche. Beim Zusammenbringen der Komponenten bei Zimmertemperatur macht sich nur eine schwache Erwärmung bemerkbar, die von der Salzbildung herrührt. Erhitzt man nun im Ölbad, so färbt sich die Masse bei ca. 120° allmählich intensiv rotgelb bis gelbrot, wobei nach kurzer Zeit Wasserdampf auftritt; die Schmelze wird homogen und ziemlich flüssig. Bei weiterem Erhitzen beginnt die Masse stark zu schäumen, während Kohlendioxyd entweicht; dabei verliert sie ihre orangerote Färbung und wird braun. Diese Farbe rührt nur von den harzigen Nebenprodukten der Reaktion her, denn die nun entstandenen Pyridonbasen sind farblos.

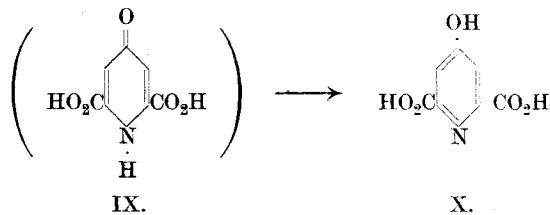
Aus dem Verlauf der Reaktion ist ersichtlich, dass diese in mindestens drei Stufen vor sich geht. Zuerst wird wohl das Amin an die Chelidonsäure, bezw. ihr Salz unter Sprengung der Sauerstoffbrücke angelagert, wobei gelb gefärbte Dicarbonsäuren vom Typus der Formel VI entstehen dürften. Diese Säuren scheinen sehr labil zu sein: unterbricht man nämlich die Reaktion an dieser Stelle und versucht, die vermuteten Säuren durch Ansäuern aus der Lösung der Schmelze zu isolieren, so erhält man aus der nun entfärbten Flüssigkeit nur die Chelidonsäure. Indessen ist die intermediäre Bildung derartiger Dicarbonsäuren auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass N-Methylanilin zwar die beschriebene gelbe Färbung mit Chelidonsäure gibt, jedoch ohne dass in der Folge Wasser und schliesslich Kohlendioxyd abgespalten werden, was offenbar im Fehlen des zweiten Wasserstoffatoms am Stickstoff seine Ursache hat (VIII).

Ist nun aber ein weiteres freies Wasserstoffatom am Stickstoff vorhanden, wie es bei den primären Aminen der Fall ist, so tritt leicht Wasserabspaltung unter abermaligem Ringschluss ein: es entstehen

die ebenfalls gelben 1-Aryl-4-keto-1,4-dihydropyridin-2,6-dicarbon-säuren (VII).



Es gelang in der Tat in einem Fall, eine solche Säure — und zwar das 1-(4-Methylphenyl)derivat — als schöne gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 185° (u. Zers.) zu isolieren. Es ist eine zweibasische Säure, welche auch mit schwachen Basen beständige Salze liefert; allerdings sind die letzteren äusserst leicht löslich, so dass von ihrer Darstellung in krystallisiertem Zustande abgesehen wurde. Die Verbindung selbst ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien; beim Erhitzen zerfällt sie bei 185° unter heftigem Schäumen in Kohlendioxyd und 1-(4-Methylphenyl)pyridon-4. Die Säure liefert kein Acetyl- bzw. Benzoylderivat, dafür aber ein Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 175° (u. Zers.). Diese Tatsachen und die Farbigkeit der Säure sprechen für das Vorhandensein einer echten Ketoform zwischen zwei Äthylücken; diese Folgerung erscheint noch wahrscheinlicher beim Vergleich der neuen Säure mit der Chelidamsäure, bei der das ursprünglich am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom die Umlagerung der labilen Ketoform (IX) in die stabile farblose Form, die 4-Oxypyridin-2,6-dicarbon-säure (X), zulässt:



1) Diese Ketoformel wird hier nur der Einfachheit halber gebraucht.

Es wurde bei allen Versuchen nach analogen Säuren gefahndet, jedoch erfolglos; man muss annehmen, dass die Zerfallstemperatur derselben sehr nahe bei ihrer Bildungstemperatur aus den offenen Säuren der Formel VI liegt, aus denen sie durch Wasserabspaltung entstehen. Die zuletzt aus den Dicarbonsäuren durch Abspaltung von 2 Molekeln Kohlendioxyd entstehenden 1-Arylpyridone-4 stellen feste, gut krystallisierende, farblose Körper vor, welche schwach bitter schmecken und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt einen schwachen, basisch-narkotischen Geruch entwickeln; manche krystallisieren mit Wasser. Sie sind ziemlich schwache Basen von neutraler Reaktion auf Lakmus; die Lösungen ihrer Salze reagieren sauer, Ammoniak fällt daraus die Basen.

Sie sind meistens sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, noch leichter in Chloroform, gut in Aceton und Essigester, weniger löslich in Benzol und seinen Homologen, schwer löslich in Äther, unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Durch sehr schwache Lösungen von Ferrichlorid werden diese Basen intensiv gelb gefärbt; Anwesenheit von Säuren verhindert die Färbung, welche somit nur von den Basen selbst, nicht aber von ihren Salzen geliefert wird.

Diese letzteren sind farblos, in der Regel sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die salzsauren Salze krystallisieren schön und sind zur Isolierung und Reinigung der Basen sehr geeignet, jedenfalls mehr, als die überaus leicht löslichen Bromide und Jodide. Überchlorsäure erzeugt ölige, später krystallinisch erstarrende Fällungen von schwer löslichen Perchloraten; die Hexachloroplateate und Tetrachlorauriate sind ebenfalls sehr schwer löslich bezw. unlöslich.

Was die Konstitution dieser Salze anbetrifft, so ist diese durch die Annahme der *Fischer'schen* Oxydformel (IV) gegeben: es sind Salze der 1-Aryl-4-oxypyridiniumbasen, wie die Formel V es andeutet. Dass aber jene Annahme wohl berechtigt ist, dafür sprechen folgende Beobachtungen.

Alle untersuchten 1-Arylpyridone-4 zeigen dasselbe Verhalten in bezug auf Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid, wie ihre Alkylanalogen: eine Ketogruppe lässt sich nicht nachweisen. Ebenso wenig werden Alkyljodide addiert, so dass das Stickstoffatom auch hier bereits gesättigten Charakter zu haben scheint, wie etwa bei den N-Alkylpyridiniumbasen. Ist schon durch diese Tatsachen Veranlassung gegeben, in diesen Pyridonderivaten eine Bindung zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom anzunehmen, so wird diese Auffassung durch das Verhalten solcher 1-Arylpyridone-4 besonders erhärtet, welche ein freies

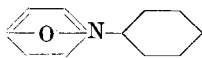
Wasserstoffatom in para-Stellung zum stickstoffs substituierten Kohlenstoffatom des betreffenden Benzolringes enthalten. In der Tat sollten diese Körper nach der Formel I nichts anderes als N-disubstituierte Aniline sein und somit para-Nitrosoderivate liefern können. Dies ist aber nicht der Fall: salpetrige Säure besitzt keine nitrosierende Wirkung auf diese Verbindungen und zwar weder in saurer, noch in neutraler Lösung.

Aus dem Mitgeteilten scheint hervorzugehen, dass die Oxydformel II *O. Fischer's* am besten die Konstitution der 1-Arylpyridone-4 wiedergibt, wodurch die Auffassung dieses Forschers in bezug auf die entsprechenden Alkylderivate eine weitere Stütze gewinnt.

Freunden, die mir analytisch behilflich waren, danke ich herzlich auch an dieser Stelle.

Experimenteller Teil.

1-Phenylpyridon-4.



12 gr Chelidonsäure wurden mit 28 gr Anilin in einem Kölbchen am Steigrohr im Ölbad erhitzt. Bei ca. 120° begann die tief gelb gefärbte Masse Wasserdampf abzusondern, bei 130° setzte die Kohlendioxyd-Entwicklung ein, welche gegen 140° sehr lebhaft wurde. Man steigerte die Temperatur langsam bis auf 180° und liess nach einigen Minuten die ruhig fließende Schmelze erkalten.

Die nun braune Masse wurde in überschüssiger verdünnter Salzsäure in der Wärme aufgenommen, wobei nur eine geringe harzige Verunreinigung ungelöst blieb, welche abfiltriert wurde. Da die eventuell noch vorhandene Chelidonsäure bezw. die neu gebildete stickstoffhaltige Säure dabei ausfallen müsste, bedeutete ihr Ausbleiben eine vollständige Abspaltung der CO₂-Gruppen.

Das salzsaure Filtrat wurde mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht, durch Abblasen mit Wasserdampf von unverbrauchtem Anilin befreit und so weit eingeeengt, dass die Base als hellbraunes Öl abgeschieden wurde. Dieses erstarrte beim Abkühlen und wurde abfiltriert, in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Die filtrierte Lösung wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt, worauf beim Erkalten schöne, glänzende, dünne Prismen des salzsauren 1-Phenylpyridons-4 anschossen. Eine weitere Menge wurde nach dem Einengen der Mutterlauge der ersten Krystallisation erhalten;

Gesamtausbeute 11 gr (lufttrocken). 5 gr davon wurden in 25 cm³ heissem Wasser gelöst und mit 10 cm³ ca. 20-proz. Ammoniak versetzt, worauf die freie Base in Form von feinen weissen Nadelchen auskrystallisierte. Einmal aus Benzol umkrystallisiert, stellt die Base schöne flache Nadeln vom Smp. 105° dar; diese enthalten 2 Molekel Wasser. Ausbeute 4 gr. Über Calciumchlorid entwässert, schmilzt die Base bei 125°.

0,2014 gr Subst. gaben 0,0348 gr H₂O (120°)

0,1216 gr Subst. gaben 7,4 cm³ N₂ (15°, 721 mm)

C₁₁H₉ON + 2H₂O Ber. H₂O 17,40 N 6,76%

Gef. „ 17,28 „ 6,84%

Das 1-Phenylpyridon-4 ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, sehr gut löslich in Aceton und Essigester, sehr leicht in Chloroform; Benzol und seine Homologen nehmen es schwer auf, ebenfalls Äther; Petroläther und ähnliches löst nicht.

Durch schwache Ferrichloridlösung wird die Base intensiv gelb gefärbt. Alkyljodide, Acetylierungsmittel, Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung auf die Base; salpetrige Säure gibt kein Nitrosoderivat.

Salze des 1-Phenylpyridons-4.

Chlorid: Das oben beschriebene Salz kann aus verdünnter wässriger Lösung auch in Form von klaren, schief abgesehenen Tafeln erhalten werden; es krystallisiert mit 1 Molekel Wasser, welches bei 105° vollständig entweicht. Das entwässerte Salz schmilzt bei 330° noch nicht; das Hydrat ist leicht löslich in warmem Wasser, weniger in warmem Alkohol.

0,4080 gr Subst. gaben 0,0328 gr H₂O (120°)

0,2325 gr Subst. gaben 0,1460 gr AgCl

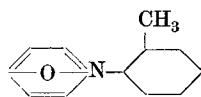
C₁₁H₁₀ONCl + 1H₂O Ber. H₂O 7,99 Cl 15,72%

Gef. „ 8,13 „ 15,53%

Tetrachloroauriat. Dieses Salz wird auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Kalium-tetrachloroauriat zu einer wässrigen Lösung des Chlorids der Base erhalten. Die zuerst entstehende Emulsion klärt sich bald, indem kleine goldgelbe Nadelchen auskrystallisieren, welche sehr schwer löslich sind und bei 188° schmelzen.

Hexachloroplateat. Beim Versetzen einer Chloridlösung mit wässriger Platinchlorwasserstoffsäure entsteht sofort eine hell orangegelbe Fällung dieses Salzes, welche aus unlöslichen, feinsten Blättchen besteht. Smp. nach vorherigem Sintern (202°) bei 208° unter Zers.

1-(2-Methylphenyl)pyridon-4.



10 gr Chelidonsäure wurden mit 30 gr o-Toluidin am Rückflusskühler erhitzt. Die Masse färbte sich dabei zwischen 100—110° tief

orange, bei 120° trat Wasserdampf auf, und von 125° an begann die Kohlendioxyd-Abspaltung, welche ihren Höhepunkt bei ca. 145° zu haben schien. Nachdem das heftige Schäumen sich etwas gemässigt hatte, steigerte man die Temperatur langsam bis 155°, bis die Schmelze ruhig floss. Nach dem Aufnehmen der abgekühlten Masse in verdünnter Salzsäure wurde ein brauner Niederschlag in geringer Menge abfiltriert. Dieser löste sich grösstenteils in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe auf; die von etwas Harz abfiltrierte Lösung wurde beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure farblos, worauf eine weisse Säure auskrystallisierte, welche als Chelidonsäure identifiziert wurde (Smp. 199°, eine Mischprobe zeigte keine Depression).

Die salzsaure Lösung der basischen Bestandteile der Schmelze wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht; darauf blies man das unverbrauchte o-Toluidin mit Wasserdampf ab. Die wässrige, die neue Base enthaltende Lösung wurde von ausgeflockten Verunreinigungen abfiltriert und stark eingeeengt, wobei sich eine Ölschicht absonderte, welche in der Kälte erstarrte. Dieser Krystallkuchen wurde abgepresst, an der Luft getrocknet und aus einem Gemisch von gleichen Teilen Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Das 1-(2-Phenyl)pyridon-4 wurde so wasserfrei in Form von farblosen rhombischen Tafeln vom Smp. 148° erhalten; Ausbeute 5,2 gr. Die Base ist noch leichter löslich in den schon angegebenen Solventien, als das Phenylderivat; mit Ferrichlorid gibt sie ebenfalls eine tief gelbe Färbung.

0,1634 gr Subst. gaben 0,4650 gr CO₂ und 0,0838 gr H₂O

0,1328 gr Subst. gaben 9,1 cm³ N₂ (16°, 722 mm)

C₁₂H₁₁ON Ber. C 77,79 H 5,99 N 7,57%

Gef. „ 77,61 „ 5,64 „ 7,69%

Salze des 1-(2-Methylphenyl)pyridons-4.

Chlorid: Dieses sehr leicht lösliche Salz krystallisiert aus stark konzentrierten salzsauren Lösungen der Base in der Kälte in Form von dünnen Prismen, welche 1 Molekel Wasser enthalten; Smp. 131° (von 123° an Sinterung).

0,5109 gr Subst. gaben 0,0388 gr H₂O (120°)

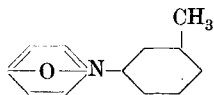
0,2604 gr Subst. gaben 0,1531 gr AgCl

C₁₂H₁₂ONCl + 1H₂O Ber. H₂O 7,51 Cl 14,80%

Gef. „ 7,59 „ 14,55%

Die Gold- resp. Platindoppelsalze sind harzig und konnten nicht krystallisiert erhalten werden.

1-(3-Methylphenyl)pyridon-4.



10 gr Chelidonsäure wurden mit 30 gr m-Toluidin in der beschriebenen Weise kondensiert. Auch hier färbte sich die Masse bei 100—110° tief gelbrot, worauf bei 120° Wasserdampf auftrat. Die sehr heftige Kohlendioxyd-Abspaltung erfolgte bei etwas höherer Temperatur, als in den zwei schon beschriebenen Fällen, nämlich bei 140—145°; aber auch hier konnte aus den bei verschiedenen Temperaturen herausgenommenen Proben nur Chelidonsäure isoliert werden. Man steigerte die Temperatur bis 180°, weil die Schmelze noch immer Kohlendioxyd abzugeben schien; als sie ruhig floss, liess man erkalten und bearbeitete die Masse mit verdünnter Salzsäure in der angegebenen Weise. Der geringe unlösliche Rückstand enthielt neben Harz nur eine kleine Menge Chelidonsäure. Das salzsaure Filtrat wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und von m-Toluidin durch Wasserdampf befreit, filtriert und stark eingeengt, bis die Base sich ölig abgeschieden hatte. Da dieses Öl auch in der Kälte flüssig blieb, so wurde es abgehoben und mit konzentrierter Salzsäure in kleinem Überschuss versetzt, wobei alles zu einem bräunlichen Krystallbrei von Chlorid erstarrte. Das Salz wurde abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht; die filtrierte farblose Lösung erstarrte in der Kälte in schneeweissen, dünnen Nadeln. Ausbeute an reinem Chlorid 9,8 gr. 8 gr davon wurden mit 20 cm³ 25-proz. Kalilauge übergossen, und die ölig-ausgeschiedene freie Base wurde mit Chloroform ausgeschüttet. Den Auszug trocknete man mit einem Stückchen Kaliumhydroxyd, und liess das Chloroform in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verdunsten. Die Base blieb als ein stark lichtbrechender Syrup zurück, erstarrte aber nach einigen Tagen zu einer strahligen Masse. Sie wurde mit Ligroïn verrieben, von diesem getrennt, in der nötigen Menge Chloroform gelöst und mit Ligroïn bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisierte nun aus dieser Lösung das reine 1-(3-Methylphenyl)-pyridon-4 in Form farbloser, wetzsteinförmiger Tafeln aus. Man kann auch die ursprüngliche, noch unreine Krystallisation rasch mit kaltem Äthylacetat verreiben und sofort absaugen; das ungelöst gebliebene weisse Krystallmehl stellt ebenfalls die reine Base vor, welche noch wie oben umkrystallisiert wird; diese Methode ist jedoch verlustreich. Ausbeute 4,6 gr.

Die reine Base schmilzt bei 133—134° und ist wasserfrei. Sie ist unter den hier beschriebenen Pyridonderivaten die am leichtesten lösliche; schon Spuren Wasser verhindern ihre Krystallisation, da sie in Wasser spielend löslich ist. Ihr Verhalten gegenüber Ferrichlorid, salpetriger Säure u. s. f. gleicht dem schon geschilderten der anderen Basen dieser Gruppe vollkommen.

0,1285 gr Subst. gaben 8,8 cm³ N₂ (15°, 721 mm)

C₁₂H₁₁ON Ber. N 7,57%

Gef. „ 7,70%

Salze des 1-(3-Methylphenyl)pyridon-4.

Chlorid: Das sehr leicht lösliche Salz schmilzt bei 92—93°; es enthält 3 Molekel Krystallwasser, welche es bei 120° vollständig verliert, wobei es eine glasige Struktur annimmt.

0,4734 gr Subst. gaben 0,0919 gr H₂O (120°)

0,2153 gr Subst. gaben 0,1105 gr AgCl

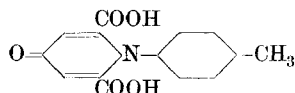
C₁₂H₁₂ONCl + 3H₂O Ber. H₂O 19,61 Cl 12,87%

Gef. „ 19,41 „ 12,70%

Tetrachloroauriat: Beim Versetzen der Chloridlösung mit in Wasser gelöstem Kalium-tetrachloroauriat fällt dieses schwerlösliche Salz ölig aus, wird aber bald krystallinisch in Form von gelben, drusenartig verbundenen Nadelchen vom Schmelzpunkt 122—123°.

Hexachloroplateat. Dieses unlösliche Salz wird als feine flache Nadelchen von hell orangegelber Farbe durch Platinchlorwasserstoffsäure ausgefällt; es schmilzt bei 205° (u. Zers.).

1-(4-Methylphenyl)-4-keto-1,4-dihydropyridin-2,6-dicarbonsäure.



10 gr Chelidonsäure wurden mit 30 gr p-Toluidin in der bereits bekannten Weise kondensiert. Auch hier färbte sich die Masse bei ca. 110° rotgelb, worauf bei 120° Wasserdampf auftrat. Man steigerte die Temperatur bis auf 150°, ohne dass Kohlendioxyd abgespalten wurde. Die Schmelze wurde bei dieser Temperatur eine Stunde lang belassen und nach dem Erkalten mit überschüssiger verdünnter Salzsäure behandelt, wobei etwa die Hälfte ungelöst blieb. Dieser in Säure unlösliche, hellbraune Anteil wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Sodalösung aufgenommen, wobei heftig Kohlendioxyd entwickelt wurde. Die von etwas Harz abfiltrierte gelbe Lösung wurde beim Kochen mit Tierkohle nicht entfärbt. Sie wurde filtriert und mit

konzentrierter Salzsäure in geringem Überschuss versetzt: sofort bildete sich ein dicker citronengelber Niederschlag von feinsten Nadelchen. Dieser wurde abgesaugt und nochmals in Sodalösung aufgenommen; die auf 300 cm³ verdünnte gelbe Lösung wurde heiss mit 200 cm³ n-Salzsäure versetzt und im Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Nach 24 Stunden wurde die gebildete Krystallisation abgetrennt; das gelbliche Filtrat lieferte beim Einengen nur noch wenig Substanz. Gesamtausbeute 13 gr.

Die so gewonnene Säure stellt derbe gelbe Prismen dar, welche schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in organischen Solventien sind; aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, bildet sie kleine citronengelbe Nadelchen bzw. dünne Prismen.

Die Verbindung ist wasserfrei und schmilzt bei 185° unter stürmischer Kohlendioxydentwicklung, wobei das 1-(4-Methylphenyl)-pyridon-4 gebildet wird. Sie ist eine zweibasische Säure, die sich ziemlich gut titrieren lässt¹⁾; ihre Salze sind äusserst leicht löslich.

0,1135 gr Subst. gaben 0,2548 gr CO₂ und 0,0410 gr H₂O

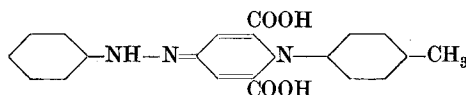
0,1562 gr Subst. gaben 7,2 cm³ N₂ (14°, 725 mm)

C₁₄H₁₁O₅N Ber. C 61,52 H 4,06 N 5,13%
 Gef. „ 61,23 „ 4,04 „ 5,23%

1,0097 gr Säure verbrauchten zur Neutralisation 0,3817 gr Na₂CO₃ statt der für zwei Carboxylgruppen erforderlichen 0,3919 gr Na₂CO₃, also 97,40% der theoretischen Menge.

Der Ketoncharakter der neuen Säure liess sich durch die Bildung ihres Phenylhydrazons beweisen.

Phenylhydrazone der 1-(4-Methylphenyl)-4-keto-1,4-dihydropyridin-2,6-dicarbonsäure.



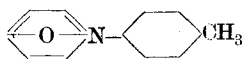
1 gr Säure wurde in 20 cm³ Wasser suspendiert, mit 5 cm³ Eisessig und 1 gr Phenylhydrazin versetzt und im Wasserbade erhitzt. Die entstandene, tief gelbe Lösung wurde auf ca. 10 cm³ eingengt, heiss filtriert und stehen gelassen. Nach 24 Stunden saugte man die gebildete Krystallisation ab und trocknete sie an der Luft. Das so erhaltene Phenylhydrazone (1,1 gr) stellt bräunliche, fettglänzende Blätter von unregelmässigem Umriss vor, welche meistens rosettenförmig vereinigt sind. Die Verbindung beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei ca. 175°.

0,1018 gr Subst. gaben 10,7 cm³ N₂ (15°, 721 mm)

C₂₀H₁₇O₄N₃ Ber. N 11,61%
 Gef. „ 11,82%

¹⁾ Die Säure wurde in Sodalösung aufgenommen und das überschüssige Natriumcarbonat mit n-Salzsäure zurücktitriert; Indikator Methylorange.

1-(4-Methylphenyl)-pyridon-4.



Wie schon angegeben, entsteht diese Verbindung durch Zersetzung der oben beschriebenen Dicarbonsäure bei 185°. Die Base wurde auch direkt erhalten, indem man das Gemisch von 10 gr Chelidonsäure und 30 gr p-Toluidin in bekannter Weise auf jene Temperatur erhitzte (die Kohlendioxydabspaltung beginnt dabei allmählich schon bei ca. 175°), bis die Schmelze ruhig floss. Die abgekühlte Masse wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, worauf eine geringe Menge Harz und Reste der noch nicht zersetzten Säure abfiltriert wurden. Man machte mit Natronlauge stark alkalisch und blies das unverbrauchte p-Toluidin mit Wasserdampf ab. Die wässrige Lösung der neuen Base wurde filtriert und so weit eingeeengt, bis die Base sich ölig abgeschieden hatte. Die beim Abkühlen bald erstarrte Base wurde getrennt, abgepresst, in verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Die filtrierte salzsaure Lösung sonderte über Nacht eine starke Krystallisation von schönen dünnen Prismen des betreffenden Chlorids ab; der Rest davon wurde aus dem eingeeengten Filtrat gewonnen. Ausbeute 11 gr.

8 gr Chlorid wurde mit 20-proz. Ammoniak in kleinem Überschuss verrieben; die so in Freiheit gesetzte Base wurde abgesaugt, in 50 cm³ Wasser gelöst, mit Tierkohle in der Siedehitze entfärbt, filtriert und stehen gelassen. Die Base krystallisierte über Nacht in derben, bis zu 4 cm langen, jedoch nicht scharf ausgebildeten Spiessen anscheinend des rhombischen Systems. Ausbeute 5,5 gr.

Die Verbindung enthält zwei Molekel Krystallwasser und schmilzt bei 78°; bei 120° entwässert, zeigt die Base den Smp. 142—143°. Sie liefert die mehrfach beschriebene intensiv gelbe Färbung mit Ferrichlorid. Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier ähnlich wie beim 1-Phenylderivat; nur ist das 1-(4-Methylphenyl)-pyridon-4 im ganzen weniger löslich.

0,4974 gr Subst. gaben 0,0800 gr H₂O (120°)

0,1452 gr Subst. gaben 0,3381 gr CO₂ und 0,0852 gr H₂O

C₁₂H₁₁ON + 2H₂O Ber. H₂O 16,29 C 65,12 H 6,83%

Gef. „ 16,05 „ 64,98 „ 6,72%

Salze des 1-(4-Methylphenyl)pyridons-4

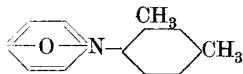
Chlorid: Dieses bereits oben beschriebene Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Es enthält 3 Molekel Krystallwasser; das bei 120° entwässerte Salz schmilzt bei 208° (u. Zers.).

0,5666 gr Subst. gaben 0,1116 gr H₂O (120°)
 0,2416 gr Subst. gaben 0,1238 gr AgCl
 C₁₂H₁₂ONCl + 3H₂O Ber. H₂O 19,61 Cl 12,87%
 Gef. „ 19,70 „ 12,68%

Tetrachloroauriat: bildet feine goldgelbe Blättchen von Smp. 178°; es ist schwer löslich.

Das unlösliche Hexachloroplateat ist feinkristallinisch, von heller orange-gelber Farbe und Smp. 205° (u. Zers.).

1-(2,4-Dimethylphenyl)-pyridon-4.



10 gr Chelidonsäure wurden mit 30 gr 2,4-Dimethylanilin kondensiert. Die um 110° gelbrot gewordene Masse begann bei 120° Wasserdampf zu entwickeln und bei 150° unter Kohlendioxydabspaltung heftig zu schäumen; schliesslich wurde sie auf 180° erhitzt. Beim Behandeln der abgekühlten Schmelze mit überschüssiger verdünnter Salzsäure blieb viel braunes Harz ungelöst zurück, aus dem jedoch keine Säure isoliert werden konnte. Die filtrierte salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und vom unverbrauchten Xylidin durch Abblasen mit Wasserdampf befreit. Durch Einengen der wässerigen Lösung der neuen Base wurde diese als bräunliche ölige Ausscheidung erhalten, welche in der Kälte erstarrte. Der abgepresste Krystallkuchen wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt, filtriert und mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt. Nach einigen Stunden krystallisierte die Base in dicken farblosen Prismen aus; das Filtrat lieferte nach dem Einengen den Rest in Form von schönen flachen Nadeln. Gesamtausbeute 7,5 gr.

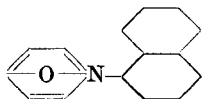
Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Wasser, in den organischen Solventien löst sie sich etwa wie 1-(4-Methylphenyl)-pyridon-4. Ferrichloridreaktion positiv, Smp. 90°; die Krystalle enthalten 1 Molekel Wasser.

0,3616 gr Subst. gaben 0,0310 gr H₂O (120°)
 0,1342 gr Subst. gaben 0,3526 gr CO₂ und 0,0839 gr H₂O
 0,1204 gr Subst. gaben 7,1 cm³ N₂ (16°, 719 mm)
 C₁₃H₁₃ON + 1H₂O Ber. H₂O 8,30 C 71,85 H 6,96 N 6,45%
 Gef. „ 8,57 „ 71,66 „ 6,99 „ 6,59%

Salze des 1-(2,4-Dimethylphenyl)-pyridons-4.

Das Chlorid ist zerfliesslich und krystallisiert nicht; auf die Darstellung von Gold- bzw. Platindoppelsalz musste auch verzichtet werden, weil diese harzig ausfallen und kein Krystallisationsvermögen besitzen.

1- α -Naphtylpyridon-4.



6 gr Chelidonsäure wurden mit 20 gr α -Naphtylamin innig verrieben und im Ölbad erhitzt. Die von ca. 120° an sich gelbrot färbende Masse liess bei 125° Wasserdampf entweichen; die Abspaltung von Kohlendioxyd begann bei 140° und wurde bei 150° sehr stürmisch. Nachdem sich die Reaktion gemässigt hatte, wurde die Schmelze auf 180° bis zum ruhigen Fliessen erhitzt.

Die abgekühlte Masse wurde mit überschüssiger verdünnter Salzsäure verrieben; dann saugte man die salzsaure Lösung von dem schwer löslichen, braunen Niederschlag ab. Der letztere bestand hauptsächlich aus salzsaurem α -Naphtylamin. Er wurde mit 100 cm³ Wasser ausgekocht, worauf die abfiltrierte neue Lösung mit der ersten vereinigt wurde. Nach zwölf Stunden wurde von ausgeschiedenem salzsaurem α -Naphtylamin abfiltriert, und das mit Soda alkalisch gemachte Filtrat wurde mit Wasserdampf vom letzten Reste des α -Naphtylamins befreit. Die wässrige Lösung wurde stark eingeeengt, bis sich neben den Salzen (Soda und Natriumchlorid) ein braunes Öl abgeschieden hatte, welches man mit Chloroform ausschüttelte. Nach Verdunsten des Lösungsmittels blieb die Base in Form von harten, noch unreinen Krystallen zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Toluol wurde schliesslich das reine 1- α -Naphtylpyridon-4 als farblose, zu Rosetten vereinigte Täfelchen vom Smp. 173° erhalten.

0,1647 gr Subst. gaben 9,5 cm³ N₂ (15°, 723 mm)

C₁₅H₁₁ON Ber. N 6,33%
Gef. „ 6,50%

Auch diese Base weicht in ihrem Verhalten nicht von den schon beschriebenen Analogen ab; durch salpetrige Säure wird sie nicht nitrosiert. Die Ferrichloridreaktion ist positiv (intensiv gelb); dagegen sind die Farbreaktionen von α -Naphtylamin gänzlich verschwunden.

Die Base ist schwer löslich in Wasser; in organischen Solventien löst sie sich auch weniger, als die vorangehend besprochenen Derivate. Ihre Salze konnten nicht krystallisiert erhalten werden.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule, 14. Mai 1921.

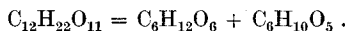
Sur la lévulosane

par

Amé Pictet et Joseph Reilly.

(24. V. 21.)

Le nom de *lévulosane* a été donné, en 1859, par *Gélis*¹⁾ à une substance qu'il obtint en chauffant rapidement le sucre de canne à 160°; après avoir dissous le produit dans l'eau, et ajouté de la levure de bière, il remarqua que la moitié seulement de la matière était attaquée par le ferment, et qu'en évaporant ensuite la solution on pouvait récupérer l'autre moitié sous la forme d'une masse amorphe et insipide, faiblement dextrogyre (+ 15°) et se transformant sous l'action des acides en lévulose. Il en conclut, sans cependant appuyer son opinion sur aucun dosage ni analyse, que la chaleur dédouble le sucre en glucose et lévulosane, selon l'équation:



Bien des années plus tard, *Hönig* et *Schubert*²⁾, à propos de recherches sur l'inuline, chauffèrent un gramme de lévulose dans le vide à 140—160°, jusqu'à ce que son poids eût diminué de la valeur correspondant à une molécule d'eau. Le résidu formait une masse amorphe, *inactive* à la lumière polarisée. Ils donnèrent aussi à ce corps le nom de *lévulosane*, tout en mettant en doute qu'il fût identique au composé dextrogyre de *Gélis*. Mais, ici encore, aucune analyse ne semble avoir été effectuée.

Enfin *Will* et *Lenze*³⁾, ayant préparé de la lévulosane selon le procédé de *Gélis*, et l'ayant traitée par un mélange d'acides nitrique et sulfurique, obtinrent deux nitrates qui, à en juger d'après leurs points de fusion, leur parurent identiques à ceux que leur avait fourni le traitement semblable du lévulose.

On voit que l'étude de cet anhydride présumé du lévulose est restée très incomplète; nous l'avons reprise, en opérant sur de plus grandes quantités de lévulose pur, provenant de la maison *E. Merck*, et en

¹⁾ C. R. **48**, 1062; A. Ch. [3] **57**, 234 (1859).

²⁾ M. **8**, 529 (1887).

³⁾ B. **31**, 68 (1898).

observant les mêmes conditions expérimentales que pour la transformation du glucose en glucosane¹⁾.

Le lévulose, préalablement desséché, est chauffé pendant 2 ou 3 heures, sous la pression de 15—20 mm., dans un bain de glycérine ou d'acide sulfurique dont la température est maintenue à 115—120°. Le produit forme, après refroidissement, une masse vitreuse de couleur brun clair. On la pulvérise rapidement, on la lave à plusieurs reprises à l'alcool absolu et froid pour éloigner les traces de lévulose inaltéré, puis on la dissout dans l'alcool méthylique et on la reprécipite par l'éther sec. En la faisant ensuite sécher à 100° dans le vide, on obtient une poudre blanche qui présente au microscope un aspect vaguement cristallin. Nous croyons pouvoir considérer ce produit comme la lévulosane pure.

0,1243 gr. subst. ont donné 0,2019 gr. CO₂ et 0,0714 gr. H₂O

Calculé pour C₆H₁₀O₅ C 44,42 H 6,22%

Trouvé „ 44,30 „ 6,43%

Cryoscopie: 0,965 gr. subst. — 50 gr. H₂O — abaissement: 0°, 225

Poids moléculaire calculé pour C₆H₁₀O₅ 162

Trouvé 159,5

Après dessiccation à 100°, la lévulosane fond vers 150°. Elle est très soluble dans l'eau, et extrêmement hygroscopique. Elle se dissout facilement dans l'alcool méthylique, presque pas dans l'alcool éthylique, encore moins dans les alcools supérieurs. Elle est peu soluble à froid dans l'acide acétique et dans la pyridine, et tout-à-fait insoluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, le tétrachlorure de carbone et l'éther de pétrole.

Nous avons fait deux déterminations de son *pouvoir rotatoire*:

1° en solution aqueuse

$c = 1,29$, $l = 0,5$, $t = 20^\circ$, $\alpha = + 0,12^\circ$, $[\alpha]_D = + 18,6^\circ$

2° en solution dans l'alcool méthylique

$c = 1,64$, $l = 0,5$, $t = 20^\circ$, $\alpha = + 0,16^\circ$, $[\alpha]_D = + 19,5^\circ$

Contrairement à l'observation de *Hönig* et *Schubert*, la lévulosane n'est donc point inactive à la lumière polarisée, mais dextrogyre. Son pouvoir rotatoire se rapproche de celui qu'a indiqué *Gélis*.

La lévulosane possède une saveur faible, à la fois acidulée et amère, mais pas sucrée. Maintenu pendant 6 jours à 25° avec de la levure de bière, elle ne fermente pas. Elle ne rougit pas la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. Elle réduit la liqueur de *Fehling* à

¹⁾ *Pictet et Castan*, *Helv.* **3**, 645 (1920).

une douce chaleur; son pouvoir réducteur est exactement trois fois moindre que celui du lévulose (1 gr. : 0,33 gr.). Elle décolore immédiatement à froid la solution neutre de permanganate de potasse¹⁾.

Elle se transforme en lévulose, déjà par ébullition de sa solution aqueuse, plus rapidement par l'acide sulfurique à 1%. Après 3 heures de ce dernier traitement, neutralisation par le carbonate de baryte et décoloration par le charbon animal, l'examen polarimétrique de la solution nous a donné :

$$c = 1,95, l = 2, t = 20^{\circ}. \alpha = - 3,22^{\circ}, [\alpha]_D = - 82,5^{\circ}$$

Chauffée avec une solution acétique de phénylhydrazine, la lévulosane fournit la *phénylglucosazone*, point de fusion 206—207° (point de fusion du mélange 206°).

Enfin, la lévulosane se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement de chaleur. En évaporant cette solution dans le vide, on obtient un dérivé chloré, solide et cristallisé, qui constitue probablement un *chlorure de lévulosyle*; nous avons entrepris l'étude de ce corps et de ses produits de condensation avec le glucose.

Ces propriétés rapprochent la lévulosane beaucoup plus de la glucosane que de la lévoglucosane. Elles tendent à montrer que dans la déshydratation du lévulose, comme dans celle du glucose α , il y a formation d'une chaîne fermée du type de celle de l'oxyde d'éthylène. Il nous semblerait toutefois prématuré de vouloir proposer une formule constitutionnelle complète de la lévulosane, celle du lévulose étant encore l'objet de discussions.

La lévulosane possède encore trois hydroxyles alcooliques, ainsi que le prouve l'existence des dérivés suivants :

Trinitrate. — En dissolvant la lévulosane dans de l'acide nitrique de densité 1,52, refroidi à 0°, en ajoutant ensuite de l'acide sulfurique concentré, puis en versant dans l'eau glacée, on obtient un précipité, qui, recristallisé dans l'alcool, forme de petites aiguilles fusibles à 139—140°.

0,1381 gr. subst. ont donné 17 cm³ N₂ à 18° et 750 mm.

Calculé pour C₆H₇O₅(NO₂)₃ N 14,15%

Trouvé „ 14,26%

Ce corps est identique au trinitrate α obtenu par *Will* et *Lenze* en nitrant le lévulose.

¹⁾ La glucosane décolore aussi à froid le permanganate; la lévoglucosane ne le fait pas.

Triacétate. — 5 gr. de lévulosane sont dissous dans 40 cm³ de pyridine; on ajoute 8 gr. de chlorure d'acétyle, on laisse reposer quelques heures, puis on verse dans l'eau et on fait recristalliser le produit dans l'alcool étendu. Point de fusion 85°.

0,1205 gr. subst. ont donné 0,2204 gr. CO₂ et 0,0607 gr. H₂O
 Calculé pour C₆H₇O₅(C₂H₃O)₃ C 49,98 H 5,60%
 Trouvé „ 49,89 „ 5,64%

Tribenzoate. — Un mélange de 2 gr. de lévulosane, 15 cm³ de pyridine et 5 gr. de chlorure de benzoyle est abandonné à lui-même pendant une nuit. On verse dans l'eau et on fait recristalliser le précipité dans l'acide acétique glacial.

0,1034 gr. subst. ont donné 0,2590 gr. CO₂ et 0,0443 gr. H₂O
 Calculé pour C₆H₇O₅(C₇H₅O)₃ C 68,33 H 4,68%
 Trouvé „ 68,31 „ 4,79%

La tribenzoyllévulosane est en petites tables rectangulaires, qui fondent à 125—126°. Elle est très soluble, à froid, dans le chloroforme, le benzène, l'acétone et l'éther acétique, beaucoup moins dans les alcools méthylique et éthylique et dans le tétrachlorure de carbone, très peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur la distillation des méthylcelluloses sous pression réduite

par
Joseph Reilly.

(24. V. 21.)

Tandisque la distillation de la cellulose et de l'amidon dans le vide a été étudiée d'une manière approfondie, il n'a pas été fait de recherche semblable sur les dérivés de ces hydrates de carbone. Une seule observation paraît avoir été enregistrée jusqu'ici à ce sujet: *K. Hess et W. Wittelsbach*¹⁾, ayant chauffé, sous la pression de 18 mm

¹⁾ Z. El. Ch. 26, 232 (1920).

de mercure, 5 gr. d'une cellulose partiellement éthyliée, disent avoir constaté une carbonisation presque complète de la substance, et la formation de 0,5 gr. seulement d'un produit volatil, se condensant en un goudron brun à odeur empyreumatique. L'éthylcellulose se comporte donc, à la distillation dans le vide, tout autrement que la cellulose elle-même, et *Hess* et *Wittelsbach* considèrent ce résultat comme étant en contradiction avec les idées que *Pictet* et *Sarasin*¹⁾ ont émises au sujet de la constitution de la cellulose. En effet, disent-ils, si le groupement atomique de la lévoglucosane préexistait dans la molécule cellulosique, ainsi que le prétendent ces auteurs, l'éthylcellulose devrait donner, par décomposition pyrogénée, aussi aisément et aussi abondamment une éthyl-lévoglucosane, que la cellulose fournit la lévoglucosane. Si tel n'est pas le cas, il faut admettre que la formation de la lévoglucosane n'est pas due à une sorte de dépolymérisation de la cellulose, mais à une réaction secondaire, dans laquelle les hydroxyles libres jouent un rôle, et qui ne peut plus avoir lieu dès que ces hydroxyles sont alcoylés.

Cherchant à apporter quelque nouvelle lumière sur ce point, j'ai, à l'instigation de M. le prof. *Pictet*, entrepris de répéter l'expérience de *Hess* et *Wittelsbach*, et de mieux définir, si possible, les produits de l'opération. J'ai cru, en outre, devoir m'adresser pour cela, non plus aux dérivés éthyliés de la cellulose, mais à ses dérivés méthylés, dont la nature et le mode d'obtention sont mieux connus. Je résumerai ici les premiers résultats de cette recherche.

Dans leurs travaux sur l'hydrolyse des méthylcelluloses, *Woodhouse* et *Denham*²⁾ ont préparé, par l'action répétée du sulfate de méthyle et de la soude sur la cellulose, une série de produits contenant de 23,6 à 44,6% de groupes méthoxyles. Ces produits sont évidemment des mélanges; sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, ils fournissent, non-seulement des mono-, di- et triméthylglucoses, mais aussi du glucose non méthylé. On peut cependant admettre que, dans chacun d'eux, un des degrés de méthylation prédomine, et qu'en particulier celui qui contient 44,6% de méthoxyle est presque entièrement constitué par une triméthylcellulose (j'appelle ainsi par abréviation une cellulose contenant trois méthoxyles par groupe de six atomes de carbone), pour laquelle la teneur théorique en méthoxyle est de 45,6%.

J'ai moi-même préparé une série de produits semblables en soumettant la cellulose du coton, selon les indications de *Woodhouse* et

¹⁾ Helv. **1**, 87 (1918).

²⁾ Soc. **103**, 1735 (1913); **105**, 2357 (1914); **119**, 80 (1921).

Denham, à des méthylations répétées (jusqu'à six fois). Je me suis arrêté aux quatre types suivants, dans lesquels j'ai dosé les méthoxyles par la méthode connue¹⁾:

Premier type: teneur en méthoxyles: 25,3%	} Calculé pour la diméthyl- cellulose: 32,6
Deuxième type: teneur en méthoxyles: 28,1%	
Troisième type: teneur en méthoxyles: 33,4%	
Quatrième type: teneur en méthoxyles: 43,7%	} Calculé pour la triméthyl- cellulose: 45,6

J'ai soumis chacun de ces types de produits à la distillation sèche sous pression réduite, en suivant exactement les prescriptions données par *Pictet* et *Sarasin* pour la distillation de la cellulose et de l'amidon. J'ai recueilli, comme eux, les produits volatils dans deux récipients successifs, dont le premier était maintenu à la température de 60° et le second refroidi par un mélange de glace et de sel.

1ère Expérience.

26 gr. de méthylcellulose contenant 25,3% de méthoxyle. Pression 10—15 mm. Durée de la distillation: une demi-heure.

Produit pâteux dans le 1 ^{er} récipient	51%
Produit aqueux dans le 2 ^d récipient	32%
Résidu	7%
Gaz et pertes	10%

Le produit pâteux, faiblement coloré, est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Après l'avoir débarrassé, par un courant de vapeurs d'eau, de quelques impuretés volatiles donnant les réactions du furfurol, j'y ai dosé les méthoxyles.

0,1925 gr. subst. ont donné 0,3542 gr. AgI
 - Trouvé CH₃O 24,3%

Je l'ai soumis ensuite à l'hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique étendu. Le produit de cette opération réduit la liqueur de *Fehling* et donne une osazone colorée en rouge foncé. Le dosage des méthoxyles m'a donné:

0,2827 gr. subst. ont donné 0,4151 gr. AgI
 Trouvé CH₃O 19,4%

¹⁾ Les données analytiques sont consignées dans ma *thèse* de doctorat, Genève 1921.

2^{me} *Experience.*

25 gr. de méthylcellulose contenant 28,1% de méthoxyle. Pression 10—15 mm.

Le produit pâteux du 1^{er} récipient est recueilli en trois fractions successives:

a = 21,1%	}	51,2%
b = 22,2%		
c = 7,9%		
Produit aqueux dans le 2 ^d récipient		32,5%
Résidu		9,4%
Gaz et pertes		6,9%

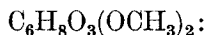
Chacune des fractions du produit pâteux est dissoute dans l'eau, la solution soumise à une purification par les vapeurs d'eau, puis évaporée à sec et le résidu séché dans le vide. Le dosage des méthoxyles a donné:

fraction a:	0,2013 gr. subst.;	0,4359 AgI;	28,6% CH ₃ O
fraction b:	0,1932 gr. subst.;	0,3731 „	25,5% „
fraction c:	0,2075 gr. subst.;	0,3331 „	21,2% „

J'ai examiné seulement la fraction a, qui était la plus méthylée. Je l'ai soumise à une nouvelle distillation fractionnée à une pression inférieure à 10 mm. (pompe de *Geryk*) et j'ai de nouveau dosé les méthoxyles dans chacune des quatre fractions que j'ai séparées:

La première fraction m'a donné 0,4652 gr. de AgI pour 0,1902 gr. de substance, soit 32,3% de CH₃O. Les autres fractions m'ont donné 31,4; 30,6 et 28,3% de CH₃O.

Je ne me suis occupé de nouveau que de la fraction la plus méthylée, qui, après dessiccation dans le vide, formait une masse solide, vitreuse et incolore. On a vu que sa teneur en méthoxyle correspondait presque exactement à celle d'une *diméthyl-lévoglucosane* (pour laquelle on calcule 32,6%). J'en ai fait l'analyse élémentaire complète, et obtenu des chiffres concordant de même à peu de chose près avec ceux qu'exige la formule



0,1140 gr. subst.	ont donné	0,2125 gr. CO ₂	et	0,0718 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₈ H ₁₄ O ₅		C 50,50		H 7,42%
Trouvé		„ 50,84		„ 7,05%

Enfin j'ai hydrolysé une partie de cette même fraction par l'acide sulfurique à 1%. Après saturation par le carbonate de baryte et évapo-

ration dans le vide, j'ai obtenu un sirop qui se convertit bientôt en une masse solide, dure et friable, ayant une composition très voisine de celle d'un *diméthylglucose*:

0,1075 gr. subst. ont donné	0,2378 gr. Ag I			
0,0963 gr. subst. ont donné	0,1618 gr. CO ₂	et	0,0607 gr. H ₂ O	
Calculé pour C ₆ H ₁₀ O ₄ (OCH ₃) ₂	CH ₃ O	29,8	C 46,12	H 7,75%
Trouvé	„	29,2	„ 45,82	„ 7,05%

L'étude de ces produits demande à être complétée, et je ne manquerai pas de le faire. Je crois néanmoins que, dès maintenant, les résultats que j'ai obtenus peuvent présenter quelque intérêt. Ils montrent, en effet, qu'une cellulose méthylée contenant 28,1% de méthoxyle, et que l'on peut par conséquent regarder comme formée essentiellement de *diméthylcellulose*, donne à la distillation 50%, d'un produit formé entièrement de dérivés méthylés; et que la partie la plus volatile de ce produit, convenablement purifiée, a la composition d'une *diméthyl-lévoglucosane*, et donne par hydrolyse un sucre de la formule d'un *diméthylglucose*.

Ce résultat est, on le voit, bien différent de celui qu'ont obtenu *Hess* et *Wittelsbach* avec la cellulose éthylée; de sorte que l'argument qu'ils ont tiré de leur expérience se retourne en faveur de l'opinion contraire, c'est-à-dire de la préexistence du groupement atomique de la lévoglucosane dans la molécule cellulosique, conformément aux idées de *Pictet* et *Sarasin*.

3^{me} Expérience.

Méthylcellulose contenant 33,4% de méthoxyle. Résultats très semblables à ceux de la 2^{me} expérience. Le contenu du premier récipient est dissous dans l'eau, porté quelques instants à l'ébullition, puis évaporé dans le vide.

0,1835 gr. de subst. ont donné	0,4322 gr. AgI
Trouvé	CH ₃ O 31,1%

4^{me} Expérience.

5 gr. de méthylcellulose contenant 43,7% de méthoxyle. Pression 1—2 mm. Durée de la distillation: 1½ heure.

Le contenu du 1^{er} récipient constitue les 55% de la substance mise en œuvre. Après purification par la vapeur et dessiccation dans le vide, j'y dose les méthoxyles:

0,1145 gr. subst. — 0,3321 gr. AgI — 38,3% CH₃O

et après une rectification à la même pression:

0,0992 gr. subst. — 0,3178 gr. AgI — 42,3% CH₃O

Calculé pour triméthyl-lévoglucosane 45,6%

Dans cette expérience, j'ai recueilli et analysé les gaz produits pendant la distillation. Leur volume est monté seulement à 6,5 cm³ par gramme de produit pâteux. Je leur ai trouvé la composition suivante:

CO ₂	43,4%
CO	28,9%
O ₂	0,15%
hydrocarbures non saturés	3,1%
hydrocarbures saturés	23,2%

Ces derniers semblent être, d'après le résultat de leur explosion avec l'oxygène, être formés de méthane pur.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1921.

Janvier.

1. *Bachrach (Eudoxie)*. Etudes expérimentales sur la décomposition de l'amidon en présence de salive calcinée. Zurich. Inst. de physiol. — C. R. Soc. de biol. **83**, 1583.
2. *Banninger (O.)*. Die Hydrogenisierung der fetten Öle und die Herstellung hydrierter Speisefette. Bern. — Schw. Ch. Z. **1921**, 1.
3. *Battelli (F.)* et *Stern (L.)*. Nature des ferments oxydants et des ferments réducteurs. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — C. R. Soc. de biol. **83**, 1544.
4. *Battelli (F.)* et *Stern (L.)*. A propos des remarques de M. Abelous sur la nature des ferments oxydants et des ferments réducteurs. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — C. R. Soc. de biol. **84**, 102.
5. *Casparis (P.)*. Beiträge zur Kenntnis verholzter Zellmembranen. Basel. Pharm. Anst. der Univ. — Pharm. Monatshefte **1**, 121, 137, 153.
6. *Dhéré (Ch.)* et *Schneider (A.)*. Nouvelles recherches sur la réduction des oxyhémocyanines et sur la combinaison des hémocyanines avec le bioxyde d'azote. Fribourg. Lab. de physiol. de l'Univ. — C. R. Soc. de biol. **83**, 1605.
7. *Doerr (R.)*. Zur Oligodynamie des Silbers. Basel. — Bio. Z. **113**, 58.
8. *Fornasir (Virgilio)*. Totalsynthese des Linalools und synthetische Versuche in der Chininreihe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ruzicka).
9. *Kern (Emil G.)*. Über die färberischen Eigenschaften einiger einfacher Azofarbstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
10. *Lenz (Emil)*. Untersuchungen über die pharmakologischen Elementarwirkungen in der Acridin- und Acridiniumgruppe. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — Zeitschr. gesamte exp. Medizin **12**, 196.
11. *Müller (Fritz G.)*. Theoretische Kapitel aus der allgemeinen Chemie. Zürich.
12. *Müller-Thurgau (H.)* und *Osterwalder (A.)*. Einfluss des Reifegrades des Obstes auf die Förderung der Gärung durch Zusatz verschiedener Stickstoffverbindungen. Kellerversuche zur Erzielung reiner Gärung und Gesunderhaltung der Obstweine. Nach vollkommener Vergärung des Zuckers in Obstweinen eintretender Milchsäurestich. Die Bedeutung des Verschnitts für die Gesunderhaltung milder Obstweine. Wädenswil. Schweiz. Versuchs-Anst. — Landw. Jahrb. **1920**.
13. *Pinkus (A.)*. Recherches sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. ch. phys. **18**, 412.

14. *Pinkus (A.) et Schulthess (M. de)*. Recherches sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. ch. phys. **18**, 366.
15. *Posternak (S.)*. Sur les polymolybdates tétrabasiques. Genève. — C. R. **172**, 114.
16. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Über den Blausäuregehalt der Kirschchlorbeerblätter. Bern. — Schw. Ap. Z. **59**, 10, 22.
17. *Rosenthaler (L.)*. Über das Verhalten von Zellmembranen gegen Eisensalze. Bern. — Ber. dtsch. pharm. Ges. **31**, 27.
18. *Schulthess (Martin de)*. Recherches sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Thèse. Genève (Dr. Pinkus).
19. *Stettbacher (Alfred)*. Quecksilberazid. Schwamendingen. — Zeitschr. Schiess- u. Sprengst. **15**, 211.
20. *Tschirch (A.)*. Über Kunstharze. Bern. — Seife **6**, 288.
21. *Tschirch (A.)*. Die biochemische Arbeit der Zelle der höheren Pflanzen und ihr Rhythmus. Bern.
22. *Vogelson (Hélène Hinda)*. Etude critique des méthodes de dosage gravimétrique du vanadium. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
23. *Wiki (B.)*. De l'oxychlorure de carbone ou phosgène. Genève. — Revue méd. de la Suisse romande **41**, 38.

Février.

24. *Battelli (F.) et Stern (L.)*. Recherches sur la fumarase, type de ferments hydratants, dans les tissus animaux. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — C. R. Soc. biol. **84**, 305.
25. *Brütsch (Hans)*. Zur Kenntnis der Purpursäuren. Über o-Azofarbstoffe des α -Naphthols. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
26. *Hänggi (Eugen)*. Notiz über die Nitrobenzoate der drei Kresole. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 23.
27. *Herzfeld (E.) und Klinger (R.)*. Gibt es Abwehrfermente gegen Polysaccharide? Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygiene-Inst. der Univ. — Bio. Z. **114**, 27.
28. *Karrer (P.)*. Gewinnung von Amino-alkoholen und Cholin aus natürlichen Aminosäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 76.
29. *Karrer (P.)*. Zur Kenntnis der Glucoside. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 130.
30. *Karrer (P.), Karrer (W.) und Chao (J. C.)*. Beitrag zur Kenntnis des Glycyrrhizins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 100.
31. *Kehrmann (F.) et Goldstein (Henri)*. Spectres d'absorption de quelques dérivés nitrés de la carbazine, phénazoxine et thiodiphénylamine. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 26.
32. *Kehrmann (F.) et Sandoz (Maurice)*. Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption. Lausanne. Ecole de chimie de l'Univ. — Helv. **4**, 31.
33. *Kohlschütter (V.) et Nägeli (A.)*. Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Über die Bildung von Kohlenstoff an Kontaktsubstanzen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 45.
34. *Lifschitz (J.)*. Studien über Chromophorfunktion. Über die Chromophore konjugierter Verbindungen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Z. ph. Ch. **97**, 15.

35. *Lifschitz (J.)* und *Rosenbohm (Ernst)*. Studien über Chromophorfunktion. Über die optischen Eigenschaften einiger Schwermetallkomplexe. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Z. ph. Ch. **97**, 1.
36. *Panchaud (Léon)*. Etude sur les sérums chloromercurique et chlorocalcique du lait. Genève. Lab. cantonal. — Travaux ch. alim. **12**, 26.
37. *Posternak (S.)*. Sur la synthèse de l'acide inosito-hexaphosphorique. Chêne-Bougeries, Genève. — Helv. **4**, 150.
38. *Reber (Theodor)*. Ketene und aliphatische Diazoverbindungen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
39. *Rebmann (Rudolf August)*. Aliphatische Nitrile und Nitrile von Phenoläthern. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
40. *Rupe (H.)*. Die Darstellung von Limonen- und Pinen-nitrosochlorid. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **4**, 149.
41. *Saurer (Gottlieb)*. Berechnung der Ionisationsspannung auf Grund der Bohr'schen Atomtheorie unter Berücksichtigung einer eventuellen Ionisationsstrahlung. Diss. Bern (Dr. Wolfke).
42. *Staudinger (H.)* und *Reber (Th.)*. Ketene und aliphatische Diazoverbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 3.
43. *Vautier (E.)*. Les déchets de café. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Travaux ch. alim. **12**, 35.
44. *Werner (A.)*, *Schwyzer (Jeanne E.)* und *Karrer (Walter)*. Über einige optisch-aktive Kobaltsalze mit β -Diketonresten im Komplex. Zürich, Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 113.
45. *Wiegner (G.)*, *Magasanik (J.)* und *Virtanen (A. J.)*. Über Adsorptionsverstärkung. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Kolloid-Zeitschr. **23**, 51.

A. P.

Eine typische Reaktion zur Unterscheidung von Carbazolderivaten

von

A. V. Blom.

(9. VI. 21.)

Löst man Carbazol in konzentrierter, reiner Schwefelsäure auf und setzt eine Spur Salpetersäure zu, so entsteht bekanntlich sofort eine tief blaugrüne Färbung. Das Carbazol verhält sich somit ähnlich, wie das nahe verwandte Diphenylamin.

Es hat sich nun beim Studium einer grossen Zahl von Carbazolderivaten herausgestellt, dass fast alle mit Salpeterschwefelsäure recht charakteristische Farbumschläge geben. Nahe verwandte Substanzen zeigen oft völlig verschiedene Färbungen. Als Erkennungsmittel und als Kriterien der Reinheit leisten diese Farbenreaktionen vorzügliche Dienste. Es folgt daher hier eine Tabelle der näher studierten Carbazolderivate:

Substanzen	Smp.	Lösung in konz. Schwefelsäure	Nach Zusatz von Salpetersäure
Carbazol	238°	goldgelb	blaugrün
3-Nitrocarbazol	211°	blaustich-rot	grünblau
3-Amidocarbazol	207°	hell grünblau	braunrot
2,4-Binitrophenyl-3-amidocarbazol	257°	goldgelb	violett
3,6-Dichlorcarbazol	203°	farblos	gelbbraun
N-Acetylcarbazol	76°	hellgelb	gelbbraun
N-Benzoylcarbazol	98,5°	hellgelb	hellgrün
N-Nitrosocarbazol	82,5°	grün	blau
N-Amidocarbazol	151°	farblos	hellgrün
Acetyl-N-amidocarbazol	247°	hellgelb	bräunlichgelb
N-Nitroso-3,6-dichlorcarbazol . . .	173°	grünlich	gelbbraun
N-Amido-3,6-dichlorcarbazol	207°	farblos	braungelb
N-Nitroso-3-nitrocarbazol	169°	rotbraun	blaugrün
Biphenylenhydrazone ¹⁾ von:			
o-Oxybenzaldehyd	147°	goldgelb	gelb
m-Oxybenzaldehyd	154°	orange gelb	orange gelb
p-Oxybenzaldehyd	189°	goldgelb	tief violett
o-Methoxybenzaldehyd	148°	goldgelb	gelb
Vanillin	129°	goldgelb	dunkelgrün
o-Nitrobenzaldehyd	149°	orangerot	grün, dann gelb
Zimmtaldehyd	131°	goldgelb	gelbbraun
Acetophenon	132°	goldgelb	farblos, dann rot

¹⁾ Blom, J. pr. Ch. [2] 94, 77 (1916).

Für die Deutung der Farbstoffbildung beim Diphenylamin in Salpeter-schwefelsäure, die noch ein umstrittenes Problem darstellt, leisten diese Beobachtungen vielleicht einigen Dienst. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass die Nitrogruppe in der 3-Stellung und die Nitrosogruppe am Imidstickstoffatom den Charakter des Farbensumschlages kaum beeinflussen, während beidseitige Besetzung der Parastellungen durch Halogen ihn vollkommen verändern.

Bern, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Konstitution der Iso-isatogene

(II. Mitteilung¹⁾ über Isatogene)

von

Paul Ruggli und Adolf Bolliger.

(14. VI. 21.)

P. Pfeiffer hat in seinen eingehenden Untersuchungen²⁾ über die Klasse der Isatogene gezeigt, dass diese mehr oder minder tief-farbigem Verbindungen chinoïden Charakter haben und daher mit fünfwertigem Stickstoff formuliert werden müssen; als Beispiel sei die „metachinoïde“ Formel des Isatogensäure-esters (I) angeführt. Der chinoïde Charakter beruht auf dem Vorkommen der C=O und -N \llcorner O-Gruppe, welche auch beide oximbildend wirken, so dass zwei isomere Oxime erhältlich sind³⁾; ferner hat *Pfeiffer* in einigen Fällen durch Kombination mit der zugehörigen Indoxylkomponente typische dunkelfarbige Chinhydrone isolieren können.

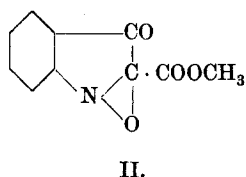
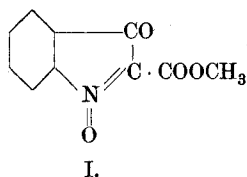
Wie der eine von uns gezeigt hat¹⁾, lassen sich die Isatogene durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in hellerfarbige Isomere überführen, für welche die seinerzeit von *v. Baeyer* den Isatogenen zu-

¹⁾ I. Mitteilung B. 52, 1 (1919).

²⁾ Zusammenfassung A. 411, 72 (1916).

³⁾ Mit Ausnahme des Isatogensäure-methylesters, welcher nur ein Oxim bildet; dieses wird im folgenden noch zu erwähnen sein.

geschriebene Dreiringformel (II) als wahrscheinlich angenommen wurde.



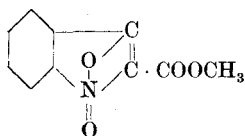
Der Grund für diese Formulierung liegt zunächst in ihrer helleren Farbe, in der Bildung von nur einem Oxim und vor allem in der Indifferenz gegen angesäuerte Natriumjodid-Acetonlösung, während im Gegensatz hierzu die chinoïden Isatogene hierbei Jod in Freiheit setzen, also die typische oxydierende Wirkung der Chinone zeigen. Der Verlust des chinoïden Charakters bei der Umlagerung beruht also offenbar auf einer Umwandlung der Gruppe $-N \ll O$.

Ogleich wir bisher keine Tatsache fanden, welche gegen die angenommene Dreiring-Formulierung spricht, möchten wir dieselbe auch weiterhin nur mit Vorbehalt annehmen, da wir zur völligen Klärung der Angelegenheit noch weitere Versuche auszuführen beabsichtigen. Wir wollen daher die nicht chinoïden Isomeren im folgenden einfach als Iso-isatogene bezeichnen.

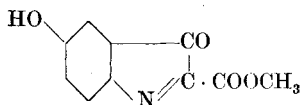
Zunächst sei noch nachgeholt, dass beide Isomere monomolekular sind. Dieses ging bereits aus den äusseren Eigenschaften (Schmelzpunkte, Löslichkeiten) mit Wahrscheinlichkeit hervor und wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Aceton bestätigt; als Beispiel dienten der chinoïde und der Iso-isatogensäure-methylester, die sich wegen ihrer relativ leichten Löslichkeit hierzu eigneten. Als weiteres Beispiel wurde dann der Isatogensäure-äthylester (Smp. 112°) mit alkoholischer Salzsäure umgelagert und ein hellgelbes Isomeres vom Schmelzpunkt 146° erhalten. Es wurden auch Versuche mit Di-isatogen angestellt, welches sich besser als nach der Schwefelsäuremethode durch Belichten einer Chloroformlösung des Dinitrodiphenyl-diacylens¹⁾ darstellen lässt; doch wird das schwer lösliche Di-isatogen von alkoholischer Salzsäure auch in der Wärme nur langsam angegriffen; und bei Dauerversuchen bei höherer Temperatur unter Druck entstand nur ein amorpher weisser Körper.

¹⁾ Diese Umlagerung verdient ein gewisses Interesse, da sie der erste Fall einer Isatogenbildung ohne Hilfe von Pyridin oder Schwefelsäure ist. Mit Pyridin wurde hier keine Diisatogenbildung beobachtet, mit heissem Chinolin bildet sich Indigo.

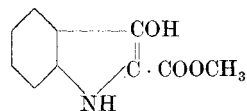
Hinsichtlich der Formel der Iso-isatogene haben wir zunächst noch zwei andere Möglichkeiten diskutiert. Eine Formel (III) war, abgesehen von stereochemischen Gründen, schon deshalb ausgeschlossen, weil eine derartige Aminoxydformel der Substanz oxydierende Eigenschaften verleihen sollte, die aber hier fehlen. Dagegen zogen wir noch eine Phenolformel (IV) in Betracht, auf deren Möglichkeit uns Herr Prof. Pfeiffer freundlichst aufmerksam gemacht hatte. Die Bildung einer solchen Form aus dem chinoiden Isatogensäure-ester wäre analog



III.



IV.



V.

der Umwandlung von Nitrobenzol in Nitrosophenol. Nun treten aber, soweit uns bekannt, derartige Wanderungen des Nitro-sauerstoffs in den Kern nur beim Erhitzen mit starken Alkalien ein und verlaufen wenig glatt, während z. B. die Umwandlung der chinoiden Isatogensäure-ester in die Isoformen schon beim Stehen mit salzsäurehaltigem Alkohol in der Kälte glatt und fast quantitativ erfolgt. Zur Klärung der Frage wurde zunächst geprüft, ob sich beim Iso-isatogensäure-ester die nach Formel (IV) zu erwartenden phenolischen Eigenschaften nachweisen liessen; jedoch fand sich keinerlei Anzeichen hierfür. Mit Ferrichlorid gibt er keine typische Reaktion; gegen Brom ist er bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Er kuppelt nicht mit Diazolösung; dieser Versuch wurde in wässrigem Pyridin ausgeführt, da Alkali anderweitige Veränderungen hervorruft; durch einen Kontrollversuch hatten wir uns überzeugt, dass normale Phenolkuppelungen in wässrigem Pyridin ausführbar sind. In wässrigem Alkali ist der Iso-isatogensäure-methylester zunächst nicht löslich, wird aber allmählich, namentlich auf Zusatz von etwas Alkohol, mit intensiver, dunkelvioletter, bald wieder verschwindender Farbe aufgenommen. In Soda oder Ammoniak tritt dasselbe langsamer, in Bicarbonat nicht ein. Eine definierbare Substanz wurde hierbei bisher nicht erhalten. Die Reaktion erinnert an den Übergang des violetten Isatinkaliums in farbloses isatinsaures Kalium, doch ist die Färbung weniger rotstichig als diese. Die Empfindlichkeit gegen Alkali macht einige weitere Phenolprüfungsreaktionen hier unmöglich. In reinem oder wasserhaltigem Pyridin ist die Substanz mit gelber Farbe anscheinend unverändert löslich. Eine Acetylierung oder Benzoylierung gelang nicht.

Auf das Verhalten gegen Phenylisocyanat kommen wir weiter unten zurück.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass wir mit dem chinoïden Methyl-ester, analog *v. Baeyer's* Versuch¹⁾ mit dem Äthylester, *o*-Azobenzoë-säure erhielten.

Nachdem die genannten Gründe bereits gegen eine Phenolformel (IV) gesprochen hatten, liess sich dieselbe endgültig dadurch widerlegen, dass beide Formen, der chinoïde und der Iso-isatogensäure-ester, mit Stannochloid zu *Indoxylsäure-methylester* (V) *reduziert werden*. Eine Phenolform hätte hierbei einen Oxy-indoxylsäure-ester ergeben müssen. Ein Unterschied zeigt sich nur in der lebhafteren Reaktion bei der chinoïden Form. Die Verschiedenheit beider Formen kann also unter Berücksichtigung ihrer sonstigen Eigenschaften nur in einer verschiedenen Anordnung der NOC-Gruppe liegen.

Als neue Tatsache stellten wir an den Iso-isatogensäure-estern fest, *dass sie sich durch Erhitzen wieder in die chinoïden Formen zurückverwandeln lassen*. Zunächst wurde dieses bei dem Iso-äthylester beobachtet, aus welchem sich nach fünf Minuten langem Erhitzen über den Schmelzpunkt (146°) chinoïder Ester isolieren lässt. Näher untersucht haben wir den leichter in reiner Form erhältlichen Iso-isatogensäure-methylester und ihn sowohl durch Erhitzen für sich wie auch in Eisessiglösung umgewandelt. Bei trockenem Erhitzen des gepulverten Esters haben wir zwischen 150° und 175° die Rückumlagerung in chinoïde Form beobachtet, wobei ein Teil der Zersetzung anheimfällt. In Eisessig wird die gelbe Lösung schon bei einmaligem Aufkochen orange und zeigt nun, auch nach dem Erkalten, oxydierende Eigenschaften gegen Jodwasserstoff; beim Verdunsten krystallisiert neben Isoester eine geringe Menge des chinoïden Esters. Versuche mit einer frischen Lösung bei verschiedenen Temperaturen zeigten, dass bei etwa 90° die Umwandlung beginnt, kenntlich am Oxydationsvermögen und an der Farbe. Die oxydierenden Eigenschaften bleiben auch bei langem Stehen in der Kälte bestehen. Erhitzt man eine halbe Stunde zum Kochen, so ist der Isoester verschwunden; zwei Drittel der Substanz lassen sich nunmehr als chinoïder Ester isolieren, während der Rest aus harzigen Beimengungen besteht. Die rein gelbe methylalkoholische Lösung des Isoesters zeigt auch bei tagelangem Stehen keine Farbveränderung und keine oxydierenden Eigenschaften, auch nicht beim Aufkochen; es findet also unter diesen Bedingungen

¹⁾ B. 15, 55 (1882).

keine Rückumlagerung statt, da die empfindliche Jodwasserstoffreaktion schon Spuren chinoïder Substanz anzeigt.

Am glattesten verläuft die Rückumlagerung beim Erwärmen mit Phenylisocyanat. Als der Iso-isatogensäure-methylester zur Prüfung auf eine etwa vorhandene Hydroxylgruppe mit Phenylisocyanat behandelt wurde, krystallisierte aus der braunen Lösung beim Erkalten in sehr guter Ausbeute der chinoïde Ester fast rein aus. Wir möchten diese Reaktion in Anbetracht ihres glatten Verlaufes nicht nur dem Einfluss der Wärme zuschreiben, sondern eine intermediäre Beteiligung des Phenylisocyanats annehmen, da dieses ja auch in andern Fällen mit der NOC-Gruppe zu reagieren vermag¹⁾.

Beim Eisessigversuch erscheint uns bemerkenswert, dass eine nicht chinoïde Substanz durch blosses Erwärmen in die chinoïde Form übergeht. Bei der weiter unten zu erwähnenden Oximierung tritt sogar schon bei Zimmertemperatur chinoïder Charakter auf. Hinsichtlich der Frage, ob die gegenseitigen Umlagerungen vollständig verlaufen oder zu einem Gleichgewicht führen, können wir bis jetzt nur sagen, dass die Umwandlung des chinoïden Esters in die Isoform mit alkoholischer Salzsäure vollständig verläuft, indem die entstehende reingelbe Lösung keine Spur von Oxydationsvermögen gegen Jodwasserstoff zeigt und die Isoform in quantitativer Ausbeute gewonnen wird. Der eine von uns hat diesen Vorgang in der letzten Mitteilung²⁾ durch intermediäre Anlagerung und Abspaltung von Salzsäure zu erklären versucht. Was die Rückumlagerung der Isoform in die chinoïde Form betrifft, so verläuft sie, wie gezeigt wurde, nur mit Phenylisocyanat einigermaßen glatt, während beim Erhitzen in trockener Form oder in Eisessiglösung ein Teil der Substanz zerstört wird. Gefunden haben wir dann nur chinoïde Form; etwaige Spuren der Isoform liessen sich z. B. bei dem halbstündigen Eisessigversuch nicht mehr finden, da sie, soweit sie nicht umgelagert werden, verharzen. Natürlich kann man in beiden Fällen durch absichtlich vorzeitige Unterbrechung auch Gemische erhalten.

(Bei der Isoform des *Nitrophenyl*-isatogens³⁾ haben wir bis jetzt eine Rückumlagerung nicht beobachtet, was der geringeren Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung entspricht.)

¹⁾ Beckmann, B. 27, 1957 (1894); A. 365, 207 (1909); Diels und Salomon B. 52, 43 (1919); Staudinger, Helv. 2, 562 (1919).

²⁾ Ruggli B. 52, 3 (1919).

³⁾ B. 52, 5 (1919).

Ein eigentümliches Verhalten fanden wir bei der Oximierung des Iso-isatogensäure-methylesters. Während, wie früher erwähnt, das von der Isoform des Nitrophenyl-isatogens abgeleitete Oxim von den beiden Oximen der chinoïden Form verschieden ist, erwies sich das aus Iso-isatogensäure-methylester und Hydroxylaminchlorhydrat erhaltene gelbe Oxim als identisch mit dem Oxim der chinoiden Form. Da bei der Einwirkung des stark sauer reagierenden Hydroxylaminchlorhydrats in heisser alkoholischer Lösung die Bedingungen für eine Umlagerung der chinoïden Form in die Isoform gegeben waren, hielten wir es zunächst für möglich, dass sich das gemeinsame Oxim von der Isoform ableiten liesse (II), doch bestätigte das Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Natriumjodidlösung deutlich die von Pfeiffer aufgestellte chinoïde Formel¹⁾. Beim Stehen von Isoester mit alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat fällt sogar bei Zimmertemperatur (in diesem Fall natürlich entsprechend langsamer) das chinoïde Oxim aus, nachdem bereits vorher an der Lösung oxydierende Eigenschaften nachweisbar waren. Nach dem jetzigen Stande glauben wir einen gewissen Hinweis in der Tatsache erblicken zu dürfen, dass der chinoïde Isatogensäure-methylester als einziges der bisher untersuchten chinoiden Isatogene nur ein Oxim bildet. Es wäre z. B. denkbar, dass bei diesem chinoïden Ester durch die Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrats die naheliegende Umwandlung in den Isoester doch stattfindet; dieser kann nur ein Oxim bilden, welches aber sehr labil ist und bei Zimmertemperatur schon in das stabile chinoïde Oxim übergeht. Eine genauere Untersuchung hierüber ist im Gange.

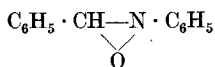
Die Isomerie der Isatogene unterscheidet sich, wie bereits früher erwähnt, von „Farbdimorphismus“ und „Kryptoisomerie“ dadurch, dass die Lösungen der beiden Formen unter gewöhnlichen Bedingungen dauernd verschieden sind, dass sie ferner durch Impfen mit der andern Form nicht beeinflusst werden, und dass jede Form ihren eigenen Schmelzpunkt hat. Es scheint uns daher einfach eine „Desmotropie mit Isolierung beider Formen“²⁾ vorzuliegen.

Im Zusammenhang hiermit sei noch auf die Frage nach der Formel des „N-Phenyläthers des Benzaldoxims“ hingewiesen, dessen Konstitution durch H. Staudinger³⁾ als die eines Diphenylnitrons erwiesen wurde.

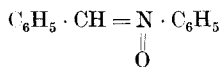
¹⁾ A. 411, 150 (1916).

²⁾ Abgesehen vom Oxim der beiden Isatogensäure-methylester, das bis jetzt nur in einer Form (chinoïd) bekannt ist.

³⁾ Helv. 2, 555, 580 (1919). In diesem Zusammenhang sei auch noch an die Tautomerie der Oxy-amidine erinnert; Ley, B. 31, 243 (1898); Bamberger, A. 420, 144 (1919).



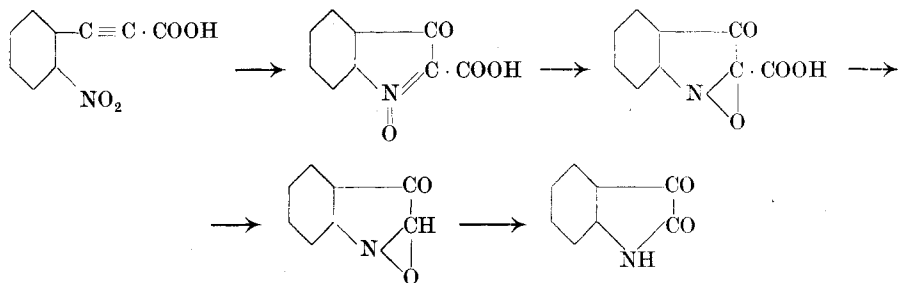
N-Phenyläther des
Benzaldoxims



Diphenylnitron

Hier ist nur eine Form bekannt; eine Isomerie haben wir nicht gefunden und es liegt, wie schon *Staudinger* mitteilt, offenbar eine Tautomerie vor. Diesem Beispiel schliesst sich das oben erwähnte gemeinsame (chinoide) Oxim der beiden Formen des Isatogensäure-methylesters an.

Es wäre endlich noch naheliegend, bei dem von *v. Baeyer*¹⁾ beobachteten Übergang der o-Nitro-phenylpropionsäure über die hypothetische Isatogensäure in Isatin mit Hilfe von Kalilauge eine intermediäre Dreiringformel zur Erklärung der Wanderung des Sauerstoffs von Stickstoff an den Kohlenstoff anzunehmen im Sinne folgender Formeln:



doch können wir unsere Versuche, weil in saurer Lösung verlaufend, hierzu kaum heranziehen; Sauerstoffwanderungen in alkalischer Lösung sind ja übrigens oft beobachtet worden.

Experimentelles.

Zur Darstellung der Isatogensäure-ester; o-Nitrophenyl-bromacrylsäure-äthylester.

Die als Ausgangsmaterial erforderliche o-Nitrophenylpropionsäure resp. zuvor die o-Nitrozimtsäure haben wir nach sämtlichen in der Literatur beschriebenen Methoden bereitet. Während die Ortho-nitrierung des Zimtsäure-esters²⁾ technisch die besten Resultate (70 % Ausbeute) gibt, ist im Laboratorium die Ausführung der *Perkin'schen*

¹⁾ B. 13, 2259 (1880).

²⁾ Frdl. I, 125; vgl. auch *Brunck*, B. 33, Sonderheft S. LXXIV (1900).

Reaktion mit *o*-Nitrobenzaldehyd¹⁾, sofern dieser zu haben ist, am einfachsten. Die Nitrozimtsäure wird fein pulverisiert auf Glasplatten unter einer grossen Glasglocke mit der berechneten Menge Brom bis zur Absorption stehen gelassen²⁾, dann frisch gepulvert und nochmals mit wenig Brom über Nacht stehen gelassen. Oder man verreibt die Nitrozimtsäure in der Schale mit dem anderthalbfachen Gewicht Brom, lässt über Nacht bedeckt stehen und wiederholt dies am Tage darauf mit wenig Brom. Ein (rasches) Umkrystallisieren des Dibromids aus Benzol ist unbedingt erforderlich, damit die folgende Bromwasserstoffabspaltung mit Kalilauge³⁾ ein gutes Produkt gibt. Die Veresterung und Überführung in Isatogensäure-ester geschieht nach der Methode von *P. Pfeiffer*⁴⁾.

Wir hofften, aus dem Ester der *o*-Nitrozimtsäure, durch Behandlung seines Dibromids mit Pyridin direkt zum Isatogensäure-ester zu gelangen, ähnlich wie man aus *o,p*-Dinitrostilben-dichlorid direkt Nitrophenylisatogen⁵⁾ erhält; doch erhielten wir nur durch Abspaltung einer Molekel Bromwasserstoff den noch nicht bekannten *o*-Nitrophenyl-bromacrylsäure-äthylester $\text{o-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} = \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{o-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CBr} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ⁶⁾.

1 gr reines *o*-Nitrozimtsäure-äthylesterdibromid wird in ca. 5 cm³ reinem Pyridin kalt gelöst. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich bromwasserstoffsaures Pyridin aus; der Smp. 206° ist in der Literatur noch nicht erwähnt; er wurde an einem auf direktem Wege hergestellten Präparat kontrolliert. Die dunkelgefärbte Mutterlauge wird mit Äther aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Öl, das am besten nach Mischen mit wenigen Tropfen Pyridin krystallisiert. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert zeigt die Substanz den Smp. 59°. Es gibt bei weiterer Behandlung mit Pyridin im Sonnenlicht kein Isatogen.

0,1462 gr Subst.	gaben	0,9400 gr AgBr
0,1730 gr Subst.	gaben	7,5 cm ³ N ₂ (13°, 741 mm)
C ₁₁ H ₁₀ O ₄ NBr	Ber.	Br 26,63 N 4,67 %
	Gef.	„ 27,36 „ 4,94 %

Iso-isatogensäure-methylester: Das bereits früher⁷⁾ beschriebene Produkt ist schon nach dem Waschen mit verdünntem

¹⁾ *Gabriel*, B. 49, 1608 (1916).

²⁾ Vergl. *v. Baeyer*, B. 13, 2257 (1880).

³⁾ *P. Pfeiffer*, A. 411, 148 (1916).

⁴⁾ A. 411, 148—151 (1916).

⁵⁾ *P. Pfeiffer*, A. 411, 107 Anm. (1916).

⁶⁾ Aus Zimtsäuredibromid entstehen mit 1 KOH die beiden isomeren Phenylbromacrylsäuren, aus dem Dichlorid mit Pyridin die α -Chlorverbindung; vergl. auch *P. Pfeiffer* B. 45, 1811 Anm. 2 (1912).

⁷⁾ B. 52, 7 (1919).

Methylalkohol recht rein; es kann übrigens rascher als nach dem angegebenen Verfahren durch mehrere Minuten langes Kochen der heissgesättigten chlorwasserstoffhaltigen Lösung erhalten werden; es wird am besten nicht aus Eisessig, sondern aus Aceton unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Die gelbe alkoholische oder acetonische Lösung wird durch Ferrichlorid nur dunkelgelb bis hellbraun. Die Pyridinlösung des Esters entwickelt auf Zusatz von Diazolösung aus dieser, anscheinend katalytisch, lebhaft Stickstoff, indem geringe Braunfärbung auftritt; β -Naphthol gibt in Pyridin unter diesen Bedingungen den normalen Azofarbstoff.

Molekulargewichtsbestimmung: 1,474 gr Isoester in 12,2 gr Aceton; 0,98° Erhöhung.
 1,474 gr Isoester in 16,2 gr Aceton; 0,71° Erhöhung.
 0,3960 gr chinoider Ester in 15,67 gr Aceton;
 0,21° Erhöhung.

Molekulargewicht für $C_{10}H_7O_4N$. Ber. 205

Gef. 209, 218, 205.

Iso-isatogensäure-äthylester.

Zur Darstellung des chinoïden Esters sei zunächst noch erwähnt, dass wir bei Anwendung der beiden Umlagerungsmethoden¹⁾, der Schwefelsäure- und der Pyridinmethode auf Nitrophenyl-propionsäureester mit der letzteren Methode bei weitem die besseren Resultate erzielten. Die Umwandlung des chinoïden Esters in die Isoform verläuft sehr glatt. 0,2 gr Isatogensäure-äthylester vom Smp. 112° werden in 8 cm³ ca. 1,5-proz. äthylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur suspendiert. Beim Stehen und Schütteln tritt allmählich Lösung ein. Man lässt über Nacht verschlossen stehen. Beim Verdunsten der inzwischen heller gewordenen Lösung scheiden sich 0,16 gr gelbe Krystalle aus; der Rest wird durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt. Lässt man zu lange stehen, so erscheinen die Krystalle (wie auch beim Isomethylester) oft grünstichig gelb, was durch Verunreinigung mit Spuren eines grünen amorphen Körpers hervorgerufen wird. Aus Aceton vorsichtig ausgespritzt, zeigt die Substanz den Smp. 146°.

0,2784 gr Subst. gaben 15,1 cm³ N₂ (15°, 752 mm)

$C_{11}H_9O_4N$ Ber. N 6,39 Gef. N 6,25%

Rückumlagerung der Iso-isatogensäure-ester in die chinoïden Formen.

Methylester. a) 0,2 gr Isoester wurden mit 2 cm³ Phenylisocyanat einen Augenblick auf 110° erwärmt; beim Abkühlen fielen

¹⁾ Vergl. P. Pfeiffer, A. 411, 151 (1916).

die orangegelben Krystalle des chinoïden Esters in guter Ausbeute aus. Mit Petroläther gewaschen, zeigten sie den Smp. 200° , waren also bereits fast rein; sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und mit dem chinoïden Methylester (Smp. 201°) durch Mischprobe identifiziert.

b) 1 gr Isoester wurde mit 25 cm^3 Eisessig eine halbe Stunde gekocht, wobei die Hälfte abdestillierte; die ursprünglich gelbe Lösung wurde hierbei dunkelbraun. Beim Erkalten krystallisierte der chinoïde Ester etwas verharzt aus. Durch Verreiben mit Alkohol und Umkrystallisieren wurde er rein erhalten.

c) 0,8 gr Isoester wurden fein gepulvert im Paraffinbad langsam erwärmt. Zwischen 150° und 160° traten braunrote Stellen auf, die sich vergrösserten, bis bei 175° alles, ohne eigentliches Schmelzen, in eine äusserlich braunrote Krystallmasse verwandelt war. Da bei weiterem Erwärmen nennenswerte Zersetzung eintrat, wurde unterbrochen und nach Verreiben mit wenig Chloroform 0,5 gr unreiner chinoïder Ester erhalten.

Äthylester. Der Isoester wurde auf einem Uhrglas im Trockenschrank 5 Minuten auf ca. 150° erwärmt. Die wieder erstarrte Schmelze gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol den chinoïden Ester neben Harz und etwas anscheinend unverändertem Isoester.

Die Prüfung auf chinoïdes Isatogen in Spuren wurde stets so ausgeführt, dass $0,5\text{ cm}^3$ der zu untersuchenden Flüssigkeit zu $0,5\text{ cm}^3$ einer konz. Lösung von wasserfreiem Natriumjodid in Aceton hinzugegeben und nach Zusatz von einem Tropfen verdünnter Salzsäure eine halbe Minute stehen gelassen wurde; dann wurde mit einigen cm^3 Wasser verdünnt und frische Stärkelösung zugegeben.

Reduktion der beiden Isatogensäure-methylester.

a) Chinoïder Ester. 0,8 gr Substanz wurden mit 2 cm^3 Eisessig vermischt und eine Lösung von 2,2 gr krystallisiertem Stannochlorid in 6 cm^3 chlorwasserstoff-gesättigtem Eisessig auf einmal zugesetzt. Die Temperatur stieg sofort auf 80° und sank dann schnell wieder. Nach kurzem Stehen wurde in Wasser gegossen; der ausfallende Niederschlag wurde in Aceton aufgenommen, filtriert, und der Verdunstungsrückstand wiederholt aus verdünntem Methylalkohol unter Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert. Der Smp. lag bei 154° . Durch Vergleich und Mischprobe mit einem analog der Vorschrift von *D. Vorländer* und *R. v. Schilling*¹⁾ aus Phenylglyncarbonsäure-dimethyl-

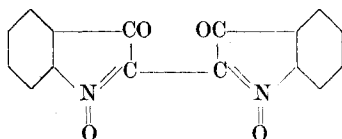
¹⁾ A. 301, 350 (1898).

ester dargestellten Indoxylsäure-methylester (Smp. 156°) wurde die Identität mit diesem erwiesen. — Ebenso gelingt die Reduktion mit Zinkstaub in heissem Eisessig oder mit Schwefelammonium.

b) Iso-ester. 1,6 gr Substanz wurden in 4 cm³ Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 4,4 gr krystallisiertem Stannochlorid in 12 cm³ Eisessig-Chlorwasserstoff versetzt. Die Temperatur stieg nur wenig; sie wurde einige Minuten auf 45° gehalten. Nach viertelstündigem Stehen wurde in Wasser gegossen. Der bald ausfallende Niederschlag gab, aus Aceton krystallisiert, direkt reinen Indoxylsäure-methylester vom Smp. 156°, welcher durch Mischprobe, Alkalilöslichkeit und seine Reaktionen mit Schwefelsäure und mit Ferrichlorid identifiziert wurde.

Gegen Zinkstaub und Eisessig ist der Isoester ziemlich widerstandsfähig, im Gegensatz zum chinoiden; über 80° darf man bei dieser Prüfungsreaktion nicht gehen, da er sich sonst in chinoiden Ester umlagert.

Di-isatogen.



Diese Substanz wurde von *v. Baeyer*¹⁾ aus o-Dinitrodiphenyl-diacetylen durch Behandlung mit Schwefelsäure erhalten; wir fanden nach einer Reihe von Versuchen die Lichtsynthese in Chloroformlösung als die günstigste. 1 gr Dinitrodiphenyl-diacetylen in 400 cm³ Chloroform²⁾ wird dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die zuerst farblose Lösung wird rasch rot, und nach wenigen Stunden beginnt die Ausscheidung des sehr schwer löslichen, leuchtend roten Di-isatogens. In diesem Falle scheinen die kurzwelligen Strahlen weniger Einfluss zu haben, da nach dreistündigem Belichten mit der Quecksilberlampe eine nur geringe Färbung auftrat und die Lösung nur Ausgangsmaterial enthielt. Nach viertägigem Stehen am Sonnenlicht lassen sich 0,7 gr Di-isatogen durch Abfiltrieren in reiner Form gewinnen; der Rest

¹⁾ B. 15, 52 (1882).

²⁾ Auch die trockene Substanz geht am Licht oberflächlich rasch in Di-isatogen über.

wird durch Abdestillieren des Chloroforms erhalten, doch wird man meist vorziehen, letzteres zum Ansatz weiterer Portionen zu gebrauchen. Da *v. Baeyer* keine näheren Angaben macht, sei noch erwähnt, dass sich die Substanz bei 287° unter Gasentwicklung und Grünfärbung zersetzt. Sie ist löslich in viel Eisessig oder Acetylentetrachlorid und zeigt ihren chinoïden Charakter durch Oxydation von angesäuerter Natriumjodid-Acetonlösung.

Basel, Anstalt für Organische Chemie, Juni 1921.

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene.

(III. Mitteilung¹⁾ über Isatogene)

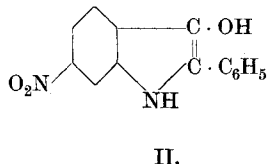
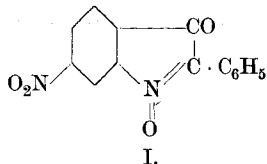
von

Paul Ruggli und Adolf Bolliger.

(14. VI. 21.)

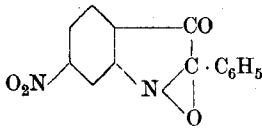
Anschliessend an unsere Versuche über die Reduktion der isomeren Isatogene haben wir auch Phenylhydrazin auf Isatogene einwirken lassen, da sich dieses Reagens in den Arbeiten von *O. Diels* und *C. Salomon*²⁾ bei der Eliminierung des Sauerstoffs aus dem NOC-Dreiring der cyclischen Anhydride von Dioxy-dihydroglyoxalinen als besonders günstig erwiesen hatte.

Lässt man Phenylhydrazin auf chinoïdes 6-Nitro-2-phenylisatogen (Formel I) einwirken, so wird nicht nur der am Stickstoff stehende Sauerstoff eliminiert, sondern es werden ausserdem zwei Atome Wasserstoff an die Enden des konjugierten Systems addiert, und man erhält 6-Nitro-2-phenylindoxyl (Formel II).

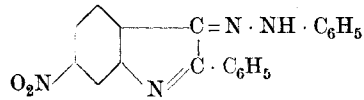


¹⁾ Vergl. die vorstehende Arbeit und B. 52, 1 (1919).

²⁾ B. 52, 45 (1919).



III.



IV.

Da die Indoxyle als Hydrochinone der Isatogene aufgefasst werden können¹⁾, verläuft die Reaktion hier analog der Einwirkung von Phenylhydrazin auf gewöhnliches Chinon, wobei bekanntlich Reduktion zu Hydrochinon stattfindet.

Das Nitrophenylindoxyl ist ein sehr beständiger, orangeroter Körper, dessen Farbe sich aus der Anwesenheit von Chromophor (NO_2) und Auxochrom (OH) erklärt; es wurde durch Darstellung zweier isomerer Acetylderivate von gelber Farbe näher charakterisiert. Als Phenol ist es alkalilöslich und reagiert mit Phenylisocyanat. Das Nitrophenylindoxyl ist unseres Wissens der erste Repräsentant der nitrierten Indoxyle und erscheint uns insofern bemerkenswert, als derartige Körper nach den üblichen Bildungsweisen für Indoxyle nicht ohne weiteres darstellbar sind²⁾, da die Nitrogruppe in der Regel sowohl gegen Alkalischmelze wie starke Reduktionsmittel empfindlich ist.

Die Hydrochinon- resp. Phenolnatur zeigt sich darin, dass es mit dem chinoiden Nitrophenylisatogen ein typisches Chinhydrone bildet. Gibt man die roten Eisessiglösungen der beiden Substanzen zusammen, so krystallisiert beim Erkalten das Chinhydrone in tiefbraunschwarzen Nadeln aus. Es ist das beständigste der bisher in dieser Reihe gefundenen Chinhydrone und lässt sich sowohl umkrystallisieren wie auswaschen; in Lösung ist es wie die andern vollständig in seine Komponenten dissoziiert.

Mit der Isoform des Nitrophenylisatogens³⁾ gibt das Nitrophenylindoxyl keine tieffarbige Substanz.

Lässt man Phenylhydrazin auf die Isoform des Nitrophenylisatogens (III) einwirken, so tritt gleichfalls eine Reaktion ein, und man erhält prachtvolle rote Nadeln, deren Analyse auf ein Phenylhydrazon eines 6-Nitro-2-phenyl-3-keto-indolenins (Formel IV) hin-

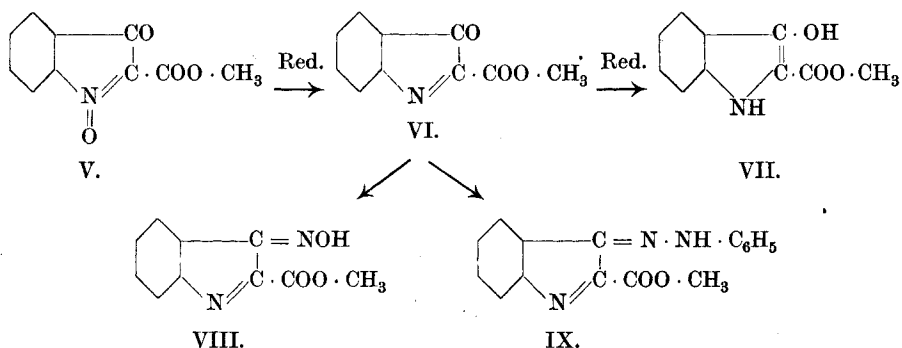
¹⁾ Vergl. z. B. die Chinhydronebildung, *P. Pfeiffer*, A. 411, 86 (1916).

²⁾ Vergl. z. B. *Schwarz*, M. 26, 1261 (1905); *P. Ruggli*, B. 52, 3, 4 (1919).

³⁾ *P. Ruggli*, B. 52, 5 (1919).

weist; die Konstitution soll nach Beschaffung von mehr Material durch Spaltung und weitere Reduktion geprüft werden. Die Substanz hat keine oxydierenden Eigenschaften gegen angesäuerte Natriumjodidlösung.

Bringt man Phenylhydrazin in Reaktion mit dem orangefarbenen chinoïden Isatogensäure-methylester (Formel V), so ist der Verlauf ähnlich wie beim chinoïden Nitrophenylisatogen, doch lässt sich hier noch eine Zwischenstufe isolieren. Geht nämlich die Einwirkung in kalter verdünnter Lösung vor sich, so wird nur der am Stickstoff befindliche Sauerstoff eliminiert, und man erhält das gelbe 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin (Formel VI).

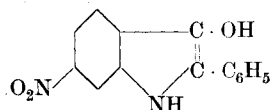


Die hierin noch vorhandene Ketogruppe wurde durch Bildung eines Oxims (Formel VIII) nachgewiesen. Führt man die Einwirkung des Phenylhydrazins in der Wärme weiter, so lagern sich zwei Wasserstoffatome an die konjugierten Doppelbindungen des 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenins an und es entsteht der bekannte Indoxylsäure-methylester (Formel VII), welcher auch in direkter Reaktion aus Isatogensäure-methylester erhältlich ist. In zwei Fällen erhielten wir bei besonders lebhafter Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogensäure-methylester eine orange Substanz der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$, in welcher wahrscheinlich das Phenylhydrazon des 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenins (Formel IX) vorliegt.

Bei Versuchen, Phenylhydrazin mit *Iso*-isatogensäure-methylester umzusetzen, haben wir unter den üblichen Bedingungen bis jetzt keine Einwirkung beobachtet. Um indes keinen Zweifel an der Ketogruppe des Isoesters aufkommen zu lassen, haben wir die Substanz oximiert, worüber in der vorangehenden Mitteilung berichtet wurde.

Experimentelles.

6-Nitro-2-phenylindoxyl



1,5 gr 6-Nitro-2-phenylisatogen werden mit 25 cm³ Alkohol und 1 cm³ Phenylhydrazin oder $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ cm³ Hydrazinhydrat zusammengegeben und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis die lebhafte Stickstoffentwicklung vorüber und alles mit tieferer Farbe in Lösung gegangen ist. Die eventuell filtrierte Lösung wird auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft; beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei orangeroter Blättchen, welche, aus Äthylalkohol umkrystallisiert, bei 215⁰ etwas unscharf schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut; die Reinigung ist bei Anwendung von Hydrazin statt Phenylhydrazin etwas leichter. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme gut löslich, ebenso in kalter Natronlauge, aus welcher sie durch Säuern wieder gefällt wird.

20,970 mgr Subst. gaben 50,850 mgr CO₂ und 7,490 mgr H₂O

21,285 mgr Subst. gaben 51,895 mgr CO₂ und 8,015 mgr H₂O

0,1608 gr Subst. gaben 16,0 cm³ N₂ (17⁰, 739 mm).

C₁₄H₁₀O₃N₂ Ber. C 66,12 H 3,97 N 11,02%

Gef. „ 66,15; 66,52 „ 4,00; 4,21 „ 11,10%

Acetylderivate.

Je nach der Temperatur entstehen zwei verschiedene Acetylverbindungen, welche beide in Natronlauge unlöslich sind; ein N-Acetylderivat liegt also hier nicht vor. Das eine der beiden Isomeren ist jedenfalls das O-Derivat, das andere kann man als C-Derivat auffassen, doch sollen sie in Ermanglung näherer Untersuchungen hierüber einfach als α - und β -Verbindung bezeichnet werden.

α -Acetylverbindung: 0,2 gr 6-Nitro-2-phenylindoxyl werden mit 12 cm³ Essigsäure-anhydrid, welches eine Spur konzentrierter Schwefelsäure enthält, übergossen. Die Substanz löst sich auf; nach einigen Minuten wird in Wasser gegossen und der orangegelbe Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Orangegelbe Nadeln vom Smp. 192⁰—193⁰.

0,2151 gr Subst. gaben 0,5050 gr CO₂ und 0,0859 gr H₂O

0,1170 gr Subst. gaben 9,9 cm³ N₂ (15⁰, 739 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂ Ber. C 64,26 H 4,05 N 9,46%

Gef. „ 64,04 „ 4,37 „ 9,58%

β -Acetylverbindung: 1 gr Nitrophenylindoxyl wird mit 7 cm³ Essigsäure-anhydrid und einer Spur Schwefelsäure versetzt; in dieser höheren Konzentration tritt Selbsterwärmung ein, die durch eventuelle Kühlung auf ca. 40° gehalten wird. Die dunkle Lösung wird in Wasser gegossen und nach Verschwinden des Anhydrids der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Grünlich gelbe Nadelchen vom Smp. 172° (Erweichen bei 164°). Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbrote Färbung.

20,300 mgr Subst. gaben 48,050 mgr CO₂ und 8,195 mgr H₂O

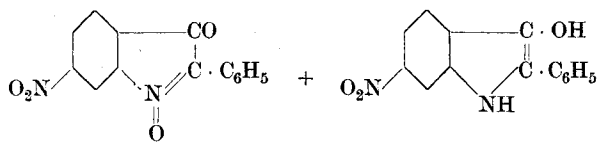
10,105 mgr Subst. gaben 0,864 cm³ N₂ (15°, 715 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂ Ber. C 64,26 H 4,05 N 9,46 %

Gef. „ 64,57 „ 4,50 „ 9,36 %

Die Mischprobe von α - und β -Acetylverbindung ergibt eine Schmelzpunktsdepression.

Chinhydron aus 6-Nitro-2-phenylisatogen und 6-Nitro-2-phenylindoxyl.



Man gibt gleiche Mengen beider Komponenten, eventuell mit kleinem Überschuss der Indoxylkomponente, in heissem Eisessig gelöst zusammen. Die heisse Mischung zeigt zunächst keine Farbveränderung; beim Erkalten fallen die braunschwarzen Nadeln des Chinchidrons aus, welches aus Eisessig umkrystallisiert wird. Smp. 208° bis 210°. Es enthält die Komponenten im Verhältnis eins zu eins.

21,390 mgr Subst. gaben 50,510 mgr CO₂ und 6,650 mgr H₂O

11,360 mgr Subst. gaben 1,09 cm³ N₂ (15°, 715 mm)

C₂₈H₁₈O₇N₄ Ber. C 64,23 H 3,47 N 10,71 %

Gef. „ 64,42 „ 3,48 „ 10,51 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Isoform des 6-Nitro-2-phenylisatogens.

In kalter verdünnter Lösung tritt keine Reaktion ein. 1,5 gr Iso-nitrophenylisatogen werden mit einer Lösung von 1 cm³ Phenylhydrazin in 24 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gekocht. Nach etwa 20 Minuten beginnt die Substanz sich zu lösen und es tritt Gasentwicklung ein. Zehn Minuten später ist alles mit dunkelrotbrauner Farbe gelöst. Beim Erkalten krystallisieren 0,8 gr eines roten Körpers,

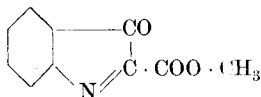
welcher nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol prächtige rote Nadeln vom Smp. 260°—261° bildet. Die Analyse stimmt auf das Phenylhydrazon des 6-Nitro-2-phenyl-3-keto-indolenins (Formel IV).

20,450 mgr Subst. gaben 52,470 mgr CO₂ und 8,275 mgr H₂O

C₂₀H₁₄O₂N₄ Ber. C 70,17 H 4,09%

Gef. „ 70,00 „ 4,52%

2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin.



4 gr chinoïder Isatogensäure-methylester werden in 80 cm³ Methylalkohol suspendiert; unter Eiskühlung wird eine Lösung von 2 cm³ Phenylhydrazin in 20 cm³ Methylalkohol tropfenweise unter Umschwenken zugegeben. Dann lässt man die Mischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Ganz allmählich beginnen sich feine Blasen von Stickstoff zu entwickeln, doch darf die Reaktion niemals zu lebhaft werden, da sonst die Reduktion weiter geht. Es beginnt sich nach und nach ein gelbes Pulver neben dem noch ungelösten Isatogensäure-ester abzuscheiden; schliesslich wird die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad bei einer Innentemperatur von 40°—50° vervollständigt. Nach dem Erkalten wird der gelbe Niederschlag abgesaugt und der Rest aus der Mutterlauge mit sehr verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 3,5 gr. Man krystallisiert aus heissem Nitrobenzol um und setzt vor dem Absaugen noch ein gleiches Volum Äther zu, worauf die Substanz mit Äther oder Alkohol gut ausgewaschen und auf dem Wasserbad zur Konstanz getrocknet wird. Feine, glänzend gelbe Nadelchen; Smp. unter lebhafter Zersetzung bei ca. 255° (mässig rasch erhitzt, ab 230° rotbraune Färbung). Gut löslich in heissem Nitrobenzol, einigermassen auch in heissem Xylol; nicht löslich in Natronlauge. Sehr schwer verbrennlich. In konzentrierter Schwefelsäure zunächst gelb, dann olivgrün löslich, beim Erwärmen rot, braun und schliesslich dauernd indigoblau; in der Kälte tritt letztere Färbung erst nach Wochen auf.

21,300 mgr Subst. gaben 49,330 mgr CO₂ und 8,015 mgr H₂O

0,2348 gr Subst. gaben 0,0821 gr H₂O (C unvollständig verbrannt)

8,609 mgr Subst. gaben 0,36 cm³ N₂ (25°, 715)

0,1749 gr Subst. gaben 11,7 cm³ N₂ (20°, 741 mm)

C₁₀H₇O₃N Ber. C 63,48 H 3,73 N 7,40%

Gef. „ 63,18 „ 4,21; 3,91 „ 7,57; 7,42%

Oxim. 1 gr 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin und 3,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat werden in 40 cm³ Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt, eventuell filtriert und über Nacht stehen gelassen. Es krystallisiert das Oxim vorläufig grünstichig gelb, nur etwa 0,4 gr; die Mutterlauge enthält amorphe grüne Substanzen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol besteht das Oxim aus rein gelben Nadelchen vom Smp. 221^o (Zersetzung).

11,960 mgr Subst. gaben 1,55 cm³ N₂ (23^o, 711 mm)

C₁₀H₈O₃N₂ Ber. N 13,72 Gef. N 13,98 %

*Indoxylsäure-methylester*¹⁾.

(Formel VII.)

a) *Durch Reduktion von 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin* (Formel VI → VII): 0,9 gr 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin werden mit 1,2 cm³ Phenylhydrazin in 20 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad etwa 45 Minuten unter Rückfluss gekocht, bis alles gelöst ist. Aus der Lösung krystallisieren nach dem Eindampfen beim Erkalten die Nadeln des Indoxylsäure-methylesters aus. Sie wurden durch Analyse, den Smp. 156^o und die Mischprobe mit einem analog der Methode von *Vorländer* und *v. Schilling*²⁾ gewonnenen Präparat identifiziert.

20,190 mgr Subst. gaben 46,800 mgr CO₂ und 8,510 mgr H₂O

10,000 mgr Subst. gaben 0,65 cm³ N₂ (14^o, 713 mm).

C₁₀H₉O₃N Ber. C 62,82 H 4,71 N 7,33 %

Gef. „ 63,23 „ 4,72 „ 7,13 %

b) *Aus Isatogensäure-methylester und Phenylhydrazin* (Formel V → VII): 2,5 gr chinoider Isatogensäure-methylester werden in 25 cm³ Alkohol suspendiert und 2,5 cm³ Phenylhydrazin zugegeben. Es tritt spontan eine heftige Reaktion ein, welche man durch etwa drei Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Beim Erkalten krystallisiert der Indoxylsäure-methylester zunächst mehr oder weniger rotbraun gefärbt aus. Er wird durch Behandlung mit Tierkohle entfärbt und zeigt dann den Smp. 156^o; er wurde durch Mischprobe identifiziert.

¹⁾ *Vorländer* und *v. Schilling*, A. 301, 351 (1898).

²⁾ A. 301, 350 (1898).

Phenylhydrazon des 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenins.

(Formel IX?)

In zwei Fällen erhielten wir bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogensäure-methylester, wie sie in dem eben genannten Versuch zum Indoxylsäure-ester führte, orange Krystalle, welche zweimal aus Alkohol umkrystallisiert bei 218° schmolzen. Sie zeigten kein Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Natriumjodid-Acetonlösung.

21,090 mgr Subst. gaben 53,515 mgr CO₂ und 9,020 mgr H₂O

9,985 mgr Subst. gaben 1,36 cm³ N₂ (15°, 723 mm)

C₁₆H₁₃O₂N₂ Ber. C 68,82 H 4,66 N 15,05%

Gef. „ 69,21 „ 4,78 „ 15,11%

Basel, Anstalt für organische Chemie, Juni 1921.

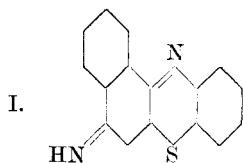
De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones III

par

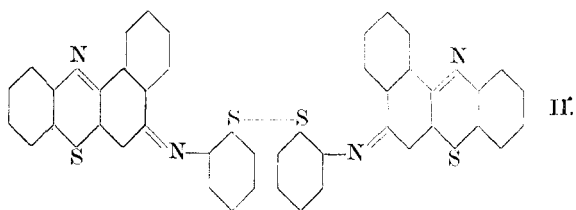
Knut Stahrfoos.

(15. VI. 21.)

La réaction entre l'o-aminothiophénol et la 4-amino-β-naphtoquinone dans l'acide acétique donne lieu à la formation de plusieurs substances, dont deux ont été décrites dans des publications précédentes¹⁾:



naphtho-phénothiazime-6



disulfure de l'o-mercaptophényl-naphto-phénothiazime-6

¹⁾ Helv. 3, 134 (1920); Helv. 4, 273 (1921).

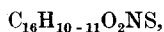
La naphtho-phénothiazime, par dilution avec de l'eau, reste en solution à l'état de sel, tandis que le disulfure, qui est une base extrêmement faible, se précipite. Mais il a été déjà mentionné¹⁾ que ce précipité contient encore d'autres substances de caractère phénolique, dont l'une est soluble dans la potasse alcoolique avec une coloration verte. En dissolvant le précipité dans du benzène, on peut par agitation avec de la potasse alcoolique (alcool à 50 %) extraire de grandes quantités de ce corps. En neutralisant ces solutions alcalines, il se précipite une substance rouge-brun qui, par des redissolutions dans de l'alcali et reprécipitations successives, finit par donner des solutions alcalines bleues. Il était donc probable que la coloration verte des solutions primitives était due à des impuretés. En effet, cette extraction alcoolique entraîne une certaine quantité de disulfure de l'o-mercaptophényl-naphtho-phénothiazime. Les solutions alcalines contiennent encore des restes d'aminonaphthoquinone échappés à la réaction, l'oxynaphthoquinone, formée par l'action hydrolysante de la potasse, ainsi que des produits de réduction des deux substances.

Pour obtenir le corps phénolique à sels bleus, totalement exempt de ces impuretés, le procédé par l'extraction des solutions benzéniques avec de la potasse alcoolique n'est pas à recommander.

Pour arriver à un corps pur et cristallisé je me suis basé sur l'observation suivante: Quoique assez difficilement soluble dans des solutions aqueuses de potasse caustique, la substance y est pourtant assez soluble à chaud et supporte le chauffage dans ces solutions sans inconvénient. *Le sel potassique* est insoluble à froid dans des solutions diluées de potasse caustique.

Par conséquent, si l'on extrait à chaud par une solution de potasse caustique diluée (3 %), le précipité primitif formé par dilution de la liqueur acétique avec de l'eau, on obtient une solution du sel du corps phénolique, qui ne contient pas de trace de disulfure de l'o-mercaptophényl-naphtho-phénothiazime, mais qui contient encore les impuretés acides déjà mentionnées. Par refroidissement, toutes les impuretés restent dans la solution alcaline tandis que le sel potassique bleu du nouveau corps se dépose quantitativement à l'état déjà assez pur.

L'analyse du corps pur conduit à la formule empirique,

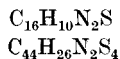


et montre que contrairement au cas des deux autres substances isolées comme produits de cette réaction, nous sommes ici en présence d'un

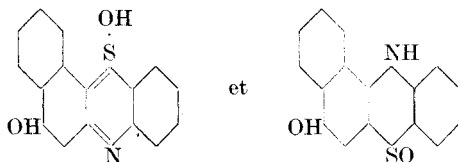
¹⁾ loc. cit.

corps oxygéné. On a vu, que dans ces cas là, la participation de l'aminonaphtoquinone dans la formation du squelette thiazinique a eu lieu d'après le schéma général, c'est-à-dire avec départ des deux atomes d'oxygène quinoniques sous forme d'eau; tandis que dans la formule empirique de cette troisième substance, les deux oxygènes de l'aminonaphtoquinone se retrouvent.

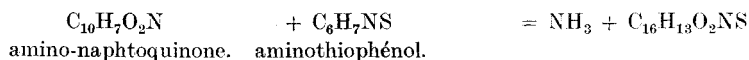
En comparant la formule avec celles des deux autres substances



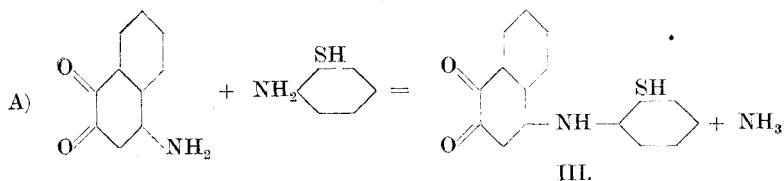
on se rend vite compte que, pour le corps que nous traitons ici, il ne peut guère être question de la condensation thiazinique à moins de prendre en considération des formules de constitution qui à priori doivent être exclues comme invraisemblables, telles que



D'après la formule empirique on peut se représenter le corps comme un produit de condensation entre l'aminob- β -naphtoquinone et l'aminothiophénol par départ d'une molécule d'ammoniaque, puisque sa formation correspond à l'équation:



Il serait alors logique de supposer que le départ d'ammoniaque est occasionné par une réaction entre les groupes aminés de l'aminonaphtoquinone et de l'aminothiophénol:



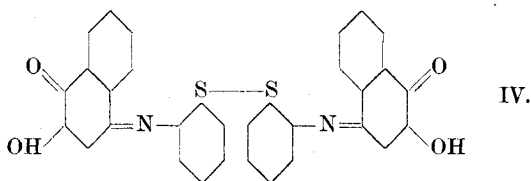
La solubilité dans l'alcali se trouverait expliquée par la fonction de sulfhydryle.

Mais les mêmes raisons qui s'opposaient à une constitution de mercaptan et parlaient en faveur d'un groupe de disulfure dans la molécule du disulfure de l'o-mercaptophényl-naphto-phénothiazime se présentent encore ici. La substance ne possède aucunement la facilité d'oxydation qu'exige la présence d'une fonction de sulfhydryle.

Bien au contraire. Elle se réduit en milieu acide aussi bien qu'en milieu alcalin et le produit de réduction se réoxyde facilement à l'air. Elle possède en général une stabilité incompatible avec la constitution d'un mercaptan.

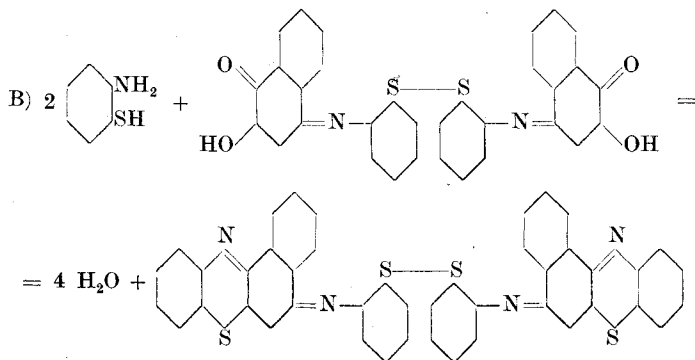
Cela nous amène à attribuer aussi à cette substance la constitution d'un disulfure. La preuve définitive nous en est donnée, comme nous le verrons plus loin, par sa synthèse à partir du disulfure de l'o-amino-thiophénol.

Par la disparition de la fonction SH dans la formule III il ne resterait pour le disulfure correspondant que la possibilité de la forme tautomère pour expliquer la solubilité dans l'alcali :



On comprend facilement qu'une telle constitution du corps phénolique permettrait d'expliquer d'une façon logique le mécanisme, en apparence si compliqué, de la réaction entre l' amino- β -naphthoquinone et l'o-aminothiophénol: à côté de la réaction « normale », qui donne lieu à la formation de la naphtho-phénothiazime il y aurait en même temps oxydation d'une partie de l'aminothiophénol en disulfure. La partie ainsi transformée, ne pouvant plus réagir avec l' amino-naphthoquinone pour la formation de la naphtho-phénothiazime, entrerait en réaction avec le groupe aminé (en position 4) de la quinone pour la formation du corps phénolique représenté par la formule IV.

On voit en outre qu'un corps de cette constitution ayant toujours conservé les éléments caractéristiques de l'oxy-naphtho-quinonimide doit pouvoir réagir à son tour avec l'o-amino-thiophénol en donnant lieu à une condensation thiazinique normale :



disulfure de l'o-mercaptophényl-naphtho-phénothiazime-6.

Cette explication de la formation du corps le plus condensé des trois produits de la réaction, paraît très logique, et on pourrait être tenté de la regarder comme une confirmation de la constitution même du corps phénolique telle qu'elle est représentée par la formule IV.

La formation du disulfure de l'o-mercaptophénylnaphto-phénouthiazime serait ainsi le résultat final d'une série de réactions dans lesquelles le corps hydroxylé représente un produit intermédiaire.

Il y a cependant plusieurs faits, qui ne concordent pas avec la constitution de la formule IV, ni avec l'explication du mécanisme de la réaction à laquelle cette constitution nous a conduit.

D'après cette formule, on doit prévoir la formation du corps phénolique selon l'équation A) non seulement dans la réaction compliquée entre l'o-aminothiophénol et l'amino- β -naphtoquinone, mais aussi et encore mieux par une synthèse à partir du disulfure de l'aminothiophénol et l'aminonaphto- β -quinone. Mais tous les essais en vue d'obtenir le corps par une réaction directe entre ces deux substances ont été vains.

Comme j'ai déjà montré¹⁾ que la fonction imide de la naphto-phénouthiazime réagit très facilement avec les fonctions aminées du disulfure de l'o-aminothiophénol, il y a lieu d'insister sur cette façon différente, dont se comporte la fonction imide dans l'oxy-naphtoquinonimide. Cette dernière a été mise en présence du disulfure de l'amino-thiophénol dans de l'acide acétique soit pur, soit mélangé avec un peu d'acide sulfurique. Mais ni par une ébullition prolongée, ni par chauffage dans des tubes scellés jusqu'à 200° il n'a été possible de réaliser le départ d'ammoniaque selon l'équation A).

Cela ne prouve évidemment pas qu'une telle réaction soit irréalisable. On pourrait supposer, que les conditions réalisées dans la réaction entre l'aminothiophénol et l'oxy-naphtoquinonimide sont particulièrement favorables, puisque c'est dans son *statu nascendi* que le disulfure se trouve en présence de l'amino-naphtoquinone. On conçoit que cette condition pourrait favoriser une réaction, qui autrement n'a pas lieu.

Mais l'explication de la formation du corps phénolique par départ d'ammoniaque entre deux groupes aminés, devient encore douteuse par le fait de la formation du corps à partir d'un dérivé naphtoquinonique *non aminé*. Si dans la réaction entre l'o-aminothiophénol et l'amino-naphtoquinone on remplace cette dernière par l'oxy-naphtoquinone, la formation du corps à sels bleus a lieu aussi. Cela prouve tout au moins

¹⁾ Helv. 4, 277 (1921).

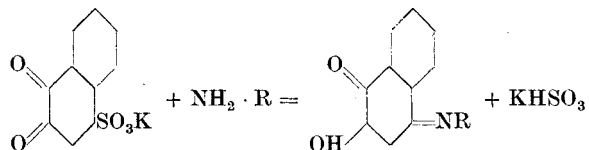
que cette formation peut se faire d'une autre manière que celle proposée dans l'équation A).

La formule IV suppose en outre que la synthèse du disulfure de l'o-mercaptophényl-naphto-phénothiazime selon l'équation B) doit être possible par une réaction directe entre le corps hydroxylé et l'aminothiophénol. Mais ici encore, tous les essais ont donné des résultats négatifs. Ni l'o-aminothiophénol libre, ni son chlorhydrate n'ont pu réagir avec la substance hydroxylée. Les deux substances ont été mises en présence dans de l'acide acétique ou dans de l'alcool méthylique et chauffées dans des tubes scellés sans qu'il y ait eu formation de traces de l'o-mercaptophényl-naphto-phénothiazime selon l'équation B). D'après la formule IV, qui présente le corps hydroxylé comme une amino- β -naphtoquinone substituée à l'azote, la substance devait du reste réagir non seulement avec l'aminothiophénol, mais aussi bien avec l'ortho-aminophénol et l'ortho-phénylène-diamine en donnant lieu à la formation de disulfures de la série des oxazines et d'azines¹⁾. Mais aucune de ces réactions n'a pu être réalisée.

D'après la conception de la substance hydroxylée comme produit intermédiaire dans la synthèse de l'o-mercaptophényl-naphto-phénothiazime on devrait s'attendre à ce que le rendement en l'une et en l'autre soit variable selon les conditions (durée de la réaction) et que l'on obtienne d'autant plus de la seconde, que la réaction ait été plus prolongée. Il n'en est pourtant rien. Le rendement des deux substances paraît assez constant, quelle que soit la durée de la réaction, tandis que le rendement en naphto-phéno-thiazime est variable.

Mais la preuve décisive contre la formule IV est donnée par le fait suivant:

M. *Böniger*²⁾ a montré que la 4-sulfo- β -naphtoquinone réagit très facilement avec les amines les plus diverses avec élimination du groupe sulfo et remplacement de celui-ci par le corps aminé selon l'équation



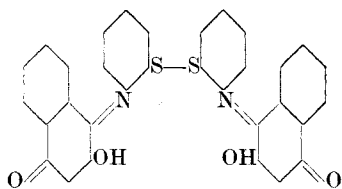
On voit que, si cette réaction est appliquée au disulfure de l'o-aminothiophénol, elle doit directement conduire à un corps de la formule IV.

¹⁾ loc. cit.

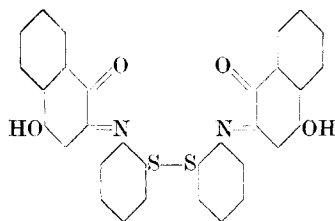
²⁾ B. 27, 25 (1894); comparez aussi le brevet allemand 109 273, Frdl. 5, 347.

Nous avons effectué cette réaction et il a été facile de constater que le produit ainsi obtenu, auquel nous reviendrons à l'occasion, n'était pas identique au corps hydroxylé obtenu dans la réaction entre l'o-aminothiophénol et l'amino-naphtoquinone.

Pour toutes ces raisons expérimentales et pour la dernière en particulier on est obligé d'abandonner la formule IV et choisir entre les autres constitutions possibles. Puisque la position 4 se trouve ainsi écartée comme point d'attache pour le disulfure de l'amino-thiophénol, nous examinerons les possibilités des positions 1 et 2.

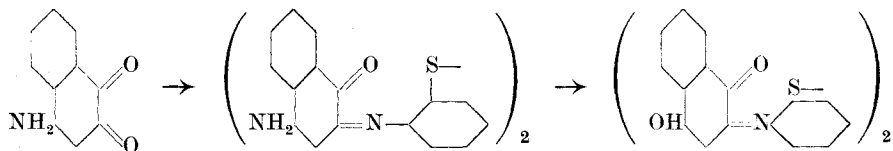


V.



VI.

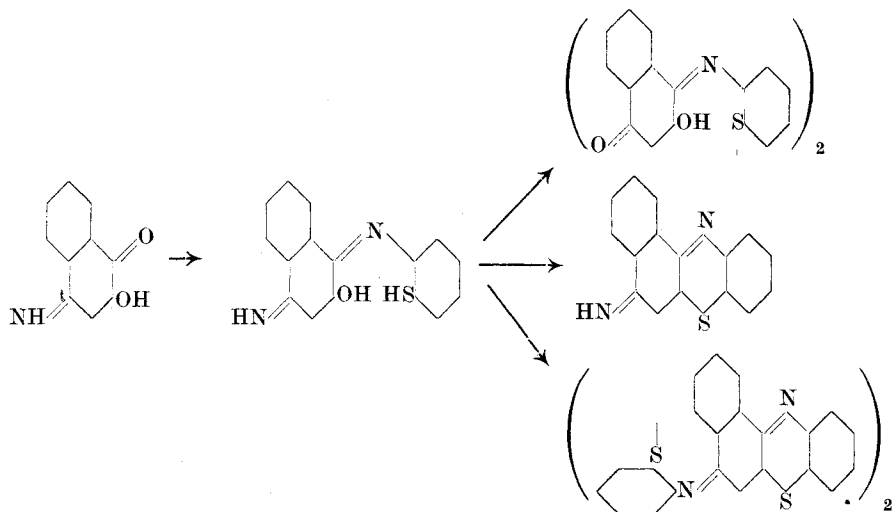
L'une et l'autre des deux formules sont en bonne concordance avec le fait, que la substance prend également naissance à partir de l'oxy-naphtoquinone. Mais pour expliquer sa formation à partir de la 4-amino-naphtoquinone, les formules V et VI supposent que la réaction avec l'o-aminothiophénol (resp. le disulfure de celui-ci) a été suivie d'une hydrolyse ayant comme résultat le remplacement de la fonction aminée de la 4-amino-naphtoquinone par une fonction hydroxylée (ou le groupe imide par un atome d'oxygène):



Une réaction de cette espèce n'a cependant rien d'étonnant. Elle concorde au contraire avec des faits bien connus. Le brevet allemand¹⁾ no. 97675 montre précisément que dans les réactions où l'on devait s'attendre à la formation d'un dérivé de l'oxy-naphtoquinone-di-imide substitué à l'azote, on obtient à sa place le dérivé substitué correspondant de l'oxy-naphtoquinone-monoimide, et que l'échange du groupe imide contre un atome d'oxygène se fait très facilement déjà à la température ordinaire.

¹⁾ Frdl. 5, 344.

La formule V permet facilement d'expliquer la formation de la substance phénolique. Tandis que dans les condensations thiaziniques et oxaziniques normales les deux atomes d'oxygène quinoniques paraissent réagir simultanément, on aurait ici un cas, où le second atome serait empêché de réagir à cause de l'oxydation de la fonction SH en disulfure.



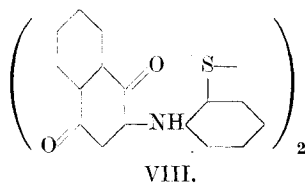
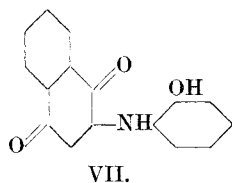
D'après le schéma ci-dessus, la formule V pour le disulfure de l'o-mercaptophényl- β -oxy-naphtoquinonimide présente tous les trois produits de la réaction comme résultats de réactions ultérieures différentes, ayant tous les trois une phase initiale commune, la condensation «semithiazinique» entre la fonction aminée de l'o-amino-thiophénol et un atome d'oxygène de l'oxy-naphtoquinonimide.

Mais si le disulfure, qui nous occupe, était constitué d'après la formule V, on devrait s'attendre à pouvoir isoler comme quatrième produit de la réaction la naphto-phénothiazone. Etant donné la facilité avec laquelle l'hydrolyse du groupe imide en position 4 a lieu, il serait en effet difficile de se figurer qu'une partie tout au moins de la quinonimide substituée et hydrolysée ne subisse pas la condensation thiazinique intégrale avant que l'oxydation en disulfure du produit semi-condensé ne le soustraie à toute réaction ultérieure. Cependant il a été impossible de découvrir la thiazone parmi les produits de la réaction.

La formule V prévoit en outre que le disulfure qu'elle représente devrait, sous l'action d'un réducteur approprié, donner le mercaptan correspondant, qui étant évidemment très instable, se condenserait

spontanément en naphto-phénouthiazone. Mais cette transformation du disulfure n'a pu être réalisée.

D'autre part M. *Kehrmann*¹⁾ a obtenu dans la réaction entre l'oxy-naphthoquinone et l'o-aminophénol, à côté de la naphtho-phénoxazone, une substance à laquelle il a attribué la formule de constitution VII:



Elle est soluble dans l'alcali avec coloration verte. En écrivant la formule VI sous sa forme tautomère (formule VIII) elle représente l'analogue soufré du corps de *Kehrmann*, à cette différence près que la fonction sulfhydryle correspondante à l'hydroxyle du dernier est oxydée en groupe de disulfure.

Le fait qu'un corps d'une telle constitution a été obtenu à partir de l'o-aminophénol est déjà une raison, pour que l'on prenne en considération la possibilité d'une constitution analogue pour la substance soufrée obtenue à partir de l'o-aminothiophénol. En effet, si dans cette dernière le disulfure de l'aminothiophénol a comme points d'attache les positions 2 des noyaux naphthaléniques, on voit qu'il y aurait le même parallélisme entre le nouveau disulfure complexe et le corps hydroxylé formé à partir de l'aminophénol qu'entre le disulfure de l'o-mercapto-phényl-naphtho-phénothiazime et l'o-oxyphénylnaphtho-phénoxazime²⁾, cette dernière formée elle aussi à partir de l'o-aminophénol.

Mais tandis que dans l'o-oxyphénylamino-*α*-naphthoquinone de *Kehrmann*, l'hydroxyle du reste d'aminophénol suffit pour expliquer sa solubilité dans l'alcali, cette explication ne peut plus être donnée dans le cas du corps soufré, où la fonction sulfhydryle, qui devrait ici occuper la place de l'hydroxyle, est oxydée en disulfure. Il faudrait en conséquence entre les deux constitutions VI et VIII, choisir la formule VI pour expliquer que le corps soufré est également soluble dans l'alcali. Nous serions alors en présence du disulfure du 4-oxy-(N-o-mercapto-phényl)-naphthoquinone-1-imide-2.

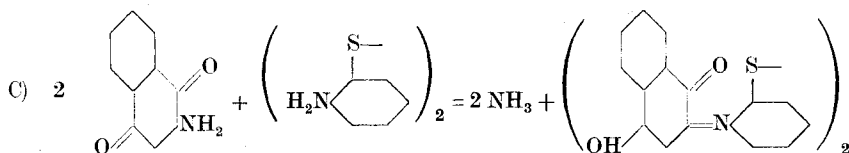
¹⁾ B. 28, 354 (1895).

²⁾ B. 40, 2079 (1907).

Contre une telle constitution on ne pourrait guère faire que cette objection que le corps correspondant, non substitué à l'azote, la 2-amino- α -naphtoquinone, est décrit comme insoluble dans l'alcali à froid, tandis que son isomère, la 4-amino- β -naphtoquinone, y est facilement soluble. Mais cette différence entre les corps non substitués n'implique évidemment pas que la solubilité ou l'insolubilité dans l'alcali soit une fonction de la position du groupe azoté ou une qualité qui ne pourrait pas se trouver changée dans les différents produits de substitution. Il est parfaitement possible que la phénylation de la fonction aminée dans la 2-amino- α -naphtoquinone suffirait pour faire pencher la constitution vers la forme tautomère de la 4-oxy-1,2-naphtoquinonimide.

En résumant cette discussion sur la constitution du troisième corps formé dans la réaction entre l'o-aminothiophénol et l'oxy-naphtoquinonimide on voit que la position 4 a été écartée comme point d'attaché pour le diamino-diphényl-disulfure et que la position 1 a été rendue invraisemblable. Cela constitue déjà une preuve indirecte de la constitution de la formule VI (position 2), laquelle est appuyée par le fait de l'existence d'un corps non soufré formé à partir de l'o-aminothiophénol et où le reste aminophénolique est précisément fixé de la même manière (position 2).

Mais la preuve définitive de la constitution est donnée par le fait que la substance soufrée s'obtient encore par une réaction entre la 2-amino- α -naphtoquinone et le disulfure de l'o-aminothiophénol dans de l'acide acétique:



Cette dernière réaction établit tout d'abord la constitution comme disulfure et donne ensuite la démonstration de la position 2 pour la fonction azotée.

La constitution ainsi établie rend parfaitement compte de toutes les propriétés du corps. La formule VI explique en particulier pourquoi il a été impossible de le transformer en dérivé thiazinique ou de le faire réagir avec des o-aminothiophénols ou avec l'o-phénylènediamine.

Elle est enfin la seule qui donne une explication satisfaisante des trois différentes manières de formation du corps :

- 1° à partir de la 4-amino- β -naphtoquinone
- 2° à partir de la 2-amino- α -naphtoquinone
- 3° à partir de la 4-oxy- β -naphtoquinone.

Il reste encore à mentionner que la formation des disulfures décrits ici a lieu par l'action oxydante des naphtoquinones. Les résultats des réactions sont sensiblement les mêmes si l'on opère en vase ouvert ou en absence d'air (dans une atmosphère de CO_2).

Disulfure de [l'o-mercaptophényl]-4-oxy-naphtoquinone-1-imide-2.

(Formule VI).

Préparation à partir de l'oxy-naphtoquinonimide et du chlorhydrate de l'o-aminothiophénol :

10 gr. de chaque substance sont délayés dans une quantité d'acide acétique à 80 % suffisante pour former un mélange épais. On chauffe à une douce ébullition pendant une demi-heure, dilue peu à peu avec 2 litres d'eau bouillante, filtre et lave le précipité avec de l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci passe presque incolore. Le précipité est ensuite extrait avec une solution chaude de potasse caustique à 3 %. Par refroidissement de la solution alcaline, le sel bleu du disulfure se dépose quantitativement, à l'état assez pur. En délayant le sel de potassium dans un peu d'eau et acidifiant par de l'acide chlorhydrique, le disulfure est mis en liberté sous forme d'un précipité brun-rouge qui est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau.

Pour l'analyse, nous avons répété la formation du sel potassique par dissolution dans de la potasse caustique à 3 % et dissous dans du phénol le disulfure remis en liberté. Après addition d'un peu d'éther acétique à la solution phénolique concentrée, chaude, le nouveau corps se sépare après refroidissement en cristaux qui sont filtrés, lavés à l'alcool froid, puis à l'eau chaude, et séchés à 120°.

La substance peut aussi avantageusement être préparée à partir de l'o-aminothiophénol libre et de l'oxy-naphtoquinonimide dans de la potasse alcoolique, par chauffage dans des tubes scellés à 140°; elle forme alors le produit principal de la réaction.

- I. 0,1476 gr. subst. ont donné 0,3734 gr. CO₂ et 0,0504 gr. H₂O
 II. 0,1931 gr. subst. ont dégagé 8,3 cm³ N₂ (13°, 715,3 mm)
 III. 0,1509 gr. subst. ont donné 0,1245 gr. BaSO₄
 Calculé pour C₃₂H₂₀O₄N₂S₂ C 68,53 H 3,60 N 4,99 S 11,42
 Trouvé „ 68,90 „ 3,83 „ 4,84 „ 11,34

Préparé comme il vient d'être indiqué, le corps forme une masse soyeuse composée d'aiguilles brunes, insoluble dans l'eau et difficilement soluble dans la plupart des dissolvants ordinaires, mais assez soluble dans le phénol à chaud.

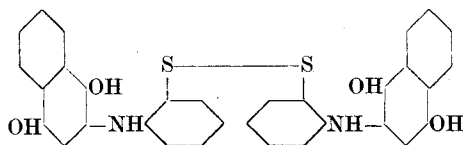
Par chauffage il se décompose sans fondre. Si on le chauffe brusquement ou avec des oxydants, la décomposition a lieu avec émission de vapeurs brunes et formation d'un sublimé bleu.

La substance se dissout dans l'acide sulfurique fumant en rouge violet, dans l'acide concentré en brun. Diluée avec peu d'eau cette dernière solution devient verte; avec plus d'eau la couleur passe au rouge et le disulfure se sépare par suite de l'hydrolyse. Les sels alcalins sont bleu sombre. Ils subissent également l'hydrolyse par traitement avec de l'eau. Les propriétés acides comme les propriétés basiques sont donc très faibles.

Le sel de potassium est difficilement soluble dans de l'eau froide et insoluble dans une solution froide de potasse caustique à 3%.

Si l'on traite le nouveau disulfure par de la poudre de zinc dans de l'acide acétique, il se réduit facilement à chaud en donnant des solutions incolores. Le produit de réduction se comporte comme un vrai leuco-dérivé en ce sens que les solutions se réoxydent rapidement à l'air en donnant un précipité rouge violacé du corps initial. Cette réduction peut aussi s'effectuer par l'action de l'hydrosulfite de sodium sur la solution alcaline du disulfure. Cette solution teint le coton non mordancé en rouge violacé sans vivacité et ne résistant pas au savon, ce que pouvaient faire prévoir les fonctions d'hydroxyles de la molécule.

D'après ce que nous savons déjà sur l'impossibilité de réduire le disulfure de l'o-mercapto-phényl-naphto-phénouthiazime par l'action de l'hydrosulfite¹⁾ il est peu probable que le produit de la réduction du nouveau disulfure soit un mercaptan. L'action réductrice s'est vraisemblablement portée uniquement sur la structure quinoïdique avec formation d'un disulfure réduit de la constitution:



¹⁾ Helv. 4, 280 (1921).

Nous avons réussi à établir la constitution des trois corps, qui se forment par l'action de l'o-aminothiophénol sur la 4-aminonaphtoquinone dans l'acide acétique. Il devient dès lors possible de se faire une idée nette du mécanisme de cette réaction.

Par la formation de trois substances très différentes dans leurs propriétés, elle paraissait assez complexe, et cela nous avait même amené à croire (voir notre première publication sur ce sujet¹⁾ que le mécanisme était «nettement différent de celui qui préside à la réaction correspondante de l'o-aminophénol».

La connaissance exacte de la constitution des trois corps nous montre cependant tout le contraire. A toutes ces trois substances soufrées correspondent des combinaisons non soufrées déjà connues et obtenues à partir de l'o-aminophénol.

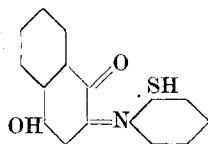
Ce qui nous avait amené à la première supposition, c'était le fait que dans le cas de l'o-aminothiophénol on obtient dans une seule réaction une série de substances soufrées nouvelles, dont les combinaisons oxygénées analogues ne se forment à partir de l'o-aminophénol que dans des conditions différentes pour chaque substance. Pour obtenir la combinaison oxygénée, analogue à l'une des substances soufrées, on doit même employer un autre dérivé de la naphtoquinone.

A ceci vient s'ajouter la complication qui provient de la transformation des combinaisons à fonction de mercaptan en les disulfures correspondants.

Ce qui précède nous autorise donc à nous faire l'idée suivante sur la marche de la réaction:

Une partie de l'o-aminothiophénol réagit avec l'oxy-naphtoquinonimide de la même façon que l'aminophénol en donnant la naphto-phénothiazime.

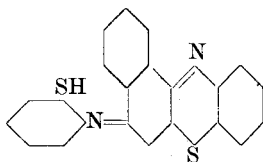
Une autre partie réagit avec l'oxy-naphtoquinonimide comme le fait l'o-aminophénol avec l'oxy-naphtoquinone dans l'alcool, en donnant lieu, par suite d'un remplacement simultané du groupe NH₂ par OH, à la formation du corps soufré:



¹⁾ Helv. 3, 134 (1920).

Ce corps, par l'action d'une partie de l'oxy-naphtoquinonimide, est oxydé en disulfure.

Une partie de la naphto-phénothiazime déjà formée, réagit avec une seconde molécule d'o-aminothiophénol en donnant un corps soufré correspondant à la combinaison oxygénée obtenue à partir de l'o-amino-phénol *libre* (et non du chlorhydrate):



Ce dérivé sulfhydrylé est lui aussi oxydé en disulfure.

Lausanne, Laboratoire de Chimie org. de l'Université.

Paris, Laboratoire de recherches de la Comp. nationale
de matières colorantes.

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe I. Synthese des 1-3,4-Dioxy-phenylalanins

von

E. Waser und M. Lewandowski.

(25. VI. 21.)

Die synthetischen Methoden, die zu dieser interessanten Aminosäure führen, benützen sämtlich als Ausgangsmaterial Dioxybenzaldehyd oder dessen Derivate, Substanzen also, in denen die beiden orthoständigen Hydroxylgruppen bereits vorgebildet sind. Schon zwei Jahre vor der Entdeckung des Dioxy-phenylalanins in den Schalen und Keimlingen von *Vicia faba* durch *Torquati*¹⁾ und dessen Konstitutionsaufklärung durch *Guggenheim*²⁾ wurde es, ausgehend vom Carbonyl-dioxybenzaldehyd durch Kondensation mit Hippursäure von *C. Funk*³⁾ künstlich aufgebaut. Dieser Synthese reihten sich ähnliche

¹⁾ *Torquati*, Arch. di farmacol. sperim. **15**, 213, 308 (1913).

²⁾ *Guggenheim*, H. **88**, 276 (1913).

³⁾ *C. Funk*, Soc. **99**, 554 (1911).

an von *Fromherz* und *Hermanns*¹⁾, die als Ausgangsmaterial Vanillin benützten, von *Stephen* und *Weizmann*²⁾, die, vom Piperonylbromid ausgehend, die *Gabriel'sche* Phtalimidreaktion anwandten und ihnen schliesst sich das kürzlich bekannt gewordene, elegante Verfahren von *T. Sasaki*³⁾ an, der Glycinanhydrid mit aromatischen Aldehyden kondensierte und durch Reduktion und Aufspaltung der entstehenden 3,6-Dialkyliden-2,5-diketopiperazine in guter Ausbeute zu den entsprechenden Phenylalaninen kam.

Wir gelangten zum Dioxy-phenylalanin durch Nitrierung des Tyrosins, Reduktion des Nitrotyrosins, Diazotieren des Aminotyrosins und Verkochen der entstandenen Diazoverbindung, also durch Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe in das Tyrosin und schlugen damit einen Weg ein, der parallel demjenigen verläuft, der *Erlenmeyer* und *Lipp*⁴⁾ vom Phenylalanin zum Tyrosin führte.

Die Ursache, die andere Autoren von diesem nächstliegenden Verfahren abgeschreckt haben mag, ist wohl in der Angabe von *C. Funk*⁵⁾ zu suchen, dass sich das Aminotyrosin nicht diazotieren und demnach auch nicht verkochen lasse. Bei der *Erlenmeyer-Lipp'schen* Tyrosinsynthese gelang die Diazotierung und Verkochung des 4-Amino-phenylalanins recht glatt. In unserem Falle handelte es sich um dieselbe Operation, die allerdings auf ein o-Aminophenol anzuwenden war, deren Diazoverbindungen ja bekanntlich der Verkochung unter gewöhnlichen Bedingungen sehr grosse Schwierigkeiten bereiten. Nun gibt es aber eine Methode, die auch in der Technik in allergrösstem Masstabe Verwendung findet und welche die Substitution der Aminogruppe eines o-Aminophenols durch die Hydroxylgruppe gestattet. Sie besteht in dem Eintragen der Diazolösung in stark siedende Kupfer- oder Natrium-sulfatlösungen. In den meisten Fällen wird allerdings das Reaktionsprodukt allen schädlichen Einflüssen mit Hilfe eines Stromes von stark überhitztem Wasserdampf entzogen, was hier nicht möglich war. Unsere anfänglich gehegten Befürchtungen, dass die Ausbeute an unserm leicht oxydablen Endprodukt dadurch sehr beschränkt würde, erwiesen sich aber glücklicherweise als völlig unbegründet, und da wir sogar recht hohe Ausbeuten erzielten, so scheint uns nun das Dioxy-phenylalanin ein recht leicht zugänglicher Körper geworden zu sein.

¹⁾ *Fromherz* und *Hermanns*, H. **91**, 194 (1914).

²⁾ *Stephen* und *Weizmann*, Soc. **105**, 1152 (1914).

³⁾ *T. Sasaki*, B. **54**, 163 (1921); *K. Hirai*, Bio. Z. **114**, 67 (1921).

⁴⁾ *Erlenmeyer* und *Lipp*, A. **219**, 170 (1883).

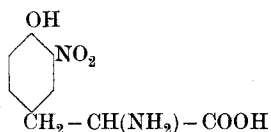
⁵⁾ *C. Funk*, Soc. **101**, 1004 (1912).

Während die bisherigen Synthesen naturgemäss ein inaktives Produkt ergaben, und auch *Erlenmeyer* und *Lipp* ein racemisches Tyrosin erhielten, da sie von synthetischem Phenylalanin ausgingen, ist es uns gelungen, durch Verwendung von natürlichem l-Tyrosin zu dem ebenfalls linksdrehenden l-Dioxy-phenylalanin zu kommen. Dies war deshalb nicht ohne weiteres vorauszusehen, weil *Funk* in der schon zitierten Arbeit ausdrücklich angibt, dass aus dem l-Tyrosin beim Nitrieren ein inaktives Nitrotyrosin entsteht und weil auch sonst das Tyrosin als eine recht leicht racemisierbare Verbindung angesehen wird. Wir fanden, dass nicht nur unsere synthetische Aminosäure zum mindesten gleich stark dreht, wie das aus *Vicia faba* isolierte natürliche Dioxy-phenylalanin, sondern, dass auch die beiden Zwischenprodukte Nitro- und Amino-tyrosin optisch aktiv sind. Die erwähnte Angabe in der Arbeit von *Funk* (die auch sonst noch Widersprüche enthält¹⁾), nach dessen Angaben wir das Aminotyrosin herstellten, ist also als irrig zu streichen.

Unser synthetisches Dioxy-phenylalanin erwies sich in allen bisher untersuchten Eigenschaften, insbesondere im Schmelzpunkt, in seinen Löslichkeitsverhältnissen, in seinem Drehungsvermögen und in verschiedenen Reaktionen identisch mit einem uns von der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Präparat aus *Vicia faba*. Da die Konstitution des natürlichen Dioxy-phenylalanins und im speziellen die Stellung der beiden Phenolhydroxyle von *M. Guggenheim* (l. c.) durch Abbau zur Protocatechusäure festgestellt wurde, so ist uns damit auch ein neuer Konstitutionsbeweis für die beiden Zwischenprodukte Nitro- und Amino-Tyrosin gelungen und die Angaben von *Johnson* und *Kohmann* (l. c.) über den Ort, an dem die Nitrogruppe in den Benzolkern des Tyrosins eintritt, finden somit eine neue Bestätigung.

Experimenteller Teil.

l-3-Nitrotyrosin.



Zur Nitrierung verwendeten wir ursprünglich reines Tyrosin, später aber direkt das Rohprodukt, wie es bei der Eiweisshydrolyse

¹⁾ S. auch *Johnson* und *Kohmann*, Am. Soc. 37, 1869 (1915).

gewonnen wird, ohne Rücksicht auf beigemengte anorganische oder organische Verunreinigungen. Eine Probe des rohen Tyrosins wurde nach weitgehender Reinigung¹⁾ auf ihr optisches Verhalten untersucht; dabei wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Eine Lösung in 4-proz. Salzsäure, die 3,6488 % Tyrosin enthielt und das spezifische Gewicht $d_{40}^{15^{\circ}} = 1,0325$ hatte, drehte bei 15° im 1-Dezimeterrohr $0,479^{\circ}$ nach links.
 $[\alpha]_{D}^{15^{\circ}} = -12,05^{\circ}$.

Für die Nitrierung folgten wir den Angaben von *Johnson* und *Kohmann*³⁾, die auf denjenigen von *Strecker*⁴⁾ und *Städeler*⁵⁾ fussen. 100 gr Tyrosin werden in 375 cm³ Wasser suspendiert und unter Wasserkühlung und ständigem Rühren mit der Turbine 265 gr konz. Salpetersäure langsam zugegeben. Das Tyrosin löst sich vollständig auf zu einer klaren, braungefärbten Lösung. Nach einiger Zeit beginnt die Temperatur der Lösung zu steigen; sie färbt sich rot und das gelbe Nitrotyrosin-nitrat fängt an, sich auszuschcheiden. Man lässt die Temperatur nicht über 25° steigen; die Reaktion ist nach ungefähr vier Stunden beendet. Man lässt die Reaktionsmischung über Nacht stehen, saugt das in schönen gelben Nadeln abgeschiedene Nitrat ab, löst es in wenig heissem Wasser, filtriert und neutralisiert mit Ammoniak. Das so abgeschiedene freie Nitrotyrosin wird ebenfalls abgesaugt und mit kaltem Wasser, in dem es fast unlöslich ist, gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung, die jedoch für die folgenden Operationen nicht nötig ist, kann das Produkt aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden, wobei man zweckmässig zu der erkalteten filtrierten Lösung etwa das gleiche Volum Alkohol zusetzt. Ein gereinigtes Präparat schmolz, im geschlossenen Kapillarröhrchen sehr schnell erhitzt, bei $222-224^{\circ}$ (korr.) unter Zersetzung und nach vorhergehender Bräunung.

Das Nitrotyrosin, dem zweifelsohne dieselbe Konfiguration zukommt wie dem l-Tyrosin und das infolgedessen vorläufig als l-Nitrotyrosin zu bezeichnen ist, dreht in 4-proz. salzsaurer Lösung nach rechts:

1) Zur Reinigung wurde in der berechneten Menge verd. Kalilauge (2 Mol.) gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und aus dem Filtrat das Tyrosin mit Schwefeldioxyd ausgefällt; dann wurde das Tyrosin mit heissem verd. Ammoniak nochmals gelöst und mit Essigsäure gefällt und schliesslich mehrmals aus kochendem Wasser mit Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

2) *E. Fischer* (Ber. **32**, 3638 [1899]) gibt unter ähnlichen Bedingungen die Drehung des natürlichen Tyrosins zu $-12,56^{\circ}$ an, so dass unser Präparat wohl nur sehr wenig racemisiert war.

3) *Johnson* und *Kohmann*, Am. Soc. **37**, 1863 (1915).

4) *Strecker*, A. **73**, 74 (1850).

5) *Städeler*, A. **116**, 77 (1860).

0,4013 gr Nitrotyrosin, gelöst in 20,0 cm³ 4-proz. Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 20,7678 gr. $d_{40}^{15} = 1,0308$.

$$\alpha_D^{15} = +0,064 \quad [\alpha]_D^{15} = +3,21^{\circ}$$

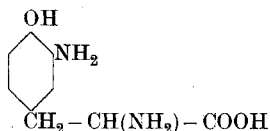
0,1684 gr Subst. gaben 0,2954 gr CO₂ und 0,0668 gr H₂O

C₉H₁₀O₅N₂ Ber. C 47,77 H 4,46%

Gef. „ 47,84 „ 4,44%

Das l-Nitrotyrosin-chlorhydrat wird beim Stehenlassen der schwach salzsauren Lösung über Schwefelsäure in zentimeterlangen, häufig sternförmig gruppierten Nadeln von intensiv gelber Farbe erhalten, die bei 237⁰ (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

l-3-Aminotyrosin.



Die Reduktion des Nitrotyrosins wurde nach der Vorschrift von *C. Funk*¹⁾ ausgeführt. 100 gr rohes Nitrotyrosin werden in einer Mischung von 400 gr konz. Salzsäure und 350 gr Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Nun werden nach und nach 180 gr Stanniol zugegeben und nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen. Dann filtriert man von dem unverbrauchten Zinn ab, verjagt die überschüssige Salzsäure durch fast völliges Eindampfen im Vakuum, verdünnt mit Wasser und fällt das noch in Lösung befindliche Zinn durch Schwefelwasserstoff. Die Zinnsulfidniederschläge werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, da sie stets Aminotyrosin enthalten, und hierauf die vereinigten Filtrate im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht. Das Aminotyrosin wird durch Zusatz der berechneten Menge 2-n. KOH in Freiheit gesetzt und nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei sich ein Zusatz von Tierkohle und anfängliches Einleiten von wenig Schwefeldioxyd nützlich erweisen. Die Ausbeute beträgt 60 gr Aminotyrosin oder 68% der Theorie.

Das Aminotyrosin bildet feine, weisse, verfilzte Nadeln, die beim Eintauchen in das auf 260⁰ vorgewärmte Bad und bei schnellem Erhitzen im geschlossenen Kapillarröhrchen bei 287,5⁰ (korr.) unter Zersetzung

¹⁾ *C. Funk*, l. c.; s. a. *Beyer*, Z. Chem. 10, 436 (1867).

schmelzen. In Wasser ist es bedeutend leichter löslich als Nitrotyrosin, in Alkohol dagegen fast unlöslich.

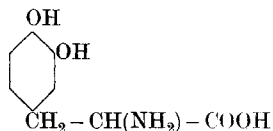
Eine 3,8185-proz. Lösung in 4-proz. Salzsäure hatte die Dichte $d_{40}^{150} = 1,0361$ und drehte im 1-Dezimeterrohr die Ebene des polarisierten Natriumlichtes um $0,143^{\circ}$ nach links.

$$[\alpha]_D^{150} = -3,61^{\circ}.$$

Die Elementaranalysen ergaben trotz häufiger Wiederholung und sorgfältigster Reinigung der Substanz stets ungefähr 0,5—1% Kohlenstoff zuviel, während die Werte für Wasserstoff stimmten und die Zahlen für Stickstoff etwa 0,2% unter dem berechneten Werte lagen. Es ist uns nicht gelungen, den Grund für diese merkwürdige Erscheinung aufzufinden.

Das l-Aminotyrosin-chlorhydrat krystallisiert beim langsamen Eindunsten seiner schwach salzsauren Lösung über Schwefelsäure in prachtvollen, glasglänzenden, farblosen, vierseitigen Prismen, die häufig schief abgeschnitten sind und bei 175° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. (*Funk's* Aminotyrosin-chlorhydrat schmilzt ca. 20° tiefer und war offensichtlich unrein.)

l-3,4-Dioxy-phenylalanin.



Die Diazotierung des Aminoderivates lässt sich mit Natriumnitrit und noch vorteilhafter mit Bariumnitrit in schwefelsaurer Lösung glatt durchführen. Beispielsweise werden 20 gr Aminotyrosin (man kann ebenso gut mit noch grösseren Mengen arbeiten) in 160 gr kalter Schwefelsäure (1:5) aufgelöst, mit weitem 200 cm³ Wasser verdünnt und zwischen 0° und -2° tropfenweise mit einer Lösung von 11,7 gr Ba(NO₂)₂ in 200 cm³ Wasser versetzt. Die gelbbraune Diazolösung entwickelt beim Erhitzen bis zum Siedepunkt keinen Stickstoff; sie wird dabei sehr dunkel und scheidet allmählich harzartige Körper aus. Stickstoffentwicklung tritt auch nicht ein, wenn man die Diazolösung in siedendes Wasser, oder in eine siedende konzentrierte Magnesiumsulfatlösung oder in eine kochende Suspension von Kupferpulver einfließen lässt. Der Ersatz der Diazogruppe durch die Hydroxylgruppe geht aber sehr glatt von statten, wenn man, wie dies für die Darstellung

von Brenzcatechinderivaten aus o-Aminophenolen häufig geübt wird¹⁾, die kalte Diazolösung in eine bis nahe zum Siedepunkt erhitzte Lösung von 75—100 Teilen kryst. Kupfersulfat und 100 Teilen Wasser einfließen lässt. Bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen kommt man mit einer Lösung von 150—200 gr kryst. Kupfersulfat in 200 cm³ H₂O gut aus. Man hat nur für genügende Wärmezufuhr und gutes Rühren zu sorgen, worauf die Stickstoffentwicklung sehr lebhaft ist. Nach beendeter Reaktion kühlt man rasch ab, saugt von auskrystallisiertem Kupfervitriol ab, und befreit das Filtrat von noch gelösten Kupferverbindungen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Der Sulfidniederschlag wird mit kochendem Wasser gründlich ausgewaschen, wobei die smaragdgrüne Ferrichloridreaktion ein gutes Kriterium für den Erfolg des Auswaschens bildet. Aus den vereinigten Filtraten und Waschwässern wird die freie und gebundene Schwefelsäure durch überschüssiges Bariumcarbonat entfernt. Bequemer ist es, bis zur fast erreichten Neutralisation mit einer konz. Bariumhydroxydlösung zu versetzen und erst zum Schluss mit einem kleinen Überschuss von Bariumcarbonat völlig zu neutralisieren. Man hat sehr darauf zu achten, dass die Reaktion nie alkalisch wird, da sich die Lösung sonst sehr dunkel färbt und die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt wird. Die Bariumsulfatniederschläge werden nach dem Absaugen mehrmals mit Wasser ausgekocht, um ihnen das anhaftende Dioxy-phenylalanin vollständig zu entziehen (Ferrichloridreaktion). Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden im Vakuum unter Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlendioxyd zur Trockne gebracht, wobei sich die freie Aminosäure als nur schwach bräunlich gefärbte Masse abscheidet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 17 gr oder 85% der Theorie.

Zur Reinigung wird die Substanz aus kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei man durch Einleiten von ganz wenig Schwefeldioxyd und Zusatz von eisenfreier Tierkohle weitgehende Entfärbung erzielt. In der Siedehitze benötigt ein Teil Dioxyphenylalanin etwa 40 Teile Wasser zur Lösung. Ist die Substanz einmal gelöst, so dauert es ziemlich lange, bis sie sich wieder ausscheidet. Man erhält sie dann in schön ausgebildeten Prismen oder Nadelchen, die ganz leicht grau gefärbt sind und nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmassregeln (Luftabschluss) ganz farblos erhalten werden können. In feuchtem Zustand ist das Dioxy-phenylalanin sehr empfindlich gegen den Luft-sauerstoff, während es sich in trockenem Zustand unverändert auf-

¹⁾ S. z. B. D. R. P. 167211 Kl. 12q, Frdl. 8, 128.

bewahren lässt. In obigem Beispiel betrug die Ausbeute nach dem Umkrystallisieren 15 gr reines Dioxy-phenylalanin oder 75% der Theorie.

I.	0,1814 gr Subst.	gaben	0,3663 gr CO ₂	und	0,0924 gr H ₂ O
II.	0,2073 gr Subst.	gaben	13,50 cm ³ N ₂	(20°, 723 mm)	
	C ₉ H ₁₁ O ₄ N	Ber.	C 54,79	H 5,62	N 7,11 %
		Gef. I.	„ 55,07	„ 5,69	„ — %
		„ II.	„ —	„ —	„ 7,22 %

Der Vergleich mit einem von der Firma *F. Hoffmann-La Roche* zur Verfügung gestellten Präparat aus *Vicia faba* ergab vollständige Identität. Das synthetische Dioxy-phenylalanin schmolz (unter den gleichen Bedingungen, wie sie beim Aminotyrosin angegeben wurden) bei 284,5° unter Aufschäumen und Zersetzung; das natürliche Produkt schmolz bei 285,5° unter Zersetzung, und eine Mischprobe bei 284,5°.

Die Untersuchung der Drehung ergab folgendes:

	Synthetisches Präp.	Natürliches Präp.
Abgewogen . . .	0,4819 gr	0,4819 gr
Gelöst in . . .	12,0 cm ³ 4-proz. HCl	12,0 cm ³ 4-proz. HCl
d_{40}^{15}	1,0355	1,0360
α_D^{15} (1 dm-Rohr)	- 0,502°	- 0,503°
$[\alpha]_D^{15}$	- 12,74°	- 12,74°

Die Drehung des synthetischen Produktes wurde auch in wässriger Lösung zu bestimmen versucht; der gefundene Wert gilt jedoch nur in erster Annäherung, da es nicht leicht ist, die Substanz in höherer Konzentration genügend lange in übersättigter Lösung zu halten.

0,2042 gr Substanz in 15,5 gr kochendem Wasser gelöst; Prozentgehalt 1,3037; $d_{40}^{15} = 1,0049$. Die Lösung wurde noch warm in ein 2,5 cm-Rohr eingeführt und bei Zimmertemperatur (15°) abgelesen:

$$\alpha_D^{15} = -0,128^\circ \qquad [\alpha]_D^{15} = -39,5^\circ$$

Die Tyrosinase-reaktion, auf frischen Kartoffelscheiben mit verdünnten Lösungen ausgeführt, tritt mit gleicher Schnelligkeit sowohl beim synthetischen, wie beim natürlichen Präparat ein.

Die *Millon'sche* Reaktion, die beim Nitrotyrosin völlig negativ verläuft, beim Aminotyrosin nicht sehr deutlich von gelb über orange

nach braunoliv führt, tritt hier mit beiden Präparaten gleichartig ein und äussert sich in einer auch bei langem Kochen bräunlich bleibenden Fällung und in einer gelblichen bis braunen Farbe der Lösung.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Aminotyrosin einige Kryställchen Chinon und versetzt mit etwas Sodalösung, so entsteht über einen missgrünen Farbenton allmählich eine tief indigoblaue Färbung. Die beiden zur Untersuchung stehenden Präparate von Dioxo-phenylalanin zeigten demgegenüber eine schöne gelb- bis goldbraune Färbung. Tyrosin zeigt nach dem Übergang über gelb, braun, braunviolett zuletzt eine kochbeständige violette Färbung; beim Nitrotyrosin verdeckt das beim Zusatz von Soda entstehende rote Natriumsalz eine vielleicht eintretende Reaktion.

Besonders eingehend wurde die Ferrichloridreaktion untersucht. Sie wurde mit ganz verdünnten, neutralen Lösungen angestellt, denen je zwei Tropfen einer 1-proz. Ferrichloridlösung zugesetzt wurden. Die gefärbten Lösungen wurden dann weiter mit kleinen Mengen Natronlauge, Ammoniak, Soda oder Natriumacetat versetzt, wobei sich ganz charakteristische Farbumschläge zeigten. Die Beobachtungen sind der Übersichtlichkeit halber in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt:

Substanz	Färbung nach Zusatz von FeCl_3	Verhalten der FeCl_3 -Färbung nach Zusatz von:			
		NaOH	NH_3	Na_2CO_3	$\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_3$
Tyrosin ¹⁾	violett	gelblich	verschwindet	verschwindet	—
3-Nitrotyrosin	keine Färbung	—	—	—	—
3-Aminotyrosin	bordeauxrot, beim Schütteln missfärbig	hellgelb dann rötlich	hellgelb dann bräunlich	hellgelb, dann braun	—
3,4-Dioxy-phenylalanin synthet. Präparat	smaragdgrün, wie Brenzcatechin	granatrot	blauviolett	rotviolett	tief blau, violettstichig
natürliches Präparat	genau gleich	do.	do.	do.	do.
Brenzcatechin	smaragdgrün	rot	rot	rot	—

1-3,4-Dioxy-phenylalanin-chlorhydrat. Dieses Salz wird beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen oder schwach salzsauren Lösung über Schwefelsäure im Vakuum in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten, die meist rosettenartig angeordnet sind

¹⁾ Tyrosin zeigt die Reaktion erst, wenn es mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt, dann mit Bariumcarbonat neutralisiert und filtriert worden ist.

und sich beim langen Stehen an der Luft allmählich dunkel färben. Sie schmelzen bei 209° (korr.) und zersetzen sich unter Aufschäumen gegen 220°.

Herr Prof. *Br. Bloch* hatte die Freundlichkeit, unser synthetisches Präparat noch daraufhin zu untersuchen, ob es dieselbe, von ihm aufgefundene¹⁾, schöne und charakteristische Reaktion auf das Pigmentbildungsferment gibt, wie das natürliche Dioxy-phenylalanin. Er teilt uns mit, dass das von uns hergestellte Dioxy-phenylalanin dieselbe Oxydasereaktion im tierischen Gewebe erzeugt, wie das aus *Vicia faba* gewonnene.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis des Pinens IV²⁾. Synthese des Pinocamphons und α -Pinens aus monocyclischen Verbindungen

von

L. Ruzicka und H. Trebler.

(4. VII. 21.)

Die von *Wagner*³⁾ für das α -Pinen vorgeschlagene Formel IX ist, zwar vorzüglich geeignet, die meisten Reaktionen dieses Terpenkohlenwasserstoffs befriedigend zu erklären; sie ist jedoch nicht restlos bewiesen, da man einmal bei der Deutung einer Reihe weiterer Reaktionen des Pinens auf Grund der *Wagner*'schen Formel zur Annahme von Umlagerungen genötigt ist, und dann auch eine vollständige Synthese des Pinens bisher nicht gelang. Man war von einer solchen sogar noch recht weit entfernt, da die bekannten künstlichen Gewinnungsmethoden⁴⁾ für Pinen und seine Derivate lediglich Umwandlungsreaktionen innerhalb des charakteristischen Pinenringes darstellen. Alle Versuche dagegen, eine Verbindung vom Pinentypus aus irgend einem andersartigen mono- oder bicyclischen Körper aufzubauen, waren erfolglos⁵⁾.

¹⁾ *Br. Bloch*, H. 98, 226 (1917) und weitere Publikationen über die Dopa-Oxydase.

²⁾ III. Mitteilung: Helv. 4, 566 (1921).

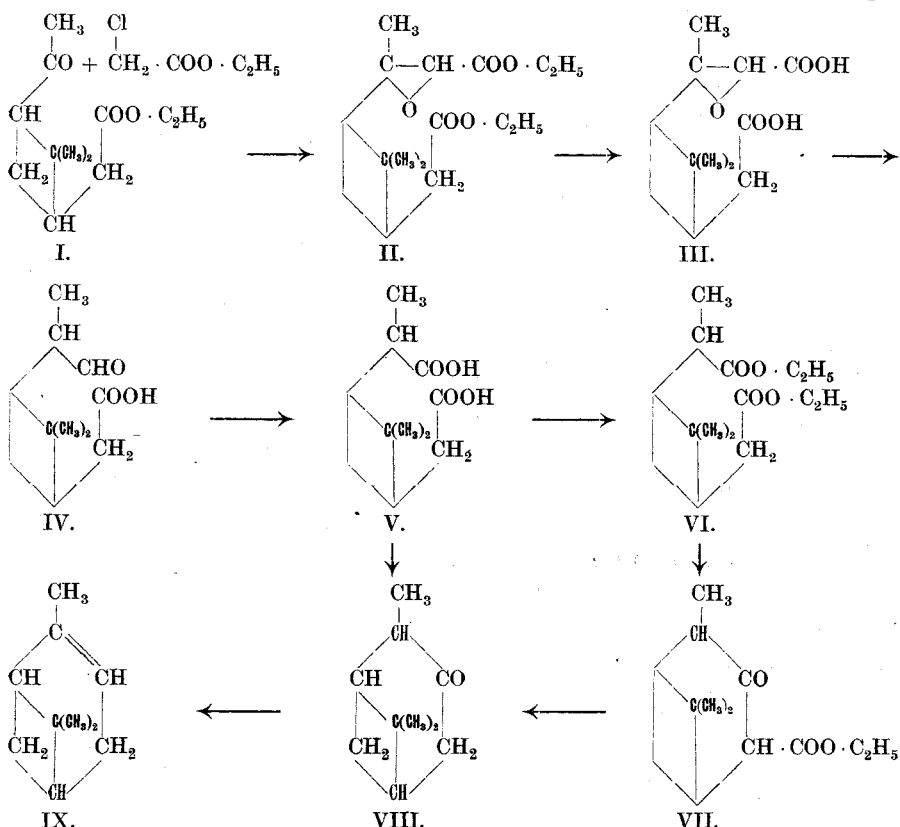
³⁾ B. 27, 1651 (1894).

⁴⁾ Zusammengestellt in Helv. 3, 756 (1921).

⁵⁾ Vergl. die Zusammenstellung Helv. 3, 762 (1920). Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen hat *G. J. Östling* weitere negative Versuche in dieser Richtung bekannt gegeben, C. 1921, III. 106.

Auf Grund von früher¹⁾ dargelegten Prinzipien ist es uns nun gelungen, die Lösung dieses Problems so weit zu fördern, dass ein *strukturell lückenloser Weg zum Aufbau des Pinens aus den Elementen* angegeben werden kann, wodurch auch die *Wagner'sche Pinenformel* gestützt wird.

Durch Kondensation des Äthylesters der Pinonsäure (I), des bekannten Abbauprodukts des Pinens, mit Chloressigester nach der Methode von *Darzens*²⁾ und *Claisen*³⁾ erhielten wir den Glyzid-dicarbonester II. Die daraus durch Verseifung gewonnene Glyzid-dicarbonsäure III ist beständiger als die gewöhnlichen Glyzidsäuren²⁾³⁾ und lässt sich, im Gegensatz zu letzteren, in reinem Zustande isolieren. Sie spaltet beim Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab und geht in die Homopinocampher-aldehydsäure (IV) über, die durch Destillation ge-

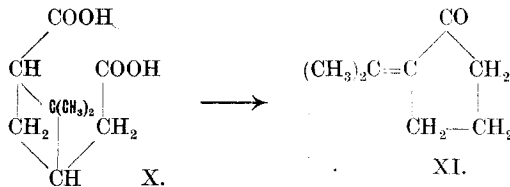


¹⁾ Helv. 3, 763 und 766 (1920). Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf die dortigen Ausführungen hingewiesen. ²⁾ C. R. 139, 1214 (1914). ³⁾ B. 38, 693 (1905). Vergl. auch *Neustädter*, M. 27, 888 (1906).

reingt werden kann. Bei der Oxydation derselben, am besten mit Kaliumpermanganat, entsteht die Homopinocampfersäure (V), die durch Umsetzung ihres Silbersalzes mit Äthyljodid in den Diäthylester VI übergeht.

Zur Umwandlung der Homopinocampfersäure in Pinocamphon (VIII) wurden drei Methoden versucht.

Die Destillation des Bleisalzes der Säure ergab nach vorläufigen Versuchen¹⁾ überhaupt kein nachweisbares Keton. Es war auch wenig wahrscheinlich, dass dabei Pinocamphon entstehen würde, da *Bonsdorff*²⁾ bei der Zersetzung des Calciumsalzes der Pinsäure (X) auch kein bicyclisches Keton, sondern in Analogie mit der Bildung des Campherphorons (XIII) aus camphersaurem Calcium³⁾ (XIV), eine monocyclische Verbindung (XI) erhielt:

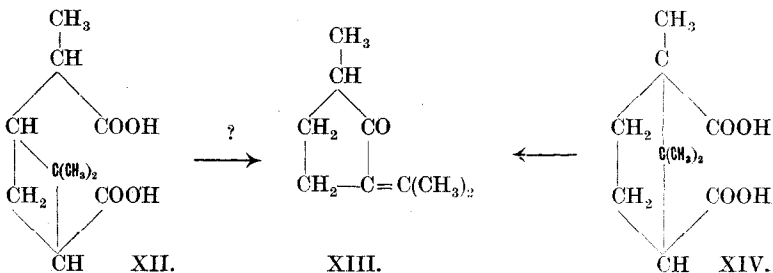


Die zur Durchführung dieser Reaktionsart nötige hohe Temperatur hat also in der Pinenreihe zumindest Aufspaltung des Vierringes zur Folge, während in der Campherreihe dabei gewöhnlich glatte Ketonbildung erfolgt. Die Tatsache aber, dass ein derartiger Ringschluss bei einer sonst so beständigen Verbindung wie Fenchon versagt⁴⁾ und

¹⁾ Dieselben sollen mit einer grösseren Materialmenge wiederholt werden.

²⁾ B. 44, 3208 (1911). Ebenso verlief auch die Destillation des Bleisalzes der Säure nach *Östling*, C. 1921, III. 106.

³⁾ Vergl. hauptsächlich *Semmler*, B. 25, 3520 (1892). Ähnlich verlief wohl auch die Destillation des pinocampfersauren Calciums (XII), *Wallach*, Terpene und Campher, S. 270 (1909), wobei vielleicht auch Campherphoron (XIII) entsteht:



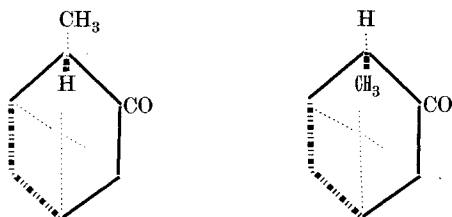
⁴⁾ *Ruzicka*, B. 50, 1364 (1917).

auch beim Camphenilon auf Schwierigkeiten stösst¹⁾, zeigt, dass das Gelingen der Cyclisation nicht nur von der Festigkeit des zu erwartenden Ringsystems, sondern auch vom speziellen Bau der Verbindungen abhängt.

Eine weitere, relativ gelinde Methode zur Überführung von Dicarbonsäuren in Ketone besteht nach *Blanc*²⁾ im Erhitzen derselben mit Essigsäure-anhydrid und Destillation der entstandenen Dicarbonsäure-anhydride. Es gelang uns auf diesem Wege, wenn auch in sehr geringer Menge³⁾, aus Homopinocampfersäure Pinocamphon zu gewinnen.

Eine bessere Ausbeute an diesem Keton konnte nach der Methode von *W. Dieckmann*⁴⁾ durch Kondensation des Homopinocampfersäure-diäthylesters mit Natrium in Xylollösung erzielt werden. Die Brauchbarkeit dieser Reaktion für die Synthese bicyclischer Ketone⁵⁾ war schon beim Campher⁶⁾ nachgewiesen. Der primär entstehende Ketoester VII wurde nicht rein hergestellt, sondern wie üblich in rohem Zustande durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zum Pinocamphon verseift⁷⁾.

Das Semicarbazon und Oxim des so erhaltenen r-Pinocampbons waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit den entsprechenden Derivaten des von *Wallach*⁸⁾ aus Nitrosopinen durch Behandeln mit Zink und Essigsäure gewonnenen r-Pinocampbons. Es sei noch erwähnt, dass zwei stereoisomere r-Pinocamphone möglich sind, entsprechend folgenden Formeln⁹⁾:



¹⁾ *Komppa*, B. **47**, 934, 1550 (1914).

²⁾ C. R. **144**, 1356 (C. **1907**, II. 685). Diese Methode soll auch noch zur Überführung der Homo-fenchonsäure in Fenchon versucht werden.

³⁾ Es ist dabei allerdings zu beachten, dass die Homopinocampfersäure wenigstens teilweise aus der zur Ringbildung wenig neigenden trans-Form bestehen kann.

⁴⁾ B. **27**, 102 (1894); A. **317**, 27 (1901).

⁵⁾ Vergl. auch die Synthese des Tropinons von *Willstätter* und *Bommer*, A. **422**, 17 und 29 (1921).

⁶⁾ *Ruzicka* und *Kuhn*, Helv. **3**, 752 (1920). Dagegen erhielt *Östling* C. **1921**, III. 106, bei der Natriumkondensation des Pinsäureesters überhaupt kein Keton.

⁷⁾ Das gleiche Verfahren soll uns auch zur Überführung der α -Thujaketosäure (α -Tanacetoneketosäure) in Thujon (Tanacetone) dienen.

⁸⁾ A. **300**, 287 (1898); Terpene und Campher, 269 (1909).

⁹⁾ Vergl. die Erläuterung dazu Helv. **4**, 569 (1921).

Nach beiden Methoden entsteht also anscheinend das gleiche r-Pinocamphon. Da dieses sowohl nach *Tschugaeff*¹⁾ wie mittels einer von uns kürzlich beschriebenen Reaktionsfolge²⁾ in α -Pinen (IX) übergeführt werden kann, so ist durch die Cyclisation der Homopinocampfersäure auch die *partielle Synthese des α -Pinens, ausgehend von der r-Pinonsäure*, bewerkstelligt.

Die Durchführung der Reaktionen bei den optisch aktiven Verbindungen³⁾ hat in der Pinenreihe geringeres Interesse, da das Pinen in der Natur wohl kaum optisch rein vorkommt und die Drehung je nach der Provenienz stark variiert.

Zur Vervollständigung der Synthese des α -Pinens wäre noch der Aufbau der r-Pinonsäure aus den Elementen nötig, der am einfachsten in folgender Weise zu erreichen sein wird⁴⁾.

*Tiemann*⁵⁾ hat bei der Oxydation der aus Campheroxim erhaltenen α -Campholensäure (XV) mit Kaliumpermanganat die Dioxyssäure XVI gewonnen, die durch Destillation in eine l-Pinonsäure (I) übergeht. Der Beweis für die Richtigkeit dieser interessanten Umwandlung eines Fünfringes in den Vierring⁶⁾ ist dadurch erbracht, dass es *Tiemann* gelang, seine l-Pinonsäure in Pinsäure⁷⁾ (XVII) sowie in das r-Ketolacton XVIII überzuführen, welche Verbindungen auch aus der gewöhnlichen Pinen-Pinonsäure entstehen.

1) *J.* **39**, 1324 (1908); *Gildenmeister* und *Köhler*, *C.* **1909**, II. 2159, erwähnen jedoch nach diesem Verfahren aus l-Pinocamphyl-xanthogenat nur wenig α -Pinen neben einem anderen unbekanntem bicyclischen Kohlenwasserstoff erhalten zu haben.

2) *Helv.* **3**, 756 (1920). Wir wandten damals zur Durchführung der Reaktion r-Pinocamphylamin an, das aus Pinyllamin gewonnen war, und da dieses mit dem r-Pinocamphylamin aus Pinocamphonoxim stereoisomer ist, so wollen wir, um die oben erwähnte Reaktionsfolge auch vom stereochemischen Gesichtspunkte aus zu vervollständigen, noch die Umwandlung des letzteren Pinocamphylamins in α -Pinen vornehmen.

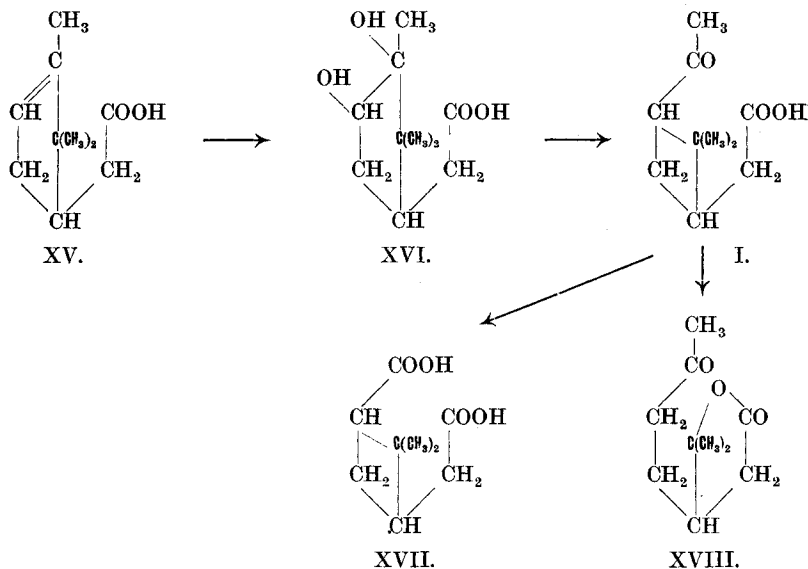
3) Über die Synthese eines optisch aktiven Pinocamphons vergl. *Exp. Teil*, S. 677.

4) Über andere Versuche zur Gewinnung von Vierringen, die für die Pinensynthese in Betracht kommen, soll später berichtet werden; vergl. dazu *H. Trebler*, *Diss.* Zürich, 1921.

5) *B.* **29**, 3014 (1896).

6) *Tiemann* hat damals allerdings diese der Pinakolinumlagerung analoge Reaktion anders interpretiert, da er für Pinen und Campher unrichtige Formeln annahm. Vergl. auch *Meyer-Jacobson*, *Lehrbuch der organ. Chemie*, II. Bd., I. Teil, 996 (1902).

7) Physikalische Daten der erhaltenen Pinsäure gibt *Tiemann* nicht an.



Gildemeister und Köhler¹⁾ sowie Barbier und Grignard²⁾ haben dann später, ausgehend von natürlichem l-Pinocamphon bzw. l-Pinen, die reine l-Pinonsäure dargestellt, die mit der *Tiemann'schen* l-Pinonsäure nicht identisch ist. Die Unterschiede in den physikalischen Konstanten der beiden Säuren können auf einer Cis-Trans-Isomerie beruhen; sie finden aber auch eine Erklärung in der Annahme, dass die *Tiemann'sche* l-Pinonsäure (Smp. 98—99°, $[\alpha]_D -21^\circ$) aus einem Gemisch von etwa $\frac{1}{5}$ reiner l-Pinonsäure (Smp. 69—70°, $[\alpha]_D -90^\circ$) mit $\frac{4}{5}$ der r-Pinonsäure (Smp. 103—105°) besteht³⁾.

Eine Überführung des r-Camphers nach den *Tiemann'schen* Reaktionen in die r-Pinonsäure, wobei die Möglichkeit der optischen Isomerie wegfällt, wird auch über diese Fragen Auskunft geben. Sollte dabei die gewöhnliche Pinen-r-Pinonsäure entstehen, so wäre unsere

¹⁾ C. 1908, I, 1840; 1909, II, 2158.

²⁾ C. R. 147, 600 (1908); Bl. [4] 7, 548 (1910).

³⁾ Barbier und Grignard (l. c.) halten dabei noch den Umstand für aufklärungsbedürftig, dass ihre reine l-Pinonsäure ein optisch aktives Ketolacton XVIII vom Smp. 48° liefert, während die *Tiemann'sche* l-Pinonsäure in das r-Ketolacton vom Smp. 62° übergeht. Wenn man annimmt, dass die *Tiemann'sche* Säure grösstenteils aus r-Pinonsäure zusammengesetzt ist, so wird diese Erscheinung leicht erklärlich, da die geringen Anteile des entstehenden l-Ketolactons in der Mutterlauge bleiben werden. *Tiemann* und *Semmler*, B. 29, 535 (1896), geben auch an, dass aus den gewöhnlichen rohen, schwach optisch aktiven Pinen-Pinonsäuren immer das gleiche r-Ketolacton erhalten wurde.

Pinensynthese unter Zugrundelegung der bekannten Camphersynthesen zu einer Totalsynthese ausgebaut; andernfalls müsste noch die stereoisomere Campher-r-Pinonsäure in ein Produkt umgewandelt werden, das mit einem Glied der obigen Pinensynthese identifiziert werden könnte.

Experimenteller Teil.

Kondensation des Pinonsäure-äthylesters (I) mit Chloressigsäure-äthylester.

110 gr r-Pinonsäure-äthylester und 75 gr Chloressigsäure-äthylester (1,1 Mol.) wurden nach der Vorschrift von *Darzens*¹⁾ unter guter Kühlung mit Kältemischung und oftmaligem Umschütteln im Laufe von einigen Stunden allmählich mit 41 gr fein gepulverten Natriumäthylat versetzt. Das hellbraun gefärbte Gemisch wird 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei sich das Natriumäthylat vollständig auflöst. Nach fünfständigem Erhitzen am Wasserbade wurde die Masse infolge Natriumchloridabscheidung zähflüssig. Aufgearbeitet wurde durch Aufnehmen in kaltem Wasser, Versetzen mit Sodalösung und Ausziehen der neutralen Produkte mit Äther. Beim Ansäuern der Sodalösung scheiden sich geringe Mengen dunkelgefärbter saurer Produkte aus, die nicht näher untersucht worden sind.

Bei zweimaliger Fraktionierung des neutralen Reaktionsproduktes im absoluten Vakuum werden etwa 50 gr Pinonsäure-ester vom Sdp. 90—110° (0,3 mm) zurückgewonnen. Nach einem geringen Zwischenlauf geht die Hauptmenge (77 gr) bei etwa 140—150° (0,3 mm) als dickflüssiges, hellgelbes Öl über; es besteht aus dem Glyzidester (Formel II).

0,1679 gr Subst. gaben 0,3958 gr CO₂ und 0,1348 gr H₂O

0,1824 gr Subst. gaben 0,4300 gr CO₂ und 0,1450 gr H₂O

C₁₆H₂₆O₅ (II) Ber. C 64,39; H 8,79 %
 Gef. „ 64,31; 64,32 „ 8,98; 8,90 %

Der Glyzidester entsteht so in 50-proz. Ausbeute und da der regenerierte Pinonsäure-ester zu neuen Kondensationen verwendet werden kann, so lässt sich die tatsächliche Ausbeute an Glyzidester aus Pinonsäure-ester auf mindestens 80 % schätzen.

Es wurden auch verschiedene Versuche unternommen, die Kondensation von Pinonsäure-ester und Chloressigester mit Hilfe von Natriumamid nach der Vorschrift von *Claisen*²⁾ durchzuführen. Es wurden

¹⁾ C. R. **139**, 1214 (1904); C. **1905**, I, 346.

²⁾ B. **38**, 699, 707 (1905).

jedoch sowohl beim Arbeiten in der Kälte wie durch Kochen einer ätherischen Lösung der Substanzen nur geringe Mengen (ca. 8%) des Glyzidesters erhalten.

Herstellung der Glyzid-dicarbonensäure III.

80 gr des Glyzidesters wurden mit einer heissen Lösung von 15 gr Natrium (etwas über 2 Mol.) in 200 cm³ Alkohol versetzt, wobei sich sofort das schwerlösliche Dinatriumsalz der Glyzidsäure abzuschneiden beginnt. Es wurde noch einige Minuten am Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen.

Zur Gewinnung der freien Säure wurden die so erhaltenen 50 gr des hygroskopischen Natriumsalzes mit der gleichen Menge Eiswasser angerührt, wobei eine zähflüssige Lösung entsteht, und unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure bis zur Rotfärbung von Methylorange versetzt. Die anfangs ölig abgeschiedene Säure erstarrt in kurzer Zeit vollständig und wird nach dem Abfiltrieren mit Eiswasser gut nachgewaschen. Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum bei 40° wurden so etwa 30 gr roher Glyzidsäure erhalten, die noch hartnäckig etwas Wasser gebunden enthielt. Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in Chloroform, Benzol und Äther kaum löslich, in Aceton, Essigester und Alkohol dagegen ziemlich leicht löslich. Zur Reinigung wurde sie aus Aceton umkrystallisiert. Nach längerem Trocknen im Vakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz schmilzt sie bei 128° unter starker Gasentwicklung (CO₂).

0,1411 gr Subst. gaben 0,3073 gr CO₂ und 0,0967 gr H₂O

C₁₂H₁₈O₅ (III) Ber. C 59,47 H 7,50%

Gef. „ 59,40 „ 7,67%

Die beim Schmelzpunkt abgespaltene Menge Kohlendioxyd wurde quantitativ bestimmt:

0,580 gr Subst. gaben 0,040 gr CO₂ (ber. für 1 Mol. CO₂ 0,106 gr)

Der geschmolzene Rückstand stellt eine farblose, nicht krystallisierende, zähe Masse dar. Diese Kohlendioxydmenge entspricht ziemlich genau der unten erhaltenen Ausbeute an Aldehydsäure bei der Vakuumdestillation der Glyzidsäure.

Homopinocampher-aldehydsäure (IV).

28 gr roher Glyzidsäure wurden im Vakuum der *Gaede*-pumpe allmählich bis auf 230° erhitzt. Hauptsächlich anfangs findet eine

heftige Gasentwicklung statt, wobei etwas Wasser überdestilliert. Das später übergehende dickflüssige Öl (etwa 18 gr) siedet unter andauernder schwacher Gasentwicklung von 140—190° (ca. 2 mm). Bei nochmaliger Fraktionierung findet keine Zersetzung mehr statt. Es gehen dabei 11 gr als farbloses, dickflüssiges Öl von 130—140° (0,3 mm) über. Der Rest siedet bis gegen 190° und wird ganz zähe. Der geringe Destillationsrückstand ist hell gefärbt. Die hochsiedenden Anteile wurden nicht näher untersucht. Die tiefersiedende Substanz stellt die in fast 50-proz. Ausbeute entstandene Homopinocampher-aldehydsäure dar, und wurde zur Analyse nochmals destilliert.

0,1319 gr Subst. gaben 0,3205 gr CO₂ und 0,1090 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C 66,62	H 9,16 %
	Gef. „ 66,29	„ 9,25 %

Die Aldehydsäure bleibt auch bei längerem Stehen an der Luft farblos und löst sich in Bicarbonatlösung unter Kohlendioxydentwicklung. Brom in Schwefelkohlenstofflösung wird momentan unter Bromwasserstoffabspaltung entfärbt. Aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung wird beim Stehen in der Kälte metallisches Silber abgeschieden. Beim Neutralisieren der Aldehydsäure mit Alkali und Fällen mit Silbernitrat entsteht ein ziemlich beständiges, schwerlösliches Silbersalz, das sich auch bei mehrtägigem Stehen nur wenig dunkel färbt.

Semicarbazon. In alkoholischer Lösung gibt die Aldehydsäure mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat fast momentan ein Semicarbazon, das durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurde. Das farblose Krystallpulver schmilzt bei 193—195° unter Zersetzung. Das Semicarbazon ist in Sodalösung löslich und daraus mit Salzsäure wieder fällbar.

0,1180 gr Subst. gaben 0,2433 gr CO₂ und 0,0911 gr H₂O

C ₁₂ H ₂₁ O ₃ N ₃	Ber. C 56,43	H 8,30 %
	Gef. „ 56,25	„ 8,64 %

Auch beim Eindampfen der wässerigen Mutterlaugen von der Darstellung der Glyzidsäure aus dem Natriumsalze (vergl. S. 673) und Destillation des Rückstandes im absoluten Vakuum kann noch etwas Aldehydsäure gewonnen werden.

Homopinocampfersäure (V).

Oxydation der Aldehydsäure mit Kaliumpermanganat. Zur Überführung in die Dicarbonsäure wird die Aldehydsäure in über-

schüssiger verdünnter Pottaschelösung gelöst und dazu unter Eiskühlung eine 2-proz. Kaliumpermanganatlösung portionsweise zugegeben. Anfangs findet sofort Entfärbung statt, und nachdem etwas mehr als die berechnete Menge Permanganat eingetragen ist, bleibt die violette Färbung lange Zeit bestehen. Zur Aufarbeitung wurde unter Zusatz von Natriumbisulfit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Magnesiumsulfat und Verdampfen erhält man eine farblose, fast glasige Masse, die ammoniakalische Silbernitratlösung nicht mehr reduzierte und erst bei langem Stehen zu krystallisieren begann¹⁾. Durch Überführung in den Ester konnte sie als die gesuchte Homopinocampfersäure charakterisiert werden.

Ozonisation der Aldehydsäure. 6 gr Substanz werden in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst, und unter Eiskühlung wird etwa 15 Stunden Ozon durchgeleitet. Es scheidet sich dabei ein unlösliches, gelbes Öl ab. Das Lösungsmittel wurde bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und das zähe gelbe Peroxyd einige Stunden am Wasserbade zur Umlagerung in die Dicarbonsäure erhitzt. Die durch Aufnahme in Äther gewonnene Substanz reduzierte immer noch ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte, enthielt also noch teilweise unveränderte Aldehydsäure. *Harries* und *Koetschau*²⁾ fanden ganz allgemein, dass bei dieser Behandlung Aldehyde nicht vollständig zu Carbonsäuren oxydiert werden. Es wurde daher das so erhaltene Gemisch der Aldehydsäure und Dicarbonsäure nach der obigen Methode mit Permanganat fertig oxydiert.

Diäthylester. Die Homopinocampfersäure wurde mit Alkali neutralisiert und durch Zusatz von Silbernitratlösung ins Silbersalz übergeführt. Letzteres wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Durch Ansäuern der Mutterlauge des Silbersalzes und Extrahieren mit Äther kann etwas Dicarbonsäure regeneriert werden.

Das fein gepulverte Silbersalz wurde in absolut ätherischer Lösung einige Stunden mit überschüssigem Äthyljodid gekocht, und die ätherische Lösung nach dem Abfiltrieren vom Silberjodid mit Sodalösung zur Entfernung geringer Mengen saurer Anteile durchgeschüttelt. Die neutrale Substanz wurde nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert und geht bei 130° (1 mm), bezw. bei 120° (0,2 mm)

¹⁾ Über die Eigenschaften der Säure soll noch später berichtet werden.

²⁾ A. 374, 321 (1910).

über. Dieselbe verhält sich gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung vollständig gesättigt.

0,1172 gr Subst. gaben 0,2873 gr CO₂ und 0,1019 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₆ O ₄ (VI)	Ber. C 66,61	H 9,70 %
	Gef. „ 66,88	„ 9,73 %

Überführung der Homopinocampfersäure in Pinocamphon (VIII).

1. Destillation des Bleisalzes. 2 gr der Homopinocampfersäure wurden nach der oben bei der Herstellung des Silbersalzes beschriebenen Methode durch Fällen des Natriumsalzes mit Bleiacetat ins Bleisalz übergeführt und letzteres nach dem Trocknen durch vorsichtiges Erhitzen mit freier Flamme im Kohlendioxydstrom zersetzt. Das übergehende Öl (etwa 0,3 gr) wurde im Vacuum destilliert, und schied sich nach mehrtägigem Stehen mit Semicarbazid beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder ölig ab.

2. Versuche zur Kondensation des Homopinocampfersäure-diäthylesters. a) Bei dreistündigem Kochen des Diäthylesters mit 1 Mol. Natriumäthylat in wenig Benzol findet unter geringer Gelbfärbung Auflösung statt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die in Benzol gelöste Substanz, welche Ferrichloridreaktion gibt, im absoluten Vakuum destilliert. Das bei 120° (0,3 mm) übergehende farblose Öl zeigt keine Ferrichloridreaktion und besteht aus unverändertem Diäthylester. Es folgt also daraus, dass die Ferrichloridreaktion des rohen Kondensationsproduktes von hochsiedenden, wohl durch Kondensation zweier Molekel des Diäthylesters entstandenen Verbindungen herrührt.

b) Bei zwölfstündigem Kochen des Diäthylesters mit Natrium in Benzollösung löst sich das Natrium nur zum Teil auf. Bei der Aufarbeitung analog dem Versuch a) wurde ein Kondensationsprodukt erhalten, das Ferrichloridreaktion zeigte. Bei der Destillation im absoluten Vakuum war jedoch auch hier kein tiefsiedender Keto-ester zu erhalten.

c) Bei mehrstündigem Kochen des Esters mit 1 Mol. gepulvertem Natrium in Xylollösung findet unter geringer Färbung Auflösung des Natriums und Abscheidung einer gelatinösen Masse statt. Zur Aufarbeitung wurde Eiswasser zugesetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurden die Lösungsmittel entfernt, zum Schluss durch Evakuieren im absoluten Vakuum bei etwa 60°. Der Rückstand gibt mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine stark braune Färbung.

Beim Destillieren im absoluten Vakuum wird ein farbloses Öl vom Sdp. 100°—120° erhalten. Der Keto-ester, dessen Anwesenheit in dieser Fraktion an der starken Ferrichloridreaktion erkennbar ist, wurde nicht rein hergestellt, sondern durch fünfständiges Kochen des gesamten Destillates mit 15-proz. Salzsäure verseift. Das entstandene Pinocamphon, das den bekannten intensiven Camphergeruch zeigt, wird durch weiteres Kochen am absteigenden Kühler mit Wasserdämpfen übergetrieben, in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, wie unten beschrieben, identifiziert. Die Ausbeute beträgt etwa 10—20% und könnte vielleicht durch Vornehmen der Kondensation in einem höher als Xylol siedenden Lösungsmittel gesteigert werden.

3. Zersetzung des Homopinocampfersäure-anhydrids. Die rohe Homopinocampfersäure wurde mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid in einem Destillierkolben im Ölbad auf etwa 150—160° erhitzt, so dass die entstehende Essigsäure allmählich abdestilliert. Der Rückstand wird in ein Bombenrohr eingefüllt, 15 Stunden auf 160° erwärmt und dann durch Erhitzen im Vakuum bis auf 290° zersetzt. Das gesamte Destillat wird mit 20-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende, stark nach Pinocamphon riechende Öl wurde in Äther aufgenommen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels identifiziert. Die Ausbeute an Pinocamphon beträgt nur wenige Prozente.

Identifizierung des synthetischen r-Pinocampfers (VIII).

Semicarbazon. Nach eintägigem Stehen der oben erhaltenen rohen Pinocampfer mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung liess man das Lösungsmittel verdunsten, wobei sich das Semicarbazon gut krystallisiert abscheidet. Zur weiteren Reinigung wurde es auf Ton gestrichen, nach einiger Zeit mit etwas Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigt den Smp. 208° und gibt mit dem gleich schmelzenden r-Pinocamphon-semicarbazon von Wallach¹⁾ keine Depression.

Bei einer Versuchsreihe wurde ausgehend von schwach optisch aktivem Pinonsäure-ester ($\alpha_D = +2,4^0$) ein optisch aktives Pino-

¹⁾ A. 346, 236 (1906).

camphon-semicarbazon vom Smp. 215° erhalten¹⁾. Dieses zeigt gemischt mit dem *Wallach'schen* r-Semicarbazon einen Smp. von 209°.

5,857 mgr Subst. gaben 1,07 cm³ N₂ (23°, 725 mm)
C₁₁H₁₉ON₃ Ber. N 20,09 Gef. N 20,10%

Oxim. Beim Kochen des r-Pinocamphon-semicarbazons mit verdünnter Salzsäure im Destillierkolben geht das sofort entstehende Pinocamphon mit den Wasserdämpfen über. Es wird in Äther aufgenommen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit der doppelten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumbicarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung gekocht. Nach Verdunsten des Alkohols wird das Oxim ölig abgeschieden und mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt kristallisiert nach einigem Stehen und durch Abpressen auf Ton wird reines r-Pinocamphon-oxim vom Smp. 85° erhalten, das bei der Mischprobe mit dem r-Pinocamphon-oxim *Wallach's*²⁾ vom Smp. 86° keine Depression gibt.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Polysaccharide VIII³⁾.

Zur Kenntnis der Stärke und der Amylosen

von

P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz und A. Wälti.

(11. VII. 21.)

Kürzlich ist gezeigt worden, dass wir Stärke und Glykogen als polymere Formen des Maltose-anhydrids betrachten müssen, und dass diese Kohlehydrate somit analog wie die kristallisierten Amylosen aufgebaut sind³⁾. Einer der Gründe, welcher uns zu dieser Auffassung führte, war die Beobachtung, dass Stärke und Glykogen, gleich wie die Amylosen, durch Acetylbromid in Acetobrom-maltose übergehen.

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt steht im Einklang mit dem von *Gildemeister* und *Köhler*, C. 1909, II. 2158, aus dem Ysopöl erhaltenen stark linksdrehenden Pinocamphon-semicarbazon vom Smp. 228°.

²⁾ A. 300, 288 (1898).

³⁾ VII. Mitteilung Helv. 4, 295 (1921).

Diese Reaktion haben wir seither in verschiedener Richtung eingehender untersucht; wir berichten zunächst hierüber.

Wir hatten früher schon erwähnt, dass absolut trockene Stärke mit ganz trockenem Acetylbromid keine Acetobrom-maltose ergibt, die gleichzeitige Anwesenheit von Spuren von Eisessig bzw. von Feuchtigkeit sind für das Gelingen der Reaktion notwendig; andernfalls entsteht aus der Stärke ein amorphes, in Äther schwer lösliches, bromhaltiger Körper mit geringem Bromgehalt (ca. 4% Brom), der mit Silbercarbonat amorphe Umsetzungsprodukte liefert. Über das Verhalten der scharf getrockneten α -Tetramylose gegenüber Eisessig-freiem Acetylbromid hatten wir uns nicht geäußert. Wir finden, dass dieses Verhalten demjenigen der Stärke durchaus analog ist; auch hier entsteht unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit keine Acetobrom-maltose, sondern ein bromhaltiges, amorphes Produkt, das dem aus Stärke gewonnenen sehr ähnlich ist. Schon Spuren von Eisessig, wie sie häufig in dem käuflichen Acetylbromid vorhanden sind, genügen aber, dass Acetylbromid α -Tetramylose in Acetobrom-maltose verwandelt. Die Ausbeute an Acetobrom-maltose ist dieselbe, wie wenn man statt der α -Tetramylose die gleiche Gewichtsmenge reine Maltose zum Umsatz verwendet hätte (80% der Theorie).

Das Verhalten der Naturstärke und der α -Tetramylose gegen Acetylbromid ist also ganz analog.

Bei den in den letzten Abhandlungen beschriebenen Aufspaltungen der α -Amylosen und der Stärke mit Acetylbromid hatten wir die Umsetzungen während des Winters in einer Kapelle ausgeführt, in der eine Temperatur von 5—10° gewesen sein mag. Wir haben seither beobachtet, dass bei höherer Temperatur (15—20°) neben Acetobrom-maltose meist eine kleine Menge Acetobrom-glucose sich bildet, die unter der Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoffs aus Maltose entsteht. Bei 0° bis +10° ist die gebildete Glucosemenge aber so gering, dass die Glucose nur noch mittelst des schwer löslichen Glucosazons nachgewiesen werden kann. Beim analogen Umsatz der reinen Maltose mit Acetylbromid liess sich fast genau dieselbe Menge Glucosazon isolieren (ca. 5% des angewandten Zuckers). *Wir empfehlen daher, den Umsatz der Stärke und der Amylosen mit Acetylbromid (und wenig Eisessig) bei 0° bis +10° auszuführen; nimmt man verhältnismässig viel Eisessig, z. B. 0,3 cm³ auf 15 cm³ Acetylbromid, so hält man die Reaktionstemperatur zweckmässig um 0°; mit wenig Eisessig (1—2 Tropfen) kann man mit der Reaktionstemperatur auf +10° steigen.*

Der Umsatz von lufttrockener, sog. löslicher Stärke¹⁾ mit Acetylbromid bei 0° hat uns ein weiteres bemerkenswertes Resultat gebracht: die Stärke geht unter diesen Umständen innert 24 Stunden ganz in Lösung; durch Aufarbeitung der letzteren haben wir soviel Heptacetylmaltose isoliert, als maximal entstehen würde, wenn statt Stärke die gleiche Menge Maltose zum Umsatz benutzt worden wäre. Damit ist nachgewiesen, dass 100% Maltose in der Stärke vorgebildet sein müssen. Durch Fermente hat man allerdings schon lange eine quantitative Überführung der Stärke in Maltose bewirken können; doch wurde mit Recht betont, dass sich daraus nur mit Vorbehalt Folgerungen ziehen lassen; denn die Fermente sind nicht nur des Abbaus fähig, sie bauen auch auf. Der Nachweis von 100% vorgebildeter Maltose in der Stärke mittelst Acetylbromid bei 0° besitzt einen höheren Grad von Beweiskraft für die Auffassung der Stärke als polymere Anhydromaltose. Damit ist ein neuer Beweis gegeben, dass in der Stärke eine glucosidisch verbundene Kette von Traubenzuckermolekeln nicht enthalten sein kann: Acetylbromid spaltet, wie wir früher schon ausführten, bei niedrigerer Temperatur glucosidische Bindungen nicht, bei Anwesenheit von Bromwasserstoff fast gar nicht. Aber selbst wenn es sie lösen könnte, so dürften aus einer längeren Traubenzuckerkette nicht 100% Disaccharid entstehen, sondern, wie K. Freudenberg²⁾ kürzlich ausführte, nur ein nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu ermittelnder kleinerer Betrag.

Als wir bei einem Versuch acetylierte Stärke statt Naturstärke mit Acetylbromid trocken behandelten, machten wir die unerwartete Beobachtung, dass hierbei eine bromhaltige Verbindung überhaupt nicht entsteht; der Versuch beweist, dass die Öffnung des Anhydro-ringes der Stärkemolekel in Wirklichkeit nicht durch das Acetylbromid, sondern durch den bei der Acetylierung entstehenden Bromwasserstoff durchgeführt wird; der letztere kann sich selbstverständlich nur dann

¹⁾ Die „lösliche Stärke“ wurde nach dem Verfahren von Zulkowsky (B. 13, 1395 (1880); 23, 3295 (1890)) durch Erhitzen der Stärke in Glycerin auf 190° dargestellt. Diese lösliche Stärke könnte eine partiell entpolymerisierte Form der Naturstärke sein; wahrscheinlicher beruht das Löslichmachen aber nur auf einer Zertrümmerung der Stärkekrystalle, wird doch die „lösliche“ Stärke nach dem Trocknen im Vakuum wieder schwer löslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Jod rein blau gefärbt und reduziert Fehling'sche Lösung nicht; sie enthält daher keinen Zucker. Die Umwandlung der Naturstärke in lösliche Stärke durch Erhitzen in Glycerin ist übrigens dieselbe Methode, mit der H. Pringsheim die krystallisierten Amylosen ineinander überführen konnte.

²⁾ B. 54, 770 (1921).

bilden, wenn unacetylierte Stärke zur Anwendung kommt. Das Acetyl-bromid wirkt nach der Sprengung der Anhydro-sauerstoffbrücke auf die entstandene Hydroxylgruppe acetylierend.

Jetzt erinnerten wir uns, dass auch die acetylierte Triamylose mit Acetylbromid keine Bromverbindung gegeben hatte¹⁾. Ihr Verhalten entspricht somit demjenigen der Acetylstärke. Es wurde dadurch notwendig, auch das Verhalten der nicht acetylierten β -Hexamylose gegenüber Acetylbromid zu prüfen, da man nach den Erfahrungen an der Stärke auch hier mit einem anderen Reaktionsverlauf als beim nicht acetylierten Produkt rechnen musste.

Das Ergebnis war überraschend. Die β -Hexamylose gibt, mit Acetylbromid ganz trocken aufbewahrt, wie die trockene Naturstärke einen bromhaltigen, amorphen Körper, der mit Silbercarbonat nicht in Heptacetyl-maltose übergeht und dem analogen, aus Stärke erhaltenen Produkt weitgehend gleicht; die Löslichkeit in Alkohol, in Äther ist annähernd dieselbe. Das Produkt aus Stärke zeigte folgende Daten:

Bromgehalt 3,4%; $[\alpha]_D$ in Chloroform = + 152°. Für die aus β -Hexamylose erhaltene Verbindung fanden wir: Bromgehalt = 4,0%; $[\alpha]_D$ in Chloroform = + 145,6°. Bei dem amorphen Zustand sind die Differenzen unbedeutend und es kann nicht entschieden werden, ob die Produkte identisch sind; wir begnügen uns, eine weitgehende Ähnlichkeit bei ihnen festzustellen. Auch ihr Umsatz mit Silbercarbonat in Äther führt zu sehr ähnlichen, amorphen, bromfreien Verbindungen, die analoge Löslichkeitsverhältnisse besitzen.

Acetylbromid und Eisessig führen, wie wiederholt erwähnt wurde, Stärke in Acetobrom-maltose über. *Die β -Hexamylose verhält sich unter diesen Bedingungen ebenso.* Wir haben aus ihr so viel Heptacetyl-maltose erhalten, als entstanden wäre, wenn wir dieselbe Menge reine Maltose angewandt hätten. Diese Beobachtung ist für die Beurteilung der Konstitution der β -Hexamylose wertvoll; sie beweist, dass auch die β -Hexamylose eine polymere Form eines Maltose-anhydrids ist und somit die β -Hexamylose eine zu den α -Amylosen isomere Polymerisationsstufe einer Anhydromaltose darstellt. Wie die *Pringsheim'sche* „Triamylose“, die aus der β -Hexamylose durch Essigsäure-anhydrid entsteht, aufzufassen ist, bedarf einer weiteren Untersuchung; es scheint schon jetzt sicher, dass in ihr ein normales Trisaccharid mit drei glucosidisch vereinigten Hexosen nicht vorliegen kann. Dagegen spricht nicht nur

¹⁾ Helv. 4, 266 (1921). Auf Seite 269 Zeile 11 ist infolge eines Versehens „ β -Hexamylose“ stehen geblieben; es muss dort wie auf Seite 266 heissen: acetylierte Triamylose.

die Überführung der β -Hexamylose in Maltose, sondern auch der Umstand, dass die β -Triamylose aus den α -Amylosen durch Erhitzen derselben in Lösungsmitteln entsteht.

Die Parallele zwischen den Eigenschaften der Amylosen und denjenigen der Stärke lässt sich weiter ziehen. Wird eine kalte, konzentrierte, wässrige Lösung der Tetramylose mit einigen Tropfen alkoholischer Jodlösung versetzt, so färbt sie sich intensiv violettblau; beim kurzen Erwärmen verschwindet die Farbe, um beim Erkalten zurückzukehren. Diese Jodreaktion erinnert somit sehr an diejenige der Stärke. Ein Unterschied ist allerdings da! Die blaue Farbe der Jodstärke ist auch bei Verdünnung beständig, während diejenige der Jod-tetramylose erst in ziemlich konzentrierter Lösung auftritt. Aber auch unter den Amylosen selbst sind Unterschiede im Verlauf der Jodreaktion zu beobachten.

Die Octamylose gibt mit Jod keine blaue Lösung, wohl aber blaue Nadeln des Jodadditionsproduktes, deren Farbe beim Erwärmen flieht, beim Erkalten von neuem zum Vorschein kommt. Die Analogie zwischen der Jodstärke-reaktion und derjenigen der α -Amylosen ist offensichtlich: es entstehen in allen Fällen unter geeigneten Bedingungen blaue oder violettblaue Additionsverbindungen, deren Farbe bei kurzem Erwärmen verschwindet, um beim Abkühlen erneut aufzutreten.

Es ist durch die Untersuchungen von *Lintner*¹⁾ und von *Asboth*²⁾ nachgewiesen worden, dass Stärke mit Barytwasser, Strontiumhydroxyd und Kalkwasser Niederschläge wechselnder Zusammensetzung liefert, die Additionsverbindungen der Stärke mit den Erdalkalihydroxyden sind. Aus den sog. Dextrinen und der löslichen Stärke erhält man analoge Produkte, die aber erst durch Zusatz von etwas Alkohol aus der wässrigen Lösung ausgeschieden werden. — Die Amylosen verhalten sich nach unseren Versuchen ähnlich: eine Lösung der Octamylose lässt auf Zusatz von Bariumhydroxyd einen weissen, amorphen Niederschlag der Additionsverbindung fallen, α -Tetramylose-baryt und β -Hexamylose-baryt fallen erst auf Zusatz von etwas Alkohol aus. Der Tetramylose-baryt enthält ungefähr (nicht genau) 1 Atom Barium auf den Rest $(C_{12}H_{20}O_{10})_4$, wenn die im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen innegehalten wurden. Wir hofften auf diesem Wege etwas über den Polymerisationsgrad der Stärke erfahren zu können; denn wenn jede Molekel des Polymerisationsproduktes ein Atom Barium binden würde, so müsste sich die Molekulargrösse der Amylosen und der Stärke

¹⁾ B. 21, Ref. 454 (1888).

²⁾ Ch. Z. 11, Rep. 147 (1887).

durch die Analyse der Barytverbindungen feststellen lassen. Leider schwankt aber die Zusammensetzung der Barytverbindungen etwas: sie ist abhängig von der Menge des zugesetzten Baryts, von der Menge des Lösungsmittels und dem zur Fällung dienenden Alkohol; der β -Hexamylose-baryt enthielt, trotzdem die Hexamylosemolekel grösser ist als diejenige der Tetramylose, ungefähr gleich viel Barium, wie der unter denselben Verhältnissen erzeugte Tetramylose-baryt. Aus diesen Gründen kann auch die Zusammensetzung des Stärke-baryts über den Polymerisationsgrad der Stärke nichts sicheres aussagen. Immerhin verdient hervorgehoben zu werden, dass die Analysen der Barytverbindungen aus Stärke und aus „löslicher Stärke“ ziemlich genau übereinstimmen mit denjenigen des α -Tetramylose-baryts und β -Hexamylose-baryts, falls unter gleichen äusseren Bedingungen gearbeitet wurde, und auch die Löslichkeitsverhältnisse aller dieser Verbindungen waren ähnliche. Ich werde weiter unten auf diese Tatsachen zurückgreifen. Der Octamylose-baryt war schwerer löslich.

Die Destillation der Stärke im Vakuum gibt nach *A. Pictet*¹⁾ grössere Mengen Laevoglucosan; aus gewöhnlicher α -Glucose entsteht diese Verbindung höchstens spurenweise, aus Maltose in sehr geringer Menge¹⁾. Wir fanden, dass die α -Amylosen durch Destillation im Vakuum besonders gute Ausbeute an Laevoglucosan abgeben. Damit ist eine weitere Analogie zwischen ihnen und der Stärke geschaffen. Die β -Amylosen sind in dieser Richtung noch nicht geprüft.

Aus der Stärke lassen sich nach *Pfeiffer* und *Tollens*²⁾ mit Alkali-alkoholaten Stärke-kalium und Stärke-natrium bereiten. Die α -Amylosen verhalten sich nach unseren Beobachtungen ähnlich; sie liefern Kalium- und Natriumverbindungen, die wir weiter zu untersuchen beabsichtigen.

Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, dass die in Wasser äusserst schwer lösliche Octamylose und die schwer lösliche β -Hexamylose sich in verdünnter Natronlauge spielend leicht lösen.

H. Pringsheim hat vor einigen Jahren³⁾ das Verhalten der Amylosen gegenüber verschiedenen Fermenten untersucht, und dabei u. a. festgestellt, dass weder Diastase *Kahlbaum* (Malz-diastase) noch Pankreasdiastase die Di-, Tri-, Tetra- und Hexamylosen spalten kann. Mit einem käuflichen, nicht sehr wirksamen Malz-diastasepräparat konnten wir an der Di-, Tetra- und β -Hexamylose dasselbe feststellen.

Als wir aber jetzt Pankreasdiastase (steril aufgefangenen, reinen, neutralisierten Pankreassaft des Hundes) auf die Amylosen einwirken liessen, beobachteten wir, dass die Diamylose und die α -Tetramylose

¹⁾ Helv. 4, 87 (1918).

²⁾ A. 210, 295 (1881).

³⁾ B. 46, 2974 (1913).

schon nach kurzer Zeit kräftig angegriffen und zu reduzierendem Zucker hydrolysiert wurden. β -Hexamylose und α -Octamylose wurden von unserem Diastasepräparat nicht angegriffen. Den reduzierenden Zucker haben wir noch nicht isoliert; doch kann nach dessen Eigenschaften kaum ein Zweifel bestehen, dass er Maltose ist. Diamylose, α -Tetramylose und Maltose haben nämlich fast genau dasselbe spez. Drehungsvermögen: Diamylose + 136,6°, α -Tetramylose + 138°. Maltose + 137,5°.

Wenn daher durch das diastatische Ferment des Pankreas aus Diamylose und α -Tetramylose die Maltose sich bildet, darf sich das Drehungsvermögen der Flüssigkeit nicht verändern; würde Glucose entstehen, müsste es stark fallen. In allen angesetzten Versuchen trat keine Änderung der Rotation ein, der neu entstandene Zucker muss daher Maltose sein.

Die Diastase des Pankreas hydrolysiert allerdings unter den bisher gewählten Reaktionsbedingungen weder die Diamylose noch die α -Tetramylose quantitativ. Die Reaktion blieb stehen, wenn ca. 10% Maltose gebildet waren. Worauf das beruht, soll noch genauer untersucht werden. Es ist vielleicht möglich, auf diesem Wege etwas mehr über das Wesen der diastatischen Wirkung zu erfahren.

Das was wir bisher als diastatische Wirkung bezeichneten, ist eigentlich eine Doppelwirkung: sie besteht erstens in einer Depolymerisation der Stärke und zweitens in der Hydrolyse der Anhydromaltose, die zur Maltose führt. Ob ein und dasselbe Ferment, oder, was uns fast wahrscheinlicher vorkommt, zwei verschiedene Fermente die beiden differenten Funktionen erfüllen, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Es wird sich empfehlen, zukünftig von einer depolymerisierenden und einer hydratisierenden Wirkung der Diastase zu sprechen.

Die Beobachtung, dass ein diastatisches Ferment die α -Tetramylose und den Grundkörper der Amylosen, die Diamylose wie die Stärke zur Maltose hydrolysiert, räumt das letzte Hindernis hinweg, das der Auffassung einer nahen Verwandtschaft zwischen Amylosen und Stärke noch im Wege gestanden hatte. Bei der grossen Spezifität der kohlenhydrat-spaltenden Fermente darf es als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass ein diastatisches Ferment die Diamylose hydrolysieren würde, wenn diese nicht der Grundkörper der Stärke wäre. Ein Beispiel für die grosse Spezifität der Diastase ist es, wenn diese die Diamylose und Tetramylose angreift, die nahe verwandten β -Hexamylose und α -Octamylose aber unberührt lässt; die Polymerisationsart der Anhydromaltose hat auf die Angreifbarkeit durch das diastatische Ferment einen entscheidenden Einfluss.

In dem Darm der Schnecken sind bekanntlich verschiedene kohlehydrat-spaltende Fermente vorhanden. Wir haben versucht, mit ihrer Hilfe die α -Tetramylose und die methylierten Stärken zu spalten, aber bisher ohne Erfolg.

Früher ist gezeigt worden, dass die acetylierten α -Amylosen, mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, in Acetobrom-glucose verwandelt werden¹). Es wurde damals die Frage aufgeworfen, ob diese Reaktion gestatten könne, Schlüsse über die Lage der Anhydro-sauerstoffbrücke in der Diamylose zu ziehen und es wurde hervorgehoben, dass dies nur der Fall wäre, wenn der Eisessig bei der Reaktion nicht acetylierend wirkt. Nun ist dies aber, wie neuere Versuche zeigten, wahrscheinlich der Fall. Denn auch acetyliertes Laevoglucosan, eine Anhydroglucose, gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff Acetobrom-glucose; hier erfolgt bei der Sprengung der Anhydridbrücke somit zweifellos Acetylierung. — Die Frage, nach welchem anderen Kohlenstoffatom die vom Kohlenstoffatom 1 ausgehende Anhydro-sauerstoffbrücke der Diamylose führt, bleibt daher nach wie vor offen²).

Die Erkenntnis, dass bei der Bildung der Reservestoffe Stärke und Glykogen die Maltose zuerst anhydrisiert und die entstandene Anhydromaltose polymerisiert wird, liess den Wunsch aufkommen, auch die energetischen Umsetzungen dieser Prozesse kennen zu lernen. Es wurden dazu die Verbrennungswärmen der Diamylose, α -Tetramylose, β -Hexamylose, α -Octamylose und des Laevoglucosans bestimmt, und die erhaltenen Werte mit der Verbrennungswärme der Stärke verglichen. Die Verbrennungswärmebestimmungen wurden in der Schweiz. Prüfungsanstalt für Brennstoffe unter Herrn Dir. Dr. *Schlöpfer* von Herrn Dr. *Gschwind* ausgeführt, wofür wir beiden Herren bestens danken möchten.

Alle Substanzen wurden in der Bombe mit komprimiertem Sauerstoff verbrannt; die folgenden Werte sind die Verbrennungswärmen von je 1 gr Substanz in kleinen Calorien ausgedrückt:

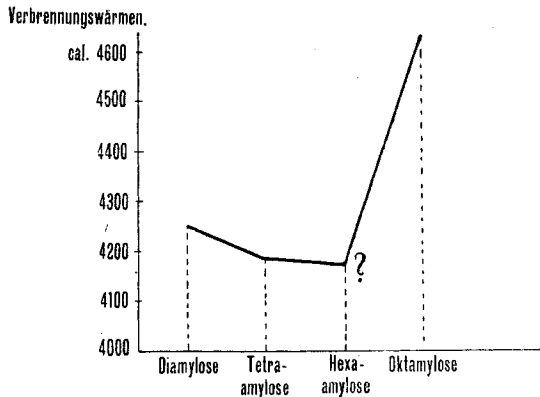
für 1 gr Maltose	(wasserfrei) 3949 cal. ³)
für 1 gr Diamylose	(wasserfrei) 4235 cal.
für 1 gr α -Tetramylose	(wasserfrei) 4186 cal.
für 1 gr β -Hexamylose	(wasserfrei) 4165 cal.
für 1 gr α -Octamylose	(wasserfrei) 4610 cal.
für 1 gr Stärke	(wasserfrei) 4183 cal. ³)
für 1 gr Laevoglucosan	(wasserfrei) 4186 cal.

¹) Helv. 4, 263 (1921).

²) Meine früheren diesbezüglichen Ausführungen scheinen etwas missverstanden worden zu sein (vergl. B. 54, 1281 (1920) Fussnote 2 und Cellulosechemie II. No. 5 (1921)); ich habe die Frage, nach welchem Kohlenstoffatom die von 1 ausgehende Anhydrosauerstoffbrücke der Diamylose führt, immer ganz offen gelassen, und eine Formulierung als Glucosido-anhydroglucose nicht bevorzugt. P. K.

³) Keller, Die Ernährung der landwirtschaftl. Nutztiere, 6. Aufl. Berlin 1921, S. 89, 90.

Aus diesen Zahlen ist folgendes zu schliessen: in der polymeren Reihe Diamylose, α -Tetramylose, β -Hexamylose¹⁾, α -Octamylose, nehmen die Verbrennungswärmen von der Diamylose zur Tetramylose und Hexamylose²⁾ wenig ab, nachher, zur Octamylose, sehr stark zu. Die Polymerisation verläuft somit zuerst sehr schwach exotherm, nachher stark endotherm. Graphisch lassen sich diese Verbrennungswärmen in folgender Weise darstellen:



Es kann aus dem Verlauf dieser Kurve vorausgesagt werden, dass eine höher polymere Form als die Octamylose in der Reihe der α -Amylosen sehr wahrscheinlich nicht existenzfähig sein wird oder wenigstens ausserordentlich unbeständig sein müsste, da sie mit Energie überladen wäre. *Die α -Octamylose ist von allen bekannten Kohlenhydraten dasjenige, das die höchste Verbrennungswärme besitzt.* Mit ihrer Natur als endotherme Verbindung stimmt unsere Beobachtung vortrefflich überein, dass sie bei der Gärung der Stärke durch den *Bazillus macerans* in etwas grösserer Menge entsteht, wenn die Gärung bei höherer Temperatur (47°) vor sich geht, während bei niedriger Temperatur (32°) ihre Menge geringer wird.

Aus den Verbrennungswärme-Kurven der Amylosen ist weiter zu entnehmen, dass die Stärke nicht eine höher polymere Form der α -Amylosen darstellen kann als es die α -Octamylose ist, denn die Ver-

¹⁾ An Stelle der leider nicht vorrätigen α -Hexamylose musste die β -Hexamylose verbrannt werden; doch dürften die beiden Hexamylosen nicht sehr verschiedene Verbrennungswärmen besitzen.

²⁾ Der Unterschied in den Verbrennungswärmen von α -Tetramylose und β -Hexamylose ist gering. Ausserdem ist zu bedenken, dass die beiden Amylosen verschiedenen Polymerisationsreihen angehören, und die α -Hexamylose sich in der Verbrennungswärme von der β -Hexamylose um eine Kleinigkeit unterscheiden könnte.

brennungswärme der Stärke, 4183 cal., ist fast genau gleich gross wie diejenige der α -Tetramylose und β -Hexamylose, während sie jedenfalls höher als diejenige der α -Octamylose sein müsste, wenn die Stärke die Fortsetzung dieser Polymerisationsreihe bilden würde. *Die Stärke stellt daher zweifellos ein Glied einer mit den α -Amylosen isomeren Polymerisationsreihe des Maltose-anhydrids dar*¹⁾.

Können wir nun über die Grösse des Polymerisationsgrades der Stärke aus den bestimmten Verbrennungswärmen Schlüsse ziehen? Mit Sicherheit wäre das dann möglich, wenn wir in der Polymerisationsreihe: Diamylose-Stärke, noch andere Glieder von bekanntem Polymerisationsgrad kennen würden. Da dies nicht der Fall ist, so müssen wir uns auf mehr oder weniger fest begründete Vermutungen beschränken. Wenn in der Polymerisationsreihe Diamylose—Stärke die Wärmetönungen ähnlich sind wie in der isomeren Polymerisationsreihe Diamylose— α -Tetramylose— α -Octamylose, so muss die Stärke den Polymerisationsgrad einer Tetramylose oder Hexamylose haben; ihre Verbrennungswärme liegt ungefähr gleich hoch wie die der α -Tetramylose und β -Hexamylose. Die Stärkemolekel wäre daher zu schreiben $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ oder $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$. Ist diese Auffassung heute auch noch nicht streng zu beweisen, so gibt es doch keine experimentelle Beobachtung, die sich mit ihr nicht vereinen liesse; dagegen gibt es solche, die zu ihrer Unterstützung dienen können. Hier könnte man anführen, dass die Barytverbindungen der α -Tetramylose, der β -Hexamylose und der Stärke fast gleiche Zusammensetzung haben²⁾, während der Octamylose-baryt viel weniger Barium enthält und auch andere Löslichkeitsverhältnisse besitzt. Man könnte anführen die Molekulargewichtsbestimmungen der Methylostärken³⁾, die auf Molekulargewichte von 900—1200, somit auf die Formel $[C_{12}H_{16}O_{10}(CH_3)_4]_2$ oder $[C_{12}H_{16}O_{10}(CH_3)_4]_3$ hinweisen; man könnte endlich anführen die Molekulargewichtsbestimmung der „löslichen Stärke“ in Chloralhydrat, die von *Beckmann* und *Maxim*⁴⁾ ausgeführt worden ist und das Molekulargewicht $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ ergeben hatte. Es ist wohl unnötig nochmals zu betonen, dass die Molekulargewichtsbestimmungen der Stärke in Wasser, die

¹⁾ Die β -Amylosen stehen, wie wir früher schon ausführten, der Stärke ferner; dies beweist 1. die braune Jodreaktion der β -Amylosen (Stärke und α -Amylosen blaue Jodreaktion), 2. die Indifferenz der β -Hexamylose gegen das diastatische Ferment des Pankreas (α -Diamylose und α -Tetramylose werden wie Stärke angegriffen). Vielleicht hat die den β -Hexamylosen zu Grunde liegende Anhydromaltose eine andere Lage des Anhydrosauerstoffringes als die Diamylose, was wir noch untersuchen wollen.

²⁾ Siehe oben.

³⁾ *Helv.* 4, 185 u. ff. (1921).

⁴⁾ *B.* 47, 2875 (1914).

vielfach ausgeführt worden sind, aus der Diskussion ausscheiden müssen, da die Stärke einen in Wasser unlöslichen, kolloiden Stoff darstellt. Jedenfalls kann heute mit Berechtigung die Ansicht vertreten werden, dass der Polymerisationsgrad der Stärke ein kleiner ist; ob in ihr eine di-, oder tri-polymere Anhydromaltose vorliegt, ist eine Frage von untergeordneter Bedeutung. Die Stärke ist ein Polymerisationsisomeres der Amylosen, etwas schwerer löslich als diese und auch etwas schwieriger depolymerisierbar. Durch Acetylbromid wird die Depolymerisation der Stärke und der Amylose allerdings gleich leicht vollzogen, in neutraler Lösung scheint sich die Stärke aber weniger leicht zu depolymerisieren; doch bedürfen diese Verhältnisse weiterer Klärung.

Aus den Verbrennungswärmen der einfacheren Zucker und der Stärke sind wir in der Lage, auch Schlüsse über die Konstitution der Stärke und ähnlicher Kohlenhydrate zu ziehen. Es ist bekannt, dass bei einer Reihe konstitutionell gleichgebauter Verbindungen, in welcher zwei aufeinanderfolgende Glieder sich um einen konstanten oder stetig ändernden Atombetrag voneinander unterscheiden, auch die Verbrennungswärmen dieser Regelmässigkeit mit grösster Konstanz folgen. In den homologen Reihen der aliphatischen Chemie, wo zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern die Differenz stets CH_2 ist, bleibt daher auch die Differenz der Verbrennungswärmen zweier sich folgenden n innerhalb der Versuchsfehler konstant, z. B.:¹⁾

	Verbrennungswärme pro Gramm-mol. in cal.	Differenz
CH_4	213,5	158,5
C_2H_6	372	156
C_3H_8	528	159
C_4H_{10}	687	159
C_5H_{12}	846	153
C_6H_{14}	999	
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	170,6	155,1
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	325,7	154,3
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	480	156,0
$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	636	157,0
$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$	793	

¹⁾ Aus *Landolt-Börnstein*.

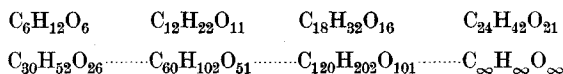
Kleinere Differenzen in der Konstitution, wie Verzweigung der Kohlenstoffkette, haben auf die Verbrennungswärmen nur geringen Einfluss.

Für die einfacheren Zucker sind die Verbrennungswärmen wiederholt bestimmt worden¹⁾. Dabei hat sich ergeben, dass die Hexosen alle unter sich sehr ähnliche Verbrennungswärmen besitzen; die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode; der Mittelwert der Verbrennungswärme für 1 gr Glucose in kleinen Calorien beträgt 3743 cal.

Für 1 gr Rohrzucker fand man 3955 cal., für 1 gr Milchzucker 3952, für 1 gr Maltose 3949 cal. Also auch hier scheinen die konstitutionellen Einflüsse unbedeutend und die Elementarzusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ allein massgebend. Der Mittelwert mag 3953 cal. sein für 1 gr eines Zuckers der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Wenn nun eine Reihe von Polysacchariden zusammengestellt würde, in der alle Glieder aus glucosidisch vereinigten Glucosemolekeln bestehen und in der je zwei sich folgende Glieder durch den Mehr- bzw. Minder-Gehalt einer Monosaccharidmolekel sich unterscheiden, so muss sich für jedes Glied der Reihe auf Grund seiner prozentualen Zusammensetzung die Verbrennungswärme voraus berechnen lassen, ähnlich wie in einer homologen Reihe.

Im folgenden sei eine solche Reihe aufgeschrieben:



Wir wollen uns nun einen Augenblick vorstellen, es würde uns oder dem Pflanzenorganismus möglich sein, synthetisch aus jedem Glied dieser Reihe durch Kondensation mit einer neuen Glucosemolekel das nächsthöhere Glied aufzubauen; dann müsste bei jeder dieser Kondensationen eine Molekel H_2O austreten. Diese Wassermenge repräsentiert, prozentual auf die ganze Zuckermolekel berechnet, einen umso kleineren Betrag, je grösser die Zuckermolekel ist. Es soll im folgenden ausgerechnet werden, wie gross die austretende Wassermenge bei der Bildung des betreffenden Zuckers aus den Monosacchariden, *aber immer berechnet auf 12 Kohlenstoffatome* (2 Glucosereste), wäre. Es ergibt sich

¹⁾ Wir entnehmen die folgenden Verbrennungswärmen der neuesten Auflage von *Landolt-Börnsteins physikal.-chem. Tabellen*, sowie *Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate*, 3. Aufl., S. 89.

	1. Glied	2. Glied	3. Glied	5. Glied
	$2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{26}$
Wasseraustritt auf 12 C-Atome	1 Mol. H_2O	$1\frac{1}{3} \text{ H}_2\text{O}$		$\frac{8}{5} \text{ H}_2\text{O}$
	10. Glied	20. Glied	∞ Glied	
	$\text{C}_{60}\text{H}_{102}\text{O}_{51}$	$\text{C}_{120}\text{H}_{202}\text{O}_{101}$	$\text{C}_{\infty}\text{H}_{\infty}\text{O}_{\infty}$	
Wasseraustritt auf 12 C-Atome	$\frac{9}{5} \text{ H}_2\text{O}$	$\frac{19}{10} \text{ H}_2\text{O}$	2 H_2O	

Würden somit eine unendliche Anzahl von Glucosemolekeln glucosidisch miteinander verbunden sein, so wären dabei auf je 2 Glucosereste (12 C-Atome) 2 Mol. H_2O ausgetreten.

Nun ist experimentell festgestellt, welches die Verbrennungswärmen von 1 gr $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Glucose) und 1 gr $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (z. B. Maltose) sind. Sie betragen 3743 bzw. 3953 cal. Beim Austritt von 1 Mol. H_2O auf 12 Kohlenstoffatome nimmt die Verbrennungswärme somit um 210 cal. zu. Für das 3. Glied der oben stehenden Reihe, in dem $1\frac{1}{3} \text{ H}_2\text{O}$ auf 12 C ausgetreten sind, müsste daher die Verbrennungswärmezunahme für 1 gr $1\frac{1}{3} \times 210 \text{ cal.} = 280 \text{ cal.}$ sein. Die Verbrennungswärme des Trisaccharids Raffinose ist schon vor längerer Zeit bestimmt worden; sie beträgt 4021 cal., gegenüber der Glucose (3743 cal.) somit eine Zunahme von 278 cal., was mit unserer Vorausberechnung vorzüglich übereinstimmt. Verbrennungswärmen von Tetrasacchariden sind noch nicht ermittelt, wir behalten uns vor, dies zu tun. Wenn die Verbrennungswärmen in der ansteigenden Saccharidreihe mit derselben Regelmässigkeit wachsen, wie in den unteren Gliedern — und es ist kaum ein Grund, daran zu zweifeln — so ist es nicht schwer, für jedes einzelne Glied die Verbrennungswärme voraus zu berechnen. Diese beträgt für

1 gr $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21}$	4058 cal.
1 gr $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{26}$	4079 cal.
1 gr $\text{C}_{60}\text{H}_{102}\text{O}_{51}$	4121 cal.
1 gr $\text{C}_{120}\text{H}_{201}\text{O}_{101}$	4142 cal.
1 gr $\text{C}_{\infty}\text{H}_{\infty}\text{O}_{\infty}$	4163 cal.

Nun hat aber die Stärke eine Verbrennungswärme, die pro 1 gr ca. 4183 cal. beträgt. Es müsste also, wenn dieses Kohlenhydrat aus einer Kette glucosidisch vereinigter Zuckermolekeln bestehen würde, diese Kette unendlich lang sein, damit ihre Verbrennungswärme auch nur annähernd an 4183 cal. reichen könnte. Bei einer Kette von 10 Glucosemolekeln bliebe die Verbrennungswärme um 60 cal., bei einer 20iger Kette um 40 cal. hinter der Wirklichkeit zurück!

Da aber heute im Ernst wohl niemand mehr die Auffassung vertreten kann, dass die Kette der glucosidisch vereinigten Traubenzuckermolekeln in der Stärke annähernd unendlich lang ist, so würde unsere oben stehende Berechnung der Verbrennungswärmen überhaupt jede Kettenformel ausschliessen — immer vorausgesetzt, dass auch bei sehr langen Ketten die Verbrennungswärmen regelmässig ansteigen.

Dagegen stimmt nun die Verbrennungswärme für 1 gr Stärke vortrefflich mit den Verbrennungswärmen von 1 gr Laevoglucosan, 1 gr Tetramylose und 1 gr Hexamylose überein, und sie ist nur wenig geringer als diejenige von 1 gr Diamylose.

Verbrennungswärme 1 gr Laevoglucosan	4186 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Tetramylose	4186 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Hexamylose	4165 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Stärke	4183 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Diamylose	4235 cal.

Alle diese Kohlenhydrate haben die empirische Formel ($C_6H_{10}O_5$) und sind Anhydride von Zuckern.

Ihre Verbrennungswärme ist etwas grösser als die für eine unendlich lange Zuckerkette oben berechnete, trotzdem auch ein solches Polysaccharid praktisch der Formel ($C_6H_{10}O_5$) x entspräche. Es hängt dies mit der Anhydro-sauerstoffbrücke in jenen Anhydrozuckern zusammen, deren Aufrichtung zweifellos einen gewissen Energiebetrag bedarf und festlegt.

Wir wollen nicht unterlassen, in diesem Zusammenhang anzuführen, dass auch die Verbrennungswärme der Cellulose, die gleich gross ist wie diejenige der Stärke (4180 cal.), aus ähnlichen Gründen, wie sie oben für die Stärke entwickelt wurden, gegen die Kettenformel der Cellulose und für die Anhydridformel spricht. Wir sehen darin die erste bekannt gewordene, über blosse Spekulation hinausgehende Beobachtung, welche auf eine Anhydroformel der Cellulose hinweist. —

Bei der Bildung der Reservestoffe Stärke und Glykogen muss vom Organismus die grösste Arbeit bei der Synthese der Maltose und des Maltose-anhydrids geleistet werden; dies geht aus den Verbrennungswärmen klar hervor. Diese Arbeit fällt in diejenige Periode des Pflanzen- bzw. des Tierlebens, in der die Ernährung reichlich oder überreichlich ist. Beim Abbau der Reservekohlenhydrate wird Energie zurückgewonnen. Die Stärke- und Glykogenbildung bedeutet daher nicht nur eine Stoffspeicherung, sondern auch eine Energiespeicherung.

Die Mittel zu der vorliegenden Untersuchung sind uns von der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ bewilligt worden, der wir hierfür unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Experimenteller Teil.

Die Behandlung der Stärke und der Amylosen mit Essigsäure-freiem Acetylbromid.

1. 1 gr β -Hexamylose wird mit 10 gr Essigsäure-freiem Acetylbromid in einem ganz trockenen, mit eingeschliffenem Kühler und Calciumchloridrohr versehenen Kolben fünf Tage bei 0° aufbewahrt. Es entwickelt sich hierbei viel Bromwasserstoff und die β -Hexamylose geht ganz in Lösung. Wir gossen jetzt auf Eis, wobei ein amorpher, bromhaltiger, weisser Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde mit Wasser säurefrei gewaschen, hierauf mit Äther, in dem er sich nicht sehr schnell löst, aufgenommen und aus der getrockneten Ätherlösung durch Ligroin wieder ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd führten wir eine Brombestimmung und Polarisation aus:

0,1165 gr Subst. gaben 0,0112 gr AgBr

0,1130 gr Subst. in Chloroform (Gewicht der Lösung 18,72 gr) gaben

$$\alpha_D^{22} = + 1,305^\circ \quad d = 1,49$$

Somit Bromgehalt 4,0%

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{1,305 \times 100}{1 \times 1,49 \times 0,6036} = + 145,1^\circ.$$

Wurde diese Verbindung in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Silbercarbonat geschüttelt, so fiel keine Heptacetyl-maltose aus¹⁾. Die vom Silbercarbonat abfiltrierte Ätherlösung hinterliess beim Verdunsten einen farblosen, amorphen, bromfreien Körper.

2. 1 gr β -Hexamylose wurde mit 10 gr Acetylbromid unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluss (eingeschliffener Kühler, Calciumchloridrohr, Eisessig-freies Acetylbromid) drei Tage bei +10° aufgehoben. Dann goss man auf Eis, wobei ein ganz ähnliches Produkt wie das in Beispiele 1 beschriebene, ausfiel. Man löste es in Äther, schüttelte die Ätherlösung mit Silbercarbonat: es entstand keine Spur Heptacetyl-maltose. Die vom Silberniederschlag abfiltrierte Lösung hinterliess beim Eindunsten eine amorphe weisse Masse.

3. 1 gr α -Tetramylose wurde mit 10 gr Essigsäure-freiem Acetylbromid genau nach der Vorschrift des Beispiels 2 behandelt. Auch die Aufarbeitung war dieselbe. Wir konnten keine Heptacetyl-maltose nachweisen; die entstandenen Produkte hatten ähnliche Eigenschaften wie diejenigen der Beispiele 1 und 2.

¹⁾ B. 43, 2524 (1910).

4. 1 gr bei 100° im Vakuum getrocknete Stärke wird mit 10 gr Acetylbromid unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Eisessig vier Tage bei 0°, hierauf einige Stunden bei +5 bis +10° aufgehoben. Dabei war noch nicht vollkommene Lösung eingetreten. Wir nutschten vom Ungelösten ab und gossen das Filtrat in Eiswasser. Hierbei fiel ein weisser, amorpher, bromhaltiger Körper aus, der ganz ähnlich aussah wie die analogen Produkte der Beispiele 1—3. Wie diese löste er sich in Äther ziemlich schwer und konnte daraus durch Ligroin wieder ausgefällt werden. Nach diesem Umlösen haben wir die Verbindung im Vakuum bei 30° getrocknet und von ihr Brombestimmung und Polarisation ausgeführt:

$$\begin{aligned}
 &0,0514 \text{ gr Subst. gaben } 0,0041 \text{ gr AgBr} \quad \text{Br} = 3,4 \% \\
 &0,0888 \text{ gr Subst. in Chloroform gaben } \alpha_{\text{D}}^{20} = + 1,08^{\circ} \text{ (Gewicht der Lösung} \\
 &\quad \quad \quad 18,56 \text{ gr) (d} = 1,49) \\
 &[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{1,08 \times 100}{1 \times 1,49 \times 0,4784} = + 151,5^{\circ}.
 \end{aligned}$$

Diese Eigenschaften sind somit sehr ähnlich denjenigen des aus β -Hexamylose auf dieselbe Art gewonnenen Körpers. (Beispiel 1.)

Wurde diese Bromverbindung in Ätherlösung mit Silbercarbonat umgesetzt, so bildete sich keine Heptacetyl-maltose; dafür ein in Äther lösliches, amorphes, bromfreies Produkt wie in den Beispielen 1—3.

Die Behandlung der Stärke und der Amylosen mit Acetylbromid und wenig Eisessig.

5. Nach *E. Fischer*¹⁾ entsteht bei der Behandlung reiner Maltose mit Acetylbromid Acetobrom-maltose in einer maximalen Ausbeute von 80%. Hieraus kann mit Silbercarbonat Heptacetyl-maltose gewonnen werden, maximal $\frac{1}{3}$ der Gewichtsmenge der angewandten Acetobrom-maltose.

Wir haben diesen, von *E. Fischer* beschriebenen Versuch wiederholt, speziell um die Ausbeuten der entstehenden Produkte zu kontrollieren.

1 gr Maltose wurde mit 10 gr Acetylbromid 24 Stunden bei 0° aufbewahrt; dann gossen wir die Flüssigkeit auf Eis, lösten die ausgefallene, rohe Acetobrom-maltose in Äther und schüttelten die Ätherlösung mit Silbercarbonat. Dabei schied sich die Heptacetyl-maltose bald ab. Sie wurde, zusammen mit dem Silbercarbonat, abgenutscht

¹⁾ B. 43, 2524 (1910).

und durch Auskochen mit Chloroform den Silberrückständen entzogen. Die Chloroformlösung hinterliess beim Eindunsten 0,6 gr Heptacetyl-maltose.

Da aus 1 gr Maltose theoretisch 2 gr Acetobrom-maltose entstehen könnten, die wirklich erhältliche Menge, 80%, also 1,6 gr beträgt, so sind die daraus erhaltenen 0,6 gr Heptacetyl-maltose fast genau $\frac{1}{3}$ der entstandenen Acetobrom-maltose; unsere Ausbeuten sind also die nämlichen wie die von *E. Fischer* angegebenen.

Die von der Heptacetyl-maltose und dem Silberniederschlag abgetrennte Ätherlösung haben wir eingedunstet, den klebrigen Rückstand in verdünnter Natronlauge aufgenommen und zur Verseifung der Acetylreste die alkoholische Lösung zwei Stunden stehen lassen; wurde hierauf mit Essigsäure schwach angesäuert und die Lösung mit Phenylhydrazin erhitzt, so liessen sich 0,1 gr Glucosazon isolieren.

6. 1 gr α -Tetramylose wurde mit 10 gr Acetylbroxid in einem Erlenmeyer-Kölbchen, das mit Kork und Calciumchloridrohr verschlossen war, 28 Stunden bei $+10^{\circ}$ aufgehoben. Neben dem Kork konnten Spuren von Feuchtigkeit eindringen. Die Aufarbeitung geschah genau wie in Beispiel 5. Wir isolierten 0,5 gr reine Heptacetyl-maltose und 0,1 gr Glucosazon.

7. 1 gr β -Hexamylose wurde mit 10 gr Acetylbroxid und 6 Tropfen Eisessig 24 Stunden bei 0° in einem mit eingeschliffenem Kühler und Calciumchloridrohr versehenen Kolben stehen gelassen. Die Aufarbeitung der klaren Lösung erfolgte wie in Beispiel 5. Wir isolierten 0,5 gr Heptacetyl-maltose und 0,15 gr Glucosazon.

8. 3 gr „lösliche“, lufttrockene Stärke, die ein Trockengewicht von 1,9 gr hatten, wurden unter guter Kühlung in 15 cm³ Acetylbroxid allmählich eingetragen und die Mischung 24 Stunden in Eis stehen gelassen (Calciumchloridrohr aufsetzen!) Die klar gewordene Lösung wurde nach Beispiel 5 aufgearbeitet, dabei erhielt man 1,0 gr Heptacetyl-maltose; das ist die maximale Menge, die entstehen konnte, wenn die 1,9 gr benutzte Stärke ganz aus Maltose-resten zusammengesetzt sind.

9. 1,5 gr lösliche Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 15% wurden mit 16 cm³ Acetylbroxid 39 Stunden bei 0° aufbewahrt und die klare Lösung hierauf nach der Vorschrift von Beispiel 5 aufgearbeitet. Wir isolierten 0,65 gr reine Heptacetyl-maltose, somit genau die Maximalmenge, die entstehen konnte.

Barytverbindungen der Stärke und der Amylosen.

Im Jahre 1887 schlug *Asboth*¹⁾ vor, die Stärke quantitativ durch Fällung mit Baryt zu bestimmen. Diese Methode lieferte jedoch keine befriedigende Resultate, sie konnte daher mit der bestehenden Bestimmungsart der Stärke nach *Sachsse* (Inversion durch Salzsäure) nicht konkurrieren.

Das Versagen dieser Methode veranlasste *C. J. Lintner*²⁾, das Verhalten von Stärke gegenüber alkalischen Erden zu prüfen. Er fand, dass die Zusammensetzung der Barytstärke-Niederschläge sowohl von den Mengenverhältnissen, in denen man Baryt auf Stärke wirken liess, als auch von den angewandten Konzentrationen abhängig ist. Im Maximum werden 12,36 T. BaO gebunden, was angenähert der Formel $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$ entspricht.

Wir haben folgende Barytverbindungen hergestellt:

α -Tetramylose-baryt. 1 gr aus Wasser umkrystallisiertes Bariumhydroxyd ($Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$) wurde in 12 cm³ ausgekochtem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von 1 gr α -Tetramylose in 12 cm³ Wasser vereinigt. Eine geringe Trübung wurde abfiltriert. Als wir jetzt 12 cm³ Alkohol hinzusetzten, fiel ein dicker, weisser Niederschlag aus, der abgenutscht, mit verdünntem Alkohol (1:1), hierauf mit Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° zeigte die Barytverbindung die folgende Zusammensetzung:

0,1326 gr Subst. gaben 0,0409 gr BaSO₄
 0,010978 gr Subst. gaben 0,012766 gr CO₂ und 0,005438 gr H₂O
 0,010790 gr Subst. gaben 0,012877 gr CO₂ und 0,004296 gr H₂O
 Gef. C 31,72; 32,56 H 5,54; 4,45 Ba 18,15%

Bei einem zweiten, analog hergestellten Präparat fanden wir:

0,2533 gr Subst. gaben 0,0776 gr BaSO₄
 0,2873 gr Subst. gaben 0,0886 gr BaSO₄
 0,005970 gr Subst. gaben 0,006197 gr CO₂ und 0,00266 gr H₂O
 0,00691 gr Subst. gaben 0,00734 gr CO₂ und 0,00315 gr H₂O
 Gef. C 28,32; 28,98 H 4,99; 5,10 Ba 18,03; 17,73%

Der einmal ausgefällte und getrocknete α -Tetramylose-baryt ist in Wasser nicht sehr leicht löslich.

¹⁾ Ch. Z. 11, Rep. 147 (1887).

²⁾ Z. ang. Ch. 1888, 232; B. 21, Ref. 454 (1888).

Zur Darstellung eines dritten Präparates wurde das relative Verhältnis von α -Amylose und Bariumhydroxyd verändert: man löste 1,0 gr α -Tetramylose in 10 cm³ Wasser, fügte eine Lösung von 0,507 gr krystallisiertem Bariumhydroxyd in 10 cm³ Wasser hinzu und fällte mit 10 cm³ Alkohol. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 80° im Vakuum ergab die Analyse:

0,1962 gr Subst. gaben 0,0526 gr BaSO₄
 0,010132 gr Subst. gaben 0,012693 gr CO₂ und 0,004463 gr H₂O
 0,008822 gr Subst. gaben 0,010943 gr CO₂ und 0,004261 gr H₂O
 Gef. C 34,18; 33,84 H 4,92; 5,40 Ba 15,78 %

Die Analysen stimmen ungefähr auf die Formel (C₆H₁₀O₅)₄BaO · 3H₂O, die folgende Werte erfordert:

C 33,66 H 5,42 Ba 16,05 %

β -Hexamylose-baryt. 0,3 gr β -Hexamylose wurden in 4 cm³ Wasser, 0,3 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd in 3 cm³ ausgekochtem Wasser gelöst, beide Lösungen filtriert und vereinigt. Ohne Berücksichtigung der auftretenden Trübung wurde die Barytverbindung mit 5 cm³ Alkohol ausgefällt. Abgenutscht, mit verdünntem Alkohol (1:1), dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen, stellt sie ein lockeres, weisses, im Wasser mässig lösliches Pulver dar.

Zur Analyse wurde 1½ Stunden bei 80° im Vakuum getrocknet.

0,1104 gr Subst. gaben 0,0339 gr BaSO₄
 0,006434 gr Subst. gaben 0,006641 gr CO₂ und 0,002899 gr H₂O
 0,005593 gr Subst. gaben 0,005920 gr CO₂ und 0,002561 gr H₂O
 Gef. C 28,16; 28,88 H 5,04; 5,12 Ba 18,07 %

α -Octamylose-baryt. 0,39 gr Octamylose wurden in ca. 40 cm³ Wasser, 0,34 gr Ba(OH)₂ · 8 · H₂O in ca. 10 cm³ ausgekochtem Wasser gelöst, beide Lösungen filtriert und dann vereinigt. Der weisse Niederschlag der Barytverbindung setzt sich innerhalb einer Viertelstunde ab; er wird unter Ausschluss von Luftkohlendioxyd abgenutscht, mit verdünntem Alkohol (1:1), Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuumexsiccator aufbewahrt.

Zur Analyse trocknete man 1½ Stunde bei 80° im Vakuum.

0,1175 gr Subst. gaben 0,0138 gr BaSO₄
 0,008610 gr Subst. gaben 0,012787 gr CO₂ und 0,00505 gr H₂O
 0,008047 gr Subst. gaben 0,011984 gr CO₂ und 0,004919 gr H₂O
 Gef. C 40,52; 40,63 H 6,56; 6,84 Ba 6,91 %

Für eine Formel (C₁₂H₂₀O₁₀)₄BaO würde sich berechnen

C 39,5 H 6,1 Ba 9,4 %

Der Barytgehalt des Präparates ist bemerkenswert klein.

Barytverbindung aus löslicher Stärke. 1,5 gr sog. lösliche Stärke (nach *Zulkowsky*) und 1,5 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd wurden in je 15 cm³ heissem, ausgekochtem Wasser gelöst und die klaren kalten Lösungen vereinigt. Die Barytverbindung fällt grösstenteils aus; sie wurde nach einigem Stehen abgesaugt, mit verdünntem Alkohol (1:1), hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,3834 gr Subst. gaben 0,1161 gr BaSO₄
 0,006256 gr Subst. gaben 0,007074 gr CO₂ und 0,003011 gr H₂O
 0,013946 gr Subst. gaben 0,016007 gr CO₂ und 0,006768 gr H₂O
 Gef. C 30,85; 31,57 H 5,39; 5,43 Ba 17,82%

Barytverbindung der Naturstärke. 1 gr Maisstärke wurde in 100 cm³ Wasser im Autoklaven bei 130° gelöst und die erkaltete Lösung mit einer solchen von 1 gr kryst. Bariumhydroxyd in 100 cm³ Wasser vereinigt. Auf Zusatz von 200 cm³ Alkohol fiel ein weisser Niederschlag aus, der abgenutscht und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

Nach der Vakuumtrocknung zeigte er folgende Zusammensetzung:

0,2138 gr Subst. gaben 0,0547 gr BaSO₄
 0,013426 gr Subst. gaben 0,01572 gr CO₂ und 0,006575 gr H₂O
 0,008359 gr Subst. gaben 0,009903 gr CO₂ und 0,004008 gr H₂O
 Gef. C 31,94; 32,32 H 5,48; 5,37 Ba 15,06%

Die Analysenresultate der aus den Amylosen einerseits, aus der Stärke andererseits unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Barytverbindungen ergeben eine verhältnismässig ähnliche Zusammensetzung für die Barytverbindungen der α -Tetramylose, β -Hexamylose, der Stärke und der sog. löslichen Stärke, während der α -Octamylose-baryt in der Zusammensetzung wesentlich abweicht:

Tetramylose-baryt:	1.	C 31,72; 32,56	H 5,54; 4,45	Ba 18,15%
	2.	„ 28,32; 28,98	„ 4,99; 5,10	„ 18,03; 17,73%
	3.	„ 34,18; 33,84	„ 4,92; 5,40	„ 15,78%
β -Hexamylose-baryt:		„ 28,16; 28,88	„ 5,04; 5,12	„ 18,07%
„lösliche Stärke“-baryt:		„ 30,85; 31,51	„ 5,39; 5,43	„ 17,82%
Stärke-baryt:		„ 31,94; 32,32	„ 5,48; 5,37	„ 15,06%
Octamylose-baryt:		„ 40,52; 40,63	„ 6,56; 6,84	„ 6,91%

Methylierung verschiedener Stärkearten.

Wir beschreiben im folgenden Methylostärke-präparate, die durch Methylierung von Weizenstärke, Reisstärke und Maisstärke gewonnen wurden. Zur Methylierung dienten Dimethylsulfat und Barytwasser; wir arbeiteten in genau derselben Weise wie *P. Karrer* und *C. Nägeli*

bei der Methylierung der Kartoffelstärke¹⁾ mit Dimethylsulfat und Bariumhydroxyd.

Methylierte Weizenstärke. Das Präparat war ziemlich stark aschehaltig, die gefundenen Analysenwerte sind daher etwas zu niedrig.

0,15529 gr Subst. gaben 0,00418 gr Asche; Asche 2,6 %
 0,00471 gr Subst. gaben 0,00898 gr AgJ (Methoxybest.); OCH₃ 25,2 %
 0,5177 gr Subst. gaben in 15 gr H₂O eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,060°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{1850 \times 0,5177}{0,060 \times 15} = 1060$$

Polarisation in Wasser (5 cm-Rohr):

$$[\alpha]_D = \frac{+1,58 \times 9,1868}{0,5 \times 1 \times 0,1605} = +181^\circ$$

Methylierte Reisstärke.

0,1142 gr Subst. gaben 0,0003 gr Asche; Asche 0,2 %
 0,00488 gr Subst. gaben 0,01162 gr AgJ (Methoxybest.); OCH₃ 31,46 %
 0,4791 gr Subst. zeigten in 15 gr H₂O eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,070°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{1850 \times 0,4791}{0,07 \times 15} = 844$$

Polarisation in Wasser (5 cm-Rohr)

$$[\alpha]_D = \frac{+3,08 \times 15,718}{0,5 \times 1 \times 0,507} = +191^\circ$$

Methylierte Maisstärke.

0,09797 gr Subst. gaben 0,00045 gr Asche; Asche 0,46 %
 0,004571 gr Subst. gaben 0,010551 gr AgJ (Methoxybest.); OCH₃ 30,49 %
 0,004230 gr Subst. gaben 0,010082 gr AgJ; OCH₃ 30,77 %

Beim Vergleich der analytischen Daten der mit Dimethylsulfat und Barytwasser methylierten Kartoffelstärke²⁾, Weizenstärke, Reisstärke und Maisstärke ergibt sich, dass die Produkte einander so ähnlich sind, wie man es bei den amorphen, sicherlich nicht ganz einheitlichen Verbindungen kaum erwarten durfte.

Vor allem bewegen sich ihre Molekulargewichte alle in derselben Größenordnung: von ca. 900—1200.

Die Einwirkung von Pankreassaft auf die Amylosen.

1. 0,1 gr Diamylose wurden in 6 cm³ Wasser gelöst, dazu 0,5 cm³ Pankreassaft gefügt und die Lösung 18 Stunden aufbewahrt. Sie redu-

¹⁾ Helv. 4, 199 (1921).

²⁾ Helv. 4, 185 u. ff. (1921).

zierte schon nach kurzer Zeit *Fehling'sche* Lösung, nach 18 Stunden wurde eine Cupro-oxydmenge gefällt, die 8,7 mgr Cu entsprach, somit ca. 7,5 mgr Maltose anzeigte.

Gleich nach der Zugabe der Diastaselösung wurde polarisiert, hierauf nach 18 Stunden wieder; die Drehung hatte sich nicht verändert.

2. 0,084 gr Diamylose, 5 cm³ Wasser, 0,5 cm³ Pankreassaft. Nach 15 Stunden entsprach das Reduktionsvermögen 5 mgr Cu, somit waren ca. 4,3 mgr Maltose gebildet. Das optische Drehungsvermögen der Lösung veränderte sich während des Versuches nicht.

3. 0,39 gr Diamylose, 10 cm³ Wasser, 1 cm³ Pankreassaft. Nach 24 Stunden entspricht das Reduktionsvermögen der Lösung 15 mgr Cu. Es sind daher 13 mgr Maltose gebildet. Eine Veränderung des Drehungsvermögens der Lösung konnte nicht bemerkt werden.

4. 0,39 gr Diamylose wurden in 10 cm³ Wasser gelöst, dazu erst 1 cm³ Pankreassaft, nach 15 Stunden abermals 0,5 cm³ und nach 24 Stunden zum dritten Mal 0,5 cm³ Diastaselösung gegeben. Nach 32 Stunden wurde mit *Fehling'scher* Lösung aufgeköcht und dabei eine Cupro-oxydmenge erhalten, die 20 mgr Cu entsprach. Sie weist auf 17 mgr gebildete Maltose hin. Das Drehungsvermögen der Lösung änderte sich während des Versuches nicht.

5. 0,073 gr α -Tetramylose, 10 cm³ Wasser, 0,5 cm³ Pankreassaft. Nach 15 Stunden entspricht das Reduktionsvermögen 8 mgr Cu; es sind somit 0,007 gr Maltose gebildet.

6. 0,087 gr α -Tetramylose in 5 cm³ Wasser; 0,5 cm³ Pankreassaft. Reduktionskraft der Lösung nach 15 Stunden entspricht 8 mgr Cu, diese weisen auf 0,007 gr Maltose hin.

7. β -Hexamylose und α -Octamylose wurden durch die uns zur Verfügung stehende Pankreasdiastase nicht in reduzierenden Zucker verwandelt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide IX¹⁾.

Zur Kenntnis der Cellulose und des Lignins

von

P. Karrer und F. Widmer.

(11. VII. 21.)

Die vorzüglichen Resultate, die bei der Aufspaltung der Stärke mit Acetylbromid erhalten wurden²⁾, liessen den Wunsch aufkommen, auch die Cellulose in dieser Richtung zu prüfen. Daher haben wir Baumwolle teils mit trockenem, teils mit eisessighaltigem Acetylbromid bei verschiedenen Temperaturen behandelt.

Unterwirft man getrocknete Cellulose bei nicht zu hoher Temperatur (0°—15°) der Einwirkung von eisessig-freiem Acetylbromid, so ist das Resultat insofern ähnlich wie bei der Stärke, als auch hier amorphe, wenig Brom enthaltende Produkte entstehen, die jedenfalls nicht einheitlich sind und aus denen keine krystallisierten Anteile abgeschieden werden konnten; speziell enthalten sie weder Acetobromcellose noch Acetobromglucose.

Setzt man der Mischung gleichzeitig etwas Eisessig zu und lässt einige Tage bei Zimmertemperatur oder kürzere Zeit bei 30°—40° stehen, so bilden sich reichliche Mengen Acetobromcellose und wenig Acetobromglucose. Qualitativ ist der Abbau der Cellulose durch Acetylbromid somit ähnlich demjenigen der Stärke. Aber in der quantitativen Auswirkung der Reaktionen bestehen grosse Unterschiede. Während die Stärke durch Acetylbromid mit derselben Ausbeute in Acetobrommaltose verwandelt werden kann wie Maltose selbst, ist es uns bisher nicht gelungen, beim Umsatz der Cellulose mit Acetylbromid eine grössere Ausbeute wie 20% Acetobromcellose zu erhalten; und wenn sie sich auch noch etwas steigern lassen sollte, so wird sie schwerlich der theoretisch möglichen sehr nahe rücken. Daneben wurde immer etwas Acetobromglucose nachgewiesen, meistens allerdings wenig; der Rest war ein amorphes Produkt.

Die besten Ausbeuten an Acetobromcellose wurden bei höherer Temperatur erzielt (40°—50°), wo die Mischung Acetylbromid-Bromwasserstoff auf glucosidische Bindungen schon recht kräftig spaltend

¹⁾ VIII. Mitteilung, *Helv.* **4**, 678. (1921).

²⁾ *Helv.* **4**, 263, 692 (1921).

wirken kann, bei tiefer Temperatur blieb die Acetobrom-cellose-Ausbeute klein, oft sehr gering. Diese Versuche können daher keine Auskunft darüber geben, ob in der Cellulosemolekel Kettenstruktur oder ein polymerer Anhydrozucker vorliegt. Ist das letztere der Fall, was nach unseren Darlegungen über die Verbrennungswärme der Cellulose¹⁾ nicht zweifelhaft sein kann, so müssen die Valenzkräfte, welche die Polymerisation bewirken und den Zusammenhalt der Anhydrozucker-molekel durchführen, bedeutend festere sein als in der Stärke und im Glykogen, was übrigens aus der Bestimmung der Cellulose als nicht wieder abbaubare Gerüstsubstanz ohne weiteres verständlich ist.

Wir finden, dass auch Holz, Stroh und ähnliche Stoffe von Acetyl-bromid bei Zimmertemperatur sehr schnell (innert einigen Stunden) und — was nicht ohne weiteres zu erwarten war — restlos gelöst werden. Giesst man nachher auf Eis, so bildet sich ein amorpher körniger Niederschlag, der aus den Umsetzungsprodukten der Cellulose und des Lignins besteht. Die ersteren lassen sich durch Digestion mit kaltem oder lauwarmem Alkohol in Lösung bringen, das Ligninumsetzungsprodukt bleibt als fast weisses Pulver zurück. Die Loslösung des Lignins von der Cellulose mittelst Acetyl-bromid ist vielleicht die schonendste Methode der Lignin-Cellulose-Trennung, die heute bekannt ist. Wenn hierbei keine Cellulose-Lignin-Verbindung, sondern ein Gemenge reiner Cellulosederivate und reiner Ligninderivate entsteht, so darf dies als Unterstützung der Auffassung, dass Lignin und Cellulose nicht chemisch verbunden im Holz vorliegen, angesehen werden.

Das nach unserer Methode erhältliche Ligninderivat ist bromhaltig. Wir möchten es in verschiedenen Richtungen weiter untersuchen.

Experimenteller Teil.

Bei 110° getrocknete Watte wird bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung von reinem Acetyl-bromid oder einer Mischung von Acetyl-bromid mit wenig Eisessig unterworfen. Nach Beendigung des Prozesses wird auf Eis gegossen und der ausfallende Niederschlag abgenutscht. Er wird noch in feuchtem Zustand in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung getrocknet und nach dem Zusatz von Ligroïn zur Verdunstung stehen gelassen. Ist Acetobrom-cellose entstanden, so krystallisiert diese bald aus; nachdem die Hauptmenge Lösungsmittel verdunstet ist, erscheinen die charakteristischen Nadeln der Acetobrom-glucose.

¹⁾ Helv. 4, 691 (1921).

1) 5 gr trockene Watte, 50 gr Acetylbromid. Einwirkungsdauer acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur. Vollständiger Feuchtigkeitsausschluss. Es wurden weder Acetobrom-cellose noch Acetobrom-glucose erhalten.

2) 2 gr Watte, 15 gr Acetylbromid, $\frac{1}{2}$ cm³ Eisessig. Bei gewöhnlicher Temperatur acht Tage aufbewahrt.

Ausbeute: 0,4 gr Acetobrom-cellose, Spuren von Acetobrom-glucose.

3) 2 gr Watte, 15 gr Acetylbromid, 5 cm³ Eisessig. Aufbewahrt bei 20°.

Ausbeute: 0,6 gr Acetobrom-cellose, wenig Acetobrom-glucose.

4) 2 gr reines Filtrierpapier, 15 gr Acetylbromid, $\frac{1}{2}$ cm³ Eisessig. Bei 40° 48 Stunden gehalten.

Ausbeute: 0,6 gr Acetobrom-cellose, wenig Acetobrom-glucose.

5) 2 gr Watte, 20 gr Acetylbromid, $\frac{1}{2}$ cm³ Eisessig. Zwölf Stunden bei 45° gehalten.

Ausbeute: 0,8 gr Acetobrom-cellobiose und 0,07 gr Acetobrom-glucose.

Viele andere ähnliche Versuche gaben keine bessern Resultate.

Aufschluss von Holzmehl mit Acetylbromid.

5 gr getrocknetes Buchenholz- oder Tannenholzmehl wurden mit 30 gr Acetylbromid übergossen und während zwölf Stunden bei Zimmer-temperatur stehen gelassen. Dabei tritt vollkommene Lösung ein. Man giesst jetzt auf Eis, wobei ein amorpher körniger Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit Alkohol digeriert. Dabei gehen die der Cellulose entstammenden Produkte vollkommen in Lösung, das Ligninderivat bleibt zurück. Zur Reinigung wurde es in wenig kaltem Aceton gelöst und daraus mit Alkohol wieder gefällt.

Es stellt so ein fast weisses, amorphes Pulver dar, das in Chloroform und Aceton spielend löslich, in Alkohol wenig, in Wasser gar nicht löslich ist. *Fehling'sche* Lösung wird, selbst nach dem Erhitzen mit Salzsäure, nicht reduziert. Der Körper enthält reichlich Brom, das sehr leicht substituiert wird.

Wir untersuchen die Verbindung weiter.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bemerkungen über das Chelerythrin

von

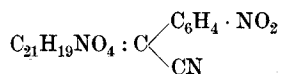
P. Karrer.

(11. VII. 21.)

Vor vier Jahren beschrieb ich einige neuartige Reaktionen und Umsetzungen des Papaveraceen-Alkaloïds Chelerythrin, von dem man damals nicht viel mehr als die empirische Zusammensetzung kannte¹⁾.

Jene Mitteilung hat neuerdings *Gadamer*²⁾ einer eigenartigen Kritik unterzogen, auf die ich im folgenden eingehen möchte.

Für das wasserfreie Chelerythrin hatten schon *E. Schmidt, König, Tietz* und *R. Fischer*³⁾ die Formel $C_{21}H_{17}NO_4$ aufgestellt, die auch mit meinen Analysen übereinstimmte. Ich stellte dann aus dem Chelerythrin durch Einwirkung von Kaliumcyanid ein Chelerythrin-cyanid $C_{22}H_{18}N_2O_4$, mit Phenylhydrazin ein Chelerythrin-phenylhydrazon $C_{21}H_{19}NO_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, mit Acetylaceton ein Kondensationsprodukt $C_{21}H_{19}NO_4 : C(CO \cdot CH_3)_2$, mit p-Nitrobenzylcyanid ein solches von der Formel



her und glaubte, damit eine Carbonylgruppe im Chelerythrin nachgewiesen zu haben. Ich schrieb über diese Verbindungen u. a. folgendes:

„Die Analysen des Cyanids, des Phenylhydrazons und der Verbindungen von Chelerythrin mit Methylenkörpern könnten zur Annahme verleiten, als ob in allen diesen Derivaten einfach eine Addition von HCN, $H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$ resp. Methylenverbindungen an das Chelerythrinmolekül $C_{21}H_{17}NO_4$ stattgefunden hätte. Da aber von den Eigenschaften dieser Körper keine einzige für, dagegen sehr zahlreiche gegen Additionsverbindungen sprechen, so bleibt uns nur die Annahme übrig, dass das Chelerythrin auch in der Zusammensetzung $C_{21}H_{19}NO_5$ (d. h. mit $1H_2O$ mehr) auftreten kann . . .“

¹⁾ B. 50, 212 (1920).

²⁾ Arch. Pharm. 258, 148 (1920).

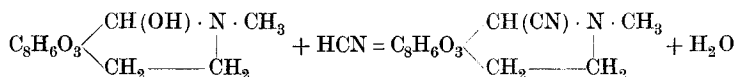
³⁾ Arch. Pharm. 231, 150 u. ff. (1893); 239, 412 (1901).

Herr *J. Gadamer* nimmt nun an, dass im Chelerythrin zwei Methoxylgruppen vorkommen (was übrigens von *Hugo Bauer* und *K. Th. Hedinger*¹⁾ neuerdings wieder bestritten wird), ferner setzt er wegen gewissen Zusammenhängen des Chelerythrins mit Homochelidonin im Chelerythrin eine Methylenoxydgruppe voraus, die er allerdings nicht nachweisen kann, und schreibt dann weiter:

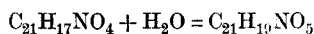
„Homochelidonin und Chelerythrin enthalten zwei Methoxylgruppen, ersteres ausserdem eine Dioxymethylengruppe. Für Chelerythrin ist eine solche nicht nachgewiesen und nach den Arbeiten von *Karrer* sollte eine Methylenoxydgruppe in Chelerythrin nicht enthalten sein können, da er von den beiden nicht bestimmten Sauerstoffatomen eines als Carbonylsauerstoff bestimmt zu haben glaubt, während das letzte der Träger der basischen Eigenschaften des Chelerythrins sein könnte. Die weiteren Ausführungen von *Karrer* scheinen darauf hinzuweisen, dass dieses basische Sauerstoffatom mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom identisch wäre. Jedenfalls aber blieben die für die Methylenoxydgruppe erforderlichen Sauerstoffatome auch dann nicht verfügbar“.

Hätte Hr. *J. Gadamer* meine oben zitierte Äusserung gelesen, so hätte er nicht zu dieser unrichtigen Folgerung gelangen können; ich habe ausdrücklich hervorgehoben, dass das Chelerythrin, wenn es als Carbonylverbindung reagiert, dies in der Form $C_{21}H_{19}NO_5$ (also mit 5 Sauerstoffatomen) tun muss. Es bleibt somit trotz zwei Methoxyl- und einer Methylenoxydgruppe ein Sauerstoffatom für die Carbonylgruppe übrig.

Wie ich mir das Zustandekommen und die Reaktionen der Chelerythrin-carbonylgruppe vorstellte, hatte ich anlässlich der Beschreibung des Chelerythrin-cyanids wie folgt ausgeführt: „Wir kennen andere Alkaloide, wie z. B. das *Kotarnin*, wo solche Cyanderivate sich ganz ähnlich leicht und nach derselben Methode bilden wie hier beim Chelerythrin. Dort wird jeweilen eine Hydroxylgruppe durch den Cyanrest ersetzt:



An ähnliche Verhältnisse könnte man darum auch beim Chelerythrin denken, dann müssten wir dem Chelerythrin aber die Formel



zuweisen.“

¹⁾ Arch. Pharm. 258, 167 (1920).

J. Gadamer aber schreibt: „Es kann daher im Chelerythrin keine Ketogruppe (ich hatte immer nur von Aldehyd- oder Keto-gruppe gesprochen, d. Aut.) vorhanden sein. Vielmehr sind die von *Karrer* als Carbonylreaktionen aufgefassten chemischen Vorgänge durchaus analog den beim Kotarnin und Berberin beobachteten.“

Es ist unverständlich, wie *J. Gadamer* hier einen Gegensatz zu meinen Ausführungen aufstellen kann, da ich, wie aus dem obenstehenden Zitat hervorgeht, das mit dem Kotarnin analoge Verhalten des Chelerythrins in ganz gleicher Weise hervorgehoben habe. Dass man aber Kotarnin und Berberin auch als Carbonylverbindungen aufzufassen berechtigt ist, bedarf heute keiner Begründung mehr. Genau so liegen die Verhältnisse auch beim Chelerythrin. Ich muss daran festhalten, zuerst auf das analoge Verhalten von Chelerythrin und Kotarnin-ähnlichen Körpern hingewiesen zu haben.

Ein wichtiger Unterschied zwischen Chelerythrin einerseits, Kotarnin und Berberin andererseits bleibt aber bestehen. Während die aus den beiden letztgenannten Alkaloiden durch Veränderung ihrer Carbonylgruppe entstehenden Derivate Basen bleiben, sind alle Abkömmlinge des Chelerythrins, die durch Kondensation mit der Chelerythrin-carbonylgruppe entstanden sind, neutrale, in Säuren unlösliche Körper. Ich hatte daher seiner Zeit den Schluss gezogen, dass die basische Funktion im Chelerythrin nicht vom Stickstoff, sondern von einer andern Atomgruppierung, möglicherweise von der Carbonylgruppe, erfüllt werde. Dafür spricht auch die Farbe der Chelerythrinsalze. Ohne diese Argumente in irgend einem Punkte zu widerlegen, schreibt Hr. *Gadamer*: „Das Chelerythrin ist in seinen Salzen eine quaternäre Base, deren basische Eigenschaften auf den Stickstoff zurückzuführen sind“. Demgegenüber halte ich an meiner früheren Auffassung, die durch Versuchsmaterial reichlich gestützt ist, fest.

In den Schmelzpunkten der Chelerythrin-derivate, die *Gadamer* nach meinen Vorschriften herstellte, konnte er wiederholt grössere und kleinere Abweichungen von den von mir gegebenen Zahlen feststellen.

Ich hatte seiner Zeit verschieden gereinigte Chelerythrin-präparate zu den Umsetzungen benutzt. Es ist richtig, dass die niedriger schmelzenden Präparate noch nicht ganz rein gewesen sind und wahrscheinlich kleine Mengen einer isomeren oder nahe verwandten Base enthalten haben. Dagegen waren das aus Essigester wiederholt umkrystallisierte Chelerythrin und die aus ihm dargestellten Derivate einheitlich. Für das aus diesem Chelerythrin erhaltene Cyanid fand ich damals Smp. 248^o¹⁾. Hr. *Gadamer* will aus einem „notorisch reinen Chelerythrin“

¹⁾ B. 50, 217 (1917).

das er in seiner Institutssammlung vorfand und über dessen Gewinnung bezw. Reinigung er keine Angaben macht, ein Chelerythrin-cyanid mit dem Smp. 258° erhalten haben. Ich habe neuerdings aus *Sanguinaria canadensis* nach der Methode von *R. Fischer*¹⁾ ein Chelerythrinpräparat isoliert, und das krystallalkoholhaltige Produkt so oft aus Essigester umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte; es schmolz dann bei 205°. *R. Fischer* gibt für reines alkoholhaltiges Chelerythrin den Smp. 203°²⁾ an, *Bauer* und *Hedinger* fanden 207°³⁾. Unser Präparat gab mit Säuren rein eigelbe Salze; seine Lösung fluorescierte nicht. Das daraus hergestellte Cyanid schmolz bei 248° bis 249°, genau wie ich früher angegeben hatte.

Ich halte daher daran fest, dass dies der Schmelzpunkt des reinen Chelerythrin-cyanids ist. Das reine Chelerythrin-phenylhydrazon schmilzt entsprechend meiner damaligen Angabe bei 158—160°.

Dagegen ist der früher für das kurz erwähnte Dihydrochelerythrin angegebene Schmelzpunkt zu tief; es wurde seiner Zeit ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das Präparat noch einer genaueren Untersuchung bedürfe, die aus Materialmangel erst jetzt wieder aufgenommen werden konnte. Dihydrochelerythrin schmilzt bei 162—163°. (*J. Gadamer* 160—162°.)

Durch Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen hatte ich seiner Zeit die Alkylchelalbine hergestellt und für diese die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot \text{Alkyl}$ ermittelt. Hr. *J. Gadamer* hat dieselben nicht untersucht, schreibt aber über sie folgendes:

„Über die Chelalbinverbindungen möchte ich mich nicht äussern oder doch nur dahin, dass mir die von *Karrer* angenommene Abspaltung einer Kette C_5H_5O sehr unwahrscheinlich ist.“

Wir haben daher das Methylchelalbin neuerdings dargestellt und nach dem Trocknen bei 120° analysiert. Wir fanden:

C 72,51	H 5,70	N 4,99 %
---------	--------	----------

Die früher gefundenen Werte waren:

C 72,64; 72,37	H 5,78; 5,58 %	
Ber. für $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot CH_3$ C 72,59	H 5,33	N 4,98 %

Es wäre daher interessant, zu erfahren, welche andere empirische Formel Hr. *J. Gadamer* an Stelle von $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot CH_3$ in Vorschlag bringen würde.

Das reine Methylchelalbin schmilzt bei 204°.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Arch. Pharm. **239**, 412 (1901). ²⁾ l. c. ³⁾ Arch. Pharm. **258**, 168 (1920).

Oxycarbonylverbindungen VI¹⁾. Über Phloroglucin- und Resorein-Ketone

von

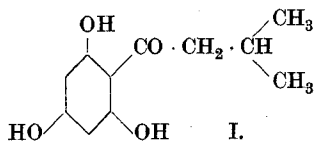
P. Karrer und S. Rosenfeld.

(11. VII. 21.)

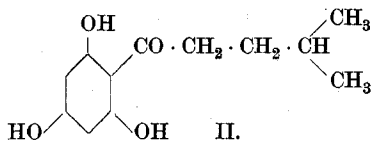
Vor einiger Zeit hat der eine von uns über die Synthese verschiedener Phlorbutyrophenone und Phlor-isobutyrophenone berichtet²⁾; diese Verbindungen interessierten, weil sie als einfache Vorbilder der Filixkörper zu betrachten sind; und tatsächlich zeigten sie auch wie diese die charakteristische Wirkung auf Würmer.

Da die meisten Antihelminthica Buttersäure- bzw. Isobuttersäure-derivate sind, so hat man die spezifische Wirkung mit deren Buttersäurerest in Beziehung gebracht³⁾. Wir beabsichtigten, durch die vorliegende Untersuchung etwas zur Klärung dieser Frage beizutragen.

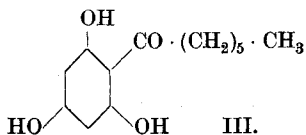
Zu diesem Zwecke haben wir die Homologen der Phlorbutyrophenone mit längeren aliphatischen Seitenketten aufgebaut und zum Vergleich auch die entsprechenden Resorcinderivate synthetisiert. An ihnen musste sich feststellen lassen, in welchem Punkt der homologen Reihe die Wirksamkeit ihr Maximum erreicht. Wir beschreiben nachstehend folgende Produkte:



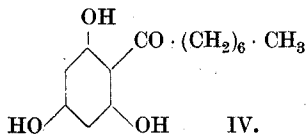
Phlor-isovalero-phenon.



Phlor-isocapro-phenon.



Phlor-oenantho-phenon.

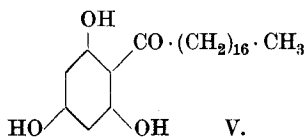


Phlor-caprylo-phenon.

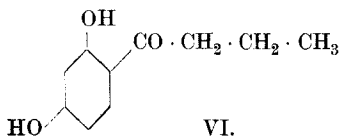
¹⁾ V. Mitteilung, *Helv.* **4**, 203 (1921).

²⁾ P. Karrer, *Helv.* **2**, 466 (1919).

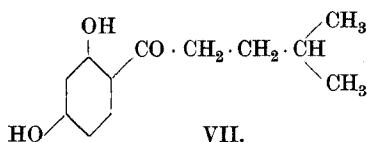
³⁾ A. Fränkel, *Arzneimittelsynthese*. Berlin 1919 (IV. Auflage), Seite 736.



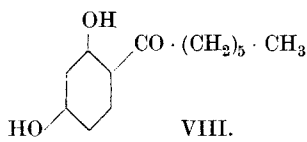
Phlor-stearo-phenon.



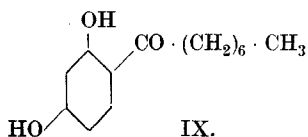
Res-butyro-phenon.



Res-isocapro-phenon.



Res-oenantho-phenon.



Res-capryo-phenon.

Alle oben genannten Verbindungen sind aus Phloroglucin bzw. Resorcin und den Fettsäurenitrilen unter der Wirkung von Chlorwasserstoff dargestellt worden; die Methode ist dieselbe, die früher zur Synthese der Phlorbutyrophenone diente. Die Produkte sind alle neu mit Ausnahme des Res-butyrophenons, das kürzlich von *T. B. Johnson* und *F. W. Lane* auf andere Weise erhalten worden ist¹⁾.

Alle Ketone krystallisieren gut, die meisten mit Wasser. In organischen Lösungsmitteln sind sie vielfach gut löslich, so in Alkohol, in Äther, in Chloroform. In kaltem Wasser lösen sie sich wenig auf. Ferrichlorid färbt ihre wässrig-alkoholischen Lösungen braunrot. Eine besondere Bemerkung ist über ihre Schmelzpunkte notwendig. Die krystallwasserhaltigen Verbindungen schmelzen tiefer als die wasserfreien. In einzelnen Fällen beobachteten wir bei demselben Keton Krystalle, die sich im Wassergehalt, Schmelzpunkt und in der Krystallgestalt von-

¹⁾ Am. Soc. **43**, 348 (1921). *Johnson* und *Lane* beschreiben in ihrer Abhandlung Versuche, aus Resorcin und Bromcyan nach der von mir vorgeschlagenen Methode (Helv. **2**, 89 [1919]) Resorcinaldehyd zu bereiten, und erwähnen, dass sie hierbei nur Ausbeuten von 13–21% an Aldehyd erhielten. Wenn die Autoren, wie sie angeben, nach meiner Vorschrift verfahren, so ist es unzulässig, die Aldehydausbeute auf das verwendete Resorcin zu beziehen, da dieses in jenen ersten Versuchen im Überschuss zur Anwendung kam; auf Bromcyan berechnet, würden *Johnson* und *Lane* 25–40% Resorcinaldehyd isoliert haben.

Wir erhalten bei Benutzung äquimolekularer Mengen von Resorcin und Bromcyan ca. 40% Resorcinaldehyd.

einander unterschieden. Hieher gehört z. B. die folgende Beobachtung: das früher beschriebene Phlor-isobutyrophenon krystallisierte damals mit 1 Mol. Wasser in Nadeln und schmolz wasserfrei bei 177—178°. In neuen Versuchen erhielten wir die Verbindung immer mit 2 Mol. Wasser, oft in ideal ausgebildeten, grossen Rhomboëdern; dieses krystallwasserhaltige Phlor-isobutyrophenon schmolz bei 68°, in wasserfreiem Zustand bei 138—140°. Worauf die beobachteten Unterschiede zurückgehen, können wir nicht sagen. Das verwendete Isobuttersäure-nitril ist auf seine Einheitlichkeit geprüft worden.

Im folgenden geben wir eine Zusammenstellung der synthetisierten homologen Ketone unter Aufführung ihrer Schmelzpunkte in wasserhaltigem und wasserfreiem Zustand:

	H ₂ O-Gehalt	Smp. wasserhaltig	Smp. wasserfrei
Phlor-butyro-phenon	1 H ₂ O		179—180°
Phlor-isobutyro-phenon	2 H ₂ O ¹⁾	68°	138—140 ⁰¹⁾
Phlor-isovalero-phenon	1 H ₂ O	95°	176—178°
Phlor-isocaprono-phenon	1 H ₂ O	104°	122°
Phlor-oenantho-phenon	1 H ₂ O	98—100°	107°
Phlor-caprylo-phenon	1 H ₂ O	106°	124°
Phlor-stearo-phenon	1 H ₂ O	118—120°	126—127°
Res-butyro-phenon	ca. $\frac{1}{2}$ H ₂ O	51—52°	70°
Res-isocaprono-phenon	?	47°?	83—84°
Res-oenantho-phenon	ca. $\frac{1}{2}$ H ₂ O	41—43°	48—49°
Res-caprylo-phenon	ca. $\frac{1}{2}$ H ₂ O	56—58°	59°

Die pharmakologische Prüfung der neuen Verbindungen hatte wieder in liebenswürdiger Weise Herr Geheimrat *Straub* übernommen, dem wir hierfür auch an dieser Stelle bestens danken möchten. Die Ketone wurden durch etwas Magnesiumoxyd in Lösung gebracht und somit ihre Magnesiumsalze dem Wurm injiziert. Es wurde bei jedem Keton die kleinste, für den Wurm tödliche Dosis ermittelt. Die Wirkung ist dann der Filixsäurewirkung ganz analog, wenn das Versuchstier an der Injektionsstelle nach einigen Stunden zerfliesst unter Ausbreitung einer totalen Lähmung über das ganze Tier.

Die Versuche haben nun ergeben, dass Phlor-isovalero-phenon, Phlor-oenantho-phenon, Phlor-caprylo-phenon und Phlor-stearo-phenon

¹⁾ Früher mit 1 Mol. H₂O erhalten; das wasserfreie Produkt schmolz höher (177 bis 178°).

in letalen Dosen die Würmer nicht zum Zerfließen bringen; die Injektionsstelle bleibt unverändert. Dagegen sind nach Injektionen von Res-butyro-phenon, Res-isocaprono-phenon, und namentlich Phlor-isocaprono-phenon die Würmer an der Injektionsstelle zerflossen, genau wie bei der Filixsäure.

Das filixsäure-ähnlichste Präparat ist nach dem Urteil von Herrn *Straub* das Phlor-isocaprono-phenon; keines der früher untersuchten Präparate kam der Filixsäure so nahe wie dieses.

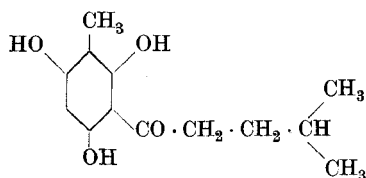
Aus den mitgeteilten Prüfungsergebnissen ziehen wir folgende Schlüsse:

1. Der Phloroglucinkern, der in allen Filixpräparaten vorhanden ist, scheint für die Wurmwirkung nicht unbedingt erforderlich; er kann auch durch den Resorcinrest ersetzt werden.

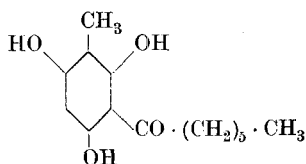
2. Die Buttersäure- bzw. Isobuttersäurereste, die sich in vielen Antihelminthica nachweisen lassen und die man als Träger der spezifischen Wirkung angesprochen hat, sind ohne Nachteil für die Wurmwirkung durch gewisse andere Säurereste ersetzbar; am günstigsten ist von den untersuchten der Isocapronsäurerest.

3. In der homologen Reihe der untersuchten Phloroglucin-Fettsäureketone bedeutet Phlor-isocaprono-phenon das Maximum der Wirksamkeit gegen Würmer.

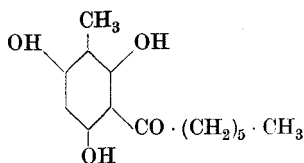
Endlich wurden auch einige vom Methyl-phloroglucin sich ableitende Ketone aufgebaut, und zwar das Methylphlor-isocaprono-phenon X, das Methylphlor-oenantho-phenon XI und das Methylphlor-caprylophenon XII.



X.



XI.



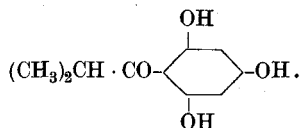
Sie schliessen sich an das früher¹⁾ beschriebene Methylophlorbutyrophenon an.

Experimenteller Teil.

Alle unten beschriebenen Ketone wurden in der Weise hergestellt, dass man in die absolut trockene ätherische Lösung von Phloroglucin bezw. Resorcin, Fettsäurenitril und etwas geschmolzenem Zinkchlorid einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitete. Dabei krystallisierte in den meisten Fällen das Ketimid-chlorhydrat nach einiger Zeit aus. Es wurde abgetrennt und durch Verseifen mit kochendem Wasser in das zugehörige Keton übergeführt. In denjenigen Fällen, in denen eine Krystallisation des Ketimidchlorhydrates nicht bewirkt werden konnte, haben wir das aus dem Äther ausgefallene Öl direkt der Verseifung unterworfen.

Die Ketone fallen in vielen Fällen zuerst ölig aus und krystallisieren dann erst nach ein- oder mehrmaligem Umlösen aus geeigneten Lösungsmitteln.

Phlor-isobutyro-phenon.



Zur Darstellung dieses Ketons dienten 10 gr trockenes Phloroglucin, 8 gr Isobuttersäurenitril und 2 gr Zinkchlorid. Die Reaktion und Aufarbeitung wurde in der früher²⁾ beschriebenen Weise ausgeführt. Das Phlor-isobutyro-phenon wurde nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in hübsch ausgebildeten Rhomboëdern erhalten, deren Schmelzpunkt bei 68° lag. Diese Krystalle enthielten ungefähr 2 Mol. Krystallwasser und zeigten Neigung zum Verwittern. Sie sind in heissem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid braunrot.

0,00930 gr Subst. gaben 0,01755 gr CO₂ und 0,00642 gr H₂O

C₁₀H₁₂O₄ · 2 H₂O Ber. C 51,72 H 6,9%

Gef. „ 51,45 „ 7,6%

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz lag bei 138—140°.

¹⁾ Helv. 2, 476 (1919).

²⁾ Helv. 2, 475 (1919).

Phlor-isovalero-phenon (Formel I).

Ausgangsmaterialien: 10 gr wasserfreies Phloroglucin, 8 gr Isovaleronitril, 3 gr Zinkchlorid (geschmolzen), 100 cm³ Äther.

Das Ketimidchlorhydrat krystallisiert schnell aus. Nach der Verseifung fällt das Phlor-isovalero-phenon erst ölig aus, erstarrt dann nach einigem Stehen. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert.

Das Phlor-isovalero-phenon ist in Wasser schwer löslich. Die Krystallform ist verschieden; wir beobachteten Nadeln, Blättchen, und bei sehr langsamer Krystallisation hübsche, durchsichtige Rhomboëder, die an der Luft beim Trocknen rasch verwittern. Das Phlor-isovalero-phenon scheint mit 1 Mol. H₂O zu krystallisieren, das aber leicht partiell abgegeben wird. Das krystallwasserhaltige Phlor-isobutyro-phenon schmilzt bei ca 95°, wird einige Grade höher wieder fest, und schmilzt dann zum zweitenmal bei 177—178°, dem Schmelzpunkt des wasserfreien Produktes.

0,008645 gr Subst. gaben 0,018265 gr CO₂ und 0,005195 gr H₂O
 $C_{11}H_{14}O_4 \cdot H_2O$ Ber. C 57,87 H 7,06 %
 Gef. „ 57,64 „ 6,75 %

Das wasserfreie, bei 105° getrocknete Phlor-isovalero-phenon schmilzt bei 178° und gab die folgenden Analysenwerte:

0,008515 gr Subst. gaben 0,019665 gr CO₂ und 0,004685 gr H₂O
 0,013670 gr Subst. gaben 0,031723 gr CO₂ und 0,008192 gr H₂O
 $C_{11}H_{14}O_4 \cdot H_2O$ Ber. C 62,85 H 6,7 %
 Gef. „ 63,00; 63,31 „ 6,15; 6,7 %

Das Phlor-isovalero-phenon ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heissem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ferrichlorid färbt die wässrige Lösung braunrot.

Phlor-isocapro-phenon (Formel II).

Zur Darstellung wurden 10 gr wasserfreies Phloroglucin, 8 gr Isocapronitril, 3 gr geschmolzenes Zinkchlorid und 125 cm³ Äther verwendet. Das Ketimidchlorhydrat krystallisiert gut, das Phlor-isocapro-phenon scheidet sich nach der Verkochung des Ketimids beim Erkalten krystallin (in Blättchen) aus. Es krystallisiert mit 1 Mol. H₂O und sieht rein weiss aus. Smp. 104°.

0,009542 gr Subst. gaben 0,020625 gr CO₂ und 0,00600 gr H₂O
 $C_{12}H_{16}O_4 \cdot H_2O$ Ber. C 59,48 H 7,49 %
 Gef. „ 58,95 „ 7,03 %

Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 122° und gab folgende Analyse:

0,0097 gr Subst. gaben 0,02276 gr CO₂ und 0,00626 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,25	H 7,19 %
	Gef. „ 64,00	„ 7,22 %

Das Phlor-isocapro-phenon ist in Wasser schwer löslich; seine Lösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid braunrot.

Phlor-oenantho-phenon (Formel III).

Dargestellt aus 7 gr trockenem Phloroglucin, 8 gr Heptylsäurenitril, 3 gr Zinkchlorid und 125 cm³ Äther.

Das krystallisierte Ketimidchlorhydrat gab bei der Verseifung zunächst ein Öl, das erst allmählich erstarrte. Beim Umkrystallisieren aus Wasser, zweckmässig unter Tierkohlezusatz, wurde dann das Phlor-oenantho-phenon in glänzenden farblosen Blättchen erhalten. Das Keton krystallisiert mit 1 Mol. H₂O und schmilzt lufttrocken bei 98—100°.

0,011110 gr Subst. gaben 0,024592 gr CO₂ und 0,008100 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₈ O ₄ · H ₂ O	Ber. C 60,9	H 7,86 %
	Gef. „ 60,4	„ 8,15 %

Das im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Phlor-oenantho-phenon schmilzt bei 107° und gab bei der Analyse folgende Werte:

0,01004 gr Subst. gaben 0,02415 gr CO₂ und 0,00698 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₈ O ₄	Ber. C 65,51	H 7,56 %
	Gef. „ 65,60	„ 7,78 %

Phlor-caprylo-phenon (Formel IV).

Ausgangsmaterial: 9 gr Phloroglucin, 9 gr Caprylsäurenitril, 3 gr wasserfreies Zinkchlorid, 125 cm³ Äther. Das salzsaure Ketimid krystallisiert schnell. Seine Verseifung lieferte das Phlor-caprylo-phenon, das in weissen, glänzenden, fettigen Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz 106°, der wasserfreien 124°.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,1922 gr verloren beim Trocknen 0,0119 gr H₂O.

0,009110 gr Subst. gaben 0,020760 gr CO₂ und 0,006733 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₀ O ₄ · H ₂ O	Ber. C 62,20	H 8,20	H ₂ O 6,65 %
	Gef. „ 62,16	„ 8,27	„ 6,21 %

Phlor-stearo-phenon (Formel V).

Zur Darstellung dienten 5 gr Phloroglucin, 9 gr Stearo-nitril, 3 gr Zinkchlorid, 100 cm³ Äther. Das Ketimidchlorhydrat krystallisierte nach längerem Einleiten des Chlorwasserstoffs aus. Wir haben es abgetrennt und in Wasser verkocht, wobei sich das gesuchte Keton als gelbliches, in Wasser fast unlösliches Öl abschied, das beim Erkalten fest wurde. Es kann aus Benzol umgelöst werden, und wird so als gelbliches, lockeres Pulver erhalten, das nicht deutlich krystallin war. Smp. der getrockneten Substanz 126°—127°.

0,00559 gr Subst. gaben 0,01509 gr CO₂ und 0,00510 gr H₂O

C ₂₄ H ₄₀ O ₄	Ber. C 73,42	H 10,30 %
	Gef. „ 73,62	„ 10,21 %

Die wässerig-alkoholische Lösung des Phlor-stearo-phenons wird durch Ferrichlorid braunrot gefärbt. Das Keton ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, warmem Benzol und Ligroin. Aus Wasser umgelöst enthält es 1 Mol. H₂O in lufttrockenem Zustand.

Res-butyro-phenon (Formel VI).

Der Versuch wurde mit 10 gr Resorein, 6 gr Butyronitril, 3 gr Zinkchlorid und 125 cm³ Äther angesetzt. In diese Mischung wurde an zwei aufeinanderfolgenden Tagen je drei Stunden Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Auch bei achttägigem Stehen dieser Mischung krystallisierte das Ketimidchlorhydrat nicht aus, es hatte sich am Boden aber ein schweres Öl gesammelt. Der überstehende Äther wurde darauf von dem Öl getrennt und letzteres mit Eiswasser zersetzt. Diese eiskalte, wässrige Lösung haben wir zur Entfernung von allfällig vorhandenem Ausgangsmaterial schnell ausgeäthert und hierauf verkocht. Dabei schied sich ein Öl aus, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit vermehrte. Das Öl trennten wir ab und kochten es wiederholt mit Wasser aus; aus den wässrigen Auszügen schieden sich beim langsamen Verdunsten gelbliche Krystallnadeln aus, deren Menge rasch zunahm. Durch nochmaliges Umkrystallisieren in heissem Wasser mit Tierkohlezusatz erhielten wir das Res-butyro-phenon rein weiss. Auch verdünnter Alkohol eignet sich für die Umkrystallisation.

Das Res-butyro-phenon enthält in lufttrockenem Zustand ½ Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 51—52°. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 40—50° steigt der Schmelzpunkt auf 70°. Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,0695 gr Subst. verloren beim Trocknen	0,0035 gr H ₂ O
0,00862 gr Subst. gaben	0,019960 gr CO ₂ und 0,00546 gr H ₂ O
0,00832 gr Subst. gaben	0,019930 gr CO ₂ und 0,005365 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₂ O ₃ · ½ H ₂ O	Ber. C 63,49 H 6,89 H ₂ O 4,76 %
	Gef. „ 63,17; 63,38 „ 7,08; 7,21 „ 5,03 %

Analyse des getrockneten Körpers:

0,00755 gr Subst. gaben	0,01838 gr CO ₂ und 0,00481 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₂ O ₃	Ber. C 66,6 H 6,7 %
	Gef. „ 66,4 „ 7,0 %

Res-isocaprono-phenon (Formel VII).

Die Verbindung wurde aus 10 gr wasserfreiem Resorcin, 9 gr Iso-caprononitril, 3 gr Zinkchlorid in 125 cm³ Äther hergestellt. Der Prozess verläuft ganz analog, wie er beim Res-butyro-phenon beschrieben wurde. Auch die Reinigung des anfangs ölig ausfallenden Ketons ist dieselbe; statt Wasser verwendet man zum Reinigen und Umkrystallisieren zweckmässig verdünnten Alkohol.

Wir erhielten das Res-isocaprono-phenon so in weissen Nadeln, manchmal auch in Blättchen, die krystallwasserfrei waren und bei 78° schmolzen. Einmal entstanden Blättchen, die lufttrocken bei 47° schmolzen und jedenfalls das krystallwasserhaltige Res-isocaprono-phenon waren.

Analyse des Präparates vom Smp. 83—84°.

0,08505 gr Subst. gaben	0,021450 gr CO ₂ und 0,005850 gr H ₂ O
0,008840 gr Subst. gaben	0,022285 gr CO ₂ und 0,005920 gr H ₂ O
C ₁₂ H ₁₆ O ₃	Ber. C 69,20 H 7,75 %
	Gef. „ 68,81; 68,77 H 7,69; 7,49 %

Das Res-isocaprono-phenon ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, sehr wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser. Ferrichlorid färbt die wässrige Lösung braunrot.

Res-oenantho-phenon (Formel VIII).

Das Ketön wurde aus 4 gr Resorcin, 4 gr Heptylsäurenitril und 2 gr Zinkchlorid in 100 cm³ Äther auf dieselbe Art, wie die niedrigeren Homologen, hergestellt. Auch hier krystallisierte das Ketimidchlorhydrat nicht, und das nach der Verseifung ausfallende rohe Res-oenantho-phenon war anfangs ölig. Es wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht;

diese wässerigen Extrakte liessen bei langsamem Verdunsten allmählich das Res-oenantho-phenon in weissen Krystallen — meist Blättchen — ausfallen.

Das so gewonnene lufttrockene Präparat schmolz bei 43° und war krystallwasserhaltig ($\frac{1}{2}$ Mol. Wasser).

0,019075 gr Subst.	gaben beim Trocknen 0,000755 gr H ₂ O		
0,006390 gr Subst.	gaben 0,015690 gr CO ₂ und 0,00452 gr H ₂ O		
C ₁₃ H ₁₈ O ₃ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Ber. C 67,5	H 8,30	H ₂ O 3,89 %
	Gef. „ 66,96	„ 7,91	„ 3,95 %

Das im Vakuum bei 35° getrocknete Res-oenantho-phenon schmilzt bei 49° und gab folgende Analyse:

C ₁₃ H ₁₈ O ₃	Ber. C 70,22	H 8,17 %
	Gef. „ 70,64	„ 8,65 %

Löslichkeitsverhältnisse und Ferrichloridreaktion sind ähnlich wie bei den niedrigeren Homologen.

Res-caprylo-phenon (Formel IX).

Ausgangsmaterial: 4 gr Resorcin, 4,5 gr Caprylsäurenitril, 2 gr Zinkchlorid, 100 cm³ Äther.

Der Umsatz vollzieht sich in ähnlicher Weise wie in den vorbeschriebenen Beispielen. Nach einigen Tagen wird das ölige Ketimidchlorhydrat verseift und das rohe Keton durch Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt. Farblose, glänzende Blättchen.

Das Res-caprylo-phenon enthält lufttrocken $\frac{1}{2}$ Mol. H₂O und schmilzt dann bei 58°; beim Trocknen im Vakuum bei 45° entweicht das Wasser vollkommen. Der Schmelzpunkt steigt wenig, auf 59°. Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,0387 gr Subst.	verloren beim Trocknen im Vakuum 0,0015 gr H ₂ O		
0,008655 gr Subst.	gaben 0,02158 gr CO ₂ und 0,00664 gr H ₂ O		
C ₁₄ H ₂₀ O ₃ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Ber. C 68,54	H 8,63	H ₂ O 3,67 %
	Gef. „ 68,00	„ 8,58	„ 3,87 %

Analyse des wasserfreien Res-caprylo-phenons:

0,002110 gr Subst.	gaben 0,00550 gr CO ₂ und 0,00158 gr H ₂ O		
C ₁₄ H ₂₀ O ₃	Ber. C 71,17	H 8,54 %	
	Gef. „ 71,09	„ 8,28 %	

Methylphlor-isocapro-phenon (Formel X).

Als Ausgangsmaterial benutzten wir 4 gr Methylphloroglucin, 9 gr Isocapronsäurenitril, 2 gr gepulvertes wasserfreies Zinkchlorid und

100 cm³ Äther. Da sich nach dem Sättigen des Äthers mit Chlorwasserstoff und längerem Stehen dieser Flüssigkeit das Ketimidchlorhydrat nicht ausschied, wurde die Ätherlösung auf Eis gegossen, die Ätherschicht vom Wasser getrennt und letzteres verkocht. Dabei fiel schon in der Siedehitze das Methylphlor-isocapro-phenon aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser (Tierkohle) und verdünntem Alkohol erhielt man es in schneeweissen Krystallen.

Smp. der bei 110° getrockneten Substanz 156°.

0,00881 gr Subst. gaben 0,02120 gr CO₂ und 0,00554 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₈ O ₄	Ber. C 65,52	H 7,60 %
	Gef. „ 65,63	„ 7,04 %

Methylphlor-oenantho-phenon (Formel XI).

Ausgangsprodukte: 2 gr Methylphloroglucin, 2 gr Heptylsäurenitril, 1 gr wasserfreies Zinkchlorid, 75 cm³ Äther. Das Ketimidchlorhydrat, das sich nach längerem Einleiten des Chlorwasserstoffs ölig ausschied, wurde in Wasser aufgenommen und darin durch Erhitzen verseift. Das Methylphlor-oenantho-phenon fällt dabei krystallin aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war es farblos und enthielt lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser.

Die getrocknete Substanz schmolz bei 143—144°.

C ₁₄ H ₂₀ O ₄	Ber. C 66,62	H 7,98 %
	Gef. „ 66,50	„ 8,32 %

Methylphlor-caprylo-phenon (Formel XII).

Zur Darstellung wurden benutzt: 2,5 gr Methylphloroglucin, 2,5 gr Caprylsäurenitril, 1 gr Zinkchlorid, 100 cm³ Äther.

Die Aufarbeitung geschah in üblicher Weise. Das Methylphlor-caprylo-phenon krystallisierte aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthielten.

Nach dem Trocknen bei 110° schmolz die Verbindung bei 135° und gab folgende Analysenwerte:

0,008180 gr Subst. gaben 0,020420 gr CO₂ und 0,005660 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₂ O ₄	Ber. C 67,65	H 8,32 %
	Gef. „ 68,08	„ 7,74 %

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

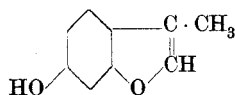
Synthesen in der Gruppe des Bergapten und anderer Oxycumaronderivate

von

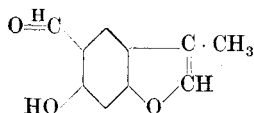
P. Karrer, A. Rüdinger, A. Glattfelder und L. Waitz.

(11. VII. 21.)

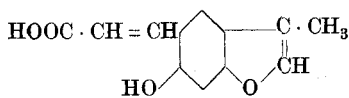
In einer früheren Abhandlung sind Versuche zur Synthese Bergapten-ähnlicher Stoffe beschrieben worden¹⁾. Wir hatten damals das 2-Methyl-5-oxycumaron I in den 2-Methyl-5-oxycumaron-aldehyd II übergeführt und versucht, aus ihm nach der *Perkin*'schen Synthese das Cumarin-cumaronderivat IV aufzubauen; dabei ist aber lediglich die 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure III erhalten worden, ein Ringschluss fand nicht statt.



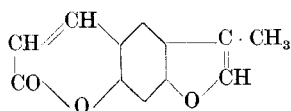
I.



II.

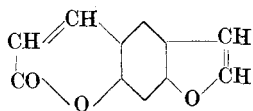


III.

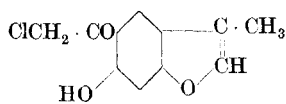


IV.

Ähnliche Resultate erzielten wir in der Reihe des 5-Oxycumarons, in der statt des erwarteten Cumarin-cumaron-Körpers V eine nicht rein erhaltene Substanz isoliert worden ist.



V.



VI.

¹⁾ P. Karrer, A. Glattfelder und Fr. Widmer, Helv. 3, 541 (1920).

Da endlich auch das 4-Chloraceto-2-methyl-5-oxycumaron VI keine Neigung zu Ringschluss zeigte, so wurde die Frage aufgeworfen, ob in allen zitierten Fällen die in 4-Stellung angenommenen Gruppen wirklich diese Stellung inne hätten, oder ob sie, entgegen den üblichen Substitutionsregeln, in 3-Stellung eingetreten waren, was naturgemäss das Ausbleiben des Ringschlusses erklärt hätte¹⁾.

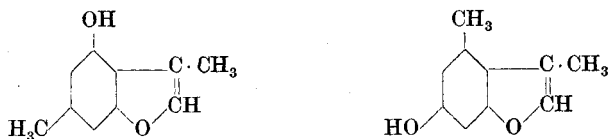
Zur Prüfung dieser Frage haben wir jetzt vom Orcin ausgehend eine analoge Reihe aufgebaut. Orcin wurde nach der Methode von *v. Kostanecki* und *J. Tambor*²⁾ mit Chloracetessigester zur 2,3-Dimethyl-5-oxycumaron-1-carbonsäure VII kondensiert, aus dieser durch Destillation die Carboxylgruppe abgespalten und das entstandene 2,3-Dimethyl-5-oxycumaron³⁾ VIII mit Blausäure und Chlorwasserstoff in den 2,3-Dimethyl-5-oxycumaron-4-aldehyd IX verwandelt; der Aldehyd, der *Perkin*'schen Reaktion unterworfen, lieferte wie in den früheren Fällen nicht das gesuchte Cumarin, sondern eine Substanz mit Säurecharakter, über deren Natur wir allerdings nichts Bestimmtes aussagen möchten, da wir sie nur in kleiner Menge und nicht genügend rein in Händen hatten. Vielleicht war sie die 2,3-Dimethyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure X oder deren Acetylderivat.

Da im 2,3-Dimethyl-5-oxycumaron VIII die Stellung 3 besetzt ist, so kann die Aldehydgruppe bei der Einführung nicht in 3-Stellung treten. Wenn daher dieser Aldehyd beim Kochen mit Essigsäure-

¹⁾ l. c. 545.

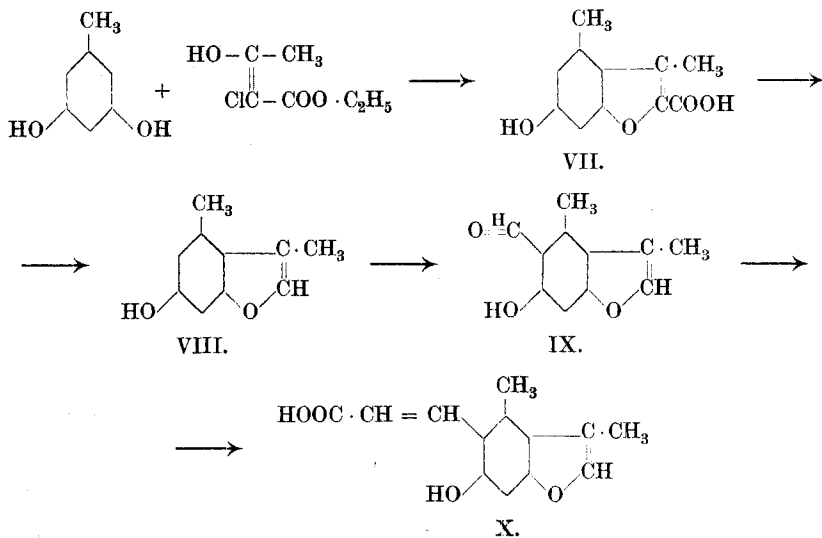
²⁾ B. 42, 902 (1919).

³⁾ *H. v. Pechmann* und *Erwin Hanke* (B. 34, 361 (1906)) haben auf etwas anderem Wege ein Dimethyl-oxycumaron hergestellt, für das sie die beiden folgenden Formeln in Erwägung ziehen

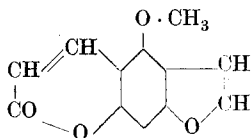


Ob unsere Verbindung, der zweifellos die Konstitution des 2,3-Dimethyl-5-oxycumarons zukommt, mit dem *Pechmann*'schen Körper identisch ist, vermögen wir nicht mit Sicherheit zu sagen. In den Eigenschaften stehen sie sich jedenfalls nahe: die alkalische Lösung beider Stoffe fluoresciert nicht; das *Pechmann*'sche Cumaron löst sich in kalter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die beim Erwärmen in Violett übergeht. Unsere Verbindung löst sich in kaltem Vitriolöl grüngelb, beim Erwärmen wird die Farbe violett, dann blau, schliesslich grün. In den Schmelzpunkten besteht dagegen eine grössere Differenz:

Pechmann und *Hanke* führen den Smp. 94° an, unser 2,3-Dimethyl-5-oxycumaron schmilzt bei 102°.



anhydrid und Natriumacetat nicht zum Ringschluss neigt, so besteht auch keine Veranlassung mehr zu bezweifeln, dass die früher beschriebene 2-Methyl-5-oxycumaron-4-acrylsäure tatsächlich die damals angenommene Konstitution besitzt. Warum die Anwesenheit des Cumaronringes die Schliessung des Cumarinringes verhindert, bleibt ungeklärt. In die Bergaptenformel von *Thoms*

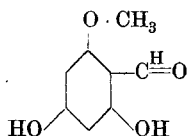


ist durch diese Beobachtung jedenfalls eine gewisse Unsicherheit gekommen, die das Beibringen von weiterem Beobachtungsmaterial erforderlich erscheinen lässt.

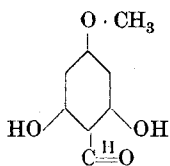
Wir haben uns bislang erfolglos bemüht, die Synthese des Bergaptenes zu verwirklichen. Aus Phloroglucin-monomethyläther liess sich zwar unschwer der Aldehyd bereiten, dem die Konstitution XI oder XII zukommt, und aus dem Aldehyd resultiert leicht ein Methoxy-7-acetoxycumarin XIII oder XIV¹⁾; bei dem Versuch, an die Cumarindoppelbindung Brom anzulagern, um über das Dibromid zum Cumaronderivat

¹⁾ Aus Materialmangel musste von einer genaueren Konstitutionsbestimmung abgesehen werden.

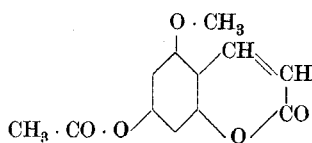
zu gelangen, trat aber immer gleichzeitig Kernbromierung ein. Der Versuch musste daher abgebrochen werden.



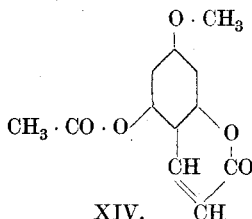
XI.



XII.

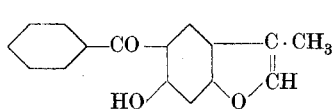


XIII.

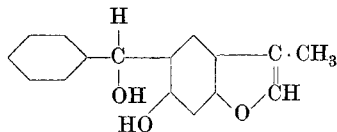


XIV.

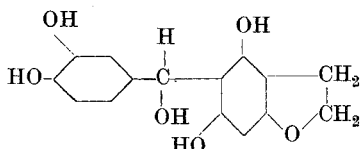
P. Karrer und *Fr. Widmer* hatten vor einiger Zeit¹⁾ über die Synthese des 2-Methyl-4-benzoyl-5-oxycumarons (2-Methyl-5-oxycumaron) XV, des 2-Methyl-5-oxycumarons XVI und der entsprechenden Cumaranverbindungen berichtet:



XV.



XVI.



XVII.

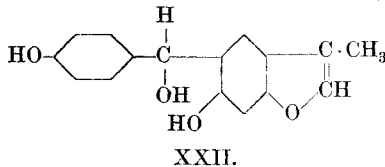
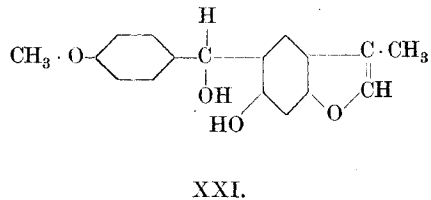
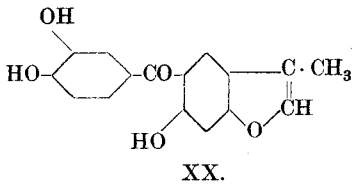
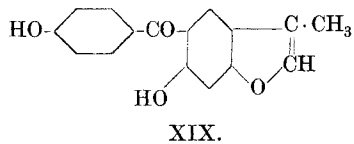
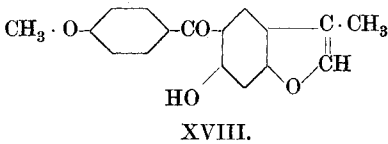
Diesen Versuchen lag die Absicht zugrunde, catechin-ähnliche Stoffe aufzubauen. Für das Catechin war damals die *v. Kostanecki-Perkin*'sche Formel XVII allgemein anerkannt. Seither haben fast gleichzeitig *K. Freudenberg*²⁾ und *Nierenstein*³⁾ die Unrichtigkeit jener alten Catechinformulierung nachgewiesen; das 2-Methyl-5-oxycumaron und das 2-Methyl-5-oxycumarol können daher keinen Anspruch mehr darauf machen,

¹⁾ Helv. 2, 454 (1919).

²⁾ B. 53, 1416 (1920).

³⁾ Soc. 117, 971, 1151 (1920); 119, 164 (1921).

zu den Verwandten des Catechins gezählt zu werden. Trotzdem schien uns die Synthese einiger anderer Glieder dieser Gruppe nicht nutzlos. Wir versuchten daher, das 2-Methyl-5-oxycumaron mit Anissäurenitril, p-Oxybenzoesäurenitril und Protocatechunitril mittelst Chlorwasserstoff in der üblichen Weise zu kondensieren. Dabei machten wir die Erfahrung, dass der Umsatz mit p-Oxybenzoesäurenitril und Protocatechunitril ausserordentlich schwierig vor sich geht. Wenn wir in der gebräuchlichen Art im offenen Gefäss arbeiteten, in die Mischung von 2-Methyl-5-oxycumaron, Nitril, Zinkchlorid und Äther Salzsäure bis zur Sättigung einleiteten, gelang es uns kaum, Spuren von gebildetem Keton nachzuweisen. Die Resultate wurden erst etwas besser, als wir folgende Arbeitsweise einschlugen: in eine (ausgezogene) Glasröhre, in der sich die Mischung von Nitril, 2-Methyl-5-oxycumaron, Zinkchlorid und etwas Äther befand, wurde bis zur Sättigung bei -10° HCl eingeleitet; hierauf schmolz man die Röhre zu und erhitzte sie während zwei bis drei Stunden im Wasserbad auf $80-90^{\circ}$. Dabei fand die Kondensation zum Ketimid statt, das man nachher durch heisses Wasser leicht zum Keton verseifen konnte. Die Ausbeute ist aber auch bei Innehaltung dieser Versuchsbedingungen schlecht. Durch Reduktion lassen sich die gebildeten Ketone in die zugehörigen Alkohole verwandeln. Wir haben auf diese Art die folgenden Verbindungen hergestellt:



Die Hydrole sind sehr empfindliche Körper, die schwierig weiss zu erhalten sind; sie färben sich ungemein leicht rötlich bis rötlichbraun, besonders begünstigen Säuren die Verfärbung.

Experimenteller Teil.

2,3-Dimethyl-5-oxycumaron-1-carbonsäure.

Ein Mol. fein zerschnittenes Natrium wird in Alkohol zur Lösung gebracht. In die kaltgesättigte Lösung von Natriumäthylat in Alkohol werden unter Kühlung 1 Mol. Orcin und 1 Mol. Chloracetessigester gegeben. Die Reaktionsmasse, die tief orangerot gefärbt ist, wird auf dem Wasserbade zur Neutralisation gekocht und der Alkohol hierauf abdestilliert. Man lässt das Gemisch erkalten, versetzt es mit demselben Volumen Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, wobei sich der Ester abscheidet. Nach dem Absaugen desselben wurde das Filtrat mit Äther ausgezogen und hierauf der Äther abgedampft. Es bleibt ein dunkelbraun gefärbtes Öl zurück, welches erst nach Verlauf von mehreren Tagen krystallisiert und sich als unverändertes Orcin erweist.

Der gewonnene Ester wird, aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in feinen Nadeln erhalten. Smp. 210—212°. Er zeigt dieselben Eigenschaften wie die von *St. v. Kostanecki* und *J. Tambor* beschriebene Verbindung¹⁾.

2,3-Dimethyl-5-oxycumaron-1-carbonsäure (Formel VII).

Der erhaltene Dimethyl-oxycumaronsäure-ester wurde in 2-n. Natronlauge unter Erwärmung auf dem Wasserbade gelöst und in einer halben Stunde zur Verseifung gebracht. Nach dem Erkalten wurde die Säure mit verdünnter Salzsäure in voluminösen Flocken gefällt. Rein wird sie durch Umkrystallisieren aus mässig verdünntem Alkohol erhalten.

Smp. 215—220° unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

0,00707 gr Subst.	gaben	0,01675 gr CO ₂	und	0,00320 gr H ₂ O
	Ber. C	64,08	H	4,90 %
	Gef. „	64,60	„	5,07 %

2,3-Dimethyl-5-oxycumaron (Formel VIII).

Die 2,3-Dimethyl-5-oxycumaron-1-carbonsäure wurde gut getrocknet und hierauf der trockenen Destillation unterworfen. Bei 215—220° fällt die voluminöse Masse zusammen, wobei sich reichlich Kohlendioxyd entwickelt. Die Substanz schmilzt und schliesslich geht bei 294° die Hauptmenge als braun bis grünlich gefärbtes Öl in die Vorlage

¹⁾ B. 42, 902 (1909).

über, wo sie bald krystallin erstarrt. Sie lässt sich in viel heissem Ligroin lösen und scheidet sich beim Erkalten in rein weissen Krystallen aus, die jedoch an der Luft bald eine leicht grünliche Färbung annehmen. Smp. 102°.

0,01280 gr Subst.	gaben	0,03471 gr CO ₂	und	0,00722 gr H ₂ O
0,00605 gr Subst.	gaben	0,01642 gr CO ₂	und	0,00303 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₀ O ₂	Ber. C	74,07	H	6,17 %
	Gef. „	73,95; 74,02	„	6,31; 5,60 %

2,3-Dimethyl-5-oxycumaron-4-aldehyd (Formel IX).

2,3-Dimethyl-5-oxycumaron wurde in absolutem Äther gelöst und unter Zusatz von Zinkchlorid mit etwas mehr als der molekularen Menge wasserfreier Blausäure versetzt und sodann in das Gemisch trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach etwa 20 Minuten scheidet sich das chlorwasserstoffsäure Aldimid aus, welches rasch abgesaugt wurde. Nachdem dasselbe mit absolutem Äther nachgewaschen war, wurde es in Wasser gelöst und bis zur Verseifung gekocht. Es scheidet sich alsdann der Aldehyd in mikroskopischen Nadelchen ab, welche aus verdünntem Alkohol (1 : 1) umkrystallisiert wurden. Smp. 210°.

Die Verbindung zeigt mit Aminen, Phenylhydrazin etc. die charakteristischen Aldehydreaktionen.

0,00626 gr Subst.	gaben	0,01587 gr CO ₂	und	0,00334 gr H ₂ O
C ₁₁ H ₁₀ O ₃	Ber. C	69,40	H	5,30 %
	Gef. „	69,14	„	5,9 %

Darstellung von Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd.
(Formel XI oder XII.)

3,5 gr Monomethyl-phloroglucinäther werden in 40 cm³ Äther (absolut) gelöst und 1,5 gr fein zerstossenes Zinkchlorid zugegeben. Hierauf setzt man 3 cm³ wasserfreie Blausäure zu und leitet drei Stunden lang trockenen Chlorwasserstoff ein, anfangs mit Eiskühlung, gegen das Ende bei gewöhnlicher Temperatur. Das ausgefallene Aldimidchlorhydrat wird abgenutscht, mit etwas Äther nachgewaschen, dann in Wasser gelöst und verkocht. Beim Erkalten scheiden sich rötliche Krystalle aus, die aus Benzol in feinen Nadeln erhalten werden, die sich leicht gelblich färben. Aus der Mutterlauge erhält man durch Ausschütteln mit Äther und nachheriges Verdunstenlassen noch reichlich Aldehyd, der aber noch aus Wasser umkrystallisiert werden muss. Die typische Färbung mit Anilin spricht für das Vorhandensein einer Aldehydgruppe.

Der Aldehyd löst sich gut in heissem Wasser auf, weniger in kaltem. Sehr gut löslich in Alkohol und Äther. Ziemlich schwer löslich in Benzol. Praktisch unlöslich in Ligroin. Smp. 203° unscharf wegen Zersetzung. Isomere wurden nicht beobachtet, trotzdem sich bei der Reaktion zwei verschiedene Aldehyde (XI und XII) bilden könnten.

0,00886 mgr Subst. gaben 0,01850 mgr CO₂ und 0,00380 mgr H₂O

C ₈ H ₈ O ₄	Ber. C 57,14	H 4,76 %
	Gef. „ 56,94	„ 4,76 %

5-Methoxy-7-acetoxy-cumarin (Formel XIII) oder *7-Methoxy-5-acetoxy-cumarin* (Formel XIV).

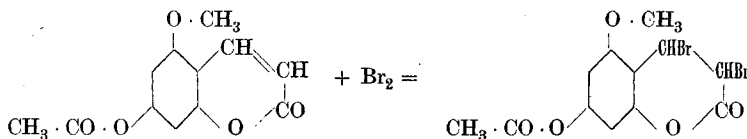
4 gr Phloroglucin-monomethyläther-aldehyd werden mit 6 gr entwässertem Natriumacetat und 25 gr frisch destilliertem Essigsäureanhydrid anderthalb Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dann wird die Reaktionsmasse in die fünffache Menge Eiswasser gegossen. Erst nach längerer Zeit wird das braunrote Öl fest und man erhält einen hellgelben flockigen Niederschlag. Dieser wird abgenutscht und oft mit Wasser ausgekocht. Daraus scheidet sich das acetylierte Cumarinderivat beim Erkalten in weissen Blättchen aus, die aber immer noch etwas harzig sind. Aus Ligroin erhält man die Verbindung rein. Smp. 136—137°. Die Ausbeute ist durch das Auftreten harziger Nebenprodukte verschlechtert. Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol, auch in Äther, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

0,01450 gr Subst. gaben 0,03292 gr CO₂ und 0,00602 gr H₂O

0,00995 gr Subst. gaben 0,02259 gr CO₂ und 0,00400 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₀ O ₅	Ber. C 61,53	H 4,30 %
	Gef. „ 61,92; 61,92	„ 4,61; 4,47 %

Dieses Cumarinderivat wurde nun bromiert, in der Erwartung, dass Brom von der Äthylenlücke des Cumarinringes addiert werde:



Die Versuchsanordnung war folgende:

Die Substanz wird in Chloroform aufgeschlämmt, ohne dass sie sich ganz löst. Dann wird gut mit Eis gekühlt und es werden langsam unter stetem Umschütteln zwei Drittel Gewichtsteile Brom in etwas

Chloroform gelöst zugegeben. Es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoffdampf und die Lösung ist schliesslich schwach gelb gefärbt. Wird nicht gekühlt, so erwärmt sich die Reaktionsmasse stark. Ist alles Brom zugegeben, so fängt wenige Minuten später das Bromid an auszukrystallisieren. Später wird abgenutscht und mit etwas Äther gewaschen. Das Bromid wird ganz weiss erhalten und kann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden, dabei erscheint es in feinen, glänzenden Nadelchen oder Blättchen.

Es kann bei 100° getrocknet werden ohne sich zu zersetzen. In alkoholischer Lösung mit Silbernitrat gekocht, entsteht kein Silberbromid. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Brom nicht entfernt. Es muss also fest gebunden sein und im Kern sitzen. Es hat bei der obigen Reaktion nicht Addition in der Seitenkette, sondern Substitution des Broms im Benzolkern stattgefunden. Das zeigten auch die Analysen, die annähernd auf ein Monobrom-methoxy-acetoxycumarin stimmten.

2-Methyl-5-oxy-4'-methoxy-depsenon (Formel XVIII).

Zu einer Lösung von 2-Methyl-5-oxycumaron in wasserfreiem Äther setzt man die äquimolekulare Menge Anissäurenitril und wasserfreies, gepulvertes Zinkchlorid, und leitet in diese Mischung mehrere Stunden lang trockenen Chlorwasserstoff ein. In kurzer Zeit beginnt an den Gefässwandungen das Ketimidchlorhydrat sich krystallisiert abzuscheiden. Nach 24 Stunden werden diese Krystalle abgetrennt, mit etwas Äther gewaschen, in Wasser gelöst und darin eine halbe Stunde verkocht. Dabei fällt das 2-Methyl-5-oxy-4'-methoxy-depsenon flockig aus. Aus Ligroïn krystallisiert es in gelben Nadelchen. Smp. 178°.

0,00538 gr Subst. gaben 0,01423 gr CO₂ und 0,00256 gr H₂O

C ₁₇ H ₁₄ O ₄	Ber. C 72,34	H 4,96 %
	Gef. „ 72,14	„ 5,31 %

2-Methyl-5-oxy-4'-methoxy-depsenol (Formel XXI).

Das 2-Methyl-5-oxy-4'-methoxy-depsenon wird in 5-proz. Natronlauge gelöst, diese Lösung mit etwas Zinkstaub versetzt, und unter Umschütteln auf 60° erhitzt. Nach kurzer Zeit ist die gelbe Farbe der Lösung verschwunden und das Keton zum Hydrol reduziert. Der Zinkstaub wird abfiltriert, die nur schwach gelblich gefärbte Lösung zur Zerstörung der Natronlauge mit einem Überschuss von Ammoniumchlorid versetzt und das Hydrol ausgeäthert. Die äthe-

rische Lösung haben wir etwas konzentriert und hierauf bis zur Trübung mit Ligroin versetzt, worauf das 2-Methyl-5-oxy-4'-methoxy-depsenol bald auskrystallisiert. Es ist meistens schwach rötlich gefärbt. Smp. 117°.

0,00291 gr Subst. gaben 0,00767 gr CO₂ und 0,00154 gr H₂O

C ₁₇ H ₁₆ O ₄	Ber. C 71,83	H 5,63 %
	Gef. „ 71,89	„ 5,92 %

2-Methyl-5-oxy-4'-oxy-depsenon (Formel XIX).

In eine ausgezogene Glasröhre bringt man äquimolekulare Mengen von 2-Methyl-5-oxycumaron und p-Oxybenzoesäurenitril, fügt etwas wasserfreies Zinkchlorid hinzu und etwas bei -10° mit Chlorwasserstoff gesättigten Äther. Hierauf wird die Röhre abgeschmolzen und während zwei bis drei Stunden auf 90° erhitzt. Der Röhreninhalt wird dabei zähflüssig und dunkel. Darauf öffnet man die Röhre, verreibt die zähflüssige Masse einigemal mit absolutem Äther, löst sie in wenig Wasser und verkocht. Schon in der Hitze, mehr noch beim Erkalten krystallisiert das 2-Methyl-5-oxy-4'-oxy-depsenon in feinen, hellgelben Nadelchen. Smp. 298°.

Das Keton ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien.

0,00630 gr Subst. gaben 0,01657 gr CO₂ und 0,00269 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₂ O ₄	Ber. C 71,65	H 4,47 %
	Gef. „ 71,74	„ 4,78 %

2-Methyl-5-oxy-4'-oxy-depsenol (Formel XXII).

Man löst das vorbeschriebene Keton in 5-proz. Natronlauge, setzt Zinkstaub hinzu und erwärmt auf 60°. Nach 20 Minuten filtriert man vom Zinkstaub ab und setzt zum Filtrat einen Überschuss von Ammoniumchlorid. Hierauf wird das Hydrol schnell mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung gibt nach dem Einengen bei Ligroinzusatz eine Krystallisation des 2-Methyl-5-oxy-4'-oxy-depsenols. Es ist schwierig, die Verbindung farblos zu gewinnen, meist ist sie rötlich. Beim Liegen an der Luft und namentlich durch Einwirkung von Säuren nimmt die Verfärbung rasch zu.

0,00601 gr Subst. gaben 0,01572 gr CO₂ und 0,00338 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₄	Ber. C 71,12	H 5,18 %
	Gef. „ 71,34	„ 6,29 %

2-Methyl-5-oxy-3',4'-dioxy-depsenon (Formel XX).

Äquimolekulare Mengen von Protocatechunitril und 2-Methyl-5-oxycumaron werden in einer ausgezogenen Röhre in wenig absolutem, bei -10° mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther gelöst, etwas geschmolzenes Zinkchlorid zugesetzt und die Röhre zugeschmolzen. Man erhitzt sie dann ein bis zwei Stunden auf 80° . Ihr Inhalt nimmt dabei erst eine dunkelrote Farbe an und wird schliesslich fest. Das Kondensationsprodukt wird jetzt mit absolutem Äther ausgewaschen, in Eiswasser gelöst und die wässrige Lösung verkocht. Dabei scheidet sich das 2-Methyl-5-oxy-3',4'-dioxy-depsenon als bräunlichgelber, krystalliner Niederschlag aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen war es analysenrein und schmolz bei ca. 250° .

0,00732 gr Subst. gaben 0,01803 gr CO_2 und 0,00273 gr H_2O

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$	Ber. C 67,61	H 4,22 %
	Gef. „ 67,18	„ 4,17 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Konstitution der Acetonzucker

von

P. Karrer und O. Hurwitz.

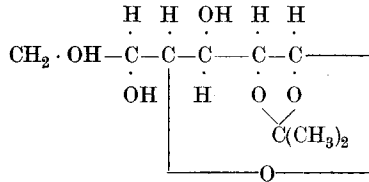
(11. VII. 21.)

Die Acetonverbindungen der Zucker sind in den letzten Jahren häufig zur Synthese partiell methylierter und acylierter Zucker benutzt worden; sie sind aus diesem Grunde von erheblichem Interesse geworden. Über ihre Konstitution ist noch wenig zuverlässiges bekannt.

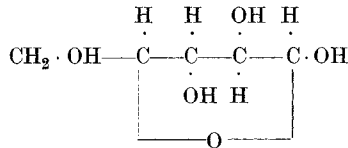
Alle Acetonzucker, auch diejenigen mit nur einer Molekel gebundenem Aceton, reduzieren *Fehling'sche* Lösung nicht, der 1. Acetonrest legt daher die Acetalhydroxylgruppe, zusammen mit einer zweiten alkoholischen Hydroxylgruppe, fest. Nachdem *E. Fischer* und *E. Pfähler* neuerdings gezeigt haben¹⁾, dass nur benachbarte Hydroxylgruppen sich mit Aceton unter Wasseraustritt vereinigen können, kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass in den Mono-acetonzuckern ausser dem Acetalhydroxyl die Alkoholgruppe am Kohlenstoffatom 2 mit dem

¹⁾ B. 53, 1606 (1920).

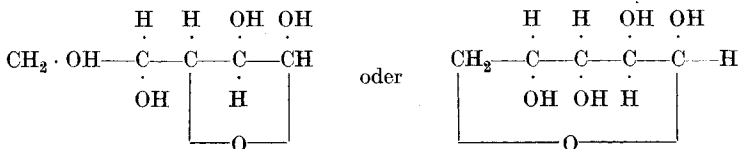
Acetonrest in Bindung getreten ist. Für die Mono-acetonglucose ist daher die Formel



als der richtige Ausdruck zu betrachten. Die *Fischer'sche* Beobachtung gestattet dagegen noch nicht endgültige Schlüsse über die Konstitution der Di-acetonzucker zu ziehen. Das wird einem ohne weiteres klar, wenn man bedenkt, dass die Arabinose, für die man heute wohl allgemein die Formel



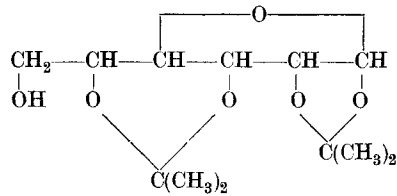
gebraucht, eine Di-acetonverbindung liefert. Da zweimal zwei benachbarte OH-Gruppen in dieser Formel nicht auftreten, so hat man zur Erklärung der Existenz einer Di-acetonarabinose die Wahl anzunehmen, dass die *Fischer'sche* Regel nicht durchgängig zutrifft oder aber dass der ursprüngliche γ -Oxydring der Arabinose in der Di-acetonarabinose durch einen β - oder δ -oxydischen Ring ersetzt ist, wodurch zwei Paare vicinaler Hydroxylgruppen entstehen würden:



Wenn aber eine solche Verschiebung der Sauerstoffbrücke in der Di-acetonarabinose möglich wäre, so müsste man gefasst sein, ähnliche Verhältnisse auch bei anderen Di-acetonzuckern anzutreffen. Die Regel, dass nur benachbarte Hydroxyle Aceton fixieren, reicht darum zu einer allgemeineren Konstitutionsbestimmung der Anhydrozucker allein nicht aus..

Wir haben uns bemüht, durch neues Beobachtungsmaterial die Konstitutionsverhältnisse der Di-acetonzucker einer Klärung entgegenzuführen. Zu diesem Zwecke haben wir zunächst Acetonglycerin, Di-acetonglucose, Di-acetonfructose und β -Di-acetonmannit der Einwirkung von Permanganatlösung in der Hitze ausgesetzt. Hierbei

Diese neue Formel der Di-acetonglucose ist schon von *Irvine* und *Scott* s. Z. erwogen, aber zu Gunsten der folgenden zurückgestellt worden.

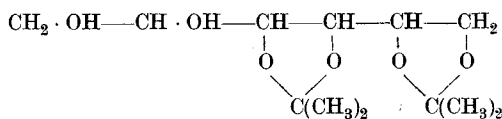


Irvine und *Hynd*¹⁾ hatten gefunden, dass ihre aus Di-acetonfructose dargestellte Monomethylglucose bei der Oxydation eine Dioxy-methoxy-buttersäure liefert, die nicht zur Lactonbildung befähigt erscheint. Von *Irvine* und *Scott*²⁾ stammt die Beobachtung, dass die durch Methylierung der Di-acetonglucose gewonnene Monomethylglucose dasselbe Osazon liefert, wie jene Monomethylfructose.

Alle diese Befunde lassen sich mit unserer Formel ebenso gut vereinigen; die Beständigkeit der Diacetonglucose gegen Permanganat wird indessen nur bei Annahme unserer Formulierung verständlich, die auch der Tatsache Rechnung trägt, dass vorzugsweise benachbarte Hydroxyle Aceton fixieren.

Bei der oben gegebenen Formel der Di-acetonfructose bleibt noch zu erörtern, warum wir die Sauerstoffbrücke vom Kohlenstoffatom 2 nach 4 legen. Da nach *Irvine* und *Scott* Monomethylglucose aus Di-acetonglucose und Monomethylfructose aus Di-acetonfructose identische Osazone geben, so ist daraus zu folgern, dass sowohl in der Di-acetonglucose wie in der Di-acetonfructose die Hydroxylgruppe am gleich-numerierten Kohlenstoffatom, d. h. am dritten, frei ist.

Der Di-acetonmannit von *E. Fischer* und *Ch. Rund*³⁾ entsteht in kleiner Menge bei der Acetonisierung des Mannits. Er wird von kalter Permanganatlösung kaum, von heisser nur langsam oxydiert. Die Acetonisierung greift hier wahrscheinlich beidseitig endständig an (siehe Formel). Der Di-acetonmannit von *Irvine* und *Paterson*⁴⁾ ist früher durch partielle Hydrolyse des Tri-acetonmannits gewonnen worden; er hat endständige OH-Gruppen und wir können daher der Formulierung von *Irvine* und *Paterson*, die für α -Di-acetonmannit folgende Formel aufstellten:



1) Soc. 103, 568 (1913).

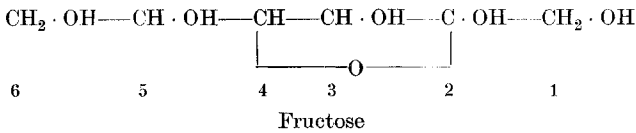
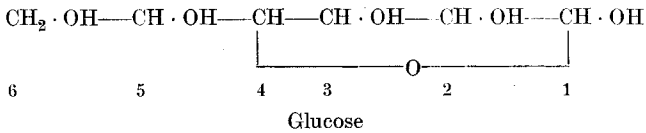
2) Soc. 95, 1220.

3) B. 49, 88 (1916).

4) Soc. 105, 908 (1914).

beipflichten, in der allerdings die Konfiguration noch keine Berücksichtigung erfährt. Bei der partiellen Hydrolyse des Tri-acetonmannits wird daher — in Übereinstimmung mit der Erwartung — eine endständige Acetongruppe zuerst abgespalten.

Die neuen Formeln für Di-acetonglucose und Di-acetonfructose erfordern eine Neuzeichnung der Derivate, die aus ihnen hergestellt worden sind. Hierbei sollen die Namen so gewählt werden, dass sie aus den an den Kohlenstoffatomen nummerierten Zuckermolekeln ohne weiteres abgeleitet werden können:



Neue Bezeichnung.

ξ-Monomethylglucose ¹⁾	3-Methylglucose
Monomethylfructose ²⁾	3-Methylfructose
Acetyl-di-acetonglucose ³⁾	3-Acetyl-di-acetonglucose
Benzoyl-di-acetonglucose ³⁾	3-Benzoyl-di-acetonglucose
p-Brombenzoyl-di-acetonfructose ³⁾	3-p-Brombenzoyl-di-acetonfructose
Tri-(p-brombenzoyl)-acetonfructose ³⁾	3,4,5-Tri(p-brombenzoyl)-acetonfructose
Acetyl-di-acetonfructose ³⁾	3-Acetyl-di-acetonfructose
Triacetyl-acetonfructose ³⁾	3,4,5-Triacetyl-acetonfructose
(Triacetyl-galloyl)-di-acetonfructose ³⁾	3-(Triacetyl-galloyl)-di-acetonfructose
Galloyl-di-acetonfructose ³⁾	3-Galloyl-di-acetonfructose

Bei vielen, von *E. Fischer* und seinen Mitarbeitern aus den Acetonzuckern synthetisierten Acylderivaten kann indessen auch unter Zugrundelegung der neuen Formeln für Di-acetonglucose, Di-acetonfructose

¹⁾ *Irvine, Scott, Soc.* **103**, 564 (1913); **105**, 1386 (1914).

²⁾ *Irvine, Hynd, Soc.* **95**, 1220 (1909).

³⁾ *E. Fischer und H. Noth, B.* **51**, 326 u. ff. (1918).

und β -Di-acetonmannit eine definitive Konstitutionsformel nicht postuliert werden, weil bei der Verseifung der Acetonreste gleichzeitig eine Wanderung der Acylgruppen eintreten kann. Es ist daher nur mehr oder weniger wahrscheinlich, dass die Monobenzoyl-glucose von *E. Fischer* und *H. Noth*¹⁾, das Vacciniin von *Griebel*²⁾, die 3-Benzoyl-glucose, die Monogalloyl-fructose der gleichen Autoren die 3-Galloyl-fructose ist. Entsprechendes müsste auch von den folgenden Verbindungen sagt werden:

(p-Brombenzoyl)-glucose	von <i>E. Fischer</i> und <i>Ch. Rund</i> , B. 49 , 103 (1916)
Benzoyl-mono-acetonglucose	von <i>E. Fischer</i> und <i>H. Noth</i> , B. 51 , 324 (1918)
Acetyl-mono-acetonglucose	„ „ „ „ , B. 51 , 336
Acetyl-dibenzoyl-acetonglucose	„ „ „ „ , B. 51 , 337
Dibenzoyl-glucose	„ „ „ „ , B. 51 , 337
Benzoyl-mono-acetonfructose	„ „ „ „ , B. 51 , 340
p-Brombenzoyl-mono-acetonfructose	„ „ „ „ , B. 51 , 343
Tri-(p-brombenzoyl)-fructose	„ „ „ „ , B. 51 , 344
Acetyl-mono-acetonfructose	„ „ „ „ , B. 51 , 345
Benzoyl-diacetyl-mono-acetonfructose	„ „ „ „ , B. 51 , 346
Acetyl-dibenzoyl-mono-acetonfructose	„ „ „ „ , B. 51 , 347
Acetyl-di-(p-brombenzoyl)-acetonfructose	„ „ „ „ , B. 51 , 348

u. a.

Trotzdem Di-acetonglucose und Di-acetonfructose nach dem ein- bis zweistündigen Kochen mit Permanganatlösung zu ca. 80—90% wieder zurückgewonnen worden sind, ist es nicht unmöglich, dass sie bei noch längerem Behandeln mit dem Oxydationsmittel fassbare Menge charakteristischer Oxydationsprodukte liefern; wir beabsichtigen, diese Frage weiter zu verfolgen und auch die Beständigkeit anderer Acetonzucker gegenüber Oxydationsmitteln zu untersuchen.

Die geringere Resistenz des β -Di-acetonmannits gegen Kaliumpermanganat gegenüber derjenigen der Di-acetonglucose und Di-acetonfructose findet ihre Erklärung in der Tatsache, dass der Di-acetonmannit dem Oxydationsmittel zwei freie Hydroxyle, Diacetonglucose und Di-acetonfructose dagegen je nur eines darbieten.

Experimenteller Teil.

1. 2,4 gr Di-acetonglucose werden in Aceton, das durch Kaliumpermanganat gereinigt worden war, und dem einige Tropfen Natronlauge

¹⁾ B. **51**, 326 (1918).

²⁾ Zt. Unters. Nahrungs- u. Genussmittel **19**, 241 (1910).

und 1,97 gr KMnO_4 zugesetzt sind, zwei Stunden gekocht. Die Permanganatlösung entfärbte sich allmählich. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins konnten 1,9 gr Di-acetonglucose vom Smp. 108° zurückgewonnen werden, das sind ca. 80% des verwendeten Ausgangsmaterials.

2. 3,1 gr Di-acetonglucose mit 2,8 gr KMnO_4 und einigen Tropfen Natronlauge zwei Stunden in Wasser gekocht. Zurückgewonnen wurden 2,15 gr reine Di-acetonglucose, d. i. 70%.

3. 0,289 gr Di-acetonfructose und 0,233 gr KMnO_4 wurden in 40 cm^3 nicht reduzierendem Aceton, dem 2 Tropfen Kalilauge beigefügt waren, eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es schied sich nur wenig Braunstein ab, die Lösung blieb violett. Sie wurde verdampft und der Rückstand mit Äther wiederholt extrahiert. Dabei wurden 0,266 gr reine Di-acetonfructose vom Smp. 118° zurückgewonnen, das sind 92% des verwendeten Ausgangsmaterials.

4. 0,269 gr β -Di-acetonmannit wurden in 50 cm^3 nicht reduzierendem Aceton mit 0,21 gr KMnO_4 eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Verdampfen des Acetons konnte dem Rückstand 0,155 gr β -Di-acetonmannit entzogen werden, dessen Schmelzpunkt aber noch etwas zu tief war und erst durch einmaliges Umkrystallisieren auf die richtige Höhe (120° unkor.) stieg.

5. Acetonglycerin entfärbt Kaliumpermanganatlösung schon in der Kälte schnell.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Solubilités de quelques tartrates et malates, actifs et racémiques

par

Marcel Duboux et Léon Cuttat.

(29. VI. 21.)

L'étude comparative des corps actifs et de leurs modifications racémiques a montré que, si ces composés ont des propriétés chimiques identiques, ils diffèrent cependant les uns des autres par un certain nombre de propriétés physiques caractéristiques. La forme cristalline, l'eau de cristallisation, la densité, le point de fusion, la solubilité, etc., sont — à côté du pouvoir rotatoire — autant de propriétés qui permettent, à des degrés divers, de différencier les corps actifs des racémiques. Si le système cristallin et le nombre des molécules d'eau de cristallisation sont dans beaucoup de cas les mêmes pour ces deux classes de corps, les autres propriétés présentent par contre un caractère distinctif plus marqué. Le point de fusion des substances racémiques est presque toujours différent du point de fusion des modifications actives correspondantes; la différence, généralement très nette, peut atteindre plusieurs dizaines de degrés. De même le poids spécifique des cristaux peut varier de quelques pour cent suivant que l'on considère les corps actifs ou racémiques.

Mais, pour autant que les mesures encore trop peu nombreuses effectuées jusqu'à maintenant permettent de l'affirmer, la propriété la plus caractéristique pour distinguer les corps actifs des racémiques est certainement la solubilité. D'une manière générale, les corps racémiques sont beaucoup moins solubles que les corps actifs dont ils dérivent. Pour fixer les idées, si l'on représente par 1 la solubilité d'une modification active (droite ou gauche, ce qui revient au même), la solubilité de la modification racémique dépasse rarement $\frac{1}{2}$, mais elle s'abaisse dans certains cas à $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ et même $\frac{1}{30}$. Les quelques rares composés qui font exception à cette règle ne sont pas de nature à l'infirmier. Il est à remarquer que la plupart des mesures de solubilité qu'on trouve dans la littérature se rapportent à des corps actifs ou racémiques dont les solubilités sont de l'ordre de 1 à quelques pour cent. Par contre, les données numériques concernant les corps peu

ou très peu solubles sont encore peu nombreuses et le plus souvent incertaines.

Nous nous sommes proposé de déterminer les solubilités de substances rentrant dans cette dernière catégorie, en choisissant, pour faire cette étude, quelques sels des acides tartrique et malique.

Les sels étudiés ont été les suivants:

Tartrates droits de magnésium, calcium, strontium, baryum, plomb, et les racémates correspondants.

Malates gauches de magnésium, calcium, strontium, baryum, plomb, et les racémates correspondants.

Nous nous sommes contentés de déterminer les solubilités de tartrates droits et malates gauches dérivant des acides naturels, les anti-podes, soit les tartrates gauches et malates droits, ayant les mêmes solubilités.

* * *

Plusieurs auteurs ont déjà déterminé les solubilités des tartrates et malates actifs qui font l'objet de cette étude. En ce qui concerne les tartrates, rappelons les anciennes mesures isolées de *Dülk*¹⁾, *Casselmann*²⁾, *Mohr*³⁾, *Vogel* et *Reischauer*⁴⁾, celles plus récentes de *Partheil* et *Hübner*⁵⁾, *Spencer Umfreville Pickering*⁶⁾, et surtout les données plus complètes de *Cantoni* et *Zachonder*⁷⁾. Pour les malates, mentionnons les déterminations de *Partheil* et *Hübner*⁵⁾, *Spencer*, *Iwig* et *Hecht*⁸⁾, *Cantoni* et *Basadonna*⁹⁾.

Mais des recherches systématiques, ayant pour but de comparer entre elles les solubilités des modifications actives et racémiques de ces sels n'avaient pas encore été entreprises. En outre, les données qu'on possède sur ces solubilités sont rarement concordantes; le plus souvent elles diffèrent considérablement, même lorsqu'il s'agit de sels aussi faciles à obtenir et à purifier que le tartrate de calcium, par exemple. Ces écarts sont dus non seulement à des erreurs gravimétriques toujours difficiles à éviter lorsqu'il s'agit d'analyser des solutions très diluées, mais encore à d'autres facteurs que nous étudierons plus loin (difficulté d'obtenir des solutions vraiment saturées, variation de la phase solide, etc.).

¹⁾ A. **2**, 39 (1832).

²⁾ J. **1865**, 475.

³⁾ J. **1865**, 393.

⁴⁾ J. **1859**, 288.

⁵⁾ Arch. der Pharm. **241**, 412 (1903).

⁶⁾ Soc. **109**, 235 (1916).

⁷⁾ Bl. [3] **31**, 1121 (1904).

⁸⁾ A. **233**, 166 (1886).

⁹⁾ Bl. [3] **35**, 727 (1906).

Il nous a paru intéressant de faire cette étude comparative et de rechercher si la règle de solubilité mentionnée plus haut s'appliquait aussi dans le cas particulier des tartrates et malates, actifs et racémiques.

En outre, une telle étude est intéressante au point de vue analytique. On sait la difficulté qu'il y a de séparer et de doser isolément les acides tartrique et malique, lorsqu'ils se trouvent mélangés avec d'autres acides organiques (citrique, succinique, etc.), comme c'est le cas dans les milieux complexes tels que les vins, jus de fruits, etc. Quel que soit le réactif utilisé (acétate de baryum, de calcium, nitrate de lanthane, etc.), on a toujours précipitation simultanée de deux ou plusieurs acides, et, pour obtenir une séparation convenable, il faut que les concentrations de ces acides restent dans certaines limites et que les titrages soient effectués en présence d'alcool et d'acide acétique¹).

Sans vouloir insister ici sur cette question analytique, ajoutons seulement que les dosages d'acides actifs dans les liquides naturels se feraient sans difficulté à condition de pouvoir précipiter ces acides à l'état de racémates peu solubles. Cette nouvelle méthode consiste à ajouter au liquide à analyser l'antipode de l'acide qu'on se propose de doser, et à précipiter l'acide racémique ainsi formé par un réactif approprié. Elle a déjà été appliquée avec succès dans l'analyse des vins pour doser l'acide tartrique droit qu'on précipite à l'état de racémate de calcium²). Son emploi pourra être généralisé aux dosages d'autres acides actifs, en particulier au dosage de l'acide malique gauche à condition de trouver un malate racémique suffisamment insoluble. L'avantage essentiel de ce procédé de détermination des acides actifs à l'état de racémates est dans l'emploi de réactifs spécifiques.

Mentionnons enfin une autre application plus récente de cette nouvelle méthode, relative au dosage de la chaux dans les eaux: les dosages de calcium à l'état de racémate sont plus précis que les dosages à l'état d'oxalate, parce qu'ils ne sont pas influencés par la magnésie³).

PRÉPARATION ET IDENTIFICATION DES SELS.

Les tartrates actifs et racémiques, ainsi que les malates actifs ont été préparés d'après les indications du Dictionnaire de Chimie de *Wüirtz*. Par mesure de précaution, nous rappellerons très brièvement, pour chaque sel, le mode de préparation utilisé, car ces indications

¹) *Dutoit et Duboux*, Bl. [4] 13, 832 (1913).

²) *Kling*, Bl. [4] 7, 567 (1910); *Duboux*, Bull. soc. vaud. sc. nat. 51, 55 (1916).

³) *Caeiro*, Thèse, Lausanne 1918.

manquent généralement de précision et le produit obtenu n'est pas toujours celui qu'on cherche.

Nous donnerons par contre, avec suffisamment de détails, la préparation des malates racémiques, beaucoup moins bien connus que les sels de l'acide malique ordinaire et dont la littérature fait à peine mention. Les sels ont été purifiés par double cristallisation lorsqu'ils étaient suffisamment solubles, ou par des lavages répétés dans le cas contraire de sels très peu solubles.

L'identification des produits obtenus a été faite en déterminant, pour chaque sel, les pour cent de métal et d'eau de cristallisation. Etant donné la facilité avec laquelle certains tartrates et malates perdent leur eau de cristallisation, nous avons effectué ces analyses en prenant comme base les sels desséchés à l'air pendant 24 heures. Le séchage à l'air, à poids constant, de quelques grammes de substance étalée sur un verre de montre s'est montré suffisant, car dans la plupart des cas la substance ne perdait plus d'eau dans l'exsiccateur au chlorure de calcium. Cependant quelques sels hydratés (tel que le malate de plomb) accusaient encore une perte de poids appréciable dans l'exsiccateur, provenant soit de dernières traces d'humidité, soit plutôt d'une déshydratation partielle. Lorsqu'il y avait divergence, nous avons pris comme base pour nos calculs le poids de substance desséchée à l'air.

Mentionnons une difficulté rencontrée dans le dosage de l'eau de cristallisation. Certains tartrates et malates retiennent leur eau avec une telle énergie que seul un chauffage prolongé permet de les obtenir à l'état anhydre. Nous avons effectué ces dosages en chauffant les substances à poids constant pendant plusieurs heures à l'étuve, la température étant élevée progressivement jusqu'à 240°. Il arrive même qu'à une température aussi élevée, certains sels (tel que le malate de magnésium) se déshydratent difficilement; d'autres, au contraire (les sels de plomb par exemple) se décomposent en fumarates ou se carbonisent. Il va sans dire que, pour tous ces sels, nous avons établi les formules de constitution en tenant compte seulement du dosage de métal, celui de l'eau ne présentant pas de garantie suffisante.

Stabilité des phases solides.

Lorsqu'on se propose de déterminer la solubilité d'un sel, il est nécessaire de connaître la composition de la phase solide en équilibre avec la solution saturée. Le cas le plus simple, mais qui se présente assez rarement avec les sels organiques, est celui où la phase solide ne change pas avec la température. On détermine alors, une fois pour toutes, la composition du corps de fond et les mesures de solubilité se réduisent à de simples analyses de solutions saturées.

Les difficultés sont au contraire plus nombreuses lorsqu'il s'agit de sels pouvant exister sous deux ou plusieurs modifications, comme c'est le cas de beaucoup de tartrates et malates. L'eau de cristallisation et la forme cristalline varient suivant la température et la nature du milieu ambiant. Entre certaines limites de température, l'une des modifications est stable, tandis que les autres sont métastables et peuvent se transformer peu à peu, sous l'influence de divers facteurs, en la modification stable. Ces transformations allotropiques de cristaux, en solution saturée, s'effectuent avec des vitesses très variables: dans certains cas elles s'achèvent dans l'espace de quelques heures, tandis que, dans d'autres conditions moins favorables, elles se poursuivent pendant plusieurs mois. La solubilité des sels, la température, la nature du milieu, l'agitation et la finesse des cristaux, sont autant de facteurs qui influencent ces transformations.

Un des exemples les plus intéressants que nous ayons rencontré est celui du tartrate de magnésium qui se présente sous deux modifications, dont l'une $C_4H_4O_6Mg + 4H_2O$ est stable à une température inférieure et l'autre, $C_4H_4O_6Mg + 2H_2O$ est stable à une température supérieure à $26,2^{\circ}$ (température de transition). La transformation du sel à $2H_2O$ en sel à $4H_2O$ se fait complètement en 2 ou 3 jours dans un bain de glace fondante, tandis qu'elle exige, toutes choses égales d'ailleurs, plusieurs mois à la température de 20° . La transformation inverse du sel à $4H_2O$ en sel à $2H_2O$ est aussi d'autant plus rapide que la température est plus élevée; en particulier, elle est complète après quelques jours seulement à une température voisine de 38° .

D'autres recherches faites dans cet ordre d'idée nous ont montré que, d'une façon générale, la vitesse de transformation de cristaux allotropiques est d'autant plus grande qu'on s'écarte davantage de la température de transition.

On comprend pourquoi, lorsqu'on prépare des tartrates et malates, il n'est pas toujours aisé d'obtenir d'emblée les modifications stables qui serviront aux mesures de solubilité. Pour éviter de déterminer les solubilités de produits en voie de transformation, il nous a paru indispensable, avant d'effectuer ces mesures, d'éprouver la stabilité des sels préparés, aux températures de 0° et 38° (températures extrêmes de nos expériences).

Dans ce but, nous disposions, pour chaque sel, de deux petites éprouvettes dans lesquelles on introduisait 1—2 gr. de substance et quelques cm^3 d'eau distillée. Les tubes étaient fermés au chalumeau et placés, l'un dans un bain de glace fondante, l'autre dans un thermostat à 38° . Après trois à quatre semaines de séjour, les sels étaient de nou-

veau identifiés en y dosant l'eau de cristallisation ou le métal. Ces analyses ont montré que, sauf deux ou trois exceptions sur lesquelles nous reviendrons, les sels n'avaient subi aucune transformation, preuve que leur stabilité était suffisante.

Détermination des solubilités.

Les solubilités ont été déterminées, pour chaque sel, à quatre températures différentes, voisines de 1°, 12°, 25° et 37°. On introduisait dans des ballons d'une contenance de 50 à 100 cm³ un excès suffisant (5 à 10 gr.) de sel finement pulvérisé, on remplissait d'eau distillée les ballons qu'on fermait ensuite hermétiquement. Une série de ballons ainsi préparés étaient solidement fixés autour d'un axe mobile, à l'intérieur d'un thermostat, dans lequel on maintenait la température constante à 0,1° près pendant toute la durée d'expérience. Les ballons étaient astreints à un mouvement continu de rotation, ce qui permettait d'obtenir la saturation complète des solutions sept à dix heures après la mise en marche de l'appareil.

Des expériences préliminaires ont montré qu'une durée d'agitation prolongée est nécessaire lorsqu'on détermine la solubilité de certains sels très peu solubles, tels que les tartrates et racémates de Pb, Ca ou Sr. En effet, toutes choses égales d'ailleurs, la solution se sature d'autant plus difficilement que le sel est moins soluble. Une agitation insuffisante et le manque de finesse de la phase solide conduisent inévitablement à des solubilités trop faibles. C'est probablement à des raisons de ce genre qu'il faut attribuer les écarts obtenus par les auteurs qui ont mesuré la solubilité des sels organiques.

Après saturation complète, on laissait sédimenter les corps de fond et les solutions étaient filtrées ou, de préférence, centrifugées lorsque les précipités donnaient des troubles colloïdaux. Dans les solutions claires, on prélevait des parties aliquotes qu'on soumettait à l'analyse. Les sels de magnésium et de calcium étaient transformés et pesés successivement à l'état d'oxydes et de sulfates, les sels de strontium et de baryum à l'état de carbonates et de sulfates et ceux de plomb à l'état de sulfate.

TARTRATES DROITS.

Tartrates de magnésium.

Le tartrate neutre de magnésium cristallise avec 4 ou 2 H₂O. La modification avec 2H₂O, peu connue, a été mentionnée pour la première fois par *A. Makowezki*¹⁾. Nous avons préparé et déterminé les solubilités de ces deux tartrates.

¹⁾ Ж 38, 769 (1906); C. 1907, I, 302.

$C_4H_4O_6Mg + 2H_2O$. Ce sel a été obtenu en traitant une solution chaude d'acide tartrique par un excès de magnésie. La solution, filtrée et évaporée, a laissé déposer des croûtes cristallines de tartrate. Celui-ci a été purifié par dissolution dans l'eau et nouvelle cristallisation opérée à chaud.

0,7595 gr. subst. ont donné	0,1469 gr. MgO	et 0,4264 gr. MgSO ₄
0,5261 gr. subst. ont donné	0,1011 gr. „	et 0,2943 gr. „
0,572 gr. subst. ont donné	0,110 gr. „	„
0,7745 gr. subst. ont donné	0,1648 gr. H ₂ O	„
0,6034 gr. subst. ont donné	0,1256 gr. „	„
0,5907 gr. subst. ont donné	0,122 gr. „	„
Calculé pour $C_4H_4O_6Mg + 2 H_2O$	Mg 11,65	H ₂ O 17,3%
Calculé pour $C_4H_4O_6Mg + 2\frac{1}{2} H_2O$	„ 11,17	„ 20,7%
Trouvé	„ 11,51; 11,45; 11,59	„ 21,3; 20,8; 20,65%

Ces analyses montrent que les dosages de magnésium et d'eau ne sont pas très concordants. Tandis que les dosages de magnésium correspondent au tartrate $C_4H_4O_6Mg + 2H_2O$, les dosages d'eau conduisent à la formule un peu différente $C_4H_4O_6Mg + 2\frac{1}{2}H_2O$. Avec *Makowezki*, nous adoptons cependant la première de ces formules, car le dosage du métal dans les sels organiques est toujours plus précis que le dosage de l'eau de cristallisation. Les valeurs obtenues pour l'eau, bien que très concordantes, prouvent que le tartrate de magnésium s'est partiellement décomposé par un chauffage prolongé à 240°.

$C_4H_4O_6Mg + 4H_2O$. On l'obtient facilement en laissant en contact avec de l'eau un excès de sel à $2H_2O$, finement pulvérisé, à la température de 0°. La transformation est complète déjà après 2 ou 3 jours, ce que l'on remarque par le changement d'aspect des cristaux qui deviennent plus volumineux.

On l'obtient aussi en laissant évaporer une solution concentrée de tartrate, à une température inférieure à 26,2°.

0,2262 gr. subst. ont donné	0,0374 gr. MgO
0,6744 gr. subst. ont donné	0,2005 gr. H ₂ O
Calculé pour $C_4H_4O_6Mg + 4 H_2O$	Mg 9,94 H ₂ O 29,47%
Trouvé	„ 9,97 „ 29,7%

Solubilité:

I.	9,67 gr. sol. ont donné	0,0272 gr. MgO	et 0,080 gr. MgSO ₄
II.	15,90 gr. sol. ont donné	0,0500 gr. „	et 0,1442 gr. „
III.	8,84 gr. sol. ont donné	0,0255 gr. „	et 0,0762 gr. „
IV.	15,12 gr. sol. ont donné	0,0376 gr. „	et 0,1076 gr. „
V.	9,07 gr. sol. ont donné	0,0222 gr. „	et 0,0662 gr. „
VI.	9,24 gr. sol. ont donné	0,0121 gr. „	et 0,0367 gr. „
VII.	8,551 gr. sol. ont donné	0,0168 gr. „	et 0,0483 gr. „
VIII.	9,08 gr. sol. ont donné	0,018 gr. „	et 0,0528 gr. „
IX.	9,63 gr. sol. ont donné	0,0263 gr. „	et 0,0795 gr. „
X.	9,52 gr. sol. ont donné	0,0375 gr. „	et 0,1090 gr. „

temp.	Phases solides:					
	$C_4H_4O_6Mg + 2 H_2O$		$C_4H_4O_6Mg + 4 H_2O$			
	gr. sel anhydre dans 100 gr. solution					
1°	I.	(1,202	1,184)	VI.	0,560	0,569
12°	II.	1,345	1,300	VII. VIII.	0,824	0,840
25°	III.	1,232	1,234	IX.	1,168	1,181
37,5°	IV.	1,066	1,022			
38°	V.	1,045	1,044	X.	1,685	1,640

En construisant, au moyen de ces valeurs, les courbes de solubilité des deux modifications, on obtient le point de transition à 26,2°.

Tartrate de calcium. $C_4H_4O_6Ca + 4 H_2O$.

Préparé en ajoutant du chlorure de calcium à une solution de tartrate de potassium. D'après *F. D. Chattaway*¹⁾ il précipite tout d'abord un sel peu stable à $6H_2O$ qui se transforme très rapidement en sel ordinaire à $4H_2O$.

0,5000 gr. subst. ont donné 0,2647 gr. $CaSO_4$

0,5354 gr. subst. ont donné 0,1442 gr. H_2O

Calculé pour $C_4H_4O_6Ca + 4 H_2O$ Ca 15,38 H_2O 27,70%

Trouvé „ 15,56 „ 26,9%

Solubilité:

- I. 192 gr. sol. ont donné 0,0274 gr. $CaSO_4$
- II. 100 gr. sol. ont donné 0,0188 gr. „
- III. 100 gr. sol. ont donné 0,0182 gr. „
- IV. 100 gr. sol. ont donné 0,0251 gr. „
- V. 103 gr. sol. ont donné 0,0271 gr. „
- VI. 100 gr. sol. ont donné 0,0359 gr. „
- VII. 102 gr. sol. ont donné 0,0370 gr. „

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	1°	0,0197	
II. III.	8,5°	0,0260	0,0252
IV. V.	25°	0,0347	0,0363
VI. VII.	37,5°	0,0496	0,0501

¹⁾ Am. Soc. **38**, 2519 (1916).

Tartrate de strontium. $C_4H_4O_6Sr + 4H_2O$.

Obtenu par précipitation d'une solution chaude de tartrate de potassium en y ajoutant du nitrate de strontium.

Le tartrate de strontium cristallise avec $4H_2O$ d'après *Dulk*, avec $3H_2O$ d'après *Marignac*. L'analyse que nous avons faite confirme la formule de *Dulk*.

0,7165 gr. subst. ont donné 0,3462 gr. $SrCO_3$ et 0,4284 gr. $SrSO_4$
0,9874 gr. subst. ont donné 0,2284 gr. H_2O
Calculé pour $C_4H_4O_6Sr + 4H_2O$ Sr 28,48 H_2O 23,41 %
Trouvé „ 28,67; 28,52 „ 23,13 %

Desséché sur l'acide sulfurique, le tartrate de strontium donne Sr 29,95 % et H_2O 20,41 %, ce qui indique une perte d'une demi-molécule d'eau. Le sel correspond alors sensiblement à la formule de *Marignac*.

Solubilité:

I. 20 gr. sol. ont donné 0,0120 gr. $SrCO_3$
II. 40 gr. sol. ont donné 0,0305 gr. $SrSO_4$
III. 100 gr. sol. ont donné 0,0796 gr. $SrCO_3$ et 0,0989 gr. $SrSO_4$
IV. 94,8 gr. sol. ont donné 0,0759 gr. „ et 0,0940 gr. „
V. 91,5 gr. sol. ont donné 0,1020 gr. „ et 0,1250 gr. „
VI. 95,5 gr. sol. ont donné 0,1450 gr. „ et 0,1780 gr. „
VII. 95,2 gr. sol. ont donné 0,1428 gr. „ et 0,1751 gr. „

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I. II.	1°	0,096	0,098
III. IV.	12°	0,127	0,1275
V.	25°	0,178	0,175
VI. VII.	37,5°	0,241	0,238

Tartrate de baryum. $C_4H_4O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O$.

Préparé en précipitant une solution de tartrate neutre de potassium par du chlorure de baryum. Lavage du précipité à l'eau chaude. Les auteurs qui ont préparé ce sel ne se sont pas mis d'accord sur la formule à lui donner. D'après *Wittstein*, le tartrate de baryum précipite à l'état anhydre; d'après *Frisch*, il cristallise avec $\frac{1}{2}H_2O$ et, d'après *Dulk*, avec $1H_2O$.

0,6028 gr. subst. ont donné 0,4034 gr. $BaCO_3$ et 0,4759 gr. $BaSO_4$
2,9145 gr. subst. ont donné 0,0624 gr. H_2O
0,6025 gr. subst. ont donné 0,0080 gr. „
Calculé pour $C_4H_4O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O$ Ba 46,67 H_2O 3,05%
Trouvé „ 46,57; 46,46 „ 2,14; 1,33%

Ces résultats d'analyse confirment la formule $C_4H_4O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Le tartrate de baryum ne perd son eau que très difficilement, même lorsqu'il est chauffé pendant plusieurs heures à 240° .

Solubilité. Etant donné la facilité avec laquelle le tartrate de baryum donne des solutions colloïdales passant à travers les filtres, nous avons clarifié les solutions à analyser par centrifugation.

- I. 195 gr. sol. ont donné 0,0335 gr. $BaCO_3$ et 0,0380 gr. $BaSO_4$
- II. 100 gr. sol. ont donné 0,0196 gr. „ et 0,0233 gr. „
- III. 100 gr. sol. ont donné 0,0210 gr. „ et 0,0252 gr. „
- IV. 139,5 gr. sol. ont donné 0,0330 gr. „ et 0,0391 gr. „

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	12°	0,0243	
II. III.	25°	0,0284	0,0306
IV.	$37,5^\circ$	0,0342	

Nos mesures de solubilité des tartrates de baryum, strontium, calcium, concordent, à quelques pour cent près, avec celles de *Cantoni* et *Zachonder*.

Tartrate de plomb. $C_4H_4O_6Pb$.

Obtenu en précipitant l'acétate de plomb en solution par l'acide tartrique.

0,5559 gr. subst. ont donné 0,4737 gr. $PbSO_4$

Calculé pour $C_4H_4O_6Pb$ Pb 58,30%

Trouvé „ 58,24%

Solubilité. Ce corps étant très peu soluble, nous disposions, pour chaque mesure de solubilité, de plusieurs ballons de 100 cm³, de façon à obtenir un demi-litre environ de solution saturée. Celle-ci était évaporée à siccité dans une petite capsule de porcelaine; le résidu calciné était dissous dans l'acide azotique concentré et le plomb était précipité et pesé à l'état de $PbSO_4$.

- I. 395 gr. sol. ont donné 0,0093 gr. $PbSO_4$
- II. 400 gr. sol. ont donné 0,0110 gr. „
- III. 408 gr. sol. ont donné 0,0119 gr. „
- IV. 408,5 gr. sol. ont donné 0,0160 gr. „

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.
I.	1°	0,0027
II.	12°	0,0032
III.	25°	0,0034
IV.	37,5°	0,0046

TARTRATES RACÉMIQUES.

L'acide tartrique racémique, qui a servi de point de départ pour la préparation de ces sels, a été obtenu à l'état de pureté de la façon suivante :

A une solution, faiblement acidulée par l'acide acétique, contenant des quantités équivalentes de tartrate droit de potassium et de tartrate gauche d'ammonium, on ajoute un léger excès d'une solution de chlorure de calcium. Le tartrate gauche étant souvent souillé de sel droit, le racémate de calcium qui précipite contient comme impureté des traces de sel actif qu'on peut facilement éliminer de la façon suivante : le racémate est dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité de nouveau par addition d'acétate de sodium. Cette opération, répétée une deuxième fois, fournit un racémate de calcium très pur se présentant au microscope sous la forme de fines aiguilles.

Une quantité pesée de ce racémate est traitée par un volume d'acide sulfurique à peine suffisant pour décomposer la totalité du sel. Après une heure de contact, on ajoute 2 volumes d'alcool pour précipiter complètement le sulfate de calcium formé. Le liquide filtré, débarrassé de son alcool, est une solution d'acide racémique exempte d'impuretés.

Tartrate racémique de magnésium. $C_8H_8O_{12}Mg_2 + 10H_2O$.

Préparé en dissolvant, jusqu'à saturation complète, du carbonate de magnésium dans une solution bouillante d'acide racémique. La solution filtrée laisse déposer par refroidissement les cristaux de racémate.

0,1926 gr. subst. ont donné	0,0302 gr. MgO
0,2314 gr. subst. ont donné	0,0790 gr. H ₂ O
Calculé pour $C_8H_8O_{12}Mg_2 + 10 H_2O$	Mg 9,28 H ₂ O 34,31 %
Trouvé	„ 9,45 „ 34,14 %

Solubilité. Ce sel passant facilement à l'état colloïdal, les solutions saturées ont été centrifugées avant d'être soumises à l'analyse.

- I. 24,39 gr. sol. ont donné 0,0235 gr. MgO et 0,0716 gr. MgSO₄
- II. 21,50 gr. sol. ont donné 0,0208 gr. „ et 0,0622 gr. „
- III. 20,57 gr. sol. ont donné 0,0272 gr. „ et 0,0827 gr. „
- IV. 18,44 gr. sol. ont donné 0,0345 gr. „ et 0,1052 gr. „
- V. 19,4 gr. sol. ont donné 0,0383 gr. „ et 0,1131 gr. „
- VI. 20,07 gr. sol. ont donné 0,0534 gr. „ et 0,1549 gr. „
- VII. 17,82 gr. sol. ont donné 0,0445 gr. „ et 0,1340 gr. „

		temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	II.	1°	0,416	0,414
III.		12°	0,570	
IV.	V.	25°	0,813	0,840
VI.	VII.	38°	1,118	1,072

Tartrate racémique de calcium. C₈H₈O₁₂Ca₂ + 8H₂O.

Sel courant, dont la préparation a déjà été indiquée.

0,2546 gr. subst. ont donné 0,1327 gr. CaSO₄

0,2693 gr. subst. ont donné 0,0715 gr. H₂O

Calculé pour C₈H₈O₁₂Ca₂ + 8 H₂O Ca 15,38 H₂O 27,7%

Trouvé „ 15,31 „ 26,6%

Solubilité. Le racémate de calcium étant très peu soluble dans l'eau, l'analyse des solutions saturées a été faite par volumétrie physico-chimique. Les solutions filtrées (100 cm³) étaient évaporées dans une capsule de platine, le résidu calciné était dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On chassait l'excès d'acide et le chlorure de calcium était repris par un peu d'eau. Les dosages de Ca étaient effectués par la méthode des conductibilités électriques avec le réactif oxalate de sodium, en présence de germes d'oxalate de calcium.

I. 125 gr. sol. ont absorbé 0,256 cm³ Na₂C₂O₄ 0,1-n.

II. 100 gr. sol. ont absorbé 0,336 cm³ „

III. 100 gr. sol. ont absorbé 0,465 cm³ „

IV. 100 gr. sol. ont absorbé 0,48 cm³ „

V. 100 gr. sol. ont absorbé 0,612 cm³ „

VI. 100 gr. sol. ont absorbé 0,56 cm³ „

		temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.		1°	(0,0019)	
II.		8,5°	0,00316	
III.	IV.	24,5°	0,00437	0,00452
V.	VI.	37°	0,00577	0,00527

Tartrate racémique de strontium. $C_8H_8O_{12}Sr_2 + 8H_2O$.

Obtenu en ajoutant une solution d'acide racémique à une solution de nitrate de strontium.

0,2321 gr. subst. ont donné	0,1383 gr. $SrSO_4$
0,2964 gr. subst. ont donné	0,072 gr. H_2O
Calculé pour $C_8H_8O_{12}Sr_2 + 8H_2O$	Sr 28,48 H_2O 23,41 %
Trouvé	„ 28,42 „ 24,28 %

Solubilité:

I.	100 gr. sol. ont donné	0,0075 gr. $SrCO_3$ et	0,0090 gr. $SrSO_4$
II.	100 gr. sol. ont donné	0,0121 gr. „ et	0,0150 gr. „
III.	100 gr. sol. ont donné	0,0135 gr. „ et	0,0160 gr. „
IV.	80 gr. sol. ont donné	0,0150 gr. „	
V.	140 gr. sol. ont donné	0,0259 gr. „ et	0,0313 gr. „
VI.	125 gr. sol. ont donné	0,0315 gr. „ et	0,0380 gr. „
VII.	30 gr. sol. ont donné	0,0073 gr. „	

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	2°	0,0118	
II. III.	12°	0,0193	0,0210
IV. V.	25°	0,0299	0,0291
VI. VII.	37,5°	0,0396	0,0388

Tartrate racémique de baryum. $C_8H_8O_{12}Ba_2$.

Ce racémate se présente sous trois modifications: anhydre, avec 5 H_2O ¹⁾ et avec 10 H_2O ²⁾. D'après *Lossen* et *Riebensahm*, les conditions permettant d'obtenir l'une ou l'autre de ces modifications dépendent surtout de la température: à chaud on obtient le sel anhydre; à la température ordinaire le sel à 5 H_2O , et à 0° le sel à 10 H_2O .

Le racémate utilisé pour les mesures de solubilité a été obtenu à l'état anhydre en mélangeant à chaud une solution d'acide racémique avec une solution d'acétate de baryum.

0,1335 gr. subst. ont donné	0,0908 gr. $BaCO_3$
Calculé pour $C_8H_8O_{12}Ba_2$	Ba 48,14 %
Trouvé	„ 47,34 %

¹⁾ *Fresenius*, A. 41, 12 (1842).

²⁾ *Lossen* et *Riebensahm*, A. 292, 313 (1896).

Chauffé pendant plusieurs heures à 240° il n'a perdu que 0,5 % de son poids; laissé pendant 15 jours en contact avec l'eau, à 0° et à 38°, il n'a subi aucune modification.

Solubilité:

I.	135	gr. sol. ont donné	0,0234	gr. BaCO ₃	et	0,0283	gr. BaSO ₄
II.	100	gr. sol. ont donné	0,0190	gr. „	et	0,0231	gr. „
III.	150	gr. sol. ont donné	0,0284	gr. „	et	0,0342	gr. „
IV.	202,5	gr. sol. ont donné	0,0454	gr. „	et	0,0535	gr. „
V.	50	gr. sol. ont donné	0,0115	gr. „			
VI.	149	gr. sol. ont donné	0,0370	gr. „	et	0,0447	gr. „
VII.	80	gr. sol. ont donné	0,0205	gr. „			

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	1°	0,0254	
II.	9,5°	0,0278	
III.	12°	0,0277	
IV. V.	25°	0,0323	0,0333
VI. VII.	37,5°	0,0363	0,037

Tartrate racémique de plomb. C₈H₈O₁₂Pb₂ + 4H₂O.

Préparé en précipitant à froid une solution d'acide racémique par l'acétate de plomb. Ce sel ne paraît pas avoir été identifié jusqu'ici. On sait cependant qu'il est anhydre à 100°.

0,4464	gr. subst. ont donné	0,3445	gr. PbSO ₄
0,3822	gr. subst. ont donné	0,2946	gr. „
0,4575	gr. subst. ont donné	0,0395	gr. H ₂ O

Calculé pour C ₈ H ₈ O ₁₂ Pb ₂ + 4 H ₂ O	Pb	52,94	H ₂ O	9,20%
Trouvé	„	52,74; 52,64	„	8,64%

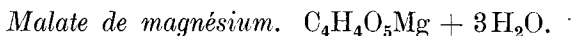
Solubilité. Le tartrate racémique de plomb étant aussi peu soluble que le tartrate actif, nous avons déterminé les solubilités en procédant comme il a été indiqué à propos de ce dernier sel.

I.	397	gr. sol. ont donné	0,0128	gr. PbSO ₄
II.	544	gr. sol. ont donné	0,0091	gr. „
III.	534	gr. sol. ont donné	0,0155	gr. „
IV.	475	gr. sol. ont donné	0,0265	gr. „

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	1°	0,0038	
II.	12°	0,0020	
III.	25°	0,0034	
IV.	37,5°	0,0066	

MALATES GAUCHES.

Ces sels ont été préparés à partir de l'acide malique ordinaire qui est l'acide gauche extrait des baies de sorbier.



Le malate de magnésium cristallise avec 3 ou 5 molécules d'eau¹. Nous avons obtenu la modification avec $3H_2O$ en faisant bouillir une solution d'acide malique avec un excès de magnésie, filtrant et évaporant à pellicules. Le sel a été purifié par dissolution et nouvelle cristallisation.

0,4031 gr. subst. ont donné 0,079 gr. MgO et 0,234 gr. $MgSO_4$
 0,4782 gr. subst. ont donné 0,0934 gr. „ et 0,279 gr. „
 0,3600 gr. subst. ont donné 0,0931 gr. H_2O
 0,7553 gr. subst. ont donné 0,1483 gr. „
 0,4667 gr. subst. ont donné 0,0904 gr. „

Calculé pour $C_4H_4O_5Mg + 3H_2O$ Mg 11,55 H_2O 25,7%
 Trouvé „ 11,77; 11,77 „ 25,85; 19,6; 19,3%

La formule du sel a été établie en se basant seulement sur le dosage de Mg, sans tenir compte du dosage de l'eau de cristallisation qui, dans le cas particulier, est trop aléatoire. En effet, le malate de magnésium ne perd que très difficilement son eau; il faut pour cela le chauffer pendant plusieurs heures à 250° , température à laquelle le malate se décompose alors assez facilement.

Solubilité:

- I. 18,56 gr. sol. ont donné 0,0965 gr. MgO
- II. 16,13 gr. sol. ont donné 0,0865 gr. „
- III. 8,30 gr. sol. ont donné 0,0488 gr. „ et 0,1418 gr. $MgSO_4$
- IV. 9,06 gr. sol. ont donné 0,0612 gr. „ et 0,1727 gr. „
- V. 8,91 gr. sol. ont donné 0,0656 gr. „
- VI. 5,15 gr. sol. ont donné 0,1075 gr. $MgSO_4$

	temp.	gr sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I. II.	1°	2,01	2,07
III.	12°	2,25	
IV.	25°	2,55	
V. VI.	37,5°	2,85	2,71

¹) Traube, Z. Kr. 31, 160 (1899).

Malate de calcium. $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$.

Le malate de calcium cristallise avec 3, 2½, 2, 1 H₂O ou à l'état anhydre. Nous l'avons préparé en ajoutant un excès de carbonate de calcium à une solution d'acide malique. La solution filtrée a laissé déposer par concentration de beaux cristaux de malate neutre qui ont été purifiés par redissolution et nouvelle cristallisation.

0,5030 gr. subst. ont donné 0,3287 gr. CaSO₄

0,4643 gr. subst. ont donné 0,0838 gr. H₂O

Calculé pour $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$ Ca 19,25 H₂O 17,3%
 Trouvé „ 19,24 „ 18,05%

Solubilité:

- I. 50,2 gr. sol. ont donné 0,2698 gr. CaSO₄
- II. 50,2 gr. sol. ont donné 0,3080 gr. „
- III. 50,2 gr. sol. ont donné 0,3090 gr. „
- IV. 50,2 gr. sol. ont donné 0,3155 gr. „
- V. 50,2 gr. sol. ont donné 0,3602 gr. „
- VI. 40,15 gr. sol. ont donné 0,2958 gr. „
- VII. 20,1 gr. sol. ont donné 0,1465 gr. „
- VIII. 20,1 gr. sol. ont donné 0,1605 gr. „
- IX. 20,1 gr. sol. ont donné 0,1607 gr. „

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.		
I.	1°	0,68		
II. III.	9,2°	0,776	0,778	
IV.	12°	0,795		
V. VI. VII.	25°	0,910	0,931	0,923
VIII. IX.	37,5°	1,010	1,012	

Iwig et Hecht ont déterminé la solubilité du malate de calcium à 3H₂O entre 15° et 86°. A 15°, ils ont trouvé 0,837. *Cantoni et Basadonna* ont obtenu à 25° la valeur 0,857, sans indiquer la phase solide.

Malate de strontium. $C_4H_4O_5Sr + 4H_2O$.

Les formules indiquées pour ce sel sont contradictoires. Il contiendrait 1½ H₂O ou 1 H₂O à 100°. D'autre part, *Wheeler et W. Mc. K. Marriott* ont préparé trois espèces de malate neutre de strontium, deux cristallisant avec 4H₂O et un avec 1H₂O¹⁾.

¹⁾ Am. Soc. 27, 295 (1905).

Solubilité:

I.	15,15	gr. sol. ont donné	0,1152	gr. BaCO ₃	et	0,1330	gr. BaSO ₄
II.	20,2	gr. sol. ont donné	0,1555	gr. „	et	0,1765	gr. „
III.	20,2	gr. sol. ont donné	0,1660	gr. „	et	0,1952	gr. „
IV.	10,2	gr. sol. ont donné	0,0893	gr. „			
V.	9,16	gr. sol. ont donné	0,0762	gr. „	et	0,090	gr. „
VI.	9,83	gr. sol. ont donné	0,0891	gr. „	et	0,106	gr. „
VII.	10,53	gr. sol. ont donné	0,1014	gr. „	et	0,1206	gr. „
VIII.	10,1	gr. sol. ont donné	0,0962	gr. „			

		temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	II.	1°	1,025	1,030
III.		10,2°	1,120	
IV.	V.	12°	1,194	1,135
VI.		25°	1,240	
VII.	VIII.	37,5°	1,318	1,300

Malate de plomb. C₄H₄O₅Pb + 2H₂O.

Ce sel, qui est décrit avec 3 molécules d'eau, a été préparé en précipitant une solution d'acide malique par l'acétate de plomb. Nous l'avons identifié en y dosant seulement le Pb, car les dosages d'eau manquent de précision. En effet, le malate de plomb, chauffé pendant plusieurs heures à 120°—140°, se décompose en fumarate tout en se déshydratant. Substance séchée à l'air:

0,4735	gr. subst. ont donné	0,3815	gr. PbSO ₄
0,684	gr. subst. ont donné	0,5526	gr. „
	Calculé pour C ₄ H ₄ O ₅ Pb + 2 H ₂ O	Pb	55,21
	Trouvé		„ 55,05; 55,20

Le malate de plomb se déshydrate partiellement sur le chlorure de calcium en perdant ½ H₂O environ.

Solubilité:

I.	100	gr. sol. ont donné	0,0137	gr. PbSO ₄
II.	100	gr. sol. ont donné	0,0228	gr. „
III.	100	gr. sol. ont donné	0,0247	gr. „
IV.	50	gr. sol. ont donné	0,0236	gr. „
V.	100	gr. sol. ont donné	0,0470	gr. „
VI.	100	gr. sol. ont donné	0,0450	gr. „
VII.	96,7	gr. sol. ont donné	0,0758	gr. „
VIII.	103	gr. sol. ont donné	0,0836	gr. „

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.		
I.	1°	0,0153		
II. III.	12°	0,0255	0,0276	
IV. V. VI.	25°	0,0528	0,0525	0,0503
VII. VIII.	37,5°	0,0876	0,0906	

MALATES RACÉMIQUES.

Les malates racémiques ont été obtenus en partant d'une solution d'acide malique inactif. Cet acide a été préparé par l'ancienne méthode de *Kekulé*¹⁾ qui consiste à traiter une solution chaude d'acide monobromosuccinique par l'hydrate d'argent :



Le précipité de malate d'argent est ensuite traité par l'hydrogène sulfuré qui met en liberté l'acide malique racémique.

Cette préparation étant très délicate et le rendement pouvant être défectueux si l'on n'opère pas dans des conditions bien déterminées, nous indiquons la marche à suivre qui nous a donné de suite un bon rendement :

Une solution contenant 140 gr. de nitrate d'argent est traitée par un léger excès de soude caustique, et le précipité obtenu est lavé plusieurs fois par décantation.

D'autre part, on dissout 50 gr. d'acide monobromosuccinique dans un demi-litre d'eau chaude et l'on ajoute peu à peu l'hydrate d'argent encore humide, en agitant énergiquement la solution au moyen d'un dispositif spécial et en maintenant la température entre 50 et 60° pendant toute la durée de la réaction. Une agitation insuffisante et une température sortant de ces limites conduiraient à de mauvais rendements.

Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le précipité, formé de malate, de bromure et d'hydrate d'argent, devient de plus en plus brun et l'acidité du liquide diminue. On s'aperçoit de la fin de la réaction (après une heure ou deux) lorsque le liquide bleuit le papier tournesol.

On chauffe ensuite le liquide et le précipité à l'ébullition et on fait passer un courant lent et régulier d'hydrogène sulfuré qui transforme en sulfure le malate et l'excès d'hydrate d'argent. Le sulfure d'argent passe facilement à l'état colloïdal, mais on le fait flocculer en maintenant une température élevée. On s'assure que la précipitation est terminée en filtrant un échantillon et en vérifiant que l'hydrogène sulfuré n'y produit plus de trouble.

On filtre, lave le précipité à l'eau chaude et porte le liquide à l'ébullition pour le débarrasser de l'hydrogène sulfuré. La solution obtenue contient environ 22 gr. d'acide malique racémique, ce qui représente un rendement de 65%.

¹⁾ A. 117, 126 (1861); 130, 24 (1864).

Nous avons purifié cet acide en le transformant en malate de strontium de la façon suivante:

La solution bouillante d'acide racémique, étendue à 2 litres, est traitée par un excès de carbonate de strontium fraîchement précipité. Après réaction, on filtre à chaud, lave plusieurs fois le précipité avec assez d'eau bouillante pour redissoudre le malate de strontium qui a pu précipiter. On réunit les eaux de lavage à la solution et concentre au bain-marie. Le malate de strontium se dépose sous forme de croûtes cristallines. On le purifie en le dissolvant dans l'eau chaude et en le soumettant à une nouvelle cristallisation; il se présente alors en beaux cristaux ayant pour formule $C_8H_8O_{10}Sr_2 + 5 H_2O$.

Les solutions d'acide malique racémique, utilisées pour la préparation des autres sels, sont obtenues en dissolvant 15 gr. de malate de strontium dans l'eau chaude et en ajoutant une quantité équivalente d'acide sulfurique, soit 113,4 cm^3 n. On concentre la solution et ajoute deux volumes d'alcool. Le liquide, filtré et porté à l'ébullition pour chasser l'alcool, est une solution pure d'acide malique racémique.

Malate racémique de magnésium. $C_8H_8O_{10}Mg_2 + 5 H_2O$.

Ce sel, inconnu jusqu'ici, a été préparé en neutralisant à chaud une solution d'acide racémique par un excès de magnésie. La solution de malate, filtrée et évaporée, ne laisse pas déposer de cristaux, mais prend une consistance sirupeuse. En chauffant prudemment cette masse sirupeuse à feu nu, le malate de magnésium devient pâteux et se „prend“ subitement en une masse dure comme du ciment. Ce sel n'a pu être purifié et a été soumis tel quel à l'analyse.

0,4783 gr. subst. ont donné 0,0964 gr. MgO et 0,2849 gr. $MgSO_4$

0,1955 gr. subst. ont donné 0,0413 gr. „ et 0,1158 gr. „

0,1662 gr. subst. ont donné 0,039 gr. H_2O

0,2691 gr. subst. ont donné 0,0647 gr. „

Calculé pour $C_8H_8O_{10}Mg_2 + 5 H_2O$ Mg 12,08 H_2O 22,35%

Trouvé „ 12,10; 12,37 „ 23,4; 24,1%

Solubilité:

I. 17,0 gr. sol. ont donné 0,0422 gr. MgO et 0,1257 $MgSO_4$

II. 26,26 gr. sol. ont donné 0,0632 gr. „ et 0,1859 „

III. 17,27 gr. sol. ont donné 0,0505 gr. „ et 0,1453 „

IV. 27,17 gr. sol. ont donné 0,0777 gr. „ et 0,2242 „

V. 18,94 gr. sol. ont donné 0,0588 gr. „

VI. 25,91 gr. sol. ont donné 0,0792 gr. „

VII. 24,69 gr. sol. ont donné 0,088 gr. „

VIII. 19,49 gr. sol. ont donné 0,072 gr. „ et 0,2051 „

		temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	II.	10°	0,963	0,927
III.	IV.	12°	1,113	1,092
V.	VI.	25°	1,205	1,185
VII.	VIII.	38°	1,384	1,400

Malate racémique de calcium. $C_8H_8O_{10}Ca_2 + 3H_2O$.

Ce sel a été obtenu pour la première fois par *Pasteur*¹⁾ et plus tard par *F. Loydl*²⁾. D'après ce dernier auteur, le malate neutre de calcium inactif cristallise avec $2H_2O$ ou à l'état anhydre.

Nous l'avons préparé en traitant la solution d'acide racémique par un excès de carbonate de calcium. La solution filtrée laisse déposer, par évaporation au bain-marie, des cristaux de malate de calcium.

Ce sel se déshydrate partiellement sur le chlorure de calcium et complètement lorsqu'on le chauffe pendant quelques heures à 180° .

Substance séchée à l'air à poids constant:

0,1198 gr. subst. ont donné 0,0347 gr. CaO et 0,0817 gr. $CaSO_4$

0,163 gr. subst. ont donné 0,1145 gr. $CaSO_4$

0,1958 gr. subst. ont donné 0,0245 gr. H_2O

0,3056 gr. subst. ont donné 0,0367 gr. „

Calculé pour $C_8H_8O_{10}Ca_2 + 3H_2O$ Ca 20,12 H_2O 13,5%

Trouvé „ 20,37; 20,65 „ 12,5; 12,0%

Substance séchée sur $CaCl_2$:

0,1147 gr. subst. ont donné 0,0347 gr. CaO et 0,0817 gr. $CaSO_4$

0,1868 gr. subst. ont donné 0,0155 gr. H_2O

0,3343 gr. subst. ont donné 0,0310 gr. „

Calculé pour $C_8H_8O_{10}Ca_2 + 2H_2O$ Ca 21,10 H_2O 9,5%

Trouvé „ 21,29 „ 8,3; 9,27%

Le malate de calcium perd donc une molécule d'eau sur le chlorure de calcium. Nos analyses confirment, en les précisant, celles de *F. Loydl*, se rapportant au malate avec $2H_2O$.

Solubilité:

I. 50 gr. sol. ont donné 0,0990 gr. $CaSO_4$

II. 17,86 gr. sol. ont donné 0,0340 gr. „

III. 12,79 gr. sol. ont donné 0,0286 gr. „

IV. 22,15 gr. sol. ont donné 0,0546 gr. „

V. 20,75 gr. sol. ont donné 0,0500 gr. „

VI. 19,07 gr. sol. ont donné 0,0517 gr. „

VII. 18,82 gr. sol. ont donné 0,0510 gr. „

¹⁾ A. 82, 331 (1852).

²⁾ A. 192, 80 (1878).

		temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.	II.	1°	0,251	0,241
III.		12°	0,283	
IV.	V.	25°	0,312	0,305
VI.	VII.	37,5°	0,343	0,343

Malate racémique de strontium. $C_8H_8O_{10}Sr_2 + 5H_2O$.

Préparation déjà indiquée¹⁾. Ce nouveau sel se présente sous forme de grands cristaux aplatis, faciles à reconnaître, et ne perd son eau que par un chauffage prolongé à 240°.

0,5154 gr. subst. ont donné 0,2881 gr. $SrCO_3$ et 0,3536 gr. $SrSO_4$
 0,3492 gr. subst. ont donné 0,1956 gr. „ et 0,243 gr. „
 0,3420 gr. subst. ont donné 0,0617 gr. H_2O
 0,7880 gr. subst. ont donné 0,133 gr. „
 Calculé pour $C_8H_8O_{10}Sr_2 + 5H_2O$ Sr 33,11 H_2O 17,01%
 Trouvé „ 32,96; 33,21 „ 18,03; 16,87%

Solubilité:

I. 100 gr. sol. ont donné 0,1967 gr. $SrCO_3$ et 0,2435 gr. $SrSO_4$
 II. 45 gr. sol. ont donné 0,095 gr. „
 III. 50 gr. sol. ont donné 0,1036 gr. „
 IV. 40 gr. sol. ont donné 0,1148 gr. „
 V. 40 gr. sol. ont donné 0,1113 gr. „ et 0,1390 gr. „
 VI. 50 gr. sol. ont donné 0,1840 gr. „ et 0,2251 gr. „
 VII. 49,3 gr. sol. ont donné 0,1840 gr. „ et 0,2285 gr. „

		temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	
I.		1°	0,292	
II.	III.	9,8°	0,314	0,308
IV.	V.	25°	0,427	0,415
VI.	VII.	37,5°	0,543	0,555

Malate racémique de baryum. $C_8H_8O_{10}Ba_2 + H_2O$.

D'après *Kekulé*²⁾, ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Nous l'avons préparé en neutralisant exactement une solution chaude d'acide malique racémique par l'eau de baryte. La solution, filtrée et concentrée à feu nu, laisse déposer des cristaux de malate

¹⁾ Voir page 754.

²⁾ A. 117, 126 (1861).

anhydre. En examinant la stabilité de ce sel anhydre, mis en contact avec l'eau à 0° et à 38°, nous avons constaté qu'il se transformait après douze jours en sel cristallisé avec 1 H₂O.

Analyse du malate anhydre :

0,2335 gr. subst. ont donné 0,1705 gr. BaCO₃ et 0,2005 gr. BaSO₄
 0,3245 gr. subst. ont donné une perte de poids de 0,003 gr. à 250°

Calculé pour C₈H₈O₁₀Ba₂ Ba 51,00%
 Trouvé „ 50,85; 50,55%

Analyse du malate hydraté :

0,2305 gr. subst. ont donné 0,1660 gr. BaCO₃ et 0,1930 gr. BaSO₄
 0,2515 gr. subst. ont donné 0,0109 gr. H₂O
 0,3282 gr. subst. ont donné 0,0142 gr. „

Calculé pour C₈H₈O₁₀Ba₂ + H₂O Ba 49,34 H₂O 3,24%
 Trouvé „ 50,11; 49,29 „ 4,34; 4,33%

Solubilité du sel hydraté. Nous avons déterminé à plusieurs reprises la solubilité du malate de baryum racémique, cependant sans obtenir de valeurs concordantes :

- I. 39,3 gr. sol. ont donné 0,2105 gr. BaCO₃ et 0,2652 gr. BaSO₄
- II. 23,21 gr. sol. ont donné 0,0387 gr. „ et 0,0445 gr. „
- III. 8,92 gr. sol. ont donné 0,0162 gr. „ et 0,0198 gr. „
- IV. 22,67 gr. sol. ont donné 0,0472 gr. „ et 0,0555 gr. „
- V. 22,78 gr. sol. ont donné 0,0412 gr. „ et 0,0497 gr. „
- VI. 21,63 gr. sol. ont donné „ 0,1080 gr. „
- VII. 25 gr. sol. ont donné 0,0654 gr. „ et 0,0770 gr. „
- VIII. 25 gr. sol. ont donné 0,0615 gr. „ et 0,0737 gr. „
- IX. 25 gr. sol. ont donné 0,0670 gr. „ „
- X. 18,84 gr. sol. ont donné 0,1360 gr. BaSO₄

	temp.	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.			
I.	1°	0,76			
II. III.	12°	0,22	0,25		
IV. V. VI.	25°	0,284	0,25	0,577	
VII. — X.	37,5°	0,36	0,34	0,37	0,834

Ces chiffres montrent qu'à la même température le malate de baryum racémique est soluble en plusieurs proportions. Des différences de solubilité aussi grandes ne peuvent être attribuées à des erreurs d'analyse, mais sont dues probablement à une modification de la phase

solide, sous l'influence de divers facteurs tels que le temps ou l'agitation. Il existe peut-être un autre hydrate plus stable, à la température ordinaire, que celui à une molécule d'eau que nous avons spécifié.

Malate racémique de plomb. $C_8H_8O_{10}Pb_2 + 2H_2O$.

On l'obtient en précipitant la solution d'acide racémique par l'acétate de plomb. Ce sel est, avec ceux de Ca, Ba et Ag, un des rares sels de l'acide malique inactif connus jusqu'ici.

Le malate racémique de plomb, qui a été préparé et identifié successivement par *Pasteur*¹⁾, *Werigo* et *Tanatar*²⁾ et plus tard par *F. Loydl*,³⁾ semble exister sous deux modifications. Tandis que *Werigo* et *Tanatar* l'ont obtenu anhydre, *Loydl* lui donne pour formule $C_8H_8O_{10}Pb_2 + 3H_2O$.

Les analyses que nous avons faites de ce produit confirment, à peu de chose près, celles des auteurs précédents. Elles conduisent à adopter pour le malate fraîchement préparé la formule $C_8H_8O_{10}Pb_2 + 2H_2O$, et pour le sel desséché à l'air et conservé en poudre la formule $C_8H_8O_{10}Pb_2$.

Analyse du malate hydraté:

0,3063 gr. subst. ont donné	0,2625 gr. $PbSO_4$
0,1767 gr. subst. ont donné	0,0101 gr. H_2O
0,1484 gr. subst. ont donné	0,010 gr. „
Calculé pour $C_8H_8O_{10}Pb_2 + 2H_2O$	Pb 58,0 H_2O 5,04%
Trouvé	„ 58,55 „ 5,7; 6,7%

Ce malate hydraté est probablement le même que celui qui a été obtenu par *Loydl*, bien que les analyses de cet auteur indiquent Pb 56,4 et 56,3 %.

Analyse du malate anhydre:

0,3926 gr. subst. ont donné	0,3496 gr. $PbSO_4$
Calculé pour $C_8H_8O_{10}Pb_2$	Pb 61,05 %
Observé	„ 60,85 %

Solubilité. Les deux modifications ont des solubilités nettement différentes: le malate racémique fraîchement précipité est plus soluble que le malate desséché et pulvérulent.

¹⁾ A. 82, 331 (1852).

²⁾ A. 174, 367 (1874).

³⁾ A. 192, 80 (1878).

I.	100	gr. sol.	ont donné	0,0138	gr. PbSO ₄
II.	199	gr. sol.	ont donné	0,0400	gr. „
III.	100	gr. sol.	ont donné	0,0315	gr. „
IV.	99,3	gr. sol.	ont donné	0,0305	gr. „
V.	100	gr. sol.	ont donné	0,0487	gr. „
VI.	100	gr. sol.	ont donné	0,0104	gr. „
VII.	100	gr. sol.	ont donné	0,0160	gr. „

	temp.	malate hydraté		malate anhydre	
		gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.			
I.	1°	0,0154		—	
II.	12°	0,0225		VI.	0,0116
III. IV.	25°	0,0352	0,0344	—	
V.	37,5°	0,0545		VII.	0,0179

RÉCAPITULATION.

Pour faciliter les comparaisons, nous avons résumé dans les tableaux ci-après toutes nos mesures de solubilité de sels actifs et racémiques, en les ramenant toutes aux mêmes températures de 0°, 12,5°, 25° et 37,5°. Les valeurs indiquées ont été obtenues en portant les valeurs expérimentales en graphique et en interpolant.

On voit que les malates sont beaucoup plus solubles que les tartrates. Les différences sont particulièrement nettes pour les sels de calcium et de baryum dont les malates sont 20 à 30 fois plus solubles que les tartrates.

La règle générale selon laquelle les sels racémiques sont moins solubles que les sels actifs correspondants est vérifiée pour la plupart des sels étudiés.

Pour les malates, la règle ne souffre pas d'exception, bien que les différences de solubilité ne soient pas très accusées. Les malates de calcium donnent les plus forts écarts: la modification racémique est trois fois moins soluble que la modification active.

En ce qui concerne les tartrates, la règle est en défaut pour le tartrate de baryum dont le sel racémique est légèrement plus soluble que le sel actif. Par contre, elle est vérifiée d'une façon très nette par les sels de strontium et surtout par les sels de calcium. Les rapports de solubilité entre sels actifs et racémiques sont respectivement de $\frac{1}{6}$ pour les deux tartrates de strontium et de $\frac{1}{9}$ pour les deux tartrates de calcium.

Solubilités des tartrates.

temp.	actifs		racémiques	
	Phases solides	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	Phases solides	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.
0°	$C_4H_4O_6Mg + 4 H_2O$	0,540	$C_8H_8O_{12}Mg_2 + 10H_2O$	0,403
12,5°	”	0,848	”	0,582
25°	”	1,174	”	0,826
26,2°	$4 H_2O + 2 H_2O$	1,220	”	—
37,5°	$C_4H_4O_6Mg + 2 H_2O$	1,050	”	1,095
0°	$C_4H_4O_6Ca + 4 H_2O$	0,0192	$C_8H_8O_{12}Ca_2 + 8 H_2O$	0,0023
12,5°	”	0,0268	”	0,0034
25°	”	0,0360	”	0,0045
37,5°	”	0,0498	”	0,0056
0°	$C_4H_4O_6Sr + 4 H_2O$	0,0942	$C_8H_8O_{12}Sr_2 + 8 H_2O$	0,0107
12,5°	”	0,1285	”	0,0202
25°	”	0,1765	”	0,0297
37,5°	”	0,2395	”	0,0392
0°	$C_4H_4O_6Ba + \frac{1}{2} H_2O$	0,0200	$C_8H_8O_{12}Ba_2$	0,0243
12,5°	”	0,0247	”	0,0284
25°	”	0,0294	”	0,0325
37,5°	”	0,0341	”	0,0366
0°	$C_4H_4O_6Pb$	0,0027	$C_8H_8O_{12}Pb_2 + 4 H_2O$	0,0038
12,5°	”	0,0030	”	0,0020
25°	”	0,0035	”	0,0034
37,5°	”	0,0046	”	0,0066

Ces différences de solubilité justifient l'espoir que nous avons mis dans les méthodes de dosage des acides organiques actifs précipités à l'état de racémates peu solubles.

Un autre résultat de ce travail a été de contrôler, parfois en les modifiant, les formules de plusieurs tartrates et malates de composition douteuse. Pour quelques racémates, qui n'avaient pas encore été préparés jusqu'ici, les formules données sont originales.

Solubilités des malates.

temp.	actifs		racémiques	
	Phases solides	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.	Phases solides	gr. sel anhydre dans 100 gr. sol.
0°	$C_4H_4O_5Mg + 3 H_2O$	2,02	$C_8H_8O_{10}Mg_2 + 5 H_2O$	0,93
12,5°	"	2,28	"	1,08
25°	"	2,54	"	1,23
37,5°	"	2,80	"	1,38
0°	$C_4H_4O_5Ca + 2 H_2O$	0,670	$C_8H_8O_{10}Ca_2 + 3 H_2O$	0,244
12,5°	"	0,805	"	0,277
25°	"	0,921	"	0,310
37,5°	"	1,011	"	0,343
0°	$C_4H_4O_5Sr + 4 H_2O$	0,193	$C_8H_8O_{10}Sr_2 + 5 H_2O$	0,290
12,5°	"	0,332	"	0,325
25°	"	0,490	"	0,422
37,5°	"	0,781	"	0,550
0°	$C_4H_4O_5Ba$	1,020	$C_8H_8O_{10}Ba_2 + H_2O$	0,76
12,5°	"	1,150	"	—
25°	"	1,240	"	0,58
37,5°	"	1,310	"	0,84
0°	$C_4H_4O_5Pb + 2 H_2O$	0,015	$C_8H_8O_{10}Pb_2 + 2 H_2O$	0,015
12,5°	"	0,027	"	0,023
25°	"	0,052	"	0,035
37,5°	"	0,089	"	0,0545

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Lausanne,

Mai 1921.

Ueber Metallhydride I. Alkalihydride

von

Fritz Ephraim und Eduard Michel.

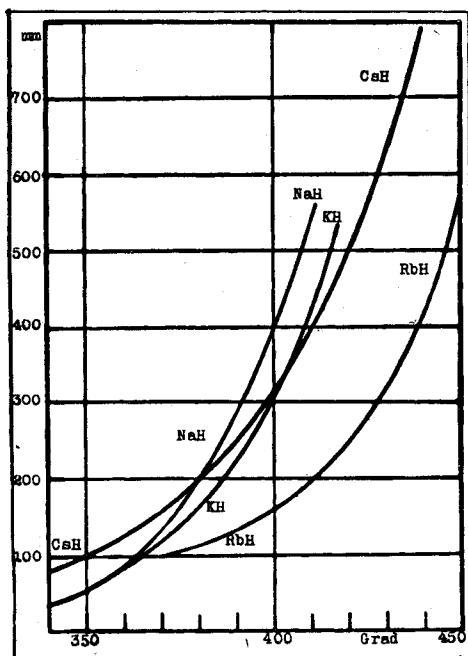
(21. VII. 21.)

Bei nur wenigen aus zwei Atomen bestehenden Verbindungen sind die durch thermische Dissoziation hervorgerufenen reversiblen Gleichgewichte bei Temperaturen messbar, die unsern Arbeitsbedingungen entsprechen. Die Dissoziationstemperaturen der Halogensalze der einwertigen Metalle z. B. liegen zur Messung viel zu hoch, und von den Oxyden zweiwertiger Metalle sind auch nur äusserst wenige (z. B. Quecksilberoxyd) bei verhältnismässig niedriger Temperatur dissoziierbar. Einzig bei den schwereren Halogenwasserstoffsäuren und den schwereren elementaren Halogenen kennt man mit einiger Sicherheit die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes. Das Studium der Zerlegungsmöglichkeit durch Hitze müsste aber gerade bei den allereinfachsten Verbindungen, den zweiatomigen, eine gewisse Förderung unserer Kenntnis des Atomzusammenhaltes, der chemischen Affinität, ergeben. Bei den frühern Versuchen des einen von uns über die thermische Dissoziation von Ammoniakaten, Hydraten, Polyhalogeniden, Schwefeldioxyd-Additionsprodukten usw. war die komplizierte Natur der dissoziierenden Körper immer als störend empfunden worden; bei zweiatomigen Molekeln ist aber ein Einfluss entfernter liegender Molekelteile auf die thermische Dissoziation ausgeschlossen.

Wir gedachten daher, die Dissoziationsisochoren der Alkalihydride festzustellen, ohne vorher zu ahnen, welche Schwierigkeit in der völligen Reindarstellung grösserer Mengen dieser Verbindungen liegt. Es gelang uns schliesslich, festzustellen, *dass die Dissoziationstemperaturen der Hydride des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums überraschend nahe beieinanderliegen*. Die Differenz beträgt keinesfalls mehr als 40° , wahrscheinlich aber noch viel weniger. Es ist nicht völlig ausgeschlossen, dass die Dissoziationskurven der vollkommen reinen Substanzen praktisch ganz oder fast ganz zusammenfallen. Vorgreifend kann schon hier gesagt werden, dass die Dissoziationsverhältnisse der Hydride der Erdalkalien und des Lithiums, das sich ihnen an-

schliesst, sich in dieser Beziehung völlig anders verhalten: sie sind leicht in reinem Zustand erhältlich und ihre Dissoziationstemperaturen liegen weit voneinander entfernt.

Die zuverlässigsten Kurven, die wir erhielten, sind in Tafel 1 wiedergegeben.



Tafel 1

Zersetzungsdrucke der Alkalihydride.

Die Kurven sind durch die unten beschriebenen Störungen beeinflusst und für reinste Substanzen sicher nicht ganz zutreffend, aber auch sicher nicht sehr ungenau. Die für Natrium- und Kaliumhydrid gefundene Kurvenform verdient mehr Zutrauen als die schräger liegenden Kurven für Rubidium- und Cäsiumhydrid, die für reinste Substanzen wohl etwas nach links zu verlegen sind. Entweder fallen bei reinsten Hydriden alle vier Kurven praktisch ganz aufeinander, oder aber die Tension nimmt vom Cäsium- zum Natriumhydrid (sehr wenig) ab. Des weitern wurde festgestellt, dass Beimengung von Metall zum Hydrid dessen Tension zwar herabsetzt, aber verhältnismässig nur wenig, und zwar um so weniger, je kleiner das Atomgewicht des Alkalimetalles ist. Auch in dieser Be-

ziehung verhalten sich die Hydride des Lithiums und der Erdalkalimetalle völlig anders; ihre Tension wird durch Metallzusatz sehr stark verändert.

Dass es schwer ist, reines Alkalihydrid zu gewinnen, geht schon daraus hervor, dass fast ein Jahrhundert zwischen der Auffindung dieser Körper und der Feststellung der richtigen Formel verstrich. *Gay-Lussac* und *Thénard*¹⁾, die zuerst die Aufnahmefähigkeit von Kalium und Natrium für Wasserstoff bemerkten, glaubten, der Verbindung die Formel K_4H zuerteilen zu müssen. *Troost* und *Hautefeuille*²⁾ erkannten, dass der Wasserstoffgehalt noch weiter gesteigert werden kann: Die Zusammensetzung war nach mehr als zehntägigem ununterbrochenen Verweilen von Kaliummetall in Wasserstoff bei 290° der Formel K_2H nahe. Das entstandene Produkt war noch von metallischem Aussehen. Erst *Moissan*³⁾ zeigte, dass auch dieses Produkt erst zur Hälfte hydriert war, dass dem Kaliumhydrid die Formel KH zukommt, dass es nicht metallisch aussieht, sondern weisse oder farblose Nadeln bildet und dass Verbindungen mit niederem Wasserstoffgehalt nicht existieren; sie waren nur durch unvollständige Hydrierung vorgetäuscht worden. Auch *Moissan* erhielt das reine Hydrid offenbar nur in kleinsten Mengen. Sehr reines Hydrid, aber nur in Spuren, gewannen später noch *Elster* und *Geitel*⁴⁾. *Keyes*⁵⁾ hat, seinen Versuchen nach zu schliessen, wohl etwas grössere Quantitäten erhalten, darüber aber keine Angaben gemacht und auch keinesfalls Quantitäten von einigen Grammen in Händen gehabt.

Reines Hydrid kann, wie wir fanden, am besten dadurch erhalten werden, dass das Alkalimetall in Dampfform mit dem Wasserstoff in Berührung gebracht wird. Die Angreifbarkeit fast aller Gefässe durch Alkalidampf erschwert aber diese Darstellungsmethode. Arbeitet man bei Temperaturen, bei denen die Verdampfung der Alkalimetalle erheblich ist, so ist der Angriff auf die Gefässe gleichfalls gross; ausserdem dissoziieren die Hydride bei diesen Temperaturen teilweise schon wieder und werden so wieder mit Alkalimetall verunreinigt. Bei niederen Temperaturen ist aber die Verdampfungsfähigkeit der Metalle so gering, dass die Hydridausbeute nur äusserst niedrig ist. Da die Hydride stark exotherme Verbindungen sind, so sollten sie sich auch bei mässigen Temperaturen schon bilden. Dies ist auch der Fall, aber die Reaktionen sind hier so stark verzögert, dass sie in nützlicher Zeit überhaupt nicht

1) Recherches physico-chimiques, t. I., 176 (1811).

2) C. R. **78**, 807 (1874). 3) C. R. **134**, 18 (1902).

4) Phys. Ztschr. **11**, 257 (1910). 5) Am. Soc. **34**, 779 (1912).

zu Ende geführt werden können, zumal der Zutritt des Wasserstoffs offenbar durch Hautbildung erschwert wird.

Der Apparat, wie er am Schlusse der Untersuchung benutzt wurde, bestand aus einem Reaktionsrohr aus Glas, Porzellan oder Quarz, das über ein Quecksilbermanometer mittels eines Dreiweghahnes mit einem Wasserstoffbehälter von 1,25 Liter Inhalt und einer Quecksilberpumpe verbunden war. Das Reaktionsrohr befand sich in der Regel in einem elektrisch heizbaren Röhrenofen von *Heraeus*; die Temperatur wurde teils mit einem hochgradigen Thermometer von *Siebert & Kühn*, teils mit Thermoelementen aus Platin/Platin-Rhodium bzw. aus Silber/Konstantan gemessen. Der Wasserstoff wurde in einem *Kipp*'schen Apparat entwickelt und durchströmte vor dem Eintritt in den evakuierten Wasserstoffbehälter eine Reihe von Waschflaschen mit Schwefelsäure, Kaliumpermanganatlösung, konzentrierter Kalilauge und Schwefelsäure, passierte dann ein erhitztes Rohr mit Platinasbest, ein grosses U-Rohr mit festem Kaliumhydroxyd und ein solches mit Phosphorpentoxyd.

Führt man frisch geschnittenes Alkalimetall in den Hydrierungsapparat ein und erhitzt dasselbe auf 400° , so läuft es trotz seines viel niedrigeren Schmelzpunktes nicht als Flüssigkeit auseinander, sondern die Stücke behalten ihre Form bei, obgleich sie natürlich innerlich völlig flüssig sind. Vielleicht dient die beim Einführen unvermeidlich entstehende dünne Oxydhaut als Gefäss für den flüssigen Inhalt, wahrscheinlicher aber bildet das entstehende Hydrid einen festen Panzer. Destilliert man das eingeführte Alkalimetall im Apparat selbst, also in der Wasserstoffatmosphäre, so wird der Angriff, da nun die Oxydhaut fortfällt, wesentlich erleichtert. Unsere Anstrengungen gingen also zunächst darauf, durch *Erneuerung der Oberfläche* während der Hydrierung dem Wasserstoff Angriffspunkte zu liefern.

Darstellung von Natrium- und Kaliumhydrid.

Natriummetall wurde in einem Eisenschiffchen in ein schwer-schmelzbares Glasrohr eingeführt und nunmehr aus einer oberhalb des Schiffchens angebrachten Glasspitze ein sehr lebhafter Wasserstoffstrom aufgeblasen. Bei 350° erhebt sich aus dem Metall dichter weisser Rauch von Hydrid. Zuerst bläht sich das Metall etwas auf; später zeigen sich auf der Oberfläche kleine dunkle Flecken, die langsam anwachsen, dann aber vom Metall gleichsam verschluckt werden. Sobald die geeignete Temperatur erreicht ist, legt sich eine gelbe Lichterscheinung über die blanke Oberfläche, die von wesentlich dunklerer Färbung scheint als die der reinen Natriumflamme. Zugleich strömt ein weisser Rauch weg, der durch meterlange Röhren fortgeleitet werden kann, ohne dass er Neigung zum Absetzen zeigt. Steigt die Temperatur zu hoch, so verliert der Rauch seine weisse Farbe; er wird dunkler, von gelb- bis blau-

grauer Farbe. Wie nachgewiesen werden konnte, wird dann nicht-hydriertes Natrium mitgerissen. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Farbänderung um eine ähnliche Erscheinung wie die von *Elster* und *Geitel*¹⁾ bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen beobachtete, wobei eine Verfärbung des Hydrides nach bräunlichgelb unter Bildung einer kolloiden Natriumlösung eintritt.

Um den Rauch niederzuschlagen, wurde an geeigneter Stelle das Rohr zwischen zwei kleine Kondensatorplatten gebracht, welche mittelst eines Transformators eine Potentialdifferenz von 8000 Volt erhielten. Beim Passieren dieser Stelle flockte der Rauch denn auch aus; jedoch war das Gebilde so locker, dass es vom Wasserstoffstrom fortgeblasen wurde. Dies konnte durch Anbringen eines Glaswollpropfens vermieden werden. Allein es zeigte sich, dass dieses Glaswollfilter sehr bald verstopft wurde, was die Geschwindigkeit des Gasstromes so stark verminderte, dass neben Hydrid auch Metall vor dem Propfen angesammelt wurde. Die Versuche über dieses sicher ausbildungsfähige und aussichtsreiche Verfahren mussten mangels einer geeigneten Apparatur abgebrochen werden.

Unzuträglichkeiten ergeben sich auch, wenn der Wasserstoff direkt in das geschmolzene Metall eingeleitet wird. Vorerst verläuft zwar die Hydrierung recht befriedigend, aber sobald die Schmelze dickflüssig wird, verstopft sich das Einleitungsrohr. Immerhin konnte durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Metall ein Kaliumhydrid (Nr. 24) erhalten werden, das zu Tensionsmessungen benutzt werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurde ein Stück Verbrennungsrohr von ungefähr 25 cm Länge an einem Ende zugeschmolzen, birnförmig aufgeblasen und mit mehreren Stückchen Kalium beschickt. Sodann wurde rasch ein T-Rohr mit zwei Hähnen angekittet, dessen einer Schenkel bis auf den Boden des Gefässes reichte. Ein anderer Schenkel wurde mit Manometer und Pumpe, der dritte mit dem Vorratsgefäss für Wasserstoff verbunden. Die Apparatur war so vorbereitet, dass sie sofort nach dem Aufkitten des T-Rohres ausgepumpt und mit Wasserstoff ausgespült werden konnte. Sie wurde dann in ein Salpeterbad eingesenkt, in dem sich ausserdem eine kräftige Rührvorrichtung und ein Stickstoffthermometer befanden. Das Salpeterbad wurde auf etwa 350° angewärmt und während mehr als 15 Stunden auf dieser Temperatur gehalten, d. h. so lange, als noch Wasserstoff verbraucht wurde.

Mit ganz negativem Erfolg wurde versucht, Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak mit Wasserstoffgas in Reaktion zu bringen, sowie Natriumamalgame zu hydrieren. Auch die Darstellung von Natrium aus seinem Azid ergab nicht ein Ausgangsmaterial, das sich leichter hätte hydrieren lassen²⁾.

¹⁾ l. c.

²⁾ Bezüglich der thermischen Zersetzung von Alkali- und Erdalkaliaziden (*Tiede*, B. 49, 1742 (1916); *L. Wöhler* und *Martin*, Z. ang. Ch., 30, 33 (1918) u. a.) sei bemerkt,

Wir beobachteten ferner, dass die Hydrierung rascher vor sich geht, wenn dem Alkalimetall einige Splitter Calcium zugesetzt werden. Langsame Hydridbildung konnte sogar schon unterhalb des Schmelzpunktes des Natriums beobachtet werden; in 50 Tagen, während welcher Zeit das Metall ununterbrochen auf 80° gehalten wurde, fand eine Bindung von 245 cm³ Wasserstoff statt. Damit war jedoch nur etwa ein Fünftel des vorhandenen Natriums hydriert worden und befriedigende Tensionsbestimmungen waren damit unmöglich (Versuche 71 bis 73). Es gelang jedoch, durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre auf 3—400° während 170 Stunden in 23 Tagen noch 390 cm³ Wasserstoff zu binden. Mit diesem Präparat Nr. 62/74 wurden die Messungen 82 bis 90 durchgeführt.

Darstellung von Rubidium- und Cäsiumhydrid.

In ein gezogenes, auf einer Seite durch einen eingepressten und verschweissten Eisenzapfen verschlossenes Stahlrohr wurde ein Gemisch von Rubidiumcarbonat und Magnesium im Verhältnis 1 : 2 Mol gebracht (1 Mol. Magnesium Überschuss) und in einem etwa 10 cm längeren Schutzrohr aus Quarz (ca. 30 cm lang) so weit in den elektrischen Röhrenofen eingeschoben, dass das Reaktionsgemisch sich gerade im Ofen befand. Nach mehrmaligem Evakuieren und Ausspülen mit Wasserstoff wurde langsam angeheizt. Die Reaktion $\text{Rb}_2\text{CO}_3 + \text{Mg} = \text{MgCO}_3 + 2 \text{Rb}$ trat bei 260° ein und machte sich durch ein leichtes Ansteigen des Druckes bemerkbar. Eine Angabe *Moissans*¹⁾, dass Rubidiumhydrid bei 300° dargestellt werden kann, traf für unsere Versuchsbedingungen nicht zu. Bei zwölfstündigem Erhitzen auf 300° und nachfolgend neunstündigem auf 360° wurde kein Wasserstoff gebunden. Erst innerhalb der Grenzen 620° und 680° konnte eine Druckverminderung festgestellt werden. Während mehrerer Tage wurde mit Unterbrechung der Nächte die Tem-

dass die Höhe der Zersetzungstemperatur und die Heftigkeit, mit der die Reaktion eintritt, von der *Geschwindigkeit des Anheizens* in hohem Masse abhängig sind. Je rascher dies geschieht, desto höher liegt die Zersetzungstemperatur und desto grösser ist die Geschwindigkeit des Vorganges. Bei raschem Anheizen (50 Minuten Dauer zum Erhitzen von 250° bis zur Zerfallstemperatur) ging der Zerfall bei 370° explosionsmässig unter Zertrümmerung der Apparatur vor sich. Nach einem sehr langsamen Anheizen (Dauer 385 Minuten) auf 335° verlief die Zersetzung von 1 gr Azid sehr gleichmässig innerhalb 25 Minuten. Diese beiden, aus einer grösseren Zahl von Versuchen herausgegriffenen Angaben sollen dartun, dass die Angaben der Literatur über den Zersetzungspunkt keine allzu grosse Bewertung beanspruchen können. *Tiede* gibt als Temperatur gleichmässiger Zersetzung des Natriumazids ca. 280° an.

¹⁾ C. R. 136, 587 (1903).

peratur deshalb nahe bei 650° gehalten. Aus der Druckabnahme berechnet und auf Normalbedingungen reduziert, wurden folgende Volumina Wasserstoff gebunden:

1. Tag in	9 Stunden	55 cm ³	
2. „ „	10 „	176 „	
3. „ „	10 „	124 „	
4. „ „	10 „	33 „	
5. „ „	10 „	13 „	
Total . .			401 cm ³ Wasserstoff	

Da die angewandte Menge Rubidiumcarbonat 3,442 gr Metall entspricht, welches 451 cm³ Wasserstoff zu binden vermag, so wurden rund $\frac{8}{9}$ des Metalls hydriert. Dies verhältnismässig günstige Resultat wurde erreicht, weil wegen des merklichen Dampfdruckes des Rubidiums bei 650° eine langsame Destillation des Metalls stattfindet. Das Rubidium durchläuft bei der Abdestillation nach kühleren Rohrstellen in Gasform die zur Hydrierung günstige Temperaturzone.

Zur Darstellung des Cäsiumhydrids wurde die gleiche Methode benutzt. 7,5 gr Cäsiumcarbonat wurden mit 1,12 gr Magnesium gemischt und erhitzt. Die Reaktion der Cäsiumbildung trat bei etwa 300° ein. Als günstige Temperatur zur Hydrierung des entstandenen Cäsiums erwies sich das Intervall von 580° bis 620°. Es wurden gebunden

am 1. Tag in	9 Stunden	. . .	172 cm ³	
„ 2. „ „	11 „	. . .	49 „	
„ 3. „ „	6 „	. . .	28 „	Wasserstoff

Insgesamt wurden also statt der theoretischen Menge von 516 cm³ nur 249 cm³ Wasserstoff gebunden, wobei 48% des im ursprünglichen Carbonat enthaltenen Metalls hydriert wurden.

Diese Darstellungsmethode ist für Kalium- und Natriumhydrid des höhern Siedepunktes dieser Metalle wegen nicht brauchbar, ist aber auch nur als Behelf zu betrachten, wenn, wie es bei uns der Fall war, metallisches Rubidium und Cäsium nicht erhältlich sind.

Druckmessungen an den Alkalihydriden.

Druckmessungen an den Hydriden des Rubidiums und des Cäsiums liegen bisher in der Literatur nicht vor. Solche mit Natrium- und Kaliumhydrid haben schon *Troost* und *Hautefeuille*¹⁾ vorgenommen; da aber diese Forscher, wie erwähnt, ein ganz unzureichend hydriertes Material in Händen hatten, so erforderten diese Versuche zum mindesten eine Nachprüfung. Auch schien es merkwürdig, dass die offenbar mit reinem Material vorgenommenen Tensionsbestimmungen von *Keyes*²⁾

¹⁾ C. R. **78**, 807 (1874).

²⁾ Am. Soc. **34**, 779 (1912).

einerseits denen von *Troost* und *Hautefewille* recht nahe kamen, andererseits aber keinen beträchtlichen Unterschied in der Tension des Kalium- und Natriumhydrids zeigten. Von den Zahlen dieser Forscher seien einige hier angeführt:

Temp.	Natriumhydrid		Kaliumhydrid	
	<i>Keyes</i>	<i>T. u. H.</i>	<i>Keyes</i>	<i>T. u. H.</i>
330°	28,45	28,0	26,6	45,0
350°	61,94	57,0	58,6	72,0
370°	128,83	100,0	124,2	122,0
390°	257,0	280,0	253,5	363,0
400°	354,8	447,0	359,74	548,0
420°	(667,4)	752,0	(690,24)	916,0
430°	(904,9)	910,0	(946,24)	1114,0

(Die eingeklammerten Zahlen sind berechnet.)

Wenn diese Zahlen richtig sind, so geht daraus hervor, dass eine Beimengung von freiem Alkalimetall zum Hydrid (wie sie bei *T.* und *H.* sicherlich vorlag) dessen Zersetzungspunkt nicht wesentlich beeinflusst. Dies ist aber nur möglich, wenn Hydrid und Metall *zwei getrennte Phasen* bilden. Man könnte dann also auch unter Verwendung von metallhaltigen Hydriden die Tension der reinen Hydride einwandfrei bestimmen. Dies haben wir geprüft, indem wir den Hydriden steigende Mengen von Wasserstoff entzogen und dauernd die Tension des Restes bestimmten. Es stellte sich heraus, dass der Entzug von Wasserstoff sehr wohl eine Herabsetzung des Dissoziationsdruckes bewirkt, dass diese aber für die Hydride der ersten Glieder dieser Gruppe nicht sehr gross ist; sehr viel kleiner als wir sie später bei den Erdalkalihydriden fanden.

Eine völlige oder wenigstens annähernde Übereinstimmung der Dissoziationstemperaturen bei Hydriden verschiedener Metalle fände bei Hauptvalenzverbindungen kaum ihresgleichen. Man denke an die sehr verschiedenen Dissoziationstemperaturen der Halogenwasserstoffe. Es musste als möglich gelten, dass gar nicht die gewünschte Reaktion zur Messung kam, sondern irgend eine andere. Aber diese Vermutung erwies sich als unzutreffend.

Von den vielen Versuchen und Messungen sollen im folgenden nur die hauptsächlichsten wiedergegeben werden.

Messungen an Natriumhydrid.

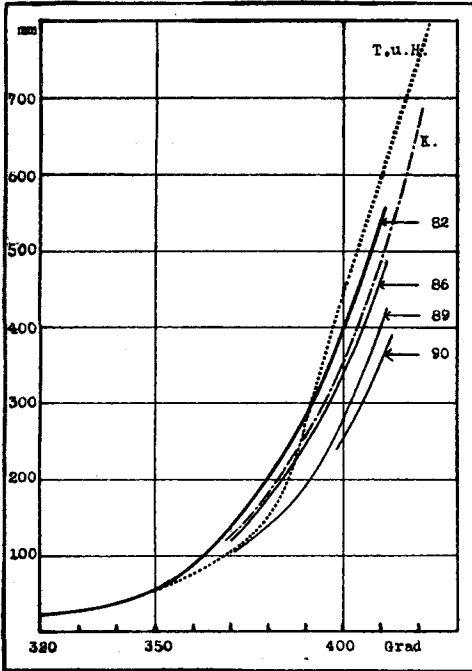
Zu der wiedergegebenen Versuchsserie wurde der oben beschriebene Apparat mit Präparat Nr. 62/74 benutzt. Die Temperaturen wurden mit

dem vorher geeichten Stickstoffthermometer gemessen, unter Berücksichtigung der Fadenkorrektur. Durch Ermittlung der Grösse des Reaktionsraumes und des nach dem Erkalten verbleibenden Restdruckes wurde jedesmal die Menge des beim Erkalten nicht wieder aufgenommenen Wasserstoffs bestimmt. Da der Wasserstoffgehalt des angewandten Hydrides bekannt war, so konnte man auch die noch im festen Produkt verbliebene Wasserstoffmenge. Durch Ablassen von Wasserstoff in das evakuierte Vorratsgefäss und Feststellung des darin herrschenden Druckes konnten auch während dem Versuch grössere bekannte Wasserstoffmengen entzogen werden. Da die Hydride bei den Messtemperaturen schon geschmolzen sind, so erfolgte die Druckeinstellung ausserordentlich schnell (im Gegensatz zu den Erdalkalihydriden); die Versuche mussten jedoch bei 410⁰ wegen der Einwirkung des Natriums auf die Gefässwandung abgebrochen werden.

In die folgende Tabelle sind aufgenommen:

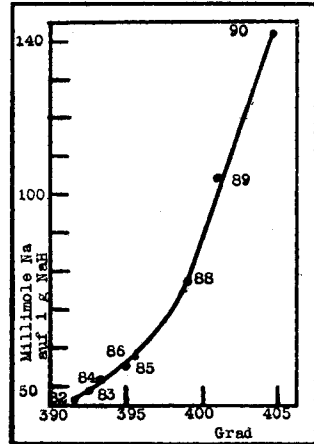
Das Volumen des zu Versuchsbeginn gebundenen Wasserstoffs; die dem entsprechenden Mengen Hydrid und überschüssigen Natriums; das überschüssige Natrium in Millimolen auf 1 gr Hydrid berechnet; die auf Zehnergrade interpolierten Kurven der Messungen 82 bis 90; die Temperaturen, bei denen der Druck 300 mm erreicht.

Versuch Nr.	82	83	84	85	86	88	89	90
cm ³ H ₂ in 2,5 gr Na .	580	562	546	526	510,5	427	348	276
Natriumhydrid gr . . .	1,241	1,204	1,169	1,127	1,093	0,915	0,746	0,591
Überschüssiges Na gr .	1,312	1,346	1,379	1,420	1,452	1,624	1,786	1,934
Millimole Na auf 1 gr Hydrid berechnet .	46,0	48,6	51,3	54,8	57,8	77,2	104,1	142,3
Grad C.	Tension (mm)							
300	15	13	12	11	15	11	12	—
310	17	15	16	14	16	14	15	—
320	21	21	21	19	21	21	21	—
330	27	29	30	27	28	28	29	—
340	38	41	42	38	39	38	38	—
350	55	61	60	55	56	53	53	—
360	87	93	89	85	84	75	77	—
370	136	139	131	126	122	109	105	—
380	201	196	187	181	175	156	140	—
390	285	272	267	253	248	223	193	—
400	396	393	370	351	345	310	281	256
410	540	514	513	494	465	435	403	356
Druck	Temperatur (Grad)							
300 mm	391,4	392,6	393,3	395,0	395,5	399,0	401,0	404,5



Tafel 2

Zersetzungsdrucke von Natriumhydrid.
 (..... Kurve von *Troost* und *Hautefeuille*;
 ——— Kurve von *Keyes*.)



Tafel 3

Erhöhung der Dissoziat. temp. von Natriumhydrid durch überschüssiges Natrium. Für $p = 300$ mm.

Auf Kurventafel 2 finden sich die Kurven 82, 86, 89—90, sowie die von *T.* und *H.* und *K.* eingetragen. Die allgemeine Lage der im Vorliegenden aufgenommenen Kurven ist mit der von *Keyes* recht gut vergleichbar, und es ist anzunehmen, dass auch die Bestimmung von *Troost* und *Hautefeuille* ähnlicher Art ist und nur infolge der weniger vollkommenen Hilfsmittel grössere Abweichungen zeigt.

Ob nun der Zersetzungsdruck von der Metallkonzentration in gesetzmässiger Weise abhängig ist, was bedeuten würde, dass Hydrid und Natrium sich gegenseitig lösen, lässt sich beantworten, wenn man die Tension mit der Menge des überschüssigen Metalls vergleicht. In Kurventafel 3 sind auf der Abszisse die Temperaturen aufgetragen, bei denen bei den verschiedenen Versuchen der Druck 300 mm beträgt und auf der Ordinate die Konzentrationen des überschüssigen Natriums in Millimolen Natrium auf je ein Gramm Hydrid berechnet. Wie man

sieht, lassen sich die Punkte zwanglos durch eine stetige Linie verbinden. Die Abweichungen liegen überall innerhalb der möglichen Versuchsfehler; die grösste Abweichung bei Punkt 89 beträgt nur etwa 1 Grad. Daraus geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass *die Dissoziationsdrucke des Natriumhydrids durch anwesendes überschüssiges Natrium verändert werden.*

Die Depression der Zersetzungsdrucke durch die beigemischten Metallmengen ist jedoch recht klein und die *tatsächliche Abweichung* der Tensionskurven voneinander ist nicht sehr bedeutend; die Zunahme des freien Natriums von 46 auf 142 Millimole auf ein Gramm Hydrid hat nur eine Erhöhung der Tensionstemperatur um etwa 13 Grade zur Folge; der Druck von 300 mm wird bei 82 bei 391,4°, bei 90 bei 404,5° erreicht. Zudem ist zu bedenken, dass bei den höhern Temperaturen die sekundären Einflüsse, die durch das Verhalten der Substanz (Sublimation zu kältern Stellen) und durch die Apparatur verursacht sind, die Differenzen zwischen den einzelnen Aufnahmen vergrössern.

Von den Kurven 82 bis 90 kommt der ersten die grösste Bedeutung zu, da sie mit dem reichsten Hydrid aufgenommen worden ist, das zudem am frischesten war und sicher in der heissesten Zone des Rohres lag. Sie entspricht aber ebensowenig der Dissoziationsdruckkurve des reinen Hydrides wie die Kurve von *Keyes*.

Die Versuche mit Natriumhydrid haben also die *Keyes'sche* Untersuchung zahlenmässig zwar bestätigt, aber dargetan, dass *keine der bisherigen Tensionsaufnahmen den Drucken von reinem Natriumhydrid entsprechen*, sondern nur den Drucken von *Lösungen* des Hydrids in Natrium. Unsere Kurve 82 wird zweifellos den Drucken von reinem Hydrid am nächsten stehen; sie genügt aber nicht, um damit, in Verbindung mit den andern Kurven derselben Versuchsreihe, auf die Tension des reinen Hydrides zu extrapolieren.

Messungen an Kaliumhydrid.

Zu einem ähnlichen Resultat führten auch die Messungen an Kaliumhydrid, von dem u. a. eine Versuchsreihe 24 bis 27 mit Präparat 24 und eine Messung 110 mit Präparat 109 vorliegen. Zu der Reihe 24—27 wurde als Thermostat ein mit Gas geheiztes Salpeterbad benützt, dessen Konstanthaltung sich zwar als fast unmöglich erwies; aber die Einstellung des Druckgleichgewichtes geschieht auch hier fast augen-

blicklich, und es genügte ein langsames Anheizen und Abkühlen, um auf dem Hin- und Rückwege übereinstimmende Drucke zu erhalten.

Von den vier Messungen beansprucht aus den beim Natriumhydrid gegebenen Gründen die erste (Nr. 24) wieder den Vorrang; es seien deshalb die Versuchszahlen wiedergegeben, während für die drei andern Kurven nur die interpolierten Werte in der unten folgenden Tabelle, welche auch die Zahlen für die Kurve 110 enthält, vermerkt werden sollen.

Versuch 24.

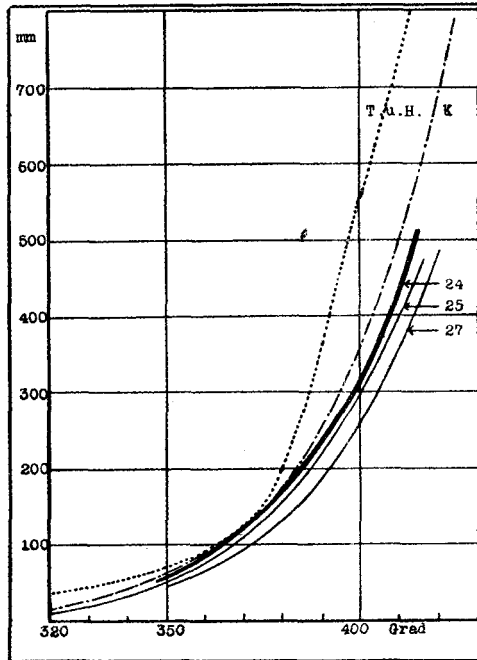
Zeit	Temp.	Druck	Zeit	Temp.	Druck
13 25	354 °	65 mm	17 05	390,5 °	227 mm
14 50	356 °	71 mm	19 15	403 °	334 mm
15 00	355,8 °	70,5 mm	20 20	415,5 °	517 mm
15 20	354,8 °	68 mm	20 30	415 °	511 mm
15 30	366 °	104 mm	21 10	386 °	205 mm
16 20	376 °	147 mm	21 35	398,5 °	293,5 mm

Interpolierte Werte.

Temp.	24	25	27	110
300 °	..	2	3	.. mm
310 °	..	6	6	.. mm
320 °	..	11	11	27 mm
330 °	..	20	20	40 mm
340 °	..	33	31	55 mm
350 °	56	50	45	73 mm
360 °	83	74	64	97 mm
370 °	120	110	91	130 mm
380 °	168	159	131	174 mm
390 °	228	222	186	228 mm
400 °	308	298	259	296 mm
410 °	430	398	359	371 mm
415 °	509	464	417	410 mm
420 °	487	452 mm
430 °	496 mm

Nach den Versuchen 24 und 25 wurde jeweils kurz abgepumpt, ohne die Menge des entzogenen Gases zu messen, da das Volumen des gebundenen Wasserstoffs bei der Bildung nicht gemessen werden konnte.

Aus der Lage der Kurve (s. Tafel 4) und der schnellen Einstellung des Druckgleichgewichtes muss geschlossen werden, dass die Messungen wie beim Natriumhydrid auch hier mit einer geschmolzenen Substanz vorgenommen worden sind, und dass auch die Beeinflussung der Tension durch freies Metall beim Kaliumhydrid ähnlich ist wie bei der Natriumverbindung; wenn auch gewisse Anzeichen dafür vorliegen, dass sie eher grösser ist als kleiner.



Tafel 4

Zersetzungsdrucke von Kaliumhydrid.

(..... Kurve von Troost und Hautefeuille;

———— Kurve von Keyes.)

Messungen an Rubidiumhydrid.

Weniger durchsichtig sind die Resultate der Tensionsbestimmungen an Rubidiumhydrid. Wie weiter oben dargelegt worden ist, wurde das Rubidium dargestellt aus Carbonat und Magnesium. Während des Herausdestillierens des Metalls wurde es hydriert, so dass schliesslich

Hydrid und Magnesiumcarbonat in zwei getrennten Anteilen im Rohre lagen. Für die Tensionsmessungen wurde das Reaktionsrohr, das für die Darstellung des Hydrides nur so weit in den Ofen eingeschoben war, dass das ursprüngliche Gemisch sich gerade darin befand, so tief wie möglich in den Ofen gebracht. Es lag nun die Möglichkeit nahe, dass die Tensionen des Hydrides überdeckt, oder wenigstens beeinflusst würden durch die des Magnesiumcarbonates. *Marc* und *Simec*¹⁾ hatten gefunden, dass die Zersetzungsdrucke von Magnesiumcarbonat ungefähr von der gleichen Grössenordnung sind wie die der Alkalihydride (s. Tafel 5), dass aber die Einstellung des Gleichgewichts beim Magnesiumcarbonat mit ausserordentlicher Langsamkeit geschieht, besonders wenn das Präparat vollkommen wasserfrei ist. Beim Erhitzen z. B. auf 420° während 15 Stunden konnte auf statischem Wege nur ein Druck von 46,4 mm gemessen werden, während die massgebenden Messungen auf kinetischem Wege für dieselbe Temperatur 1,46 Atmosphären ergaben. Wenn nun versucht wurde, die Tension des Rubidiumhydrids bei Anwesenheit von Magnesiumcarbonat zu bestimmen, so geschah dies unter Ausnutzung des sehr grossen zeitlichen Unterschiedes, mit der sich die Gleichgewichte einstellen; denn infolge der Anwesenheit von Rubidiummetall konnten auch Spuren von Wasserdampf nicht anwesend sein. Zudem war der freie Raum des Reaktionsrohres, soweit er sich ausserhalb des Ofens befand, mit Natronkalk angefüllt, um die möglicherweise entwickelten kleinen Mengen von Kohlendioxyd zu entfernen. Immerhin haftet den Messungen durch die Anwesenheit eines Fremdstoffes eine gewisse Unsicherheit an. Den folgenden Zahlen soll deshalb kein zu grosses Gewicht beigelegt werden, obschon sie zu einer vorläufigen Orientierung genügen dürften.

Alle Messungen — es sind deren fünf — haben das gemeinsam, dass schon bei verhältnismässig sehr niedriger Temperatur ein ziemlicher Druck vorhanden ist. Die Tensionen steigen rasch an, bis sie 80 bis 100 mm erreicht haben, bleiben aber dann — gelegentlich mit Schwankungen nach oben oder unten — ziemlich konstant; erst bei 375 bis 380° beginnt ein neues Ansteigen. In Versuch 151 wurde z. B. bei 198° ein Druck von 35 mm festgestellt und mit rascher Einstellung wurde bei 295° mit 84 mm das Gleichgewicht erreicht. Dieser Druck hatte sich nur um 2 mm erhöht, als die Temperatur 376° betrug. Nun steigt der Druck plötzlich an: 389°—97 mm; 386°—200 mm. Nach diesem Vorversuch wurde Rubidiumhydrid Nr. 152 dargestellt, welches fast 90% Hydrid enthielt. Damit wurde folgende erste Tensionsmessung durchgeführt:

¹⁾ Z. an. Ch. 82, 17 (1913).

Versuch 153.

Zeit	Temp.	Druck
8 05	106 ⁰	0 mm
8 15	167 ⁰	15 „
8 30	265 ⁰	77 „
8 45	230 ⁰	84 „
8 55	230 ⁰	85 „
9 00	230⁰	85 „
9 30	294 ⁰	92 „
10 00	349 ⁰	100 „
10 15	359 ⁰	104 „
10 25	366 ⁰	106 „
10 45	367 ⁰	100 „ a)
10 55	367 ⁰	100 „
11 05	367⁰	99 „
11 10	381 ⁰	101 „
11 20	384 ⁰	106 „
11 30	384 ⁰	112 „
11 50	385 ⁰	118 „
12 00	385⁰	118 „ b)
12 10	406 ⁰	142 „
13 40	415 ⁰	221 „
13 50	415 ⁰	225 „
14 00	415⁰	225 „ c)
14 05	442 ⁰	252 „
14 40	433 ⁰	314 „
14 50	433 ⁰	318 „
15 00	433 ⁰	320 „
16 40	436 ⁰	363 „
17 00	436⁰	368 „ d)
17 40	454 ⁰	506 „
18 05	453 ⁰	520 „
19 35	455 ⁰	597 „
19 40	455 ⁰	599 „
20 40	454⁰	618 „ e)

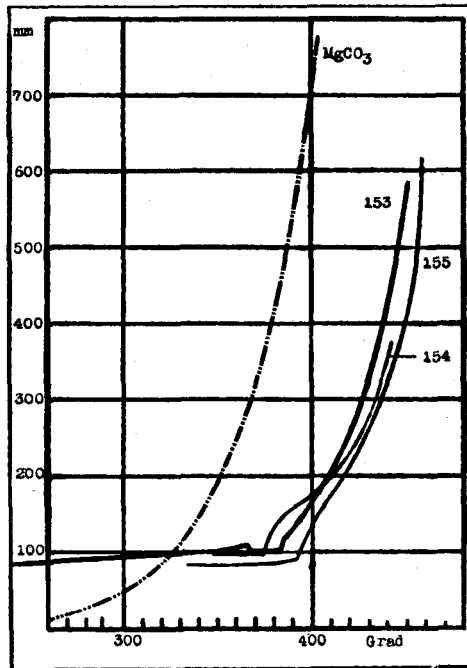
Bemerkungen:

- a) Der Druck ist bis hier von der Temperatur beinahe unabhängig. Dass der anfangs entwickelte hohe Druck nicht nur aus der Hydriddension besteht, ergibt sich schon aus dem Sinken des Druckes bei a), was wahrscheinlich auf die Bindung von Kohlendioxyd durch den Natronkalk zurückzuführen ist.
- b) Dieser Punkt kann als das Ende der horizontalen Strecke angesehen werden. Er stellte sich ohne Schwierigkeit und rasch ein.
- c) Auch dieser Punkt kann noch ziemlich leicht festgehalten werden, wenn auch ein Nachgeben sich bereits bemerkbar macht.
- d) Druckkonstanz ist nur noch sehr schwierig zu erreichen. Obschon in 20 Minuten der Druck sich noch um 5 mm erhöhte, wurde die Einstellung nicht mehr länger abgewartet. Der Druck bei **436⁰** darf auf **380** mm angesetzt werden.
- e) Dieser Punkt hat nach 3 Stunden bei ziemlich konstanter Temperatur seinen Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht. Bei Kalium- und Natriumhydrid ist eine so langsame Einstellung nie vorgekommen. Der Punkt **454⁰ — 618** mm darf extrapoliert werden auf **455⁰ — 650** mm.

Nach dem Erkalten blieb ein Restdruck von 275 mm, der für den Versuch 154 entfernt wurde.

Die folgenden zwei Versuche (154 und 155) wurden in gleicher Weise durchgeführt; sie ergaben keine Veränderung des allgemeinen Bildes: nach dem ersten Anstieg des Druckes eine gleichartige Druckkonstanz und dann, recht scharf einsetzend, ein zweites, rascheres Ansteigen. Wie zu erwarten, bleiben die höhern Drucke gegenüber den vorhergehenden Aufnahmen etwas zurück. Folgendes sind die Zahlen, durch die ihr Verlauf festgelegt wird:

Versuch	154		155	
	375°	97 mm	383°	84 mm
	385°	152 „	392°	94 „
	427°	265 „	407°	162 „
	443°	385 „	428°	248 „
			451°	424 „
			458°	618 „



Tafel 5

Zersetzungsdrucke von Rubidiumhydrid.
 (— — — — — Tension von $MgCO_3$.)

Betrachtet man die Kurvenzüge 153 bis 155 in Kurventafel 5, so erhält man den Eindruck, dass erst am Ende der horizontalen Strecke diejenige Reaktion einsetzt, die gemessen werden soll, und die mit der verglichen werden darf, welche die Kurven bei Natrium- und Kaliumhydrid veranlasst hat. Über die Ursache der horizontalen Strecke können nur Vermutungen ausgesprochen werden. Auffallend ist die grosse Ähnlichkeit mit der bekannten Absorptionskurve des Palladiums

für Wasserstoff (*Hoitsema*¹⁾), die zwischen 0° und 190° gleichfalls aus drei Teilen besteht: einem ansteigenden, dem ein längeres Stück fast gleicher Absorption über ein grosses Temperaturintervall folgt, worauf schliesslich wieder ein ansteigender Ast das Entwickeln des Wasserstoffs bei hoher Temperatur wiedergibt. Es ist aber nicht erwiesen, dass die Gründe für die äusserliche Ähnlichkeit der Kurven die gleichen sind. Vielleicht könnte man annehmen, dass die ersten Drucke herühren von der Entbindung einer gewissen Menge eines adsorbierten Gases, sei es am Hydrid, sei es am Magnesiumcarbonat. Gegen diese Ansicht spricht aber unseres Erachtens die Gleichförmigkeit der Erscheinung, sowohl in bezug auf die Länge der horizontalen Strecke, wie auch auf die Anfangs- und Endtemperatur und die Höhe des Druckes; denn bei einer blossen Adsorption wäre zu erwarten, dass diese von Versuch zu Versuch abnehmen würde, infolge der fortschreitenden Sinterung und Verminderung des Dispersitätsgrades der adsorbierenden Schichten. Dies müsste aber eine Verkürzung und Senkung der horizontalen Strecke bedingen.

Ferner könnte man daran denken, dass ein Teil des Wasserstoffs gelöst, aber nicht chemisch gebunden in der Substanz vorlag. Eine andere Erklärung könnte schliesslich darin gesucht werden, dass die ersten Drucke als einer andern Reaktion angehörend betrachtet werden, welche infolge Materialmangels zu weiterer Auswirkung nicht befähigt ist, und deshalb nach ihrem Verschwinden einer neuen Reaktion mit kleinerem Gasdruck das Feld ganz überlassen muss.

Die Abweichungen der Kurven 154 und 155 gegenüber 153 geben zu besonderen Bemerkungen nicht Anlass. Es sei nur noch auf die starke Durchkrümmung der Kurve 155 hingewiesen, welche auf die gegenüber den Hydriden des Natriums und Kaliums verstärkte Neigung des Rubidiumhydrids zur Sublimation hindeutet.

Natürlich verdient die Kurve 153 als die erste die grössere Beachtung als die spätern, und sie darf am ehesten mit den Kurven der andern Alkalihydride verglichen werden. Es seien deshalb für sie die interpolierten Werte angegeben:

Temp.	370°	380°	390°	400°	410°	420°	430°	440°	450°
Druck	100	114	130	160	200	253	322	424	567 mm

¹⁾ Z. ph. Ch. 17, 1 (1895).

Messungen an Cäsiumhydrid.

Wie schon erwähnt, wurden die Versuche mit Cäsiumhydrid in der gleichen Weise durchgeführt wie die mit Rubidiumhydrid; die Unsicherheit, die durch die Anwesenheit von Magnesiumcarbonat in die Messungen hineingebracht wurde, ist natürlich auch bei den folgenden Tensionsaufnahmen an Cäsiumhydrid zu berücksichtigen.

Die erste Tensionsmessung ergab eine steil aufsteigende Kurve 159:

Temp.	340°	417°	434°
Druck	78	466	692 mm

Bei der folgenden Aufnahme 160 konnten mit guter Einstellung die zwei Wertepaare 349°—60 mm und 410°—324 mm erhalten werden, dagegen gelang es nicht mehr, bei 442° ein Gleichgewicht zu erhalten; der Druck überschritt Atmosphärendruck, ohne dass eine Konstanz hätte erreicht werden können, und die Kurve 160 überschneidet damit im obersten Teile die vorhergehende. Anlass zu dieser Erscheinung gab wohl der beträchtliche Sublimationsdruck des Cäsiums, da teilweise dissoziiertes, dampfförmiges Hydrid nach den kältern Stellen des Rohres gelangt und dabei nicht mehr gänzlich zur Wiedervereinigung kommt. Bei der folgenden Messung 161 ergab sich eine schräger liegende Kurve, aus der die bereits sehr merkliche Erschöpfung des Präparates hervorgeht:

Temp.	339°	394°	419°	440°
Druck	37	145	251	351 mm

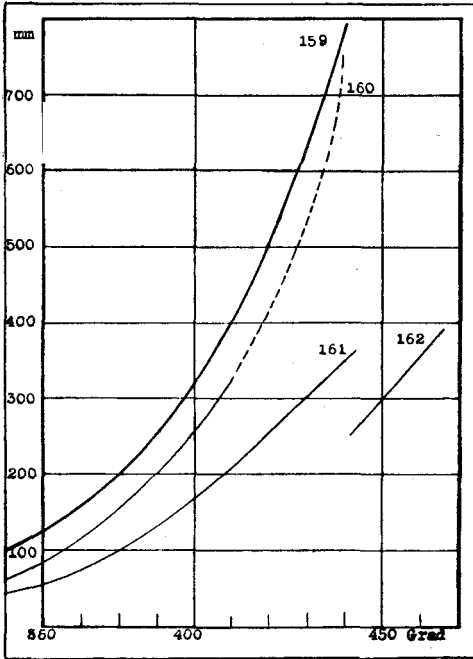
Eine letzte Aufnahme 162 ergab noch die Wertepaare

Temp.	441°	466°
Druck	250	393 mm.

Auf graphischem Wege wurden für die Kurve 159 folgende Werte interpoliert:

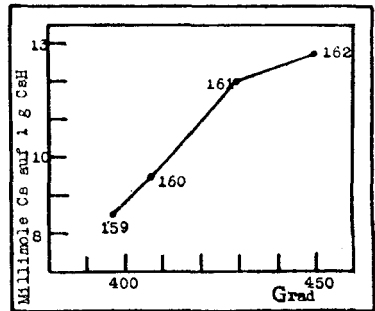
Temp.	340°	350°	360°	370°	380°	390°	400°	410°	420°	430°	440°
Druck	78	100	126	160	202	256	317	402	503	630	787 mm

Um den Einfluss des überschüssigen Metalls auf die Tension festzustellen, wurde nach jedem Versuch die nicht mehr zur Bindung gelangte Menge Wasserstoff bestimmt, die Menge des vorhandenen Hydrids und die Konzentration des überschüssigen Cäsiums in Millimolen auf 1 gr Hydrid berechnet. Diese Zahlen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:



Tafel 6

Zersetzungsdrucke von Cäsiumhydrid.



Tafel 7

Erhöhung der Dissoziationstemp. beim Cäsiumhydrid durch überschüssiges Cäsium. Für $p = 300$ mm.

Vers.	H ₂ in cm ³	gr CsH	Millimole Cs a. 1 gr CsH	p = 300 mm
159	242	2,890	8,5	397,0°
160	228	2,723	9,5	406,8°
161	198	2,365	12,0	429,0°
162	191	2,281	12,7	450,0°

Wie sich schon durch einen Blick auf Kurventafel 6 ergibt, liegen die Kurven 159 bis 162 trotz des geringen Entzuges von Wasserstoff sehr weit auseinander. Dies kann auf zwei gleichzeitig wirkende Ursachen zurückgeführt werden: die starke Neigung zur Sublimation des Cäsiums und die grosse Beeinflussung der Tension unveränderten Hydrides durch überschüssiges Metall.

Für den grossen Sublimationsdruck sprechen zwei Erscheinungen, einmal der starke Druckanstieg im obern Teil der Kurve 160, der nicht zu einem Haltepunkt geführt werden konnte, und sodann die Anzeichen

der Erschöpfung der Substanz im Bereich der maximalen Temperatur, die sich aus dem Zurückbiegen der Kurve 161 und dem grossen Abstand der Kurve 162 ergeben.

Der grosse Sublimationsdruck, der das fortgehende Metall an kältere Stellen führt, wo die Rückbildung des Hydrides nur langsam erfolgt, überlagert natürlich den Einfluss des überschüssigen Metalls im Hydrid selbst auf dessen Druck, doch kann auch dieser Einfluss mit Sicherheit festgestellt werden. Um dessen gesetzmässige Beeinflussung nachzuweisen, wurden auf Tafel 7 auf der Abszisse die Temperaturen aufgetragen, bei denen der Zersetzungsdruck 300 mm beträgt und auf der Ordinate die Millimole überschüssigen Metalls auf 1 gr Hydrid berechnet. Die Kurve, die sich daraus für 300 mm Druck ergibt, verläuft für die Punkte 159 bis 161 in stetiger Linie. Der Knickpunkt bei Punkt 161 ist ein weiterer Beleg für die Absublimation des Materials nach kälteren Zonen; die Kurve 162 entspricht daher nicht dem Dissoziationsdruck für ein Cäsiumhydrid mit 12,7 Millimolen nicht gebundenem Metall, da die entwickelte Menge Wasserstoff für die Grösse des Reaktionsraums zu gering war.

Wie stark die Zunahme des Einflusses des überschüssigen Metalls vom Natrium- zum Cäsiumhydrid auf die Tension ist, lehrt ein Vergleich der Tafeln 3 und 7 mit den Verschiebungskurven für die beiden Hydride, bezogen auf einen Druck von 300 mm. Beim Natriumhydrid beträgt für eine Zunahme an freiem Metall um 96,3 Millimole die Verschiebung der Tension bloss $13,1^{\circ}$, während beim Cäsiumhydrid 4,2 Millimole Cäsium die Tension um 53° verschieben. Allerdings enthält dieser Wert noch die Einwirkung des Sublimationsdruckes, ist demnach zu gross; aber auch dann, wenn man annimmt, dass beide Ursachen zu gleichen Teilen an der Verschiebung der Kurve beteiligt sind, ist die Zunahme des Einflusses des überschüssigen Metalls noch sehr deutlich zu erkennen.

Auf Blatt 1 finden sich die besten Kurven der vier Alkalihydride zusammengestellt. Die grössere Schräglage der Kurven für CsH und RbH gegenüber den Kurven für NaH und KH deutet auf den grösseren Einfluss des überschüssigen Metalls auf die Tension hin. Aus dem Kurvenbild erhält man den Eindruck, dass bei reinen Hydriden die Beständigkeit zunimmt vom Cäsium- zum Natriumhydrid, und dass damit in dieser Beziehung die gleiche Reihenfolge anzunehmen ist wie bei den in einer bald folgenden Abhandlung zu besprechenden Erdalkalihydriden.

Zur Kenntnis des 2-Anthrachinonaldehyds¹⁾

von

Werner Jacob.

(27. VII. 21.)

Der 2-Anthrachinonaldehyd, der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik dargestellt wird, zeigt die Eigenschaften eines wahren Aldehyds, indem *Ullmann* und *Klingenberg*²⁾ die Bisulfitverbindung, das Phenylhydrazon, Semicarbazon und Azin darstellten. Auch die *Perkin*'sche Reaktion führt nach *Eckert*³⁾ zur Anthrachinonyl-akrylsäure.

Zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des Anthrachinonaldehyds mit solchen Verbindungen, die neben Carbonyl eine Methyleneinheit enthalten, kondensierte ich den Aldehyd mit Acetophenon, mit Acetonaphtholen und deren Methyläthern, Cumaranon, 6-Methoxycumaranon, Naphtocumaranon, 5-Bromindanon und Indandion.

Alle von mir erhaltenen Kondensationsprodukte sind intensiv gefärbt, schmelzen hoch und sind in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Auch stellte ich das noch unbekanntes *p*-Nitrophenylhydrazon des Anthrachinonaldehyds dar.

p-Nitrophenylhydrazon des Anthrachinonaldehyds.

Man löst 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd in 100 cm³ heissem Alkohol auf und versetzt die Lösung mit 0,65 gr (1 Mol.) in möglichst wenig heissem Alkohol gelöstem *p*-Nitrophenylhydrazin. Bald darauf bildet sich ein Niederschlag des roten *p*-Nitrophenylhydrazons. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, erhält man das Hydrazinderivat in mikroskopisch kleinen Blättchen vom Smp. 305—306°, die von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen werden.

0,1336 gr Subst. gaben 0,3334 gr CO₂ und 0,0438 gr H₂O

0,1492 gr Subst. gaben 15,4 cm³ N₂ (18°, 709 mm)

C₂₁H₁₃O₄N₃ (371) Ber. C 67,92 H 3,50 N 11,32 %

Gef. „ 68,08 „ 3,67 „ 11,29 %

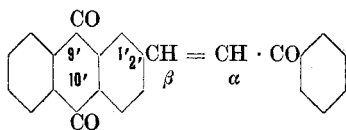
¹⁾ Erschienen im Jahrbuch der Philosoph. Fakultät II der Universität Bern, Bd. I, 1921.

²⁾ B. 46, 712 (1913).

³⁾ M. 35, 289 (1914). — C. 1914, I, 2178.

Anthrachinonaldehyd und Acetophenon.

(α -Benzoyl- β -[9',10'-anthrachinonyl-2']-äthen.)



Eine heisse Lösung von 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,5 gr (1 Mol.) Acetophenon in 100 cm³ Alkohol wird mit einigen Tropfen methylalkoholischem Kali versetzt. Nach kurzem Schütteln scheidet sich ein schmutzig-gelber Niederschlag aus, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbliche, mikroskopisch kleine Nadelchen vom Smp. 241—242° bildet, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe auflösen.

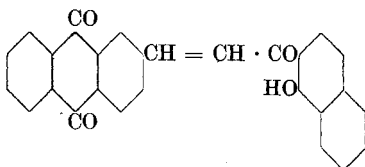
0,1896 gr Subst. gaben 0,5664 gr CO₂ und 0,0752 gr H₂O

C₂₃H₁₄O₃ (338) Ber. C 81,66 H 4,14 %

Gef. „ 81,50 „ 4,44 %

Anthrachinonaldehyd und 2-Aceto-1-naphtol.

(α -[1-Oxy-2-naphtoyl]- β -[9',10'-anthrachinonyl-2']-äthen.)



Man löst 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,8 gr (1 Mol.) 2-Aceto-1-naphtol in 100 cm³ Alkohol auf, lässt die Lösung auf 50° abkühlen und versetzt sie dann mit 0,5 gr 33-proz. Natronlauge. Es scheidet sich allmählich ein Niederschlag ab, der zur Reinigung mit Alkohol oder Eisessig ausgekocht und dann mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Man erhält rotgelbe Nadelchen vom Smp. 296—297°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe auflösen.

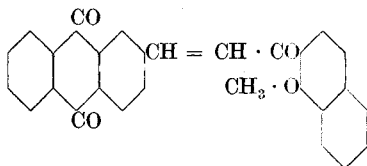
0,1688 gr Subst. gaben 0,4950 gr CO₂ und 0,0598 gr H₂O

C₂₇H₁₆O₄ (404) Ber. C 80,20 H 3,96 %

Gef. „ 80,00 „ 3,96 %

Anthrachinonaldehyd und 2-Aceto-1-naphtolmethyläther.

(α -[1-Methoxy-2-naphtoyl]- β -[9',10'-anthrachinonyl-2']-äthen.)



Eine heisse, alkoholische (100 cm³) Lösung von 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,8 gr (1 Mol.) 2-Aceto-1-naphtolmethyläther wird mit einigen Tropfen methylalkoholischem Kali versetzt. Nach kurzem Schütteln scheidet sich ein schmutzig-gelber Niederschlag aus, der, aus Eisessig umkrystallisiert, gelbliche, mikroskopisch kleine Blättchen vom Smp. 214—215° bildet, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe auflösen.

0,1928 gr Subst. gaben 0,5666 gr CO₂ und 0,0790 gr H₂O

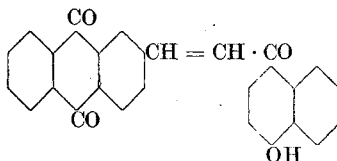
C₂₈H₁₈O₄ (418) Ber. C 80,38 H 4,31 %
 Gef. „ 80,17 „ 4,59 %

Entalkylierung des Äthenderivates.

Man erhitzt 1 gr des Methyläthers und 1 gr Aluminiumchlorid in 30 cm³ thiophenfreiem Benzol ½ Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, versetzt nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure und treibt das Benzol mit Wasserdampf über. Der Rückstand wird abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das Entalkylierungsprodukt schmilzt bei 296—297° und ist identisch mit dem durch direkte Kondensation aus Aceto-naphtol und Anthrachinonaldehyd erhaltenen Produkte.

Anthrachinonaldehyd und 4-Aceto-1-naphtol.

(α -[1-Oxy-4-naphtoyl]- β -[9',10'-anthrachinonyl-2']-äthen.)



In 75 cm³ heissem Alkohol löst man 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,8 gr (1 Mol.) 4-Aceto-1-naphtol auf, kühlt die

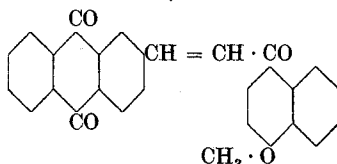
Lösung auf 50° ab und fügt 0,5 gr 33-proz. Natronlauge hinzu. Kurz darauf beginnt sich ein schmutzig-gelber Niederschlag auszuscheiden. Nach einigen Stunden säuert man das Ganze mit Eisessig an, kocht einmal auf, um das Natriumsalz vollständig zu zersetzen und filtriert den Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man das Kondensationsprodukt in mikroskopisch kleinen, gelblichen Nadelchen, die sich bei 226—227° zersetzen und von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.

0,1186 gr Subst. gaben 0,3490 gr CO₂ und 0,0430 gr H₂O

C₂₇H₁₆O₄ (404) Ber. C 80,20 H 3,96 %
 Gef. „ 80,28 „ 4,06 %

Anthrachinonaldehyd und 4-Aceto-1-naphtolmethyläther.

(α -[1-Methoxy-4-naphtoyl]- β -[9',10'-anthrachinonyl-2']-äthen.)



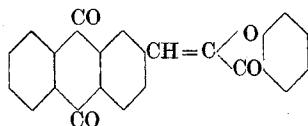
Man löst 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,8 gr (1 Mol.) 4-Aceto-1-naphtolmethyläther in 100 cm³ Alkohol auf und versetzt die heisse Lösung mit wenigen Tropfen 33-proz. Natronlauge. Bald scheidet sich ein gelber Niederschlag ab, der dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Man erhält gelbe, winzige Nadelchen vom Smp. 228—229°, die in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich sind.

0,1708 gr Subst. gaben 0,5020 gr CO₂ und 0,0664 gr H₂O

C₂₈H₁₆O₄ (418) Ber. C 80,38 H 4,31 %
 Gef. „ 80,18 „ 4,35 %

Anthrachinonaldehyd und Cumaranon.

(2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-cumaranon.)



Dieses Kondensationsprodukt entsteht leicht durch einstündiges Kochen einer alkoholischen (100 cm³) Lösung von 1 gr (1 Mol.)

Anthrachinonaldehyd, 0,6 gr (1 Mol.) Cumaranon und 1 cm³ konz. Salzsäure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren des entstandenen Niederschlags aus Nitrobenzol erhält man gelbe Nadelchen vom Smp. 309—310°, die sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe lösen.

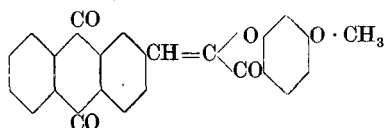
0,1322 gr Subst. gaben 0,3791 gr CO₂ und 0,0439 gr H₂O

C₂₃H₁₂O₄ (352) Ber. C 78,41 H 3,41 %

Gef. „ 78,23 „ 3,72 %

Anthrachinonaldehyd und 6-Methoxy-cumaranon-2.

(2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-6-methoxy-cumaranon.)



Man versetzt eine heisse, alkoholische (100 cm³) Lösung von 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,7 gr (1 Mol.) 6-Methoxy-cumaranon-2 mit einem Tropfen 33-proz. Natronlauge. Nach einigen Stunden wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und einige Male aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält kleine, gelbliche Nadelchen vom Smp. 280—282°, die sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe lösen.

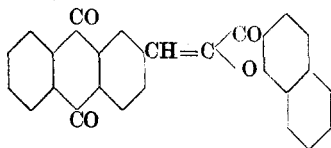
0,1761 gr Subst. gaben 0,4858 gr CO₂ und 0,0600 gr H₂O

C₂₄H₁₄O₅ (382) Ber. C 75,39 H 3,66 %

Gef. „ 75,26 „ 3,81 %

Anthrachinonaldehyd und α-Naphtocumaranon.

(2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-α-naphtocumaranon.)



Eine heisse, alkoholische (100 cm³) Lösung von 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,8 gr (1 Mol.) α-Naphtocumaranon wird mit 1 cm³ konz. Salzsäure so lange am Rückflusskühler ge-

kocht, bis ein heftiges Stossen der Flüssigkeit, hervorgerufen durch einen sich allmählich abscheidenden gelben, voluminösen Niederschlag, ein weiteres Kochen verhindert. Das Kondensationsprodukt wird abfiltriert und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Es bildet gelbe, mikroskopisch kleine Nadelchen vom Smp. 223—225°, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.

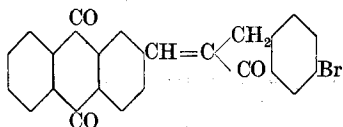
0,1560 gr Subst. gaben 0,4604 gr CO₂ und 0,0506 gr H₂O

C₂₇H₁₄O₄ (402) Ber. C 80,60 H 3,48 %

Gef. „ 80,52 „ 3,63 %

Anthrachinonaldehyd und 5-Bromindanon.

(2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-3-oxo-5-brom-inden-dihydrid)



1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,9 gr (1 Mol.) 5-Bromindanon werden in 100 cm³ Alkohol aufgelöst. Der Zusatz eines Tropfens von methylalkoholischem Kali genügt, um aus der heissen Lösung einen gelblichen Niederschlag zu fällen, der aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Die erhaltenen, gelblichgrünen Blättchen schmelzen bei 299—300° und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe.

0,1963 gr Subst. gaben 0,4816 gr CO₂ und 0,0540 gr H₂O

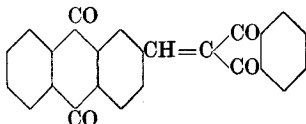
0,2128 gr Subst. gaben 0,0924 gr AgBr

C₂₄H₁₃O₃Br (429) Ber. C 67,13 H 3,03 Br 18,65 %

Gef. „ 66,93 „ 3,08 „ 18,48 %

Anthrachinonaldehyd und Indandion.

(2-[(9',10'-Anthrachinonyl-2')-methen]-dioxo-inden-dihydrid.)



Lässt man eine heisse, alkoholische (100 cm³) Lösung von 1 gr (1 Mol.) Anthrachinonaldehyd und 0,6 gr (1 Mol.) Indandion ohne

Zugabe eines Kondensationsmittels einige Zeit stehen, so entsteht ein schmutzig-gelber Niederschlag, der aus Eisessig umkrystallisiert, grünlich-gelbe, feine, verfilzte Nadelchen vom Smp. 300—301° bildet; ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

0,1703 gr Subst. gaben 0,4929 gr CO₂ und 0,0542 gr H₂O

C ₂₄ H ₁₂ O ₄ (364)	Ber. C 79,12	H 3,30%
	Gef. „ 78,96	„ 3,56%

Bern, Organisches Laboratorium der Universität
(Prof. *Tambor*), Juni 1921.

Sur la polymérisation de la glucosane

par

Amé et Jaques Pietet.

(30. VII. 21.)

L'un de nous a observé il y a quelque temps¹⁾ que, lorsqu'on chauffe la lévoglucosane à 180° avec une trace de noir de platine, elle se polymérise, et se convertit en un corps (C₆H₁₀O₅)₄ qui a les propriétés d'une dextrine. Nous avons examiné à ce même point de vue la *glucosane*, et nous avons trouvé qu'elle se comporte d'une manière semblable. Toutefois, afin d'éviter la préparation assez délicate du noir de platine, dont l'activité varie beaucoup d'un échantillon à l'autre, nous avons cherché si d'autres substances pourraient jouer, dans cette opération, le même rôle de catalyseur; et après divers essais, nous avons trouvé que le *chlorure de zinc anhydre* se prête admirablement à la polymérisation des deux glucosanes. En présence d'une quantité minime de ce sel, la température nécessaire à la réaction est abaissée jusqu'à 150°, ou même 135°, et la transformation est plus rapide et tout aussi complète que lorsqu'on fait usage du platine.

Nous avons en outre, à propos de la glucosane, constaté ce fait curieux, que l'on en obtient deux polymères différents, suivant que l'on opère dans le vide ou à la pression atmosphérique. Dans le premier

¹⁾ Helv. 1, 226 (1918).

cas il se forme une *diglucosane*, dans le second une *tétraglucosane*. Cette influence de la pression sur le degré de polymérisation nous paraît digne d'intérêt et nous nous proposons de l'étudier d'une manière plus approfondie, non seulement sur les glucosanes, mais aussi sur d'autres dérivés des sucres. Nous examinerons, en particulier, si des pressions supérieures à la pression atmosphérique pourront conduire à des polymères d'un ordre plus élevé.

Diglucosane (C₆H₁₀O₅)₂.

A la glucosane, contenue dans une large éprouvette, on ajoute quelques cristaux de chlorure de zinc, on fait le vide au moyen d'une trompe à eau (15 mm) et on chauffe à 155° pendant une demi-heure. La masse en fusion devient visqueuse et se boursoufle un peu, sans beaucoup se colorer. On la dissout dans peu d'eau, on ajoute un peu d'alcool, qui précipite quelques flocons de couleur foncée, puis on décante et on continue la précipitation par addition d'une plus grande quantité d'alcool. On filtre et on redissout le précipité dans de l'eau. Si la solution est encore brunâtre, on la décolore en la faisant bouillir quelques instants avec du charbon animal, puis on évapore à sec sur le bain-marie. On obtient un résidu amorphe et incolore; on le dissout dans l'acide acétique bouillant; la diglucosane se dépose par refroidissement en cristaux microscopiques, très peu hygroscopiques, et qui fondent en se décomposant vers 160°.

0,1672 gr. subst. ont donné 0,2709 gr. CO₂ et 0,0984 gr. H₂O

Calculé pour C ₆ H ₁₀ O ₅	C 44,42	H 6,22%
Trouvé	„ 44,20	„ 6,58%

Cryoscopie: Subst. 0,3492 gr. — H₂O 6,94 gr. — abais. 0,30°

Subst. 0,2982 gr. — „ 11,96 gr. — abais. 0,13°

Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₂ 324

Trouvé 310, 354

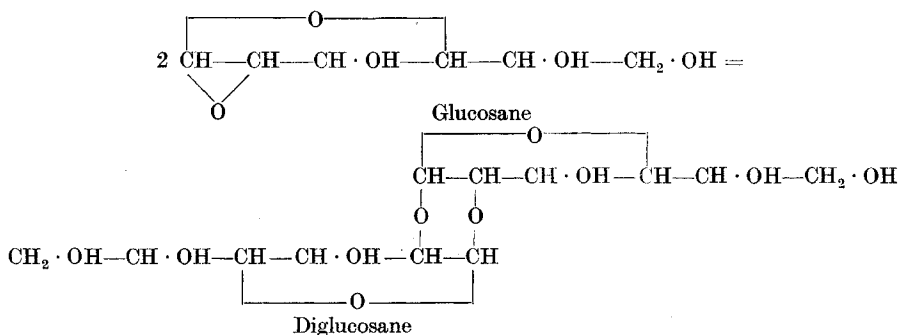
Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

I	c = 4,60	l = 0,25 dm	α = + 0,63°	[α] _D = + 54,8°
II	c = 2,59	l = 0,25 dm	α = + 0,375°	[α] _D = + 54,1°

La diglucosane est très soluble dans l'eau, assez soluble dans la pyridine, très peu soluble dans l'alcool méthylique, et insoluble dans l'alcool éthylique, même dilué, ainsi que dans l'éther, l'acétone, l'éther acétique et le chloroforme. Sa saveur est sucrée, et non amère comme celle de la glucosane.

Elle ne réagit pas avec la phénylhydrazine. Elle est hydrolysée par les acides minéraux et par l'acide oxalique et se convertit en glucose. En revanche, et contrairement à la glucosane, elle n'est pas hydrolysée par l'eau chaude; après 4 heures d'ébullition, le produit de l'évaporation de la solution reste entièrement insoluble dans l'alcool et ne donne pas d'osazone.

Cette incapacité de fixer directement de l'eau indique que la diglucosane ne possède plus, dans sa molécule, le groupement d'oxyde d'éthylène qui est caractéristique de la glucosane. Nous regardons en conséquence comme très probable que la polymérisation s'effectue comme suit:



D'après cette formule, la diglucosane devrait posséder 6 hydroxydes alcooliques. En la traitant, en solution pyridique, par le chlorure de benzoyle, nous n'avons cependant obtenu qu'un *tétrabenzoate*. Celui-ci cristallise dans l'alcool et fond à 128—129°.

0,1282 gr. subst. ont donné 0,3053 gr. CO₂ et 0,0582 gr. H₂O

Calculé pour C ₄₀ H ₃₆ O ₁₄	C 64,84	H 4,90%
Trouvé	„ 64,95	„ 5,08%



Sa préparation se fait comme celle de la diglucosane, à cela près que l'on opère en vase ouvert. La polymérisation a lieu dès 135°. La purification du produit s'effectue aussi comme il est dit plus haut. On obtient une poudre blanche, amorphe, présentant les mêmes solubilités que la diglucosane, mais s'en distinguant tout d'abord par une saveur fade, et non sucrée, par une hygroscopicité beaucoup plus prononcée, et par le fait qu'elle ne cristallise dans aucun dissolvant.

Les analyses que nous avons faites de ce corps indiquent qu'il retient toujours une certaine quantité d'eau, même après un séjour

prolongé sur l'acide sulfurique ou après dessiccation à 110°. Cette quantité semble être de 2 molécules pour 4 groupes $C_6H_{10}O_5$.

0,1984 gr. subst. ont donné 0,3063 gr. CO_2 et 0,1149 gr. H_2O

Calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2 H_2O$ C 42,08 H 6,48%

Trouvé „ 42,10 „ 6,48%

En revanche, la cryoscopie en solution aqueuse conduit à des chiffres très voisins de ceux qu'exige la formule $(C_6H_{10}O_5)_4$:

Subst. 0,2221 gr. — H_2O 4,35 gr. — abaiss. 0,15°

Subst. 0,2210 gr. — „ 6,50 gr. — abaiss. 0,10°

Subst. 0,3207 gr. — „ 6,23 gr. — abaiss. 0,15°

Poids moléculaire calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_4$ 648

Trouvé 630, 630, 635

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

c = 4,35 l = 0,25 dm $\alpha = + 0,90^\circ$ $[\alpha]_D = + 82,76^\circ$

Les propriétés de la tétraglucosane la rapprochent des dextrines, et surtout de celle que l'un de nous a obtenue à partir de la lévoglucosane. Comme cette dernière, elle n'est pas colorée par l'iode et n'est pas précipitée par le sulfate de soude, l'acétate de plomb, l'acide gallique ou l'eau de brome. Elle ne réagit pas avec la phénylhydrazine et ne réduit la liqueur de *Fehling* que faiblement et après une longue ébullition.

Il est probable, selon nous, que le passage de la glucosane à la tétraglucosane se fait par un processus semblable à celui que nous avons admis pour la diglucosane, mais s'exerçant entre 4 molécules. La tétraglucosane devrait dès lors posséder 12 hydroxyles alcooliques. Nous n'avons cependant réussi à introduire que 8 radicaux acides dans sa molécule.

En faisant bouillir pendant trois quarts d'heure 1 gr. de tétraglucosane avec 2 gr. d'acétate de soude anhydre et 20 gr. d'anhydride acétique, et en versant ensuite dans de l'eau, nous avons obtenu un *octo-acétate* qui, après recristallisation dans l'alcool amylique, fond à 84—85°.

0,1137 gr. subst. ont donné 0,2025 gr. CO_2 et 0,0620 gr. H_2O

Calculé pour $C_{40}H_{58}O_{28}$ C 48,76 H 5,73%

Trouvé „ 48,56 „ 6,10%

En chauffant pendant 10 minutes une solution pyridique de tétraglucosane additionnée de chlorure de benzoyle, nous avons obtenu un *octo-benzoate* qui, cristallisé dans l'alcool amylique, entre en fusion à 109—110°.

0,1315 gr. subst. ont donné 0,3127 gr. CO_2 et 0,0602 gr. H_2O

Calculé pour $C_{80}H_{72}O_{28}$ C 64,84 H 4,90%

Trouvé „ 64,70 „ 5,12%

La diglucosane et la tétraglucosane sont des isomeres synthétiques bien définis du diamylose et du tétramylose étudiés par *Schardinger*, *Pringsheim* et *Karrer*. L'isomérisation résulte sans doute du mode de liaison des molécules glucosiques, qui, chez les polyglucosanes, se fait par l'intermédiaire des atomes de carbone 1 et 2, tandisqu'elle a lieu chez les polyamyloses entre le carbone 1 et l'un des carbones 3,5 ou 6.

Polymérisation du glucose.

Chauffé en vase ouvert avec un peu de chlorure de zinc, le glucose se convertit aussi en *tétraglucosane*. Il faut seulement chauffer un peu plus haut, vers 180°; il y a alors à la fois perte d'eau et polymérisation. L'analyse et les propriétés du produit, purifié comme ci-dessus, montrent qu'il s'agit bien du même corps $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2H_2O$.

0,1390 gr. subst. ont donné 0,2160 gr. CO₂ et 0,0833 gr. H₂O

Calculé pour $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2H_2O$	C 42,08	H 6,48 %
Trouvé	„ 42,38	„ 6,71 %

La saveur, l'absence de coloration par l'iode ou de précipitation par les réactifs des dextrines, l'hygroscopicité, sont les mêmes. Enfin la détermination du pouvoir rotatoire nous a conduits à une valeur identique:

$$c = 2,61 \quad l = 0,25 \text{ dm} \quad \alpha = + 0,54^\circ \quad [\alpha]_D = + 82,76^\circ$$

Polymérisation de la lévoglucosane.

Elle a lieu en présence de chlorure de zinc encore plus facilement qu'en présence de platine et conduit au même résultat. La fusion, à la pression atmosphérique, a lieu dès 140°; les premiers signes de polymérisation se manifestent à 150°. A 155° celle-ci est terminée en 5 minutes; le produit se solidifie entièrement, déjà à cette température; en le purifiant comme il a été dit plus haut, on obtient un corps en tous points identique à celui qui a été décrit précédemment, et caractérisé comme une *tétralévoglucosane* $(C_6H_{10}O_5)_4$.

La détermination de son pouvoir rotatoire nous a donné une valeur très rapprochée de celle qui avait été observée autrefois:

$$c = 2,35 \quad l = 0,25 \text{ dm} \quad \alpha = + 0,60^\circ \quad [\alpha]_D = + 102,2^\circ$$

Nous avons recherché si, chauffé dans le vide, ce corps se dépolymériserait en régénérant la lévoglucosane. En distillant 15 gr. de substance sous la pression de 15 mm de mercure, nous n'avons obtenu

que 2 gr. d'un produit pâteux. Nous n'avons pas réussi à en retirer la lévoglucosane à l'état cristallisé, mais en l'agitant avec du chlorure de benzoyle et de la soude, nous avons obtenu une faible quantité de *tribenzoyl-lévoglucosane*, fusible à 194—195° (point de fusion du benzoate préparé avec la lévoglucosane 196°, point de fusion du mélange 195—196°).

La tétralévoglucosane se dépolymérise donc en très petite partie lorsqu'on la chauffe sous pression réduite. Elle se comporte, sous ce rapport, comme les dextrines retirées de l'amidon, mais tout autrement que l'amidon lui-même ou la cellulose du coton.

En traitant la tétra-lévoglucosane par l'anhydride acétique et par le chlorure de benzoyle, dans les mêmes conditions que la tétraglucosane, nous n'avons de nouveau obtenu que des dérivés octo-acylés.

L'*octo-acétate* se dépose dans l'alcool dilué en petits cristaux d'apparence cubique, fusibles à 154—155°.

0,1642 gr. subst. ont donné 0,2943 gr. CO₂ et 0,0830 gr H₂O

Calculé pour C₄₀H₅₈O₂₈ C 48,76 H 5,73 %

Trouvé „ 48,88 „ 5,66 %

L'*octo-benzoate*, cristallisé dans l'alcool, fond à 145—146°.

0,1562 gr. subst. ont donné 0,3690 gr. CO₂ et 0,0697 gr. H₂O

Calculé pour C₃₀H₇₂O₂₈ C 64,84 H 4,90 %

Trouvé „ 64,43 „ 4,99 %

Polymère mixte.

Nous avons essayé, en chauffant en présence de chlorure de zinc un mélange en parties égales de glucosane et de lévoglucosane, de préparer un *polymère mixte* de ces deux anhydroglucoses. L'opération s'est effectuée, en vase ouvert, comme pour les polymères simples. La fusion a lieu dès 115°; la polymérisation se manifeste vers 155°. On maintient cette température pendant une demi-heure, puis on dissout dans l'eau et on précipite par l'alcool.

Le produit a des propriétés très voisines de celles des deux tétra-hexosanes simples: nature amorphe, saveur fade, stabilité à l'air humide, absence de coloration par l'iode, réduction très lente de la liqueur de *Fehling* à l'ébullition.

0,1125 gr. subst. ont donné 0,1816 gr. CO₂ et 0,0648 gr. H₂O

Calculé pour C₆H₁₀O₅ C 44,42 H 6,22 %

Trouvé „ 44,02 „ 6,45 %

Cryoscopie: Subst. 0,2705 gr. — H₂O 7,76 gr. — abaiss. 0,10°
 Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₄ 648
 Trouvé 645

Pouvoir rotatoire:

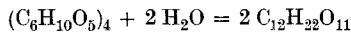
c = 2,21 l = 0,25 dm α = + 0,408° [α]_D = + 73,85°

Malheureusement, ce produit ne cristallisant pas et n'ayant pu être purifié que par précipitations fractionnées par l'alcool, nous n'avons aucune garantie de son homogénéité, et il est fort possible qu'il soit un mélange des trois corps dont on peut concevoir la formation, c'est-à-dire de tétraglucosane, de tétra-lévoglucosane et du tétramère mixte. Toutefois la présence de ce dernier corps nous paraît résulter du pouvoir rotatoire de la substance, dont la valeur n'est point comprise entre celles des deux tétrahexosanes simples, mais est inférieure à toutes deux:

Pouvoir rotatoire de la tétraglucosane	+ 82,76°
de la tétra-lévoglucosane	+ 106,05°
du produit mixte	+ 73,85°

Hydrolyse des tétraglucosanes.

Toutes les tétraglucosanes que nous venons de décrire sont facilement hydrolysées par ébullition avec les acides sulfurique ou chlorhydrique dilués, et transformées en glucose. Nous nous sommes demandé si, en employant un acide plus faible, il serait possible d'arrêter la réaction à mi-chemin, et d'obtenir des *disaccharides* selon l'équation:



Après quelques essais faits avec l'acide borique, l'acide sulfureux, le bisulfate de potasse, nous nous sommes arrêtés à l'*acide oxalique*. Nous avons cherché dans quelles conditions cet acide fournirait, avec chacune des tétraglucosanes, le plus de disaccharide et le moins de glucose, car ce dernier prend toujours naissance en proportion plus ou moins forte.

Après avoir fait bouillir la tétrahexosane avec des solutions d'acide oxalique de diverses concentrations, nous avons éloigné celui-ci par le carbonate de chaux, évaporé la solution à sec et traité le résidu par l'alcool absolu. Le glucose et le disaccharide se dissolvent seuls; mais ils sont difficiles à séparer l'un de l'autre. Aussi nous sommes-nous bornés jusqu'ici à dissoudre leur mélange dans l'eau et à chauffer la solution avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de soude. On sait que, dans ces conditions, l'osazone du glucose se pré-

cipite pendant que la liqueur est encore chaude, tandis que les osazones de tous les disaccharides ne se déposent que pendant son refroidissement.

Nous avons pu constater ainsi que la tétra-lévoglucosane n'est pas attaquée lorsqu'on fait bouillir sa solution dans 100 parties d'eau pendant 4 heures avec un poids égal d'acide oxalique. L'évaporation de la solution laisse un résidu qui ne cède rien à l'alcool.

La tétraglucosane (mêmes proportions et même durée) nous a donné une petite quantité d'une osazone soluble dans l'eau chaude et qui, après cristallisation dans l'alcool, fondait à 185—186°.

Nous attachions surtout une certaine importance à l'hydrolyse ménagée du tétramère mixte, car celui-ci, devant contenir des groupements glucosiques liés par l'intermédiaire des atomes de carbone 1 et 6, pouvait éventuellement donner naissance au maltose. Après avoir fait bouillir pendant 4 heures 5 gr. de ce tétramère avec 2,5 gr. d'acide oxalique et 200 cm³ d'eau, nous n'avons obtenu que peu de phénylglucosazone. La majeure partie des osazones formées a cristallisé par refroidissement. Nous en avons pris le point de fusion, qui s'est trouvé situé à 180—183°. Nous avons préparé d'autre part l'osazone du maltose (point de fusion 186°). Le mélange des deux osazones nous a donné un point de fusion égal à 182—183°.

*Will*¹⁾ indiquant que l'octonitrate de maltose cristallise en aiguilles fusibles à 163—164°, nous avons préparé, en suivant exactement ses indications, le nitrate de notre disaccharide. Nous n'avons pas réussi à l'obtenir à l'état cristallisé, mais nous avons trouvé qu'il fondait à 164—165°.

Un autre dérivé caractéristique du maltose est, selon *Kremann*²⁾ son octo-acétate, fusible à 149—150°. En acétylant notre produit d'hydrolyse nous n'avons pu réussir qu'à obtenir un corps fondant à 89—90°.

Ces résultats, on le voit, ne sont point concluants. Nous espérons pouvoir les préciser plus tard, et nous continuerons nos recherches dans cette direction.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université, juillet 1921.

¹⁾ B. 31, 68 (1898).

²⁾ M. 23, 483 (1902).

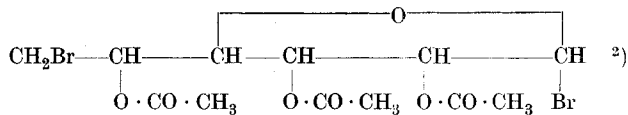
Polysaccharide X¹⁾.

Über Anhydrozucker vom Trehalose Typus: Diglucan und Isodiglucan

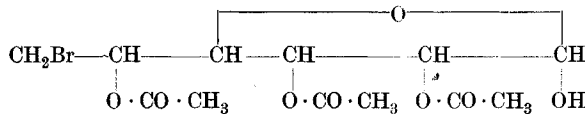
von
P. Karrer, Fr. Widmer und Alex. P. Smirnoff.
 (20. VIII. 21.)

Die Anhydrozucker begegnen wegen ihren Beziehungen zu den zuckerunähnlichen Polysacchariden wachsendem Interesse. Im folgenden beschreibe ich zwei Anhydrozucker, die einem neuen, bisher unbekanntem Typus angehören.

Wird Acetodibromglucose:

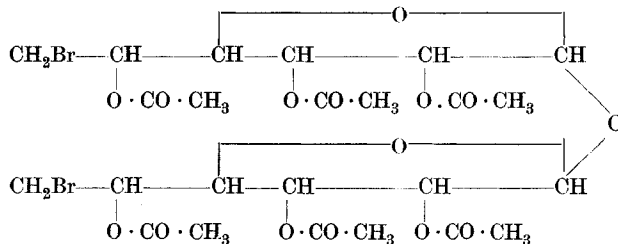


in Chloroformlösung mit Silbercarbonat bei Anwesenheit minimaler Mengen von Feuchtigkeit oder absolut trocken geschüttelt, so bilden sich neben der 6-Brom-2,3,5-triacetyl-glucose:



gleichzeitig zwei schön krystallisierende Verbindungen, die sich von Disacchariden ableiten und durch Ersatz der aktiven Bromatome in zwei Molekeln Acetodibromglucose gegen Sauerstoff entstanden sind.

Sie haben daher beide die Konstitutionsformel:



und sind als Derivate der Zucker vom Trehalose Typus zu betrachten.

¹⁾ IX. Mitteilung Helv. 4, 700 (1921).

²⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, B. 35, 833 (1902).

Aus zwei Molekeln *d*-Glucose lassen sich theoretisch drei Disaccharide vom Trehalostypus konstruieren: die beiden Glucosereste können α,α -glucosidisch, oder β,β -glucosidisch oder endlich α,β -glucosidisch miteinander verbunden sein.

Von diesen Zuckern ist wohlbekannt die Trehalose; sie ist Naturprodukt.

Die Isotrehalose liegt möglicherweise in dem amorphen Präparat vor, das *E. Fischer* und *K. Delbrück*¹⁾ vor einigen Jahren aus Acetobromglucose und Silberoxyd synthetisierten. Das dritte Isomere ist bisher unbekannt.

Unsere beiden oben erwähnten 2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibrom-1-glucosido-glucosen, die übrigens nur in sehr schlechter Ausbeute entstehen und deren Gewinnung daher viel Mühe und Geduld erforderte, sind Derivate zweier Zücker der Trehalosegruppe. Es lässt sich vorläufig nicht entscheiden, von welchen beiden Trehalosezuckern sie sich ableiten. Die höher schmelzende 2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibrom-glucosido-1-glucose (Smp. 212°) krystallisiert in feinen Nadelchen, ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als das niedriger schmelzende Isomere, und merkwürdigerweise optisch inaktiv; wenigstens konnten wir an ca. 1,5-proz. Chloroformlösungen im 1 dm-Rohr weder für die C-, noch für die D-, noch für die E-Linie sicher eine Ablenkung feststellen. Wahrscheinlich ist die Drehung hier wie z. B. beim Mannit zufälligerweise so gering, dass sie nur bei hohen Konzentrationen sichtbar wird; möglicherweise könnte sie wie beim Mannit oder bei anderen Zuckern durch Zusatz von Salzen, Laugen etc. verstärkt werden. Für solche eingehendere Prüfungen fehlte uns aber bisher die nötige Menge des kostbaren Materials. Wir nennen diese höher schmelzende Bromverbindung α -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibrom-glucosido-1-glucose.

Die isomere β -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibromglucosido-1-glucose schmilzt bei 152°, krystallisiert aus Alkohol in kurzen derben Nadeln, und löst sich leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Ihr Rotationsvermögen ist $[\alpha]_D = -10,2^\circ$.

Beide Bromverbindungen reduzieren *Fehling'sche* Lösung erst nach der Hydrolyse mit Mineralsäuren.

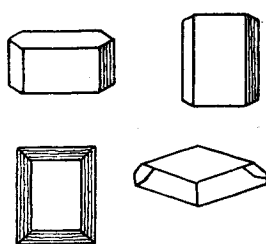
Kocht man die beiden Hexacetyl-dibrom-glucosido-1-glucosen mit Barytwasser, so werden nicht nur die Acetylgruppen verseift, sondern es werden gleichzeitig die beiden Bromatome wie im analogen Fall der Acetodibromglucose²⁾ als Bromwasserstoff abgespalten. Es entstehen

¹⁾ B. 42, 2776 (1909).

²⁾ B. 45, 456 (1912).

daher zwei isomere Di-anhydrodisaccharide von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$, die als Doppel-anhydride der Trehalosezucker zu betrachten sind. Da wir ihre konfigurativen Beziehungen zu der Trehalose, der Isotrehalose und dem dritten Isomeren indessen nicht genauer festlegen können, so soll bei der Namengebung für die neuen Anhydrozucker die Bezeichnung Trehalose überhaupt vermieden werden. Wir bezeichnen dasjenige Di-anhydrodisaccharid, das aus der höher schmelzenden α -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibromglucosido-1-glucose entstanden ist, als Diglucan, die isomere, aus der β -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibromglucosido-1-glucose gebildete Verbindung als Isodiglucan.

Das Diglucan ist ein wunderbar krystallisierender Körper; aus Aceton erhält man es in ideal ausgebildeten Polyëdern von vornehmlich



hexagonalem Habitus; hexagonal aussehende Prismen sind häufig; aber auch oktaëder-artige Formen wurden beobachtet. Nebestehende Skizzen geben einige häufige Formen wieder.

Das Diglucan löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in heissem Alkohol und heissem Aceton; aus diesen Lösungen krystallisiert es aber erst bei starkem Einengen aus. Die wässrige Lösung reduziert *Fehling'sche* Flüssigkeit nicht, wohl aber nach dem Kochen mit Mineralsäuren. Der Schmelzpunkt ist wenig charakteristisch. Bei 162° fängt der Anhydrozucker zu erweichen und zu sintern an, aber erst bei ca. 170 — 175° fließt die Schmelze zusammen. In wässriger Lösung dreht Diglucan stark nach links:

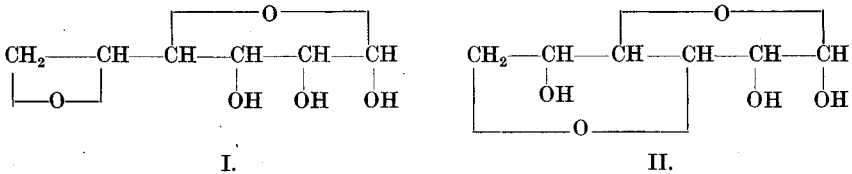
$$[\alpha]_C^{17^\circ} = -169,2^\circ \quad [\alpha]_D^{17^\circ} = -214,1^\circ \quad [\alpha]_E^{17^\circ} = -255,8^\circ$$

Das grosse Krystallisationsvermögen und die Löslichkeitsverhältnisse des Diglucans erinnern an die analogen Eigenschaften der Diamylose.

Das Isodiglucan haben wir bisher — wohl wegen der allzukleinen Substanzmenge — nicht krystallisiert gewonnen. Wir verzichten daher vorläufig auf dessen genauere Beschreibung und teilen nur das folgende mit:

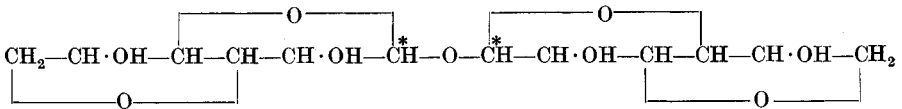
Das Isodiglucan ist in Alkohol leichter löslich als das Diglucan; seine wässrige Lösung dreht stark nach links und reduziert *Fehling'sche* Lösung erst nach der Hydrolyse mit Säure. Er schmeckt nicht süß. Wir hoffen, diese Angaben später an einem krystallisierten Präparat vervollständigen zu können.

Die Konstitutionsfrage des Diglucans und Isodiglucans hängt eng zusammen mit derjenigen der *E. Fischer*'schen Anhydroglucose, denn zweifellos liegen die Anhydrosauerstoffbrücken in allen diesen Zuckern analog. Für die Anhydroglucose hat *E. Fischer* die folgenden beiden Formeln erwogen¹⁾



Eine andere Möglichkeit ist nicht vorhanden, da sich aus der Anhydroglucose ein Osazon gewinnen lässt. Nach dem, was neuerdings über α -oxydische Anhydrozucker und ihre Labilität bekannt geworden ist, kann es aber als ausgeschlossen gelten, dass die relativ beständige Anhydroglucose (kann man doch ihr Methylglucosid mit 4,5-proz. Schwefelsäure bei 100° spalten, ohne dass der Anhydridring geöffnet wird!) die α -oxydische Formel I hat; es kommt ihr sicherlich Formel II zu.

In Analogie hierzu sind unsere neuen Zucker Diglucan und Isodiglucan folgendermassen zu formulieren:



Sie unterscheiden sich durch die Symmetrieverhältnisse an den mit * bezeichneten Kohlenstoffatomen.

Diglucan und Isodiglucan enthalten 4 Hydrofuranringe in der Molekel und weisen somit einen sehr eigenartigen Bau auf. Ihre grossen Drehungsvermögen dürften mit diesen Ringbildungen zusammenhängen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der α - und β -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibrom-*glucosido-1-glucosen.*

5 gr im Vakuum bei 110° über Phosphorpentoxyd getrocknete Acetodibromglucose werden in der zur Lösung notwendigen Menge über Calciumchlorid getrocknetem Chloroform gelöst, 5 gr fein pulverisiertes, im Vakuum bei 100° getrocknetes Silbercarbonat zugefügt und diese

¹⁾ B. 45, 456, 3763 (1912).

Mischung geschüttelt. Es tritt sogleich lebhaft Kohlendioxydentwicklung auf; ist diese etwas abgeflaut, so schüttelt man zwei Stunden auf der Maschine weiter, nutsch hierauf vom Silbercarbonat ab, wäscht mit Chloroform nach und dunstet die Chloroformlösung im Vakuum bei 40—50° zur Trockene ein. Um die gebildete 2,3,5-Triacetyl-6-bromglucose zu entfernen, wird der Chloroformrückstand mit heissem Wasser ausgekocht. Den im Wasser unlöslichen, öligen Rückstand trennt man vom Wasser ab und nimmt ihn in wenig heissem Alkohol auf. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich Krystallnadeln ab; durch freiwilliges Eindunsten des Alkohols kann eine zweite Krystallfraktion gewonnen werden. Diese Krystallmasse stellt ein Gemisch der beiden 2,3,5-, 2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibromglucosido-1-glucosen dar. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol können die beiden Verbindungen getrennt werden. Die bei 212° schmelzende α -Form ist in Alkohol viel schwerer löslich als die bei 152° schmelzende β -Form.

Die Ausbeuten sind schlecht und ungleich und konnten auch durch verschiedene Abänderungen der Arbeitsbedingungen nicht verbessert werden. Bald überwiegt der Quantität nach die α -Form, bald das β -Isomere, ohne dass wir hierfür einen Grund angeben könnten.

α -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibromglucosido-1-glucose.

0,00794 gr Subst. gaben 0,01157 gr CO₂ und 0,00313 gr H₂O

0,0400 gr Subst. gaben 0,0212 gr AgBr

$C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$	Ber. C	40,04	H	4,3	Br	22,3%
	Gef. „	39,74	„	4,3	„	22,55%

An der 1,5-proz. Chloroformlösung liess sich eine Drehung nicht feststellen. Smp. 212°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem, sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform. *Fehling'sche* Lösung wird nur nach der Hydrolyse reduziert.

β -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibromglucosido-1-glucose.

0,01169 gr Subst. gaben 0,01718 gr CO₂ und 0,00494 gr H₂O

0,01788 gr Subst. gaben 0,00941 gr AgBr

$C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$	Ber. C	40,04	H	4,3	Br	22,3%
	Gef. „	40,08	„	4,72	„	22,39%

Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol ergaben Mol.-Gew. = 688; ber. für $C_{24}H_{32}O_{15}Br_2$ Mol.-Gew. = 719. $[\alpha]_D^{18} = -10,2^\circ$ (in Chloroform).

In heissem Alkohol ist diese β -Form leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in derben Nadeln aus. Sie reduziert *Fehling'sche* Lösung erst nach der Hydrolyse.

Diglucan.

2,2 gr α -2,3,5,2',3',5'-Hexacetyl-6,6'-dibromglucosido-1-glucose werden mit 100 cm³ eines Gemisches von gleichen Teilen Alkohol und Wasser heiss gelöst; hierzu fügt man 14 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd und kocht die Mischung 2 Stunden am Rückflusskühler. Darauf lässt man erkalten; der grösste Teil des Baryts fällt aus. Man trennt davon ab und fällt im Filtrat das Bariumion durch Einleiten von Kohlendioxyd grösstenteils aus. Etwas Bariumbromid bleibt in Lösung. Daher wird nun die vom Bariumcarbonatniederschlag befreite Lösung mit Silbercarbonat eine halbe Stunde geschüttelt, hierauf filtriert, etwas in Lösung gegangenes Silberion durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Lösung nach abermaliger Filtration im Vakuum zur Trockene gebracht. Es bleibt ein krystalliner Rückstand, der aus Diglucan und Bariumacetat besteht. Nun kochen wir diesen mit absolutem Alkohol mehrmals aus; der Anhydrozucker geht dabei in Lösung; die alkoholischen Lösungen werden eingedampft und das hübsch krystallisiert zurückbleibende Diglucan in heissem, absolut trockenem Aceton aufgenommen. Engt man jetzt die Acetonlösung auf ein kleines Volumen ein, so krystallisiert beim Erkalten das Diglucan in den oben beschriebenen schön ausgebildeten Krystallen.

Diglucan ist in Wasser leicht, aber nicht spielend löslich; in heissem, absolutem Alkohol und heissem, absolutem Aceton löst es sich nicht leicht, krystallisiert aber, einmal in Lösung gegangen, erst beim Konzentrieren der Flüssigkeit aus. *Fehling'sche* Lösung wird erst nach der Hydrolyse mit Säure reduziert.

0,00500 gr Subst. gaben 0,00868 gr CO₂ und 0,00279 gr H₂O

C₁₂H₁₈O₉ Ber. C 47,05 H 5,92 %
 Gef. „ 47,35 „ 6,15 %

0,0338 gr Subst.; Gesamtgew. der Lösung (Wasser) 7,1092 gr. Rohrlänge 0,5 dm.

$\alpha_C^{17} = - 0,393^{\circ}$	$\alpha_D^{17} = - 0,509^{\circ}$	$\alpha_E^{17} = - 0,608^{\circ}$
$[\alpha]_C^{17} = - 169,2^{\circ}$	$[\alpha]_D^{17} = - 214,1^{\circ}$	$[\alpha]_E^{17} = - 255,8^{\circ}$

Isodiglucan.

Es wird in genau derselben Weise wie das Diglucan hergestellt, krystallisierte aber bisher nicht. Es löst sich in Alkohol leichter als Diglucan, dreht in wässriger Lösung stark links, und reduziert *Fehling'sche* Lösung erst nach der Hydrolyse.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über gepaarte Cyclamine I: 2-(2-Chinoly)-cyclamine; Valenzformel des Chinolins

von

Alexander P. Smirnoff.

(20. VIII. 21.)

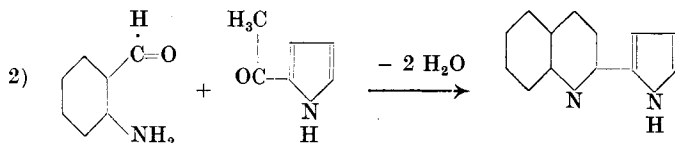
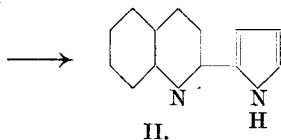
Zwillingssysteme von stickstoffhaltigen Ringen nehmen unter den bis jetzt in ihrem Bau erkannten Alkaloiden einen wichtigen Platz ein. Abgesehen von Derivaten der eigenartigen Ringsysteme der Tropan-, Granatan- und Puringruppen weisen viele wichtige Pflanzenbasen Kombinationen von einfach bzw. doppelt verketteten Cyclamin-kernen auf; es sei hier nur an die Tabak- und Chinabasen und an das Cuskygrin erinnert.

Es ist wohl denkbar, dass gegenseitige Substitution von Cyclaminresten Verstärkung gewisser physiologischer Wirkungen bedingen kann, welche den Komponenten in nur untergeordnetem Masse eigen sind; es ist aber auch Auslösung von neuen Effekten möglich.

Es erschien mir daher nicht ohne Wert, Grundsysteme von Cyclaminzwillingen synthetisch darzustellen, um einerseits zu neuen Vergleichstypen für die Erforschung der Abbauprodukte von Alkaloiden unbekannter Konstitution zu gelangen, andererseits aber diese Substanzen der physiologischen Untersuchung zugänglich zu machen, denn man findet in der Literatur leider recht wenig Körper dieser Art beschrieben.

Die vorliegende Mitteilung betrifft vier einfache Zwillinge aus Chinolin als Hauptsystem mit Pyridin, Pyrrol, Imidazol und Chinolin als Nebensystem, und zwar ausschliesslich mit gegenseitiger Bindung in (2 α)-Stellung.

Bei der Darstellung von 2-Pyrryl- resp. 2-Imidazolyl-chinolin-2 konnte direkte Substitution durch Einwirkung der betreffenden sekundären Basen resp. ihrer Kalium- bzw. Silbersalze auf 2-Chlorchinolin, und nachfolgende Umlagerung der primär gebildeten N-Derivate (I) durchgeführt werden, während das genannte Pyrrolderivat sowohl, als namentlich das 2-(2-Pyridyl)-chinolin und das 2-(2-Chinoly)-chinolin durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit den entsprechenden Cyclamin-2-methylketonen unter Synthese eines Chinolinringes erhalten wurden. Die nachstehenden Formeln veranschaulichen z. B. die beiden Synthesen von 2-(2-Pyrryl)-chinolin (II).



Alle vier Zwillingsysteme stellen sehr beständige, gut krystallisierende Körper dar, welche im allgemeinen die chemischen Eigenschaften der Komponenten zeigen (vgl. immerhin den experimentellen Teil). Die neuen Basen liefern mit Säuren mehr oder minder leicht hydrolysierbare Salze, welche in der Regel sehr leicht löslich sind. In Übereinstimmung mit der Basizität der Komponenten bilden sie folgende (inbezug auf die Basizität ansteigende) Reihe:

- 2-(2-Pyrryl)-chinolin;
- 2-(2-Chinolyl)-chinolin;
- 2-(2-Pyridyl)-chinolin;
- 2-(2-Imidazolyl)-chinolin.

Zu Identifizierungszwecken wurden die schwer löslichen bzw. unlöslichen Pikrate, Tetrachloro-auriate und Hexachloroplateate dargestellt.

Das Imidazolderivat vermag gleich dem Imidazol selbst ein Silbersalz zu bilden, woraus seine Konstitution als 2-(2-Imidazolyl)-chinolin hervorgeht; die Konstitution von drei anderen Basen ergibt sich ohne weiteres aus ihrer Synthese aus o-Aminobenzaldehyd und Cyclamin-2-methylketonen.

Bemerkenswert ist eine feine Differenzierung des Valenzzustandes des Stickstoffatoms im Chinolin- resp. im Pyridinring, welche an Hand des hier beschriebenen Materials deutlich zutage tritt. Während nämlich das 2,2'-Dipyridyl (IV) prächtig blutrote komplexe Ferrosalze der Formel $[\text{Fe}(\text{Dipy})_3]\text{X}_2$ bildet¹⁾, geht diese Eigenschaft dem analogen 2-(2-Pyridyl)-chinolin und dem 2-(2-Chinolyl)-chinolin gänzlich ab; an-

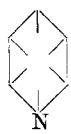
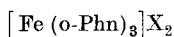
¹⁾ *F. Blau, M. 19, 650 (1899).*

dererseits ist aber das sog. o-Phenanthrolin (V) zu jener Komplexbildung voll befähigt¹⁾. Worin mag nun der Grund dazu liegen?

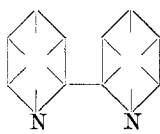
Berücksichtigt man die Tatsache, dass bei der Oxydation von Chinolin in neutraler oder alkalischer Lösung der Benzolring zerstört wird, während in saurer Lösung die Pyridinseite der Oxydation anheimfällt, so muss man annehmen, dass im Chinolinsystem ein ähnlicher Valenzzustand herrscht, wie im Naphtalin nach *Willstätter*²⁾, so zwar, dass im freien Chinolin der echte, „aromatische“ Pyridinring vorhanden ist, die Base aber eigentlich keinen echten Benzolring enthält: dieser trägt eben einen „aliphatischen“ Charakter.

Nun besitzt aber das Stickstoffatom sowohl im Pyridin- wie im Chinolinring einen noch nicht abgesättigten Valenzbetrag, welcher eben der Träger der Additionsfähigkeit ist. Während aber dieser im — nach *Bamberger*³⁾ und *v. Pechmann*⁴⁾ — völlig symmetrisch gedachten Pyridinkern (III) zu ungehinderter Auswirkung kommt, wird er im Chinolinkern (VI) durch die eine, räumlich sehr nahe Nebenvalenz der konjugierten Doppelbindung der Benzolseite weitgehend abgesättigt, was schon im schwächeren Additionsvermögen und in der geringeren Basizität zum Ausdruck kommt. Dieser Umstand bringt es mit sich, dass weder 2-(2-Pyridyl)-chinolin noch 2-(2-Chinolyl)-chinolin zur erwähnten Komplexbildung befähigt sind, wie aus den Formelbildern VII und VIII für diese Basen ersichtlich ist.

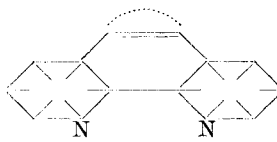
Verfolgt man denselben Gedankengang inbezug auf das o-Phenanthrolin (V), so wird man zugeben müssen, dass dieser Körper näher dem 2,2'-Dipyridyl steht, als dem 2-(2-Chinolyl)-chinolin (VIII), indem seine aliphatisch-ungesättigte Brücke ohne Einfluss auf die Restvalenzen der beiden Stickstoffatome ist. Das Verhalten der Base stimmt mit dieser Auffassung überein; sie bildet gleich dem 2,2'-Dipyridyl komplexe Ferrosalze von blutroter Farbe und von analoger Zusammensetzung:



III.



IV.



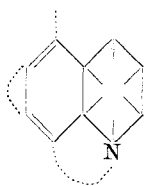
V.

1) Derselbe, l. c. 668.

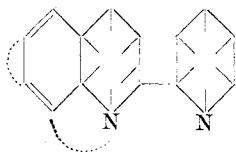
2) *R. Willstätter* und *E. Waser*, B. **44**, 3430 (1911); vergl. *C. Harries*, A. **343**, 337 (1905).

3) *E. Bamberger*, B. **24**, 1763 (1891).

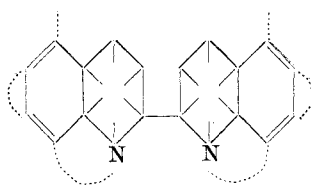
4) *H. v. Pechmann*, B. **24**, 3152 (1891).



VI.



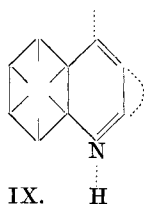
VII.



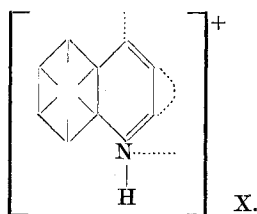
VIII.

Aus denselben Gründen ist zu erwarten, dass die drei möglichen, noch unbekanntem Di-isoquinoline mit direkter Bindung an den dem Stickstoffatom benachbarten Stellen in ähnlicher Weise Eisenkomplexsalze bilden können, wie das o-Phenanthrolin.

Es bleibt hier noch der wichtige Einwand zu erörtern, dass bei der Hydrierung von Chinolin zuerst die Pyridinseite Wasserstoff anlagert, und somit gerade diese „aliphatisch“ sein müsste. Indessen widerspricht jene Tatsache in keiner Weise der oben entwickelten Vorstellung, wenn man vor allem berücksichtigt, dass die Valenzzustände innerhalb der besprochenen Ringsysteme, für welche unsere Formeln ein grobes Bild zu geben versuchen, nichts Starres sein können, sondern sich in Abhängigkeit von den hinzutretenden Substituenten verändern. Es wird dann die Annahme verständlich sein, dass eine lockere Anlagerung von Wasserstoffatomen an die Nebenvalenzbrücke zwischen dem Stickstoffatom 1 und dem Kohlenstoffatom 8 des Chinolinkernes (VI) genügen kann, um eine Verschiebung des Valenzzustandes im Sinne der Formel IX zu bewirken, worauf die eigentliche Hydrierung an den nun „aliphatischen“ Lücken der Pyridinseite leicht erfolgen kann. In den Fällen, wo sich die Hydrierung in Anwesenheit von Wasserstoffionen, z. B. in salzsaurer Lösung, vollzieht, ist auch diese Annahme überflüssig, weil man es unter diesen Umständen mit neugebildeten komplexen Ionen der Formel X zu tun hat, in welchen die Pyridinseite unbestritten aliphatisch-ungesättigten Charakter hat, wofür ja auch die Ergebnisse der Oxydation von Chinolin in saurer Lösung sprechen, bei welcher die Pyridinhälfte zerstört wird.



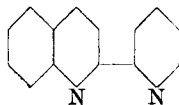
IX. H



X.

Experimenteller Teil.

2-(2-Pyridyl)chinolin.



Das als Ausgangsmaterial benötigte 2-Pyridylmethylketon wurde nach *Engler* und *Rosumoff*¹⁾ durch trockene Destillation eines Gemisches von picolinsaurem und essigsurem Calcium dargestellt; es siedete bei 190—192°. Das zweite Material, der o-Aminobenzaldehyd, wurde in allen Fällen nach der Vorschrift von *Bamberger* und *Demuth*²⁾ gewonnen; er schmolz bei 39°.

4,84 gr o-Aminobenzaldehyd (4 Mol.) wurden in 30 cm³ Alkohol gelöst, mit der Lösung von 4,84 gr 2-Pyridylmethylketon (4 Mol.) in 10 cm³ Alkohol vermischt und nach Zusatz von 3 cm³ n. Kalilauge eine Stunde lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde die Lösung mit Tierkohle entfärbt, filtriert und bis zur Trübung mit heissem Wasser verdünnt. Beim Stehen krystallisierte das 2-(2-Pyridyl)-chinolin in Form von farblosen, anscheinend rhombischen Krystallen aus. Ausbeute 7 gr. Die Base ist unlöslich in Wasser, gut löslich in organischen Solventien; Smp. 99°.

0,1393 gr Subst. gaben 0,4154 gr CO₂ und 0,0602 gr H₂O

0,1228 gr Subst. gaben 14,9 cm³ N₂ (17°, 732 mm)

C₁₄H₁₀N₂ Ber. C 81,51 H 4,89 N 13,60 %

Gef. „ 81,33 „ 4,83 „ 13,76 %

Eine alkoholische Lösung der Base gibt mit Ferrosulfat keine Färbung.

Salze des 2-(2-Pyridyl)-chinolins.

Zur Darstellung des Platin- resp. Goldsalzes wurde hier wie weiterhin eine salzsaure Lösung der Base mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure resp. von Kaliumtetrachloroauriat versetzt, wobei sogleich das entsprechende Salz auskrystallisierte. Die Pikrate wurden durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Komponenten und durch Umkrystallisieren des erhaltenen Niederschlags dargestellt.

Das Hexachloroplateat bildet sehr schwer lösliche, hellorange-gelbe Nadelchen vom Smp. 197° unter Zersetzung.

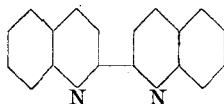
¹⁾ *C. Engler* und *P. Rosumoff*, B. **24**, 2527 (1891).

²⁾ *E. Bamberger* und *O. Demuth*, B. **34**, 1329 (1901).

Das Tetrachloro-auriat stellt hellgelbe Nadelchen von der Feinheit des Asbestes vor, welche beinahe unlöslich in siedendem Wasser sind und bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

Das Pikrat krystallisiert aus wässerig-alkoholischer Lösung in grünlichgelben Tafelchen vom Smp. 183°.

2-(2-Chinolyl)-chinolin (2,2'-Dichinolyl).



Diese Base konnte durch Kondensation sowohl von 1 Mol. o-Aminobenzaldehyd mit 1 Mol. 2-Chinolyl-methylketon als auch von 2 Mol. o-Aminobenzaldehyd mit 1 Mol. Diacetyl erhalten werden.

a) Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit 2-Chinolylmethylketon.

Das Keton wurde nach *Kaufmann* und *Burkhardt* dargestellt¹⁾; Smp. 51—52°. 2,42 gr o-Aminobenzaldehyd (2 Mol.) und 3,46 gr 2-Chinolylmethylketon wurden zusammen in 50 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 cm³ n. Kalilauge im Wasserbade am Rückflusskühler eine Stunde lang erhitzt. Die hierauf mit Tierkohle entfärbte und filtrierte Lösung wurde bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt. Die Base krystallisierte bald in Form von kleinen Blättchen aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol stellte das 2,2'-Dichinolyl dünne, glimmerglänzende Blättchen von unregelmässigem Umriss vor. Smp. 196°. Ausbeute 4 gr. Die Base ist unlöslich in Wasser, und etwas weniger löslich in den organischen Solventien als das 2-(2-Pyridyl)-chinolin.

0,1436 gr Subst. gaben 0,4433 gr CO₂ und 0,0598 gr H₂O

0,1328 gr Subst. gaben 13 cm³ N₂ (18°, 728 mm)

C₁₈H₁₂N₂ Ber. C 84,34 H 4,72 N 10,94 %

Gef. „ 84,19 „ 4,68 „ 11,07 %

Die Verbindung gibt keine Färbung mit Ferrosulfat.

b) Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Diacetyl.

4,84 gr o-Aminobenzaldehyd (4 Mol.) wurden in 50 cm³ Alkohol gelöst, mit 2 gr Diacetyl (etwas mehr als 2 Mol.) und darauf mit 5 cm³ n. Kalilauge versetzt und gut verschlossen an einem mässig warmen

¹⁾ *A. Kaufmann* und *H. Burkhardt*, B. **46**, 2931 (1913).

Ort 6 Stunden lang der Ruhe überlassen. Schliesslich wurde noch eine Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt und dann weiter wie unter a) verfahren. Ausbeute an reiner Base 3 gr. Smp. 196°; die Mischprobe mit der Substanz der ersten Darstellung zeigte keine Depression.

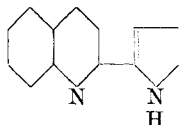
Salze des 2,2'-Dichinolyls.

Das unlösliche Hexachloroplateat bildet kleine, hell orange-gelbe Blättchen. Beim Erhitzen verfärbt sich das Salz allmählich (von ca. 200° an) braun, schmilzt aber bei 300° noch nicht.

Das schwer lösliche Tetrachloroauriat fällt als voluminöser Niederschlag aus, welcher sich bald — besonders rasch beim Erwärmen — in feine gelbe Nadelchen verwandelt. Beim Trocknen zersetzt sich das Salz unter Dunkelfärbung.

Das Pikrat stellt intensiv gelbe feine Nadelchen vom Smp. 210° vor; es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol.

2-(2-Pyrryl)-chinolin:



Auch diese Base wurde auf zweierlei Weisen synthetisch dargestellt: durch Kondensation von 2-Chlorchinolin mit Pyrrolkalium und nachfolgende Umlagerung des primär entstandenen 2-(1-Pyrryl)-chinolins einerseits, und durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit 2-Pyrryl-methylketon andererseits. Nach beiden Methoden wurde ein und dieselbe Base erhalten; für die Konstitution der Verbindung als 2-(2-Pyrryl)-chinolin ist die zweite Synthese beweisend.

a) Kondensation von 2-Chlorchinolin mit Pyrrolkalium.

2-Chlorchinolin wurde aus Carbostyryl nach *Friedländer* und *Ostermaier* gewonnen¹⁾; Smp. 37°.

In einem offenen Einschlussrohr wurden 1,2 gr Kalium mit 2,5 gr Pyrrol, gelöst in 10 cm³ Xylol, bei 130° unter Ausschluss der Feuchtigkeit zur Reaktion gebracht. Als keine Wasserstoffentwicklung mehr

¹⁾ *P. Friedländer* und *H. Ostermaier*, *B.* **15**, 333 (1882).

stattfand, liess man die Masse erkalten, goss das pyrrolhaltige Xylol ab, wusch die Krusten von Pyrrolkalium rasch mit trockenem Benzol aus und entfernte die Reste von Benzol durch Absaugen bei schwach angewärmtem Rohr. Hierauf wurden 5 gr (etwas mehr als berechnet) 2-Chlorchinolin hinzugefügt; das Rohr wurde nun zugeschmolzen und 6 Stunden lang auf 230° erhitzt. Nach dem Öffnen bestand der Rohrinhalt aus einer dunklen, voluminösen Masse von krystallinischem Bruch, welche sich leicht pulverisieren liess. Das Pulver wurde wiederholt mit schwach angesäuertem Wasser behandelt, um Kaliumchlorid und unverbrauchtes 2-Chlorchinolin zu entfernen. Schliesslich wurde die Masse in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die filtrierte, gelbliche Lösung wurde bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt. Bald begann die Abscheidung von schwach gelblichen Blättchen, welche nach 12 Stunden abgesaugt, getrocknet und aus heissem Petroläther umkrystallisiert wurden. Die so gewonnene Base stellte kleine, sechseckige, fettglänzende Blättchen vor, welche bei 129° schmelzen. Ausbeute 4 gr.

b) Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit 2-Pyrryl-methylketon.

Das Keton wurde nach der von *Tschelinzeff* und *Terentjeff*¹⁾ modifizierte Methode von *Oddo*²⁾ gewonnen. 2,42 gr o-Aminobenzaldehyd (2 Mol.) wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst, mit der Lösung von 2,18 gr 2-Pyrryl-methylketon (2 Mol.) in 15 cm³ Alkohol versetzt und nach Zusatz von 3 cm³ n. Kalilauge eine Stunde lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Man entfärbte dann die Lösung mit Tierkohle, filtrierte, verdünnte mit heissem Wasser bis zur Trübung und verfuhr weiter wie unter a). Die schliesslich erhaltene Base glich vollkommen jener aus der ersten Darstellung; allerdings war sie nicht völlig von einem gelblichen Stich zu befreien. Trotzdem stimmte der Schmelzpunkt 129° überein; die Mischprobe zeigte keine Depression. Ausbeute 3,5 gr.

0,1384 gr Subst. gaben 0,4075 gr CO₂ und 0,0635 gr H₂O

0,1207 gr Subst. gaben 15,7 cm³ N₂ (19°, 732 mm)

C ₁₃ H ₁₀ N ₂	Ber. C	80,37	H	5,19	N	14,44 %
	Gef. „	80,30	„	5,13	„	14,65 %

Die Base ist unlöslich in Wasser, gut löslich in organischen Solventien. Sie besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch, ähnlich

¹⁾ *W. Tschelinzeff* und *A. Terentjeff*, B. **47**, 2647 (1914).

²⁾ *B. Oddo*, G. **39**, I, 649 (1909).

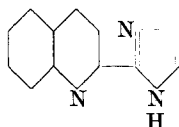
dem des Nerolins. Obwohl sie zweifellos ein Pyrrolderivat ist, gibt sie keine Fichtenspanreaktion von roter Farbe, sondern färbt das Holz intensiv gelb an; dieselbe Farbe besitzen ihre Lösungen in konzentrierten Säuren. Beim Verdünnen solcher gelber Lösungen mit Wasser fällt die schwache Base fast unverändert wieder aus; ein Teil scheint dabei immerhin zu verharzen, denn die Fällung ist mehr oder weniger gelb gefärbt, sie kann jedoch ohne wesentlichen Verlust wie angegeben gereinigt werden.

Salze des 2-(2-Pyrryl)-chinolins.

Von diesen konnte nur das Hexachloroplateat krystallinisch gewonnen werden. Es stellt schwer lösliche, gelbbraune Prismen vor, welche sich bei 210° unter Schwarzfärbung zersetzen.

Das gelbe Goldsalz zersetzt sich in kurzer Zeit nach der Bildung unter Goldausscheidung. Pikrinsäure bildet mit der Base in wässriger Lösung kein Salz.

2-(2-Imidazolyl)-chinolin:



Das aus 2,72 gr Imidazol (4 Mol.) bereitete und im Dunkeln getrocknete Silbersalz wurde mit 6,5 gr 2-Chlorchinolin (4 Mol.) 2 Stunden lang im Ölbad auf 180° erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wurde in verdünnter Salpetersäure aufgenommen, wobei graues Silberchlorid ungelöst blieb. Die von diesem abfiltrierte salpetersaure Lösung war silberfrei, was für einen vollständigen Umsatz spricht. Man entfärbte die Lösung, soweit es ging, mit Tierkohle, filtrierte und machte das Filtrat mit Natronlauge alkalisch, wobei ein weisser Niederschlag entstand. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst; die filtrierte Lösung wurde mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisierte die Base in Form von schönen, glänzenden Prismen aus, die jedoch schon an der Luft unter Wasserabgabe rasch mattweiss wurden. Ausbeute 6,4 gr.

Das 2-(2-Imidazolyl)-chinolin schmilzt bei 119°; es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien. Es ist unter den hier beschriebenen Basen die stärkste. Es ist ein 2-Imidazolyl-derivat, denn es gibt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ein

weisses Silbersalz, das jedoch weit löslicher als Imidazolsilber ist; die Base muss somit durch Umlagerung des primär gebildeten 2-(1-Imidazolyl)-chinolins entstanden sein.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0,1244 gr Subst. gaben 0,3360 gr CO₂ und 0,0511 gr H₂O

0,1096 gr Subst. gaben 21,1 cm³ N₂ (16°, 726 mm)

C₁₂H₉N₃ Ber. C 73,81 H 4,65 N 21,54 %

Gef. „ 73,66 „ 4,59 „ 21,72 %

Salze des 2-(2-Imidazolyl)-chinolins.

Das Hexachloroplateat bildet schöne orangefarbene Prismen, welche schwer löslich sind. Smp. über 330° unter Zersetzung.

Das Tetrachloroauriat stellt goldgelbe Blättchen vor; Smp. 205° unter Zersetzung.

Das Pikrat krystallisiert in langen, dünnen, seidenglänzenden Nadeln vom Smp. 201°.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, 27. Juli 1921.

Polysaccharide XI¹⁾.

Die Verbindungen der Anhydrozucker mit Alkalilaugen. Eine Methode zur Bestimmung der Grundkörper polymerer Anhydrozucker

von

P. Karrer.

(24. VIII. 21.)

Kürzlich machte ich die Beobachtung²⁾, dass sich die in Wasser sehr schwer löslichen Verbindungen β -Hexamylose und α -Oktamylose in verdünnter Natronlauge spielend auflösen. Die genauere Untersuchung dieser Erscheinung hat zu einem praktisch wichtigen Resultat geführt.

¹⁾ X. Mitteilung Helv. 4, 796 (1921).

²⁾ Helv. 4, 678 (1921).

Diamylose, α -Tetramylose, β -Hexamylose und α -Oktamylose wurden in verdünnter wässriger Natronlauge gelöst und aus diesen Lösungen durch Alkoholzusatz die Natronlauge-Additionsverbindungen ausgefällt. Hierauf wurden die Produkte zur Reinigung nochmals in destilliertem Wasser aufgenommen und nochmals mit Alkohol niedergeschlagen. Man erhielt so weisse, amorph aussehende Fällungen, die im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und schliesslich im Vakuum bei 100° getrocknet wurden. Sie hatten dann folgende Zusammensetzung:

Diamylose-Natriumhydroxyd	$C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$
α -Tetramylose-Natriumhydroxyd	$(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_2$
β -Hexamylose-Natriumhydroxyd	$(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_3$
α -Oktamylose-Natriumhydroxyd	$(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_4$

Daraus geht hervor, dass in den polymeren Anhydrozuckern pro Molekel des Grundkörpers 1 Mol. NaOH fixiert wird¹⁾; und zwar ganz genau eine Molekel NaOH, nicht mehr und nicht weniger. Wir haben daher in der Darstellung der Natriumhydroxyd-Additionsverbindungen polymerer Anhydrozucker ein Mittel, die Molekulargrösse des dem polymeren Saccharid zu Grunde liegenden Anhydrozuckers zu bestimmen²⁾.

Diese Methode kann dem gleichen Zweck dienen wie die von mir eingeführte Spaltung der polymeren Polysaccharide mit Acetylbromid, die bisweilen erlaubt, den Grundkörper in Form einfacher Derivate herauszuschälen; das neue Verfahren dürfte aber noch allgemeiner anwendbar sein als das alte. — Aus den Natriumhydroxydverbindungen lassen sich die Amylosen leicht wieder zurückgewinnen.

Zunächst bestätigt die Analyse der β -Hexamylose-Natriumhydroxyd-Verbindung, dass die β -Hexamylose auch eine polymere Form eines Maltose-anhydrids ist, wie wir dies kürzlich aus ihrem Verhalten gegen Acetylbromid gefolgert haben³⁾. Es liegt ihr nicht ein echtes Trisaccharid zu Grunde.

¹⁾ Es ist richtig, dass diese Natriumhydroxyd-Additionsverbindungen, wie es schon *Pfeiffer* und *Tollens* am Stärke-Natriumhydroxyd (A. 210, 285 [1881]) beobachteten, beim Auflösen in Wasser etwas dissoziieren, und dass daher bei wiederholtem Umfällen mit Alkohol der Natriumgehalt langsam abnimmt. Wenn man aber, wie dies im Folgenden beschrieben wird, bei Gegenwart von wenig Wasser arbeitet, so bekommt man ausserordentlich konstant zusammengesetzte Präparate, deren Analysen vorzügliche Werte ergeben. Die Resultate werden dann vollkommen eindeutig.

²⁾ Auch Glucosan fixiert ein Atom Kalium für $C_6H_{10}O_5$, d. h. pro Molekel. [*Pictet et Castan*, Helv. 4, 320 (1921).] ³⁾ Helv. 4, 678 (1921).

Besonderes Interesse beanspruchte natürlich die Prüfung der Frage, wie die Stärke-Natriumhydroxyd-Verbindung zusammengesetzt ist; darüber existieren zwar schon Angaben in der Literatur¹⁾. Aber jene Produkte sind aus Stärkekleister, also kolloidal gequollener Stärke und Natriumalkoholat hergestellt worden; man kann bei solcher Arbeitsweise nicht darauf rechnen, ein richtiges Resultat zu gewinnen, da eine homogene Mischung der gequollenen Stärke mit der Natronlauge naturgemäss kaum zu erreichen ist. Ich habe daher zu meinen Versuchen die sog. „lösliche Stärke nach *Zulkowsky*“ verwendet, die ich für chemisch unveränderte Stärke halte, bei der lediglich die Stärkekristalle durch den Auflösungsprozess in Glycerin teilweise zertrümmert worden sind. Wird diese Stärke in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt, so erhält man ein Präparat, das die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Amylosen-Natriumhydroxydverbindungen. Damit ist ein neuer Beweis erbracht, dass der Grundkörper der Stärke das Maltose-anhydrid und die Stärke als eine polymere Form desselben zu betrachten ist.

Wir werden uns selbst bemühen, durch die Darstellung der Alkalihydroxyd-Additionsverbindungen anderer polymerer Polysaccharide die Grösse der Grundkörper dieser Verbindungen zu bestimmen. Schon der Literatur sind verschiedene nützliche Angaben zu entnehmen, die allerdings noch einer Kontrolle bedürfen. So ermittelten *Pfeiffer* und *Tollens*²⁾ für die Inulin-Natriumhydroxyd-Verbindung die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$, und für die Xylan-Natriumhydroxyd-Verbindung ist die Formel $C_{10}H_{16}O_8 \cdot NaOH$ ermittelt worden³⁾. Bestätigen sich diese Angaben, so würden sie besagen, dass das Inulin eine polymere Form einer Anhydro-di-fruktose, das Xylan eine polymere Form einer Anhydro-di-xylose $C_{10}H_{16}O_8$ ist. Man darf erwarten, durch die neue Untersuchungsmethode darüber sichere Auskunft zu erhalten.

Die Eigenschaft der Anhydrozucker, mit Alkalihydroxyden und anderen Metallverbindungen zu Additionsverbindungen zusammen zu treten, ist nicht so überraschend, wie es auf den ersten Blick scheinen möchte. Diejenigen Anhydrozucker, bei denen die ehemalige Aldehydgruppe an der Anhydridbildung teilnimmt, müssen als echte innere Acetale aufgefasst werden, indem die Alkoholgruppen des Zuckers dessen Aldehydgruppe acetalisieren. Dementsprechend

¹⁾ *Th. Pfeiffer* und *B. Tollens*, A. **210**, 285 (1881).

²⁾ A. **210**, 306 (1881).

³⁾ Zitiert nach *Abderhalden*, Biochem. Handlex. II, S. 32.

teilen sie auch alle Eigenschaften der Acetale: sie sind gegen Alkalien vollkommen beständig, gegen Säuren sehr empfindlich; sie zeigen kein Reduktionsvermögen und lassen sich, wie wir feststellten, im allgemeinen nicht reduzieren.¹⁾ Sie teilen mit den Acetalen auch die Fähigkeit, Metallverbindungen zu addieren, denn für Acetale sind solche mehrfach beschrieben worden²⁾.

Der Aufbau der zuckerunähnlichen Polysaccharide wie Stärke, Inulin etc. beginnt sich nunmehr abzuklären. Es sind dies kristallisierte Stoffe, deren Krystallgitterpunkte von polymeren Molekeln besetzt sind. Bei der Stärke sind es polymere Diamylosekomplexe, welche die Gitterpunkte bilden, und zwar entspricht deren Polymerisationsgrad am wahrscheinlichsten einem doppelten oder einem dreifachen Diamylosekomplex: $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ oder $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$. Die einzelnen polymeren Molekel werden im Krystall mit so starken Valenzkräften gebunden, dass hierdurch eine hohe Polymerisation vorgetäuscht ist. Die Zertrümmerung der Krystalle ist die Vorbedingung für diese „Krystall-entpolymerisation“, dies ist beispielsweise möglich durch Darstellung leicht und echt löslicher Derivate, wie ich das schon vor einem Jahr anlässlich der Stärkemethylierung geschildert habe³⁾. Die Entpolymerisation der eigentlichen, polymeren Stärkemolekel bedarf anderer chemischer Eingriffe; sie konnte z. B. durch Acetyl-bromid bewirkt werden, das unter gleichzeitiger Entpolymerisation der polymeren Molekel zu Derivaten der Maltose führte. — Sind nun diejenigen Valenzkräfte, welche den Zusammenhalt der polymeren Molekel des Polysaccharids im Krystall bewirken, ungefähr gleichgross wie diejenigen, welche zur Polymerisation des Anhydrozuckers dienen, und diese wieder ungefähr gleichgross wie die Valenzen, welche im Anhydrodisaccharid selbst wirken, so wird es ungemein schwer halten, Reagenzien zu finden, welche nur die eine Art von Valenzkräften lösen, die anderen unberührt lassen. Die Spaltungen werden in einem solchen Falle nicht einheitlich verlaufen, sondern zu Gemischen von wenig veränderten Krystallen, Derivaten der polymeren Molekel, der einfachen Molekel und der Monosaccharide führen. Ein solcher Fall dürfte wahrscheinlich bei der Cellulose vorliegen, deren glatte Zerlegung in einheitliche Bausteine, die grösser sind als Glucose, bekanntlich noch nicht

¹⁾ Eine Ausnahme dürften Anhydrozucker mit sehr unbeständiger (z. B. α -oxydischer) Sauerstoffbrücke machen.

²⁾ *Blaise*, C. R. **139**, 1211 (1904); **140**, 661 (1905); *Menschutkin*, Z. ang. Ch. **53**, 31 (1907).

³⁾ *Helv.* **3**, 620 (1920).

gelingen ist. — Mit Hilfe der vorbeschriebenen Methode wird es aber nun möglich werden, nachzuweisen, welche Anhydrosucker den einzelnen Polysacchariden zu Grunde liegen.

Substanzen, in denen die Valenzkräfte, welche den Zusammenhalt der polymeren Molekel des Polysaccharids im Krystall durchführen, ihrer Grösse nach ungefähr denjenigen entsprechen, die zur Polymerisation des Anhydrosuckers dienen, — solche Substanzen können mit gewisser Berechtigung im alten Sinne als „hochmolekular“ bezeichnet werden.

Denn es ist praktisch schwer, die „Krystallpolymerisation“ und die eigentliche Polymerisation der Anhydrosucker auseinander zu halten. Ein Körnchen Wahrheit steckte also in der alten Anschauung. Trotzdem empfiehlt es sich, auch hier zwischen der echten Molekularpolymerisation und der Krystallbildung zu unterscheiden. Unbedingt notwendig wird dies aber bei Verbindungen wie der Stärke, dem Glycogen, dem Inulin und gewissen Pentosanen, wo Krystallbildung und Molekularpolymerisation leicht differenziert und getrennt beobachtet werden können.

Herrn *Alex. P. Smirnoff* und Herrn *A. Wälti*, die mich bei der vorliegenden Untersuchung in ausgezeichneter Weise unterstützten, danke ich bestens.

Experimentelles.

Alle Natriumhydroxyd-Additionsverbindungen wurden in der Weise hergestellt, dass 0,5 gr des Polysaccharids in 3 cm³ 4-proz. reiner, soda-freier Natronlauge gelöst und diese Lösung in absoluten Alkohol gegossen wurde¹⁾. Dabei fiel die Additionsverbindung aus. Sie wurde mit Alkohol gründlich gewaschen, hierauf in 3 cm³ reinem Wasser gelöst und durch Eingiessen dieser Lösung in Alkohol nochmals gefällt. Nachdem mit Alkohol wieder gut ausgewaschen ist, trocknet man die Verbindung im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, hierauf im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd und Natronkalk. Alle Operationen sind möglichst rasch und unter tunlichstem Luftabschluss auszuführen, damit die Präparate kein Luftkohlendioxyd anziehen.

Die Natriumbestimmungen wurden teils gravimetrisch, teils titrimetrisch durch Neutralisation mit Säure ausgeführt.

Diamylose-Natriumhydroxyd.

0,00694 gr Subst. gaben 0,00992 gr CO₂ und 0,00367 gr H₂O
 0,1994 gr Subst. verbrauchten 4,1 cm³ H₂SO₄ zur Neutralisation.
 (1 cm³ = 0,006575 gr H₂SO₄)

C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH Ber. C 39,11 H 5,81 Na 6,31 %
 Gef. „ 39,00 „ 5,91 „ 6,34 %

¹⁾ Einzig bei der Stärkeverbindung wurden 3 cm³ Natronlauge und 2 cm³ Wasser verwendet, da hierbei leichtere Auflösung eintrat.

α -Tetramylose-Natriumhydroxyd.

0,00587 gr Subst. gaben 0,00847 gr CO₂ und 0,00308 gr H₂O
0,1704 gr Subst. verbrauchten zur Neutralisation 3,4 cm³ H₂SO₄

(1 cm³ = 0,006575 gr H₂SO₄)

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)₂ Ber. C 39,11 H 5,81 Na 6,31 %
Gef. „ 39,36 „ 5,87 „ 6,51 %

β -Hexamylose-Natriumhydroxyd.

0,00571 gr Subst. gaben 0,00816 gr CO₂ und 0,00317 gr H₂O
0,1136 gr Subst. verbrauchten zur Neutralisation 2,2 cm³ H₂SO₄

(1 cm³ = 0,006575 gr H₂SO₄)

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)₃ Ber. C 39,11 H 5,81 Na 6,31 %
Gef. „ 38,99 „ 6,21 „ 6,00 %

Octamylose-Natriumhydroxyd.

0,2330 gr Subst. verbrauchten zur Neutralisation 4,9 cm³ H₂SO₄

(1 cm³ = 0,006575 gr H₂SO₄)

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)₄ Ber. Na = 6,31 %
Gef. „ = 6,48 %

Stärke-Natriumhydroxyd.

0,00514 gr Subst. gaben 0,00734 gr CO₂ und 0,00262 gr H₂O

0,1078 gr Subst. verbrauchten zur Neutralisation 2,1 cm³ H₂SO₄

(1 cm³ = 0,006575 gr H₂SO₄)

0,1071 gr Subst. eines andern Präparates verbrauchten zur Neutralisation 2,1 cm³ H₂SO₄

(1 cm³ = 0,006575 gr H₂SO₄)

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)_x Ber. C 39,11 H 5,81 Na 6,31 %
Gef. „ 38,96 „ 5,70 „ 6,02; 6,04 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Eine neue Methode zur Gewinnung von Anhydrozuckern

von

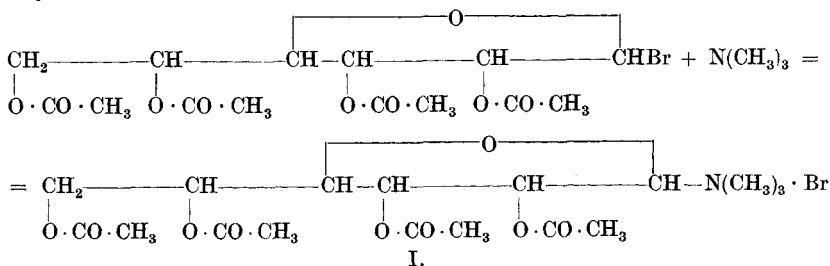
P. Karrer und Alex. P. Smirnoff.

(31. VIII. 21.)

Von den wenigen bisher synthetisch erhaltenen Anhydrozuckern sind mehrere durch thermische Einwirkung auf Zucker gewonnen worden; es trifft dies zu für das Lävoglucosan¹⁾, für das Glucosan²⁾, das Lävulosan³⁾. Lävoglucosan bildet sich ferner aus manchen Glucosiden durch zwölfstündiges Erhitzen mit Barytwasser⁴⁾. Etwas milderen Reaktionsbedingungen verdanken die Anhydroglucose⁵⁾, das α -Glucosyl-glucosan⁶⁾, Diglucan und Isodiglucan⁷⁾ ihre Entstehung; ferner die aus Glucal und ähnlichen Verbindungen mit Benzopersäure primär auftretenden Produkte, die *M. Bergmann* als α -oxydische Anhydrozucker anspricht⁸⁾, die aber bisher nicht rein isoliert worden sind.

Wir beschreiben im folgenden eine Methode, welche unter sehr milden äusseren Bedingungen die glatte Verwandlung der Glucose in Lävoglucosan gestattet und die sich wahrscheinlich auch zur Gewinnung verschiedener anderer Anhydrozucker als geeignet erweisen wird.

Behandelt man Acetobromglucose mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin, so bildet sich ausserordentlich leicht neben wenig bromwasserstoffsauerm Trimethylamin das Additionsprodukt aus Trimethylamin und Acetobromglucose, das Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid I



¹⁾ Helv. 1, 87 (1918); 3, 258 (1920).

²⁾ C. R. 51, 331 (1860); Helv. 3, 645 (1920).

³⁾ C. R. 48, 1062; A. Ch. [3] 57, 234 (1859).

⁴⁾ B. 39, 241 (1906); Bl. [3] 11, 949 (1894).

⁵⁾ B. 45, 456, 2068, 3761 (1912).

⁶⁾ Helv. 4, 322 (1921).

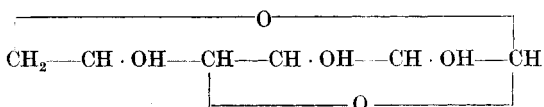
⁷⁾ Helv. 4, 796 (1921).

⁸⁾ B. 54, 1560 (1921).

Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol sehr schön, in regelmässig ausgebildeten Polyedern. Sie ist in Wasser leicht und mit neutraler Reaktion löslich¹⁾.

Wird ihre wässrige Lösung mit einer Alkali- oder Erdalkalilauge alkalisch gemacht, so tritt schon in der Kälte momentan Trimethylamingeruch auf; zur Vervollständigung der Reaktion und zur gleichzeitigen Verseifung der Acetylgruppen haben wir kurz auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung reduziert jetzt *Fehling'sche* Lösung nicht und enthält den quantitativ gebildeten Anhydrozucker: er ist Lävoglucosan, das sich nach der unten beschriebenen Methode leicht isolieren lässt.

Die Reaktion ist eine besondere Art des *Hofmann'schen* Abbau's eines quaternären Ammoniumsalzes; bemerkenswert ist aber zunächst der ausserordentlich leichte Zerfall dieses Salzes, der schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht und der auf die besondere Eigenart dieses Salzes zurückgeführt werden muss. Recht auffallend ist aber vor allem der Verlauf der Anhydrierung. Diese findet nicht durch Abspaltung von Hydroxyl und Wasserstoff an benachbarten Kohlenstoffatomen statt. Bei Annahme der *A. Pictet'schen* Lävoglucosan-Formel



würden in unserer Reaktion Hydroxyl und Wasserstoff der Kohlenstoffatome 1 und 6 als Wasser austreten. Die Beobachtung mahnt zur Vorsicht bei der Aufstellung von Konstitutionsformeln, die sich auf den *Hofmann'schen* Abbau komplizierterer quaternärer Ammoniumsalze stützen.

Die Reaktion scheint uns überaus eigenartig und überraschend. Da ihr Verlauf glatt ist, kommt sie für die Darstellung grösserer Lävoglucosanmengen in Frage. Sie dürfte sich vielleicht auch auf Acetobrommaltose, Acetobromcellose und andere ähnliche Verbindungen anwenden lassen und so zur Gewinnung neuer Zucker verwertbar sein. Diese Versuche gedenken wir in nächster Zeit auszuführen.

¹⁾ Theoretisch könnten sich zwei Isomere bilden, die in Anlehnung an die α - und β -Glucoside als α - und β -Form zu bezeichnen wären. Wir sahen aber bisher nur eine Form.

Die neue Bildungsweise des Lävoglucosans zeigt, wie gross die Tendenz der Glucose ist, in diesen Anhydrozucker überzugehen; dies erklärt auch die häufig beobachtete Bildung von Lävoglucosan bei pyrogenen Zersetzungen von Traubenzuckerderivaten (Stärke, Cellulose, Glucosiden etc.).

Bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit hat Herr Dr. Fr. Widmer teilgenommen, dem wir für seine Mithilfe bestens danken.

Experimentelles.

Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid (I).

120 gr Acetobromglucose werden mit 200 gr 33-prozentiger alkoholischer Trimethylaminlösung übergossen¹⁾, die Masse zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt und hierauf über Nacht stehen gelassen. Der Krystallbrei, bestehend aus dem Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid (I) und wenig Trimethylamin-hydrobromid wird abgenutscht, und durch Krystallisation aus 90-proz. Alkohol die Trennung der beiden Verbindungen durchgeführt. Das Trimethylamin-hydrobromid ist in 90-proz. Alkohol leicht löslich und bleibt darin gelöst.

Das Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid schmilzt nach dem Trocknen bei 95—100°, ziemlich scharf bei 192°. Es ist leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Ausbeute 62 gr.

0,00573 gr Subst. gaben 0,00909 gr CO₂ und 0,00316 gr H₂O

0,01154 gr Subst. gaben 0,333 cm³ N₂ (18°, 727 mm)

0,07531 gr Subst. gaben 0,02997 gr AgBr

C₁₇H₂₃O₉NBr Ber. C 43,41 H 6,00 N 2,98 Br 17,00

Gef. „ 43,28 „ 6,15 „ 3,24 „ 16,93

Polarisation: 0,3467 gr Subst., Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 10,8498 gr, Rohrlänge 1 dm.

$$\alpha_D^{18} = + 0,261^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = + 10,2^\circ$$

¹⁾ Man dürfte wahrscheinlich auch mit bedeutend weniger Trimethylaminlösung (ca. 100 gr) auskommen, und die Ausbeute dürfte sich hierdurch voraussichtlich noch verbessern.

Lävoglucosan.

6 gr Tetracetyl-glucosido-trimethylamin-bromid wurden in 30 cm³ Wasser gelöst und dazu 20 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd gefügt. Sogleich trat Geruch nach Trimethylamin auf. Die Flüssigkeit wurde hierauf eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und schliesslich das Trimethylamin im Vakuum bei 70° entfernt. Jetzt fällten wir die Hauptmenge des Bariumions mit Kohlendioxyd, filtrierten vom Bariumcarbonat ab, schüttelten zur Entfernung von etwas entstandenem Bariumbromid die klare Lösung kurz mit Silbercarbonat und filtrierten wieder. Etwas in Lösung gegangenes Silberacetat musste hierauf mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Die nochmals filtrierte Lösung wird dann im Vakuum zur Trockene gebracht und das entstandene Lävoglucosan dem Trockenrückstand durch Extraktion mit absolutem Alkohol entzogen. Beim Konzentrieren des Alkohols krystallisierte das Lävoglucosan in den bekannten Krystallformen.

Schmelzpunkt 178°. Mischschmelzpunkt mit einem anderen Lävoglucosanpräparat 178°. Polarisation unseres Präparates:

0,1256 gr Subst., Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 10,222 gr, Rohrlänge 10 cm.

$$\alpha_D^{18} = -0,815^\circ \qquad [\alpha]_D^{18} = -66,33^\circ$$

In der Literatur findet man als spezif. Drehung des Lävoglucosans $[\alpha]_D = -66,24^\circ$ bis $[\alpha]_D = -66,7^\circ$.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis von Elektrodevorgängen. Kontraktometrische Beobachtungen an Anoden

von

V. Kohlschütter und H. Stäger.

(14. VII. 21.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns (*H. Stäger*) über Versuche berichtet¹⁾, bei denen das zuerst von *Kohlschütter* und *Vuilleumier*²⁾ benutzte Kontraktometer zur Untersuchung der kathodischen Fällung von Nickelmetall, insbesondere ihrer Beeinflussbarkeit durch Temperatur und Depolarisatoren, verwertet wurde. Die Versuche haben gezeigt, dass durch das einfache Instrument nicht nur empfindlich, sondern vor allem auch völlig eindeutig und zahlenmässig übereinstimmend, Veränderungen angezeigt werden, die sich in dünnsten Elektrodenüberzügen vollziehen. Dies gab den Anlass, das Verfahren auch auf einige *Anodenvorgänge* anzuwenden, bei denen durch chemische Umwandlung des Elektrodenmetalls entweder festhaftende Schichten einer anderen Substanz offensichtlich entstehen, oder feste Lösungen von Sauerstoff bzw. Sauerstoffverbindungen in der Oberfläche angenommen werden.

Von besonderem Interesse mussten wiederum solche Fälle sein, in denen derartige Veränderungen, wie dies bei der kathodischen Nickelabscheidung der Fall ist, auffällige Änderungen in den Entladungspotentialen parallel gehen oder zugeschrieben werden. Der Zusammenhang wurde hier teilweise experimentell durch Beobachtung der Klemmenspannung während der kontraktometrischen Versuche herzustellen versucht, indem Vorgänge mit unveränderlichen Elektrolyten und kathodischer Wasserstoffentwicklung an einer geschwärzten Platinelektrode benutzt wurden. Man hat dann ein von der Dauer der Elektrolyse nicht beeinflusstes Kathodenpotential; hält man Stromstärke und Temperatur konstant, so ändert sich in dem Ausdrucke für die Badspannung $Bd = JW + E$ das Glied JW nicht, und im Gange der Klemmenspannung ist eine Parallele zum Gange der Anodenspannung gegeben.

¹⁾ *Helv.* **3**, 584 (1920).

²⁾ *Z. El. Ch.* **24**, 300 (1918).

Unter diesen Gesichtspunkten wurden Versuche mit folgenden Anoden und Elektrolyten angestellt: 1. Platin in Natronlauge und Schwefelsäure; 2. Nickel in Natronlauge; 3. Kupfer in Natronlauge; 4. Verschiedene Metalle in Natriumsulfid. —

In erster Linie suchten wir zu ermitteln, ob an sauerstoffentwickelnden „unangreifbaren“ Anoden mechanisch nachweisbare Veränderungen die bekannten Potentialverschiebungen begleiten, da auf diese Weise der Nachweis vom Auftreten neuer, mehr oder weniger beständiger Stoffarten auf einem unabhängigen Wege und unmittelbar sinnfällig geführt werden würde.

Die Resultate haben die Erwartung bestätigt. Mechanische Veränderungen der Elektrodenfläche traten auch da deutlich zu Tage, wo sie sonst nicht wahrgenommen werden konnten, während sie in anderen Fällen mit sichtbaren Vorgängen zusammenfielen. Hierdurch wird die Brauchbarkeit der kontraktometrischen Methode als Orientierungsmittel in einem weiten Untersuchungsgebiet erwiesen. Nimmt man noch hinzu, dass solche Veränderungen von dünnen Schichten auch unabhängig von elektrolytischen Vorgängen nachgewiesen werden können, sobald man eine Substanz in dünner Haut auf der Kontraktometerplatte ausbreiten und befestigen kann, so ergibt sich ein allgemeines Verfahren, das für eine spezielle Formart fester Materie der dilatometrischen Methode im Range und in der Anwendbarkeit nicht wesentlich nachsteht. —

Die Verhältnisse sind noch nicht soweit geklärt, dass die Beobachtungsergebnisse im einzelnen mit den Feststellungen über die Überspannung des Sauerstoffs an Metallelektroden in Beziehung gebracht werden könnten. Wir beschränken uns daher darauf, die Versuchsergebnisse ohne eingehendere Diskussion wiederzugeben; sie untereinander und mit jenen enger zu verknüpfen, wird Sache einer weiteren Verfolgung der Erscheinungen sein.

1. *Sauerstoffpolarisation an Platinanoden.*

Eine Kontraktometerplatte aus blankem Platin wurde bei den Dimensionen, in denen wir sie verwendeten, nicht verändert, wenn sie als sauerstoffentwickelnde Anode bei den für die Versuche benutzten Stromdichten diente. Dagegen erwies sich eine mit einem glatten Platinüberzug versehene Elektrode als ziemlich empfindlich. Die Platinierung wurde durch Elektrolyse einer ca. 0,1-n. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit einer Stromdichte von 5 Milliamp./cm² wäh-

rend 60 Minuten vorgenommen, wonach die Elektrode mit kathodischem Wasserstoff in Schwefelsäure behandelt, sorgfältig ausgewaschen und ohne vorherige Trocknung verwendet wurde. Die Zelle bestand aus einem geschwärzten Platinblech als Kathode und dem Kontraktometer als Anode mit 2-n. Schwefelsäure oder Natronlauge als Elektrolyt. Wurde eine bestimmte Spannung angelegt, so trat sofort nach Stromschluss ein rasches Steigen der Klemmenspannung und entsprechendes Sinken der Stromstärke bis zu konstant bleibenden Werten ein, während das Kontraktometer im Sinne einer Dehnung ausschlug. Die letztere ging bei niederen Spannungen zunächst stetig vor sich, bei stufenweiser Steigerung der angelegten Spannung wurde von 0,6 Volt an regelmässig nach ca. einer Minute ein beträchtlicher Sprung in der Zeigerbewegung beobachtet, der eine plötzlich einsetzende Volumen- bzw. Oberflächenvergrößerung anzeigte. Die Erscheinung trat so regelmässig auf, dass an einen Zufall nicht gedacht werden kann. Unmittelbar oder höchstens ganz kurze Zeit nach der sprungweisen Vorwärtsbewegung des Kontraktometerzeigers setzte jedesmal die Sauerstoffentwicklung ein.

Bei Unterbrechung des Stromes fiel die Spannung stossweise ab, während die Anode sich wieder zusammenzog. Mitunter wurde hierbei eine ebenfalls sprungweise Kontraktion beobachtet, doch lag diese nicht an der gleichen Stelle wie bei der Dehnung, sondern trat erst kurz vor Abschluss der Kontraktion auf. Wo der Sprung ausblieb, konnte er bei Stromumkehr durch Polarisierung mit Wasserstoff sofort erreicht werden; der Zeiger ging dann genau auf die Stelle, die er vor Versuchsbeginn einnahm, zurück. Beobachtungen bei einer bestimmten Anfangsspannung, die nicht nachreguliert wurde, sind in Tab. I und II enthalten. Übersichtlichere Verhältnisse bekommt man natürlich, wenn die Stromstärke konstant gehalten wird. Resultate für je einen Versuch in 2-n. Schwefelsäure und Natronlauge sind in Fig. 1 und 2 zusammengefasst; Tab. III enthält einen Versuch an blankem Platin.

Aus den Figuren ist, in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen anderer Forscher¹⁾, deutlich zu ersehen, dass mit steigender Stromdichte die Anodenspannung schneller und zu höheren Werten ansteigt, und umgekehrt nach Stromunterbrechung langsamer sinkt, wobei bei den höheren Polarisierungen ein ausgesprochen stufenweiser Abfall auftritt. Die miteingetragene Kontraktometerbewegung zeigt den Sprung im Verlauf der Dehnung umso später und umso weniger ausgedehnt, je kleiner die Stromdichte ist.

¹⁾ Lit. bei *Foerster*, *Elektrochemie wässriger Lösungen*, 2. Aufl., S. 289. — Vgl. insbesondere auch: *G. Grube*, *Z. El. Ch.* **24**, 237 (1918).

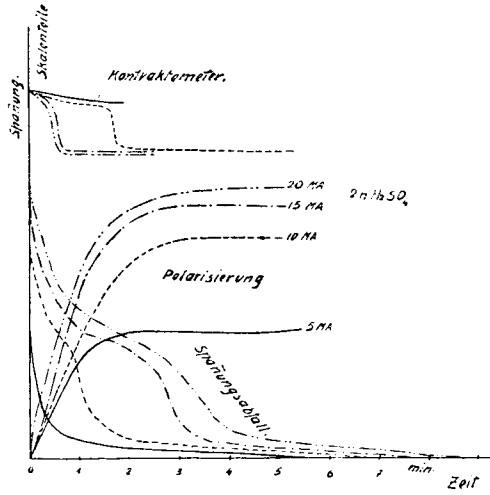


Fig. 1.

Anstieg der Spannung bei konst. Stromstärke und Kontraktometereffekt.
Abfall der Spannung bei Stromlosigkeit.

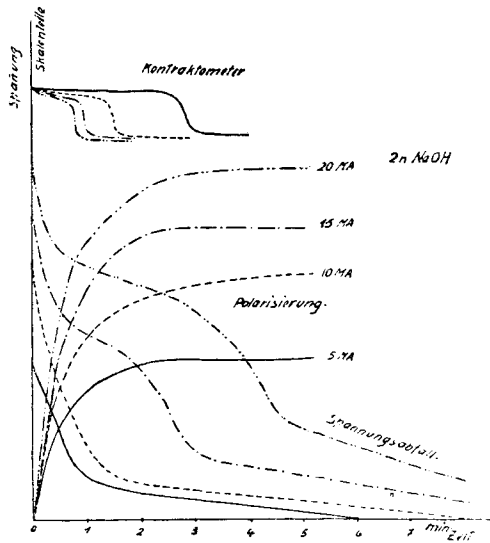


Fig. 2.

Anstieg der Spannung bei konst. Stromstärken.
Kontraktometereffekt. Abfall der Spannung bei Stromlosigkeit.

Tabelle I.

2-n. Schwefelsäure.

Zeit	Spannung in Volt	Stromstärke in Milliamp.	Kontraktometer- stellung
	0,20	5	9,1
1'	0,24	1	8,95
5'	0,24	1	8,95
	0,40	12	9,10
1'	0,79	5,5	8,90
2'	0,80	5,2	
5'	0,80	5,2	8,90
	0,60	26	9,10
1'	1,32	15	7,70 Sprung
2'	1,40	14	7,60 8,9—7,8
3'	1,40	14	7,60
5'	1,40	14	7,60
	0,80	200	9,10
1'	1,74	140	7,60 Sprung
2'	1,76	138	7,50 8,8—7,7
3'	1,77	137	7,40
4'	1,79	132	7,30
5'	1,80	130	7,30

Tabelle Ia.

Spannungsabfall nach Stromunterbrechung.

Zeit	Spannung in Volt	Kontraktometer
	1,44	7,60
1/4'	0,92	
1/2'	0,84	
3/4'	0,80	7,70
1'	0,74	
2'	0,64	7,90
3'	0,48	8,15
4'	0,12	8,20
5'	0,06	8,35
10'	0,00	9,00 Sprung

In 2-n. Natronlage als Elektrolyt war der Verlauf der Polarisierung derselbe.

Welchem Vorgang, d. h. welchen chemischen oder physikalischen Veränderungen der Effekt zuzuschreiben ist, lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit angeben; vermutet kann aber immerhin werden, dass er auf das zunächst in fester Lösung auftretende, das Potential der Sauerstoffentwicklung vermittelnde unbeständige Oxyd PtO_3 zurückgeht, vielleicht auf seine Ausscheidung aus der übersättigten festen Lösung.

Tabelle II.
2-n. Natronlauge.

Zeit	Spannung in Volt	Stromstärke in Milliamp.	Kontraktometer
	0,20	15	9,20
1/2'	0,70	5	9,00
1'	0,70	5	
5'	0,70	5	9,00
	0,40	19	9,20
1/2'	0,96	8	8,95
1'	1,02	7	8,90
2'	1,03	6,5	
3'	1,03	6,5	
5	1,03	6,5	
	0,60	80	9,20
1/2'	1,60	52	8,80
1'	1,70	51,5	7,80
2'	1,72	51,0	
3'	1,73	50,5	7,75
5'	1,73	50,5	7,75

2. Anodische Polarisation an Nickel.

Durch die Untersuchungen von *F. Foerster*¹⁾ ist festgestellt, dass an Nickelanoden in Alkalilauge, z. B. im Eisen-Nickelsammler, die Sauerstoffentwicklung über die Bildung von höheren Nickeloxiden geht. Es war uns daher von Interesse, zu sehen, ob mit Hilfe des Kontraktometers einzelne Produkte durch mechanische Veränderungen der Anodenfläche bemerkbar gemacht werden können.

Zu diesem Zwecke wurde eine Versuchsreihe an einem Nickelniederschlag, der aus einer Nickelchloridlösung mit Ammonchlorid als

¹⁾ Z. El. Ch. 13, 414 (1907).

Tabelle III.

Anstieg der Spannung bei konstanter Stromstärke.
2-n. Natronlauge, Elektrode Pt glatt.

Zeit	Stromstärke in Milliamp.	Spannung in Volt
	10	1,02
1/4'		1,16
1/2'		1,20
1'		1,24
2'		1,24
5'		1,26
	15	0,80
1/4'		1,26
1/2'		1,46
3/4'		1,52
1'		1,64
2'		1,58
5'		1,58
	20	1,00
1/4'		1,48
1/2'		1,62
3/4'		1,63
1'		1,64
2'		1,67
5'		1,68
Rückgang der Spannung nach Stromunterbrechung:		
		1,68
1/4'		0,58
1/2'		0,88
3/4'		0,26
1'		0,22
2'		0,16
3'		0,14
10'		0,00

Zusatz bei einer Stromdichte von 5 Milliamp./cm² während vier Stunden hergestellt war, durchgeführt. Als Elektrolyt wurde im einen Falle eine 6-n. Natronlauge, im andern eine 2-n. Lauge verwendet; als Kathode diente wieder geschwärztes Platin. In den folgenden Tabellen IV und V ist der Gang der Klemmenspannung bei konstanter Stromdichte und der Veränderungen des Kontraktometers wiedergegeben.

Tabelle IV.

Anstieg der Spannung bei konstanter Stromstärke. 6-n. NaOH

Zeit	Stromstärke in Milliamp.	Spannung in Volt	Kontraktometer
	5	0,64	5,6
1'		0,73	
10'		0,74	
30'		0,74	
	10	1,04	5,6
1'		1,18	
2'		1,26	
3'		1,29	
4'		1,30	
5'		1,31	
30'		1,31	
	15	1,36	5,6
1'		1,50	
30'		1,50	
	20	1,40	5,6
1'		1,58	
30'		1,58	5,81
30'		1,58	5,90
	25	1,60	5,1
30'		1,60	5,20
30'		1,60	5,45
	40	1,72	5,50
30'		1,72	5,65
30'		1,72	5,78
	100	2,12	5,78
30'		2,12	5,95
30'		2,12	5,98

Im Verlauf von ca. 1 Minute nach Stromunterbrechung war die Spannung in allen Fällen wieder auf dem Nullpunkte angelangt, doch waren im Abfall immer zwei deutliche Haltepunkte zu beobachten. Die Kontraktion der Nickellamelle ging bei Stromunterbrechung in keinem Falle wieder zur Anfangsstelle zurück, selbst wenn man den Apparat 24 Stunden sich selbst überliess. Die Kontraktion bei der Polarisierung war immer gering und trat nur ein, wo Sauerstoff entwickelt wurde; der Nickelniederschlag zeigte nie eine Verfärbung.

Tabelle V.

Anstieg der Spannung bei konstanter Stromstärke. 2-n. Natronlauge.

Zeit	Stromstärke in Milliamp.	Spannung in Volt	Kontraktometer
	5	0,52	5,55
1'		0,73	
2'		0,74	
3'		0,75	
30'		0,75	
	10	0,56	5,90
1'		1,21	
2'		1,26	
3'		1,30	
4'		1,36	
5'		1,38	
30'		1,38	
	15	0,80	6,10
1'		1,44	
30'		1,44	
	20	1,38	6,10
30'		1,52	6,30
30'		1,52	6,35
	25	1,50	6,00
1'		1,58	
2'		1,60	
30'		1,60	6,15
30'		1,60	6,20
	100	1,86	6,00
1'		2,04	
30'		2,04	6,15
30'		2,04	6,20
Rückgang der Spannung, nach Stromunterbruch.			
		1,30	
1/2'		0,20	
1'		0,00	

Angefügt sei noch ein mehr qualitativer kontraktometrischer Versuch mit einem dünnen Nickelniederschlag (aus Nickelchlorid-Ammonchloridlösung mit 5 Milliamp./cm². während einer Stunde hergestellt) in 0,1-n. Natronlauge, welcher zeigt, dass die anodische Oxydation eine gleichmässige hochdisperse Haut erzeugen kann, die in gleicher Weise

wie eine Metallhaut eine nachträgliche Schrumpfung erfährt. Die Kontraktion trat bei einer Stromdichte von 5 Milliamp./cm². ein, während sich die Anode gleichzeitig braun färbte. Beim Umschalten des Stromes wurde die Elektrode wieder blank und die Kontraktion ging vollständig zurück, wie aus der folgenden Tabelle VI zu entnehmen ist.

Tabelle VI.

Anodische und kathodische Polarisation an einem Nickelniederschlag.

Bei Polarisation			Nach Stromunterbrechung		
Zeit	Kontraktometer	Differenz	Zeit	Kontraktometer	Differenz
	3,70			4,90	
10'	4,24	0,54	10'	4,40	0,50
20'	4,42	0,18	20'	4,20	0,20
30'	4,60	0,18	30'	4,05	0,15
40'	4,73	0,13	40'	3,93	0,12
50'	4,82	0,09	50'	3,81	0,12
60'	4,90	0,08	60'	3,71	0,10

Bei alternierender anodischer und kathodischer Polarisation in Perioden von je zehn Minuten ging der Zeiger immer um gleich viel vorwärts und rückwärts, wobei allerdings mit der Zeit eine gewisse Abnahme in der Bewegungsfähigkeit zu konstatieren war:

Zeit	Kontraktometer	
	2,60	
10'	3,00	Anode
20'	2,60	Kathode
30'	2,90	Anode
40'	2,60	Kathode
50'	2,80	Anode

Wenn man sich den Vorgang auf der Elektrode so vorzustellen hat, dass zuerst eine oberflächliche hochdisperse und daher kontraktionsfähige Oxydhaut entsteht, so hat deren Reduktion denselben Effekt, wie die anodische Ablösung eines Metallüberzuges, d. h. sie zerstört den Zusammenhang in der kontraktionsfähigen Schicht. Bei erneuter Oxydation wird das auf der Oberfläche verteilt bleibende reduzierte

Metall zugleich mit solchem aus den in Zwischenräumen seiner Teilchen liegenden tieferen Schichten oxydiert; durch Wiederholung der Oxydation und Reduktion wird allmählich eine Vergrößerung des Überzugs eintreten und die Kontraktionsfähigkeit nach und nach abnehmen, wie es der Versuch zeigt.

3. Verhalten von Kupferanoden in Natronlauge.

In den Zusammenhang der in dieser Mitteilung beschriebenen Beobachtungen gehören einige Versuche, die bereits unter anderen Gesichtspunkten von *Kohlschütter* und *Tüscher*¹⁾ behandelt wurden und hier nur kurz erwähnt werden sollen.

An einer Kupferanode in Natronlauge lassen sich nach *F. Müller*²⁾ durch Verfolgung des Potentials verschiedene Zustände nachweisen, die dadurch von besonderem Interesse sind, dass die Vorgänge, durch die sie veranlasst werden, sich deutlich unterscheiden und mit Sicherheit angeben lassen. Geht man von blankem Kupfer aus, so entstehen in scharf abgesetzten Stufen nacheinander Cupro-oxyd, Cuprihydroxyd, bezw. Cuprioxyd und Kupferperoxyd, was sich in einem diskontinuierlichen Spannungsanstieg sehr charakteristisch ausdrückt; der Zeitpunkt, zu dem dieser einsetzt, hängt von der Konzentration der Lauge und der Stromdichte ab.

Um die Wirkung der auf der Anode zweifellos auftretenden Deckschichten zu verfolgen, wurde eine Kontraktometerplatte von denselben Dimensionen wie die sonst verwendeten Platinlamellen benutzt, die zwar nicht die gleiche Elastizität wie diese besass, aber, wie schon *Kohlschütter* und *Vuilleumier* nachgewiesen haben, durchaus verwendbar war. Wegen der Einzelheiten der Versuche mit dieser Platte sei auf die angeführte Arbeit verwiesen. Während einer nach anfänglichem raschem Spannungsanstieg gleichmässig sich vollziehenden Elektrolyse, die zur Lösung von Kupfer als Cuprihydroxyd führte, wurde eine stetige Kontraktion angezeigt; unter anderen Bedingungen, bei denen die Stromdichte und Konzentration der Lösung einen plötzlichen Sprung in der Spannung verursachte und der Anodenvorgang in Sauerstoffentwicklung endigte, fand anfänglich auch eine schwache aber stetige Kontraktion der Elektrode statt, die jedoch genau bei dem Spannungssprung ein Maximum erreichte und dann langsam zurückging. Offenbar veranlasst also die Hydroxydbildung eine Kontraktion der Anoden-

¹⁾ Z. an. Ch. **111**, 193 (1920).

²⁾ Z. El. Ch. **13**, 133 (1907).

oberfläche, während die Bildung von Peroxyd, das als Vermittler der Sauerstoffentwicklung auftritt, bzw. die letztere selbst eine Dehnung bedingt. —

Diesen Versuchen wurden einige andere mit zwei elektrolytischen Kupferniederschlägen auf dem Platinkontraktometer angefügt.

Von den Niederschlägen war der eine (I) aus schwefelsaurer Sulfatlösung, der andere aus alkalischer weinsäurehaltiger Lösung (II) erzeugt worden. Ihre Verschiedenheit trat nicht nur im Aussehen hervor, indem ersterer fahlrot und unter dem Mikroskop schuppig erschien, letzterer dunkler und strukturlos war, sondern auch im Gang der Kontraktion bei der kathodischen Bildung, wie sich aus folgenden Daten ergibt.

Tabelle VII.
Bildung der Kupferniederschläge.

I. Schwefelsaure Lösung.			II. Alkalische Lösung.		
Zeit	Kontraktometer	Diff. 2'	Zeit	Kontraktometer	Diff. 2'
	0,50			0,10	
2'	1,17	0,67	2'	1,00	0,90
4'	1,42	0,25	4'	2,00	1,00
6'	1,63	0,21	6'	3,10	1,10
8'	1,77	0,14	8'	4,00	0,90
10'	1,86	0,09	10'	5,00	1,00
12'	1,94	0,08	12'	6,20	1,20
14'	1,99	0,05	14'	7,40	1,20
16'	2,04	0,05	16'	8,50	1,10
18'	2,08	0,04	18'	9,70	1,20
20'	2,12	0,04	20'	10,70	1,00

Als diese Niederschläge in 0,1-n. Natronlauge bei einer Stromdichte von 5 Milliamp./cm² polarisiert wurden, trat bei I sofort Dunkelfärbung der Oberfläche und Bildung dunkler Oxydschlieren auf, während die Platte sich langsam streckte; bei II kam es erst nach einiger Zeit zur Abscheidung von Oxyd in der Flüssigkeit und die Durchbiegung ging im ganzen nur wenig zurück. Die beobachtete Dehnung war offenbar nur durch eine teilweise Ablösung der Kupferschicht, durch deren Bildung das Kontraktometer gespannt war, verursacht, und ebenso dürfte die geringe Streckung der Elektrode zu beurteilen sein, die bei einigen Versuchen mit Kupferniederschlägen in reinem Wasser unter Anlegung einer Spannung von 72 Volt in die Erscheinung trat.

Die letzteren Versuche wurden mit Rücksicht auf eine vor einiger Zeit von *Kohlschütter*¹⁾ angegebene neue Methode der elektrischen Kolloidsynthese angestellt, die darauf beruht, dass auf einer Anode durch elektrolytischen Stromfluss in reinem Wasser eine Oxydschicht erzeugt und dauernd durch eine dem elektrolysierenden Strom überlagerte schnellschwingende Entladung zerstäubt wird. Es kamen die beiden Arten von Kupferniederschlägen zur Verwendung, jeder in einer bzw. drei Stunden mit 5 Milliamp./cm² hergestellt. Die Erscheinungen waren im Wesentlichen gleich: zu Beginn der Elektrolyse trat keine Gasentwicklung auf, vielmehr schied sich vor der Anode etwas schwammiges bzw. flockiges Hydroxyd ab, das sich alsbald in fein verästelten Formen in der Richtung der Kraftlinien einstellte und zur Kathode hinüberwuchs; danach setzte Gasentwicklung ein, indem sich zugleich die Anode dunkel färbte. Die Vorgänge verlaufen daher qualitativ offenbar denen in Natronlauge analog.

4. Verhalten von Eisenanoden in Natronlauge.

Im Hinblick auf die Passivierung, die Eisen bei anodischer Polarisierung erfahren kann, haben wir einige Versuche über das Verhalten einer mit Eisen bedeckten Kontraktometerplatte in Natronlauge angestellt. Die Eisenniederschläge wurden aus einer 20-proz. Eisensulfatlösung, der 5% Magnesiumsulfat und etwas Natriumbicarbonat zugesetzt war, mit 2 Milliamp./cm² in 1 bzw. 3 Stunden erzeugt; sie zeigten unter dem Mikroskop eine gleichmässige dichte Struktur.

In 0,1-n. Natronlauge mit 2 Milliamp./cm² polarisiert gaben beide Anoden sofort Gasentwicklung, während sich eine geringe Kontraktion bemerkbar machte; sie betrug z. B. bei einem einstündigen Niederschlag 0,3, bei einem dreistündigen 0,58 bzw. 0,71 Teilstriche in 30 Minuten, bei nachfolgender kathodischer Polarisation ging die Kontraktion ein wenig (0,1 Teilstrich in 30') zurück. Die Niederschläge lösten sich nach der anodischen Behandlung nur schwer in Salzsäure, waren also deutlich passiv und blieben es auch, wenn sie nachträglich zur Kathode gemacht worden waren.

Zwei Versuche mit dreistündigen Niederschlägen nahmen folgenden Verlauf:

a) Das Kontraktometer wurde zuerst während 10 Minuten zur Kathode gemacht, wobei eine Dehnung um 0,3 Teilstriche eintrat; beim Ausschalten des Stromes ging der Zeiger um 0,6 Teilstriche in 10

¹⁾ Z. El. Ch. **25**, 309 (1919).

Minuten über seine Anfangsstellung hinaus. Erneute Wasserstoffbeladung mit Stromdichte = 10 Milliamp./cm² hatte wieder eine Dehnung um 0,7 Teilstriche zur Folge, die bei Stromunterbrechung zurückging.

b) Abwechselnde anodische und kathodische Polarisierung gab folgende Kontraktionen und Dehnungen (Tabelle VIII):

Tabelle VIII.

Zeit	Kontraktometer	Kontraktometer
	1. Anodische Polarisisation	Kathodische Polarisisation
	3,69	4,04
2'	3,90	3,81
10'	4,04	3,73
	3,73	4,08
2'	3,93	3,84
10'	4,08	3,75
	3,75	
2'	3,94	
10'	4,09	
Anstieg der Klemmenspannung von 1,65 auf 1,85 Volt.		
	2. Kathodische Polarisisation	Anodische Polarisisation
	5,30	4,90
2'	5,03	5,10
10'	4,98	5,13
30'	4,90	5,15
60'	4,90	5,15
120'	4,90	5,15
150'	—	5,30
180'	4,90	—

5. Verhalten von chemisch passiviertem Eisen.

Nachdem sich wenigstens Andeutungen über einen kontraktometrischen Effekt an anodisch-polarisiertem Eisen ergeben hatten, wurde versucht, Strukturänderungen auch an dünnen Eisenschichten, die der Einwirkung eines starken Oxydationsmittels ausgesetzt wurden, nachzuweisen.

Bekanntlich wird, wie zuerst *Schönbein* gefunden hat, Eisen durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure in der Art passiv, dass es sich nicht in der Säure löst und auch gegenüber anderen Kationen nicht seine normale elektromotorische Wirksamkeit betätigt; erst mit der Zeit,

oder durch plötzliche mechanische Erschütterung wird es in den Stand gesetzt, edleres Metall niederzuschlagen.

Die benutzten Eisenniederschläge wurden in sechs Stunden mit 5 Milliamp./cm² auf der Kontraktometerlamelle erzeugt und ohne Kombination mit einer zweiten Elektrode verwendet.

Wurde das Kontraktometer mit der Eisenschicht in Salpetersäure (1,4) eingetaucht, so trat regelmässig ein nur einige Sekunden anhaltendes leichtes Aufbrausen ein, während die Platte eine kleine Dehnung durch Ablösung von Metall erfuhr (0,5, 0,95, 0,4 Teilstriche bei 3 Versuchen). Der Eisenüberzug wurde silberblank, veränderte sich aber nicht weiter, wenn er in der Salpetersäure verblieb; der Zeiger blieb kurze Zeit stehen und zeigte dann eine langsame Kontraktion an, z. B.:

	10'	30'	60'	90'
4,9	5,1	5,35	5,57	5,70

Nach dem Einbringen in Wasser ging die Kontraktion nicht weiter; wurde das Wasser gegen Kupfersulfatlösung ersetzt, so blieb der Zeiger zunächst ebenfalls stehen, nach einigen Minuten begann jedoch eine Dehnung der Platte bis zur vollständigen Streckung, indem das Eisen sich löste und ein nur lose haftender Niederschlag von Kupfer an seine Stelle trat.

Bei einem anderen Versuch wurde die Platte sofort nach der Passivierung des Eisens durch die Salpetersäure in Wasser gebracht. Auch hier fand eine langsame Kontraktion statt:

	30'	60'	90'
4,95	5,23	5,30	5,30

Beim Eintauchen in Kupfersulfat schied sich während etwa zwei Minuten kein Metall aus, dann wurde Kupfer unter langsamer Entspannung der Platte in gleichmässig dichter Schicht niedergeschlagen; der Eintritt der Abscheidung kann durch mechanische Erschütterung beschleunigt werden, die Form des Kupferniederschlags richtet sich nach der Form des Eisens.

In einem Falle zeigte sich ein eigenartiges Verhalten, das für die Beurteilung der an oder in der Eisenschicht sich abspielenden Vorgänge wichtig erscheint: Es machte sich ein Schwanken bzw. Hin- und Hergehen des Zeigers bemerkbar, das sich nur auf kleine Abstände erstreckte, aber bei der Sicherheit, mit der das Kontraktometer sonst dem Sinne nach reagiert, anzeigt, dass sich offenbar zwei Vorgänge mit entgegengesetzter Wirkung abspielen. Nach der ersten Dehnung beim

Eintauchen in Salpetersäure (0,4 Teilstriche) spielte der Zeiger längere Zeit mit einer Amplitude von 0,2 Teilstrichen, bis die Bewegung langsam in die einer Kontraktion entsprechende Richtung überging (0,35 Teilstriche in 25 Minuten); in Wasser eingetaucht trat nochmals eine schwache Dehnung und erneute Kontraktion ein; in verdünnter Salzsäure setzte sich diese noch fort, der Niederschlag nahm eine dunkle Farbe an und löste sich unter Dehnung der Platte langsam ab.

An Nickelschichten, die mit oder ohne Wechselstromüberlagerung hergestellt waren¹⁾ zeigte sich bei nachfolgender Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure keine kontraktometrisch nachweisbare Änderung; die mit Wechselstrom erzeugten lösten sich nicht, die anderen langsam unter gleichzeitiger Entspannung der Platte.

6. Verhalten von Metallanoden in Sulfidlösungen.

Zum Schlusse seien noch einige Versuche wiedergegeben, bei denen dünne Sulfidüberzüge auf ihr Verhalten geprüft werden sollten; sie wurden angestellt, weil gerade Sulfide leicht in Gestalt metallähnlicher Häute erhalten werden können und anzunehmen war, dass an solchen strukturelle Veränderungen mit der Zeit verfolgbar sein würden.

Die Niederschläge wurden durch Elektrolyse in verdünnter Sulfidlösung erzeugt, die aus 0,1-n. Natronlauge durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff und Zufügen der gleichen Menge Natronlauge hergestellt war. Die Metalle, die anodisch mit ihr behandelt wurden, waren auf der Platinlamelle niedergeschlagen.

Von den untersuchten Metallen lieferten Nickel und Kupfer, das aus saurer Lösung gefällt war, keine festhaftenden Sulfidüberzüge, Kupfer aus alkalischer Lösung gab bei Anwendung einstündiger Niederschläge in der Sulfidlösung mit 5 Milliamp./cm² nur eine Dehnung der Platte durch Zerstörung der zusammenhängenden Metallschicht, obwohl der feinkörnige und gleichmässige Überzug selbst festhaftete. Zweistündige Niederschläge gaben zuerst eine schwache Kontraktion, weiterhin eine Dehnung, z. B.:

	4,60		1,60
10'	4,90	11'	1,80
20'	4,10	19'	0,80

Die besten Resultate wurden mit Silberschichten aus cyankalischer Lösung erhalten. (0,5-n. AgNO₃, 2-n. KCN; 5 Milliamp./cm².) Auch

¹⁾ Vgl. die Mitteilung von *Stäger* l. c.

hier zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen dünnen und dickeren Schichten (einstündige und dreistündige Niederschläge), indem die ersteren in 0,1-n. und 0,01-n. Natriumsulfid eine gleichmässige Kontraktion erfuhren, während sich die dreimal so dicken Schichten zuerst dehnten, um sich im weiteren Verlauf der Sulfidbildung ebenfalls zu kontrahieren. In Fig. 3 sind die Resultate zur Darstellung gebracht.

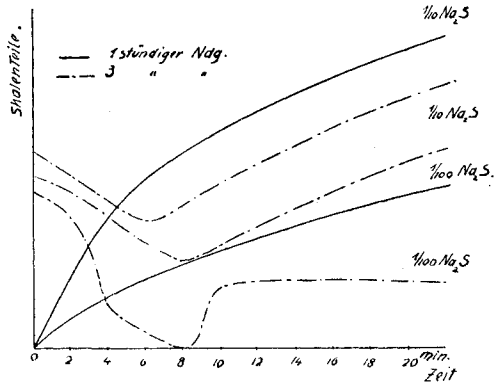


Fig. 3.
Anodische Silbersulfidbildung.

Die Erklärung dürfte sein, dass sich bei den dickeren Schichten zuerst eine oberflächliche zusammenhängende aber doch hochdisperse Haut von Silbersulfid bildet, das mehr Platz beansprucht, als das zu seiner Bildung verwendete Metall, so dass eine Dehnung eintritt. Wenn die Sulfidbildung tieferliegende Schichten ergreift, kann auch eine vertikal zur Platte gerichtete Teilchenvergrösserung erfolgen, die eine durchgreifende Schrumpfung oder Sinterung der Sulfidschicht und damit die Kontraktion bedingt; bei dünnen Silberschichten tritt die letztere unmittelbar ein.

Hinsichtlich der allgemeinen Bedeutung der Erscheinungen, die bei den kontraktometrischen Beobachtungen zu Tage treten, sei auf das Nachwort von V. Kohlschütter zu der ersten Mitteilung von H. Stäger verwiesen.

Bern, Anorgan. Laboratorium der Universität.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1921.

Mars.

46. *Bamberger (E.)*. Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine. Zürich. — J. pr. **101**, 328.
47. *Baur (Emil)* und *Rebmann (A.)*. Über Versuche zur Photolyse des Wassers. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 256.
48. *Bianchetti (Enrico)*. Zur Methodik des Nachweises diastatischer Wirkungen. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
49. *Ephraim (Fritz)*. Beiträge zum Löslichkeitsproblem. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **54**, 379.
50. *Ephraim (Fritz)*. Über Ammoniakate von Salzen der Pikrinsäure und der p-Dichlorbenzol-sulfonsäure. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **54**, 402.
51. *Ephraim (Fritz)* und *Mosimann (Paul)*. Polyjodide von Ammoniakaten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **54**, 385.
52. *Ephraim (Fritz)* und *Mosimann (Paul)*. Wismut- und Quecksilberjodid-Verbindungen von Ammoniakaten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **54**, 396.
53. *Holström (J. J.)*. Untersuchung der Wurzeln von Rheim Emodi Webb. Bern. Pharmaz. Inst. der Univ. — Schw. Ap. Z. **59**, 169, 183.
54. *Jaeggi (Albert)*. Über optisch-aktive Derivate des 1,1,2,2,3-Pentamethylcyclopentans. Diss. Basel (Prof. Rupe).
55. *Karrer (P.)* und *Ferla (J.)*. Die Einwirkungsprodukte von Dicyan und Chlorwasserstoff auf Resorcin und Orcin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 203.
56. *Karrer (P.)* und *Lang (Lina)*. Die Methylierung des Inulins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 249.
57. *Karrer (P.)* und *Nägeli (C.)*. Zur Konstitution der Diamylose. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 169.
58. *Karrer (P.)* und *Nägeli (C.)*. Über den Aufbau der Kartoffelstärke. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 185.
59. *Karrer (P.)* und *Nägeli (C.)*. Die Konstitution der Stärke und des Glykogens. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 263.
60. *Karrer (P.)* und *Widmer (Fr.)*. Beitrag zur Kenntnis der Cellulose. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 174.
61. *Kehrmann (F.)* und *Effront (Iwan)*. Über die salzartigen Additionsprodukte der doppelten Kohlenstoffbindung mit Säuren. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **54**, 417.

62. *Lifschitz (J.)* und *Joffé (Ch. L.)*. Über photochemische Umlagerungen in der Triphenylmethanreihe und Photo-Konzentrationsketten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. und Groningen, Anorg.-chem. Lab. der Univ. — Z. ph. Ch. **97**, 426.
63. *Posternak (S.)*. A propos d'une systématique des molybdates. Genève. — C. R. **172**, 597.
64. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (R.)*. Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung des Birkenteeröles und anderer Holzteerarten. Basel. — Schw. Ap. Z. **59**, 145, 162.
65. *Reich (S.)*, *Wijck (R. van)* et *Waelle (C.)*. Sur le pouvoir additif de quelques dérivés du styrolène. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **4**, 242.
66. *Rouge (E.)*. Recherches des premiers produits de l'assimilation chlorophyllienne du carbone. Genève. Inst. bot. de l'Univ. — Schw. Ap. Z. **59**, 157, 175.
67. *Staudinger (H.)*. Über aliphatische Diazoverbindungen. Zur Formulierung des Diazo-essigesters und der Diazo-anhydride. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 239.
68. *Staudinger (H.)*, *Gaule (Alice)* und *Sieewart (J.)*. Über aliphatische Diazoverbindungen. Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 212.
69. *Staudinger (H.)* und *Hammet (L.)*. Über aliphatische Diazoverbindungen. Über die Konstitution der Hydrazone, insbesondere des Mesoxalester-hydrazons. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 217.
70. *Staudinger (H.)*, *Hammet (L.)* und *Sieewart (J.)*. Über aliphatische Diazoverbindungen. Über die Reduktion des Diazo-essigesters. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 228.
71. *Weidmann (Hans)*. Neue synthetische Glucoside von α -Oxy- und α -Amino-Carbonsäuren. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
72. *Zeller (Erwin)*. Eine neue Synthese aromatischer Nitrile. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

Avril.

73. *Balavoine (Pierre)*. Sur une propriété du cidre et l'appréciation de son addition au vin. Genève. Lab. cant. — Schw. Ap. Z. **59**, 197, 212.
74. *Kehrmann (F.)*. Bemerkungen zu einigen früheren Veröffentlichungen. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **54**, 657.
75. *Kehrmann (F.)* und *Christopoulos (Takis Ch.)*. Über Azthioniumsalze der Naphthalin-Reihe. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **54**, 649.
76. *Kohlschütter (V.)* und *Frumkin (A.)*. Über Zersetzung von Kohlenwasserstoffen durch Kanalstrahlen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **54**, 587.
77. *Kreis (Hans)* und *Studinger (Josef)*. Über den Kalkgehalt des Eierklars. Basel. Lab. des Kantonschemikers. — Schw. Ap. Z. **59**, 193.
78. *Leuenberger (E.)*. Einfluss des Mangans auf die Festigkeitseigenschaften des schmiedbaren Gusses. Schaffhausen. — Stahl und Eisen, **41**, 285.
79. *Liebl (F.)*. Zur Bestimmung der Oxyfettsäuren in Sulfuroilivenölen. Zürich. Lab. der Seifenfabrik Fried. Steinfels. — Zeitschr. Dtsch. Oel- und Fettind. **41**, 178.
80. *Morel (Jules)*. Séparation de la silice, de l'étain, du titane et du zircon. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
81. *Pfiffner (Otto)*. Synthèse de l'acide isonipécotique. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).

82. *Pritzker (J.) und Jungkunz (R.)*. Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung von Zichorie und anderen Kaffee-Ersatzstoffen. Basel. Lab. des Verbandes Schweiz. Konsumvereine. — Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel **41**, 145.
83. *Renz (Carl)*. Zur Photochemie der Bleiverbindungen. Lugano. — Z. an. Ch. **116**, 62.
84. *Reutter de Rosemont (L.)*. Analyse d'un résidu de vase gallo-romain. Genève. — Schw. Ap. Z. **59**, 232.
85. *Schirmer (Oskar)*. Über die Zusammensetzung des Fettgewebes unter verschiedenen physiologischen und pathologischen Bedingungen. Basel. Med. Univ.-Klinik. — Arch. exp. Pathol. **89**, 263.
86. *Schweizer (K.)*. Etudes chimico-physiologiques sur la cellule de levure. Berne. Lab. de bactériol. du Service de l'hygiène publique. — Bull. de l'Assoc. des ch. de sucrerie **1920 et 1921**.
87. *Treadwell (F. P.)*. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 11. Auflage (Wien) Zürich.
88. *Treadwell (F. P.)*. Tabellen zur qualitativen Analyse. 10. Auflage (Wien) Zürich.
89. *Wiswald (Jean)*. Contribution à l'étude de la récupération des gaz nitreux. Thèse. Genève (Prof. Briner).

A. P.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylen-acetophenones und des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetones

von

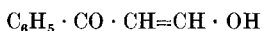
Hans Rupe und Hans Müller.

(12. IX. 21.)

Die vor einiger Zeit gelungene Reduktion des Oxymethylen-camphers zu Camphylcarbinol, einem primären Alkohol, mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel in einer Ausbeute von 85—90 % der Theorie, veranlasste uns, auch andere Oxymethylenverbindungen der Einwirkung dieses Reduktionsmittels zu unterwerfen, um auf solche Weise zu weiteren primären Alkoholen zu gelangen, denn an Methoden zur Gewinnung dieser Körper ist die synthetische Chemie noch recht arm.

Zu den nachfolgend beschriebenen Arbeiten benützten wir: Oxymethylen-acetophenon, Oxymethylen-benzyl-aceton und Oxymethylen-methyl-benzyl-aceton. Wir mussten sehr bald die Erfahrung machen, dass die Reduktionen hier lange nicht so glatt verlaufen, wie beim Campherderivat, sondern dass sie von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet sind, welche den Verlauf der Hydrierung sehr kompliziert gestalten. Die grosse Unbeständigkeit der zur Verarbeitung gelangenden Oxymethylen-ketone sowie ihrer Reduktionsprodukte trägt bis zu einem gewissen Grade die Schuld an den eigentümlichen Resultaten dieser Arbeit.

I. Oxymethylen-acetophenon und seine Reduktionsprodukte.



Die praktische Darstellung des von *Claisen*¹⁾ aufgefundenen Oxymethylen-acetophenons ist von *v. Bülow* und *Sicherer*²⁾ ausgearbeitet worden. Sie geben an, das Natriumsalz des Körpers sei immer durch Natriumformiat verunreinigt; dieser Übelstand aber kann vermieden werden, wenn man bei der Synthese Feuchtigkeit vollkommen ausschliesst und reines, weisses, frisch dargestelltes Natriumäthylat anwendet³⁾.

¹⁾ *Claisen*, B. **20**, 2192 (1887).

²⁾ *v. Bülow* und *Sicherer*, B. **34**, 3891 (1901).

³⁾ Der dazu notwendige Alkohol war zweimal über Natrium destilliert worden.

Die Ausbeute beträgt dann 95 % der Theorie. Zur weiteren Reinigung wurde das trockene Salz mit möglichst trockenem Äther in einem *Soxhlet*-Apparate extrahiert. In geschlossenem Gefässe ist es verhältnismässig beständig, an der Luft färbt es sich in wenigen Stunden braunrot; es liess sich deshalb auch nicht umkrystallisieren. Aus seiner wässrigen Lösung fällt Kupfersulfatlösung das dunkelolivgrüne, recht beständige Kupfersalz (Ausbeute = 75 % vom Natriumsalz); es wird beim Anreiben mit einem Glasstabe sogleich krystallinisch. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich; durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol erhält man es in dunkelolivgrünen Blättchen.

Das aus dem Natriumsalz in üblicher Weise isolierte Oxymethylen-derivat zersetzt sich beim Versuche, es unter vermindertem Drucke zu destillieren, schon bei einer Ölbadtemperatur von 60° unter lebhafter Gasentwicklung, und zurück bleibt eine schwarze, glasige Masse; ebenso lässt es sich nicht mit Wasserdampf destillieren. In verdünnter Alkalilauge löst sich der Körper nie vollständig auf; es bleiben immer gelbe Flocken zurück und das aus dem Filtrate herausgearbeitete gelbe Öl verhält sich dann wiederum so. Deshalb musste das Oxymethylenketon aus umkrystallisiertem Kupfersalze dargestellt werden, obgleich dieses Verfahren mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist.

Reduktion des Oxymethylen-acetophenons.

1. Mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel.

16 gr der Substanz werden in 160 gr Alkohol von 50 % gelöst und mit 25 gr pyrophorem Nickel geschüttelt. In den ersten fünf Minuten werden 200 cm^3 Wasserstoff aufgenommen, dann aber findet sofort ein starker Abfall in der Wasserstoff-Aufnahme statt; nach 13 Stunden ist gerade die Hälfte des nötigen Wasserstoffs angelagert (1210 cm^3 , ber. 2400 cm^3) und die Reduktion hört dann vollkommen auf. Deswegen wurde versucht, das Natriumsalz zu hydrieren, 16 gr des Salzes, gelöst in 160 cm^3 Wasser mit 25 gr Nickel. Diese Reduktion verlief günstiger als die der freien Verbindung. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte anfangs zwar langsamer, blieb aber viel gleichmässiger; nach neun Stunden war die berechnete Menge des Gases (2100 cm^3) absorbiert, ohne dass die Wasserstoffaufnahme gleich Null geworden wäre. Bei der Aufarbeitung aber zeigte es sich, dass ein grosser Teil des Natriumsalzes unverändert geblieben war; denn aus der wässrigen Lösung konnten ca. 6 gr Oxymethylenverbindung

mit Äther ausgeschüttelt werden. Diese Art der Reduktion hat gegenüber der in alkoholischer Lösung den grossen Nachteil, dass die Reduktionsprodukte in wässriger Lösung ausfallen und beim starken Schütteln eine Emulsion bilden, wodurch der Katalysator immer mehr unwirksam wird; ein Zusatz von Äther hatte keinen Erfolg. Nach beendeter Hydrierung wurde der Inhalt der Schüttelflasche sofort im Extraktionsapparat (also Katalysator und Flüssigkeit) mit Äther ausgezogen, das dunkelrote Extrakt mit verdünnter Natronlauge zweimal durchgeschüttelt (zur Entfernung von etwa vorhandenem Oxymethylenkörper) und über Magnesiumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers wurde unter vermindertem Drucke destilliert. Unter 11 mm Druck ging zuerst bei 90—92° ein angenehm riechendes Öl über, ca. 2 gr, dann stieg das Thermometer rasch; bei 175° folgte dann die zweite Fraktion, ein farbloses, dickliches Öl, ca. 1,5 gr¹⁾.

2. *Reduktion mit Natriumamalgam.* Verschiedene Versuche wurden mit 3-proz. Natriumamalgam als Reduktionsmittel ausgeführt. Unter guter Eiskühlung wurde so lange reduziert, bis keine Enolreaktion mit Ferrichlorid mehr nachzuweisen war; während der ganzen Operation wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Bei einem anderen Versuche wurde mit Äther überschichtet, damit die Hydrierungsprodukte der Wirkung des Amalgams sogleich entzogen werden sollten. 20 gr Natriumsalz verlangten etwa 400 gr Amalgam. Bei der Aufarbeitung konnten in beiden Fällen bloss 2 gr des bei 175° siedenden Körpers erhalten werden, dagegen nichts von der niedriger siedenden Fraktion; der Rest war ein fast schwarzes Harz.

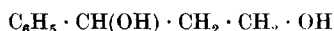
3. *Reduktion mit Aluminiumamalgam.* Eine Lösung von 25 gr Oxymethylen-acetophenon (aus dem Kupfersalz) in 300 cm³ feuchtem Äther versetzte man, unter guter Kühlung mit Eis, portionenweise mit 40 gr Aluminiumamalgam, nach 12 Stunden gab eine Probe die Ferrichlorid-Reaktion nicht mehr. Das Reaktionsprodukt bildete eine honigartige, gelbe Masse, aus welcher beim Anreiben mit Methylalkohol ca. 1 gr einer weissen, pulverigen Substanz gewonnen werden konnte, schwer löslich in den meisten organischen Solventien, vom Smp. 220—225°. Ihre kleine Menge schloss eine weitere Untersuchung aus. Aus der methylalkoholischen Lösung wurde nach dem Abdunsten des Alkohols ein dickes, gelbes Öl erhalten, aus welchem nach sehr mühsamem Fraktionieren einige Tropfen des bei 92°, und etwa 4 gr

¹⁾ Hauptprodukt der Reaktion war ein dunkles, zähflüssiges Öl, das sich beim Destillieren unter vermindertem Drucke vollkommen zersetzte.

des bei 175° (unter 11 mm Druck) siedenden Körpers gewonnen werden konnten.

4. *Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid.* Zu einer Lösung von 20 gr Natriumsalz und 5 gr Ammoniumchlorid in 200 cm³ Wasser fügte man unter guter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit der Turbine 11 gr Zinkstaub im Verlaufe einer Stunde hinzu. Die Lösung färbte sich sofort grünlich und unter lebhafter Ammoniakentwicklung schied sich ein voluminöser Niederschlag ab, so dass nach zwei Stunden Rühren der ganze Inhalt des Gefäßes zu einem dicken Brei erstarrte. Bei der Destillation mit Wasserdampf konnten daraus, nach weiterer Verarbeitung des Destillates, 3 gr des niedriger siedenden Körpers und aus dem Rückstande durch Extraktion mit Äther 2 gr der höher siedenden Verbindung erhalten werden.

1-Phenyl-trimethylen-glykol-1,3.

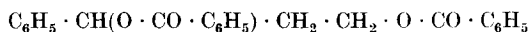


Der höher siedende Anteil der Reduktionsprodukte des Oxymethylenacetophenones ist, wie aus der Analyse und seinen Umsetzungen mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ein Glykol. Die Verbindung siedet unter 11 mm Druck bei 175°, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung; denn das Destillat ist stets etwas milchig getrübt durch Spuren von Wasser, welche sich während des Siedens abgespalten haben. Nimmt man das Destillat in Äther auf, trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat und destilliert den Äther im Vakuum ab, so erhält man ein reines Präparat, ein farb- und geruchloses Öl.

0,1637 gr Subst. gaben 0,4259 gr CO₂ und 0,1155 gr H₂O

C ₉ H ₁₂ O ₂	Ber. C 71,05	H 7,90 %
	Gef. „ 70,98	„ 7,88 %

Dibenzoyl ester des 1-Phenyl-trimethylen-glykol-1,3.



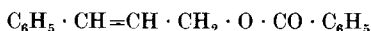
10 gr Glykol wurden in 16 gr reinem Pyridin gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 20 gr Benzoylchlorid versetzt; zur Beendigung der Reaktion wurde sodann noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde in Eiswasser und Salzsäure gegossen, mit Äther extrahiert, die Lösung mit Salzsäure und dann mit Soda gewaschen und der Äther verjagt. Der Rückstand, ein zähflüssiges Öl, erstarrte nach dem Abkühlen im Kältegemisch und häufigem Anreiben mit einem Glasstabe nach vier Tagen zu einem Krystallkuchen.

Man konnte den Körper aus Ligroin beim allmählichen Abdunsten in weissen, seideglänzenden Krystallnadeln, in Rosetten büschelförmig angeordnet, erhalten, bei 51° schmelzend.

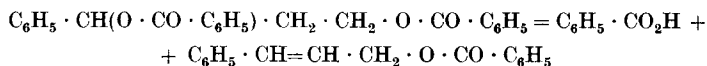
0,1298 gr Subst. gaben 0,3645 gr CO₂ und 0,0646 gr H₂O

C ₂₃ H ₂₀ O ₄	Ber. C 76,64	H 5,60 %
	Gef. „ 76,58	„ 5,57 %

Benzoyl ester des Zimtalkoholes.



Wird der Dibenzoyl ester des Glykoles erhitzt, so verliert er eine Molekel Benzoësäure und geht über in das Benzoat des Zimtalkoholes.



Die Verbindung wurde in einem *Anschütz*-kolben (Säbelkolben) 3 Stunden lang unter vermindertem Drucke in einem Ölbad auf 150 bis 160° erhitzt, die Benzoësäure sublimierte langsam in die Vorlage über. Dann wurde der Rückstand im Kolben in Äther aufgenommen, mit Soda gründlich gewaschen und getrocknet. Bei der nachfolgenden Destillation ging die ganze Menge ohne Vor- oder Nachlauf unter 13 mm von 207—210° über, bei der zweiten Destillation zeigte der Körper den genauen Siedepunkt von 209° (13 mm). Angenehm, aromatisch riechendes Öl, stark lichtbrechend.

0,1632 gr Subst. gaben 0,4823 gr CO₂ und 0,0856 gr H₂O

C ₁₆ H ₁₄ O ₂	Ber. C 80,67	H 5,88 %
	Gef. „ 80,63	„ 5,87 %

Aus Zimtalkohol wurde auf dieselbe Weise mit Benzoylchlorid und Pyridin das Benzoat dargestellt, es besass genau denselben Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften. Schliesslich wurde der Ester verseift, indem 5 gr in 60 gr Alkohol gelöst, mit 3 gr Ätzkali während zwei Stunden gekocht wurden. Dann wurde vom ausgeschiedenen Kaliumbenzoat abfiltriert, aus dem Filtrate fällte Wasser ein gelbliches Öl. Es wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Soda und Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, welches durch starkes Abkühlen allmählich zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die glänzenden Krystalle besaßen den Smp. des Zimtalkoholes: 33°, und besaßen alle charakteristischen Eigenschaften dieses Körpers.

α-Phenyl-allylalkohol.

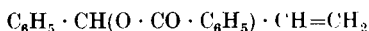


Der zweite bei der Hydrierung des Oxymethylen-acetophenones entstehende Körper ist zweifellos der *α-Phenyl-allylalkohol*. Er siedet unter Atmosphärendruck bei 214°, unter 11 mm bei 92°, leicht bewegliches, farbloses, angenehm keton-artig riechendes Öl, verhält sich gegenüber Brom und Permanganat stark ungesättigt.

0,1462 gr Subst. gaben 0,4284 gr CO₂ und 0,0974 gr H₂O

C ₉ H ₁₀ O	Ber. C 80,02	H 7,46%
	Gef. „ 79,94	„ 7,43%

Benzoyl-ester des *α-Phenyl-allylalkohols*.



Der Alkohol konnte mit Benzoylchlorid und Pyridin in üblicher Weise in das *Benzoat* verwandelt werden; die Ausbeute daran betrug 85% der Theorie. Bewegliches, schwach aromatisch riechendes, farbloses Öl, welches unter 12 mm bei 182° siedet.

0,1559 gr Subst. gaben 0,4613 gr CO₂ und 0,0818 gr H₂O

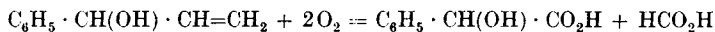
C ₁₆ H ₁₄ O ₂	Ber. C 80,67	H 5,88%
	Gef. „ 80,62	„ 5,87%

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester leicht und quantitativ verseift.

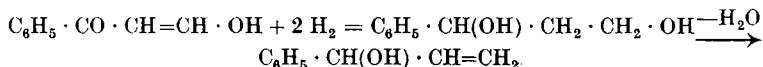
Oxydation des α-Phenyl-allylalkohols mit Ozon.

Wenn die oben angenommene Konstitutionsformel des niedriger siedenden Produktes der Reduktion richtig war, so musste bei der Oxydation Mandelsäure erhalten werden. Diese Operation sollte mit Ozon ausgeführt werden, doch musste vorerst untersucht werden, ob Mandelsäure nicht selbst dadurch angegriffen und oxydiert wird. Ein Versuch, der mit 4 gr Mandelsäure ausgeführt wurde, ergab, dass bei achtstündiger Einwirkung von Ozon 0,5 gr Benzoesäure entstanden waren neben 3 gr unveränderter Mandelsäure. Nun wurden 8 gr *α-Phenyl-allylalkohol*, gelöst in 80 gr Tetrachlorkohlenstoff, während acht Stunden unter guter Eiskühlung ozonisiert, wobei die ursprünglich klare Lösung sich stark trübte. Die Flüssigkeit wurde dann, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, eine Stunde lang auf 100° erwärmt, mit Soda alkalisch gemacht und der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen, und der Äther verjagt, wobei ein gelbliches, stark nach Ameisensäure riechendes Öl zurückblieb. Es wurde nun mit Wasser-

dampf destilliert, wobei Benzoësäure und Ameisensäure übergangen, der Kolbenrückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt; nach dem Abtreiben des Lösungsmittels blieb ein gelblicher, fein krystallinischer Rückstand, der, aus heissem Benzol umkrystallisiert, glänzende, farblose Blättchen vom Smp. 118° lieferte. Eine Mischung mit reiner Mandelsäure liess keine Schmelzpunktserniedrigung erkennen. Die Oxydation verlief also folgendermassen:



Sieht man von der beträchtlichen Menge harzartiger Nebenprodukte ab, welche bei der Reduktion des Oxymethylen-acetophenones sich bilden — die vermutlich Pinakone und höher molekulare Kondensationsprodukte enthalten —, so verläuft die Hydrierung so, dass gleichzeitig die Doppelbindung reduziert wird und die Ketogruppe, im Gegensatz zum Oxymethylen-campher, bei welchem, wenigstens mit Wasserstoff und Nickel¹⁾, die Ketogruppe gar nicht angegriffen wird; wir erhalten also zunächst einen zweiwertigen Alkohol.



Das Glykol verliert aber leicht ein Mol. H₂O und geht dann über in den Phenyl-allylalkohol, ob schon unter dem Einfluss des Nickels²⁾ oder erst bei der Destillation lässt sich vorerst nicht feststellen.

II. Die Reduktionsprodukte des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons.

Darstellung von Benzylaceton.

Benzylaceton wurde aus Benzalaceton vermitteltst Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel dargestellt. Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt mit geradezu verblüffender Leichtigkeit und Geschwindigkeit. 200 gr Benzalaceton wurden in 800 cm³ Alkohol von 50% gelöst, dazu kamen 200 gr Nickelkatalysator, beim Schütteln mit Wasserstoff wurden in fünf Minuten ungefähr 5 Liter absorbiert, so dass

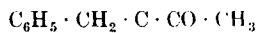
¹⁾ Dass unter Umständen durch dieses Reduktionsmittel auch die Keto-Gruppe angegriffen werden kann, fanden schon *Rupe, Werder* und *Takagi* (*Helv.* **1**, 314 (1918)) beim Camphoryliden-aceton, allerdings dort nur in geringem Masse.

²⁾ *Helv.* **1**, 470 (1918).

die nötige Menge von 30,4 Litern in 31 Minuten aufgenommen war; die Reduktion verläuft bis zum Ende ohne Nachlassen. Der Inhalt der Schüttelflasche wird der Wasserdampfdestillation unterworfen; zuerst geht Alkohol über, der aber schon ziemliche Mengen des Ketons enthält. Sobald das Destillat ölig wird, wechselt man die Vorlage; die ganze Destillation dauert fünf Stunden (im Destillate darf Kochsalz keine Trübung mehr erzeugen).

Das auf dem Kondenswasser schwimmende, farblose Öl wird mit Äther ausgeschüttelt, von der wässrigen Lösung getrennt und letztere mit Kochsalz gesättigt. Nach kurzer Zeit hat sich eine nicht unbeträchtliche Menge Keton ausgeschieden. Das zuerst erhaltene alkoholische Destillat wird nun mit dieser Emulsion verdünnt, und das ganze noch zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit wenig Wasser durchgeschüttelt, um möglichst allen Alkohol zu entfernen, und dann über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man das Keton als farbloses, angenehm riechendes Öl, in einer Ausbeute von 98–100%. Bei 12 mm Druck rektifiziert, destilliert die ganze Masse ohne Vor- und Nachlauf zwischen 112–113° und ist nach der ersten Destillation vollkommen rein.

1-Oxymethylen-1-benzyl-aceton.



Darstellung mit Natrium. In einen Dreihalskolben von 3 Liter Inhalt, der mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührwerk versehen ist, bringt man 23 gr fein gekörntes Natrium und 2 Liter Äther, durch den Tropftrichter lässt man langsam ein Gemisch von 148 gr Benzylaceton und 92 gr Äthylformiat (1¼ Mol.) zutropfen. Der Äther beginnt bald lebhaft zu sieden, gleichzeitig scheidet sich auch das Natriumsalz der Oxymethylenverbindung aus, welche den Kolbeninhalt bald zu einem dicken Brei erstarren lässt, so dass kräftiges Rühren unerlässlich ist. Nach dem Eintragen des Formiates wird unter beständigem Rühren noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, worauf man 24 Stunden stehen lässt. Ausbeute an Natriumsalz = 85%, der Theorie.

Darstellung mit Natriumamid. Dreihalskolben von einem Liter Inhalt, Apparatur wie oben beschrieben (der Rührer läuft nicht in einer Messingstopfbüchse, sondern in einer langen Glasröhre). In den Kolben kommen 20 gr unter 150 cm³ reinem Benzol sehr fein zerriebenes Natriumamid, durch den Tropftrichter lässt man die Mischung von 45 gr Benzyl-

acetone und 150 gr Benzol mit der Geschwindigkeit zufließen, dass das sich von selbst erwärmende Reaktionsgemisch in gelindem Sieden bleibt; durch den mit Natronkalkrohr verschlossenen Kühler entweicht viel Ammoniak. Kräftiges Rühren ist nötig. Nach Beendigung der Hauptreaktion erwärmt man noch drei Stunden unter Rühren auf dem Wasserbade, lässt erkalten und giesst dann die hellgelbe (ursprünglich dunkelrote) Benzollösung, aus der sich das Natriumsalz nicht ausgeschieden hat, vorsichtig vom überschüssigen Natriumamid in eine Enghalsflasche von einem Liter Inhalt ab. Ihre Öffnung wird mit einem zweifach tubulierten Aufsatz versehen, durch den ein Rührer und ein Tropftrichter eingeführt werden kann. Unter guter Eiskühlung lässt man langsam 38 gr Amylformiat hineintropfen, dann rührt man noch eine Stunde und lässt über Nacht stehen. Das in einer Ausbeute von 80% ausgeschiedene Natriumsalz, eine gallertartige Masse, wird auf einer Nutsche scharf abgesogen, der Presskuchen wird in einem Soxhlet-apparat mit Äther gewaschen.

Darstellung mit Natriumäthylat. In den oben beschriebenen Apparat bringt man 68 gr frisch bereitetes, alkoholfreies, ganz weisses Natriumäthylat, das man in einem warmen Mörser rasch fein pulverisiert hat, unter 250 cm³ absoluten Äther und lässt, unter sehr guter Kühlung mit Eis, langsam, unter kräftigem Rühren oder Schütteln, ein Gemisch von 148 gr Benzylacetone und 90 gr Äthylformiat hinzutropfen. Man lässt über Nacht stehen, der Kolbeninhalt bildet dann einen fast farblosen, dicken Krystallbrei, Ausbeute = 95% der Theorie. Das trockene Salz wird zweckmässig durch Behandeln im Soxhlet-apparat mit Äther vollkommen gereinigt.

Nach der letzten Methode wurde gewöhnlich gearbeitet, weil hiebei die Natriumsalze der beiden strukturisomeren Oxymethylenbenzyl-acetone gleichzeitig entstehen; das der 1-Verbindung in einer Ausbeute von 80%, das der 3-Verbindung zu 10—15% (vom angewandten Benzylacetone). Die Ausbeute an der zweiten Form hängt übrigens ab von der Güte des Natriumäthylates; über ihre Eigenschaften wird am Schluss berichtet. Die gereinigte Salzmasse wird in 500 cm³ Eiswasser gelöst und unter Rühren mit konzentrierter Cuprisulfat- oder -acetatlösung im Überschuss versetzt, das Gemisch der beiden Cuprisalze fällt als fein krystallinischer dunkelgrüner Niederschlag aus und kann gut abgesogen werden. Nach dem Waschen mit Wasser und gutem Trocknen im Vakuumexsikkator wird die fein gepulverte Krystallmasse mit 500 cm³ kaltem Benzol gründlich durchgeschüttelt. Dabei geht das Salz der 3-Oxymethylen-Verbindung in Lösung, während das Cuprisalz der

1-Verbindung in kaltem Benzol so gut wie unlöslich ist. Es wird scharf abgesogen, in dem dunkel saftgrünen Filtrate befindet sich das 3-Oxymethylenderivat. Das schwer lösliche Kupfersalz wird zur Trennung von kleinen Mengen Cuprihydroxyd durch längeres Kochen mit 2 Liter Benzol in Lösung gebracht und diese rasch heiss abfiltriert; beim Erkalten krystallisiert das Salz in stahlblauen Blättchen aus. Die Zersetzung des Kupfersalzes muss sehr vorsichtig durch Schütteln mit eiskalter verdünnter Salzsäure ausgeführt werden, nachdem man schon vorher genügend Äther hinzugefügt hat; dann wird mit 2-proz. Bicarbonatlösung durchgewaschen, zwei Stunden lang mit geglühtem Magnesiumsulfat geschüttelt und der Äther im Vakuum ohne Erwärmen abgedunstet. Das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton hinterbleibt als ziemlich dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl von angenehmem Geruche. Es hat stark saure Eigenschaften, löst sich schon in gesättigter Bicarbonatlösung mit gelber Farbe auf. Ferrichlorid färbt intensiv dunkelrot.

Das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton ist ein sehr empfindlicher Körper. Ist es mit Spuren von Säuren verunreinigt, so kondensiert es sich sehr leicht zu β -Acetyl-inden, welches in kurzer Zeit in feinen weissen Nadelchen aus dem Öl auskrystallisiert. Das bei der Synthese erhaltene Natriumsalz darf nicht zur Abscheidung der freien Oxymethylenverbindung verwendet werden, weil es immer mehr oder weniger durch Ameisensaures Natrium verunreinigt ist; Ameisensäure wirkt aber schon in Spuren so stark wasserabspaltend auf das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton, dass schon in der ätherischen Verdünnung ein grosser Teil zum Indenderivat kondensiert wird. Das gleiche Kondensationsprodukt entsteht neben harzigen Schmierem bei der Vakuum- oder Wasserdampfdestillation. In vollkommen säurefreiem Zustande ist das 1-Oxymethylen-benzyl-aceton in geschlossenen Gefässen kurze Zeit haltbar. Bald aber färbt es sich dunkel-braunrot, wird zähflüssig und enthält dann viel Indenderivat. Mit Metallsalzen bildet es zum Teil schön krystallisierende Salze, mit primären Aminem kondensiert es sich leicht.

1. Salze.

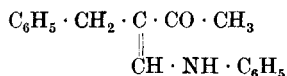
Das Natriumsalz ist ein schwach gelbliches, amorphes Pulver, an der Luft wird es rasch rot und braun, beim Kochen seiner wässrigen Lösung wird es vollkommen gespalten zu Benzylaceton und Ameisensäure. Das Kupfersalz, schöne stahlblaue Blättchen (aus Benzol), leicht löslich in Pyridin, schwer in kaltem Benzol, Ligroin und Aceton, hat den Smp. 184°.

0,1934 gr Subst. gaben 0,0369 gr CuO

$C_{22}H_{22}O_4Cu$	Ber. Cu 15,38 %
	Gef. „ 15,25 %

Aus einer Lösung des Natriumsalzes fällt Nickelnitrat ein schwer lösliches, amorphes Nickelsalz.

2. Anilid.

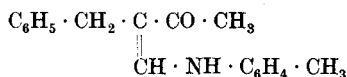


Aus der wässrigen Natriumsalzlösung fällt eine konzentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Anilin, das gelbe Anilid, in theoretischer Ausbeute. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in prächtigen, citronengelben Nadelchen. Smp. 130—134° (unscharf).

0,1614 gr Subst. gaben 8,4 cm³ N₂ (21° und 729 mm)

C ₁₇ H ₁₇ ON	Ber. N 5,58 %
Gef. „	5,74 %

3. Paratoluidid.

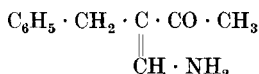


Ebenso erhält man durch Fällen der wässrigen Natriumsalzlösung mit einer wässrigen Lösung von p-Toluidin-chlorhydrat das schwach gelbgefärbte p-Toluidid. Ausbeute: 98—100%. Aus siedendem Alkohol krystallisiert es in glänzenden, hellgelben Nadelchen. Smp. 103°.

0,1470 gr Subst. gaben 7,0 cm³ N₂ (15° und 745 mm)

C ₁₈ H ₁₉ ON	Ber. N 5,28 %
Gef. „	5,44 %

4. Amid.



Lässt man die wässrigen Lösungen von äquivalenten Mengen Natriumsalz und Ammoniumchlorid drei Tage stehen, so krystallisiert das Amid in schwach gelbgefärbten, mehrere Zentimeter langen Nadeln aus. Den gleichen Körper erhält man auch, wenn man das Oxymethylen-benzyl-aceton in konzentriertem alkoholischem Ammoniak gelöst, zwei Tage stehen lässt. Beim Einengen des Lösungsmittels krystallisiert die Verbindung in schwach gelbgefärbten Nadelchen aus.

Am besten wird die Oxymethylenverbindung in absolutem Alkohol gelöst und unter guter Kühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt. Man lässt über Nacht stehen, saugt dann von den reichlich ausgeschiedenen, derben Krystallprismen ab und wäscht mit wenig Alkohol nach. Da das Amid in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, erhält man beim Eindampfen des Lösungsmittels eine zweite Krystallisation, die durch ein dunkles, schmieriges Öl verunreinigt ist, und auf Ton gereinigt wird. Totalausbeute: 58%. Die schlechte Ausbeute konnte nicht verbessert werden, und ist einzig auf die grosse Unbeständigkeit der Oxymethylenverbindung zurückzuführen.

zu den auftretenden Längsflächen bezw. zu deren Längskanten steht. Die säulige Gestalt kommt durch drei Flächenpaare zustande:

1. Zwei Prismenpaare; stumpfer Prismenwinkel ca. 130° . Die Prismenwinkel werden im spitzen Winkel abgestumpft durch das

2. dritte Flächenpaar der Längsachse. Dieses nimmt keine symmetrische Lage ein zu den beiden übrigen Flächenpaaren.

Stellt man nun einen Krystall so auf, dass der stumpfe Prismenwinkel durch die quer zum Beschauer verlaufende Achse halbiert wird, und dass ferner die Längsrichtung zur Vertikalachse gewählt wird, so erhält man folgende Flächenausbildung:

I. Zwei Paare von triklinen Prismen;

II. Triklines Makropinakoid;

III. Triklone Pyramide; eine Fläche vorn unten rechts, die andere hinten oben links.

In Übereinstimmung mit dieser morphologischen Charakterisierung steht eine kurze optische Untersuchung. Auf prismatischen Spaltblättchen wurde annähernd der senkrechte Austritt einer der beiden optischen Achsen beobachtet. Der Achsenwinkel der Substanz ist gross; der optische Charakter wurde als negativ erkannt. Die Achsen-ebene liegt quer zur Längszone des betreffenden Spaltblättchens.

Aus diesen Beobachtungen geht die triklone Natur des Esters hervor. Leider erlaubten die stark geschichteten Flächen keine reflexions-goniometrische Winkel-messung.

Reduktion des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons und seines Benzoylestere.

Eine grössere Reihe von Versuchen zeigte, dass es sozusagen unmöglich ist, 1-Oxymethylen-benzyl-aceton in freier Form zu reduzieren; es ist so ungemein empfindlich gegen allerlei Reagenzien und verwandelt sich so leicht in Kondensationsprodukte, z. B. in das später zu beschreibende Acetyl-inden, dass diese Versuche schliesslich aufgegeben wurden. Es zeigte sich dann aber, dass das beständigere Benzoat bequem hydriert werden konnte.

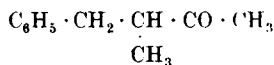
24 gr Benzoat wurden in einem Gemische von 100 cm^3 Äther und 500 cm^3 Alkohol mit 25 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Reduktion erfolgte rasch und gleichmässig, bis die theoretisch nötige Wasserstoffmenge, d. h. 2050 cm^3 in 30 Minuten aufgenommen war.

Hier wurde die Hydrierung abgebrochen. Nachdem vom Nickel abfiltriert worden war, wurde dieses im Extraktionsapparate mit Äther ausgezogen; dieser Äther wurde dann zum Filtrat gegeben. Die Äther-Alkohol-Lösung wurde mit dem doppelten Volumen Wasser durchgeschüttelt und dann mehrere Male mit Sodalösung und schliesslich über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation unter vermindertem Drucke lieferte neben einem kleinen Vorlaufe 7 gr eines bei 117° bis

121° übergehenden Öles; als Rückstand hinterblieben 10,5 gr unveränderter Benzoyl ester. Ferner konnten aus der soda-alkalischen Waschflüssigkeit 4,2 gr Benzoësäure gewonnen werden.

Bei einem zweiten Versuche kamen 28 gr Benzoëster, gelöst in 120 cm³ Äther und 580 cm³ Alkohol mit 30 gr Nickelkatalysator zur Reduktion. Die Hälfte des erforderlichen Wasserstoffs war schon in 15 Minuten aufgenommen, von da an verlief die Hydrierung viel langsamer; denn zur Aufnahme von 2500 cm³ Wasserstoff waren jetzt noch 5½ Stunden nötig. Bei der Aufarbeitung konnte kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr zurückerhalten werden; dafür waren 15 gr des Destillates vom Sdp. 117—121° (= 93% der Theorie) und 11,5 gr Benzoësäure (= 94% der Theorie) entstanden.

1-Methyl-1-benzyl-aceton.



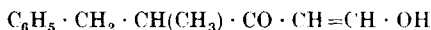
Der flüssige Teil des Reduktionsproduktes siedet unter 14 mm Druck bei 118—120°; er besitzt einen sehr starken, angenehm fruchtartigen Geruch. Die Substanz ist das 1-Methyl-1-benzyl-aceton¹⁾.

Semicarbazon des 1-Methyl-1-benzyl-acetons. Das wie üblich in alkoholischer Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat hergestellte Semicarbazon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadelchen vom Smp. 112°.

0,1334 gr Subst. gaben 22,45 cm³ N₂ (17°, 738 mm)

C₁₂H₁₇ON₃ Ber. N 19,18%
Gef. „ 19,23%

III. 3-Oxymethylen-1-benzyl-1-methylaceton.



1-Methyl-1-benzyl-aceton gibt ein Oxymethylen derivat, welches genau so unter Verwendung von Natriumäthylat erhalten werden kann wie das Oxymethylen-benzyl-aceton selbst; die Ausbeute an Natriumsalz beträgt 82%. Das freie Oxymethylenketon, das dritte der in der Einleitung aufgezählten, bildet feine weisse Nadelchen vom

¹⁾ In der Literatur findet man verschiedene Siedepunkte. *Harries und Müller* geben an: unter 13 mm Sdp. 110—115°, unter Atmosphärendruck 234° (C. **1902**, I. 871). *Miller und Rhode* fanden Sdp. 238—239° (B. **23**, 1884 (1890)).

Smp. 62°, die durch Lösen in Alkali und Ausfällen rein erhalten werden können.

0,0548 gr Subst. gaben 0,1522 gr CO₂ und 0,0367 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Ber. C 75,79	H 7,42 %
	Gef. „ 75,77	„ 7,49 %

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln (ausser Wasser) ist die Verbindung sehr leicht löslich. In der alkoholischen Lösung bewirkt Ferrichlorid eine dunkel kirschrote Färbung. Aus der Lösung des Natriumsalzes fällt Kupfersulfat ein blassgrünes Kupfersalz, das, aus Aceton mit Eiswasser ausgefällt, fein krystallinisch erhalten werden kann; Nickelnitrat fällt ein grünlichweisses, amorphes Salz.

Andere Darstellung von 1-Methyl-1-benzyl-aceton.

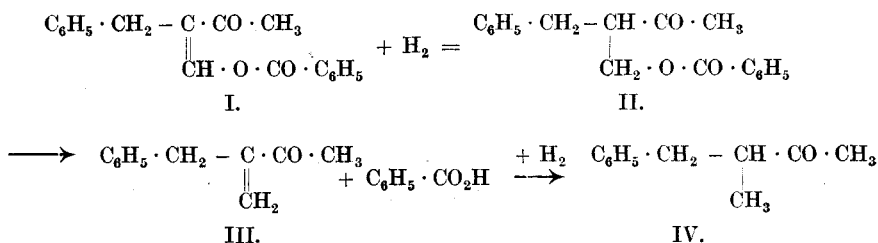
10 gr Methyl-benzyl-acetessigester wurden in einem Gemisch von 50 cm³ Eisessig und 20 cm³ reiner konzentrierter Salzsäure so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis mit Barytwasser kein Kohlendioxyd mehr nachgewiesen werden konnte. Nach ca. fünf Stunden war die Ketonspaltung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen in das vierfache Volumen Wasser gegossen und das ausgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Nach dem sorgfältigen Waschen mit Soda und Trocknen über geglühter Pottasche wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert (14 mm).

Neben etwas unverändertem Ester konnte eine Fraktion von 113—118° erhalten werden, die nachher bei 118—120° kochte und genau dieselben Eigenschaften besass wie das oben beschriebene Keton, auch war das mit ihm dargestellte Semicarbazon identisch mit dem zuerst erhaltenen.

Wir kehren wieder zurück zum 1-Oxymethylen-1-benzyl-aceton.

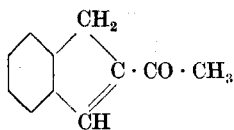
Die vorstehend mitgeteilten Versuche über die Reduktion des 1-Oxymethylen-benzyl-acetons lassen folgenden Schluss zu: Wenn gleich der Körper selbst wegen seiner grossen Unbeständigkeit und Empfindlichkeit nicht reduziert werden kann, so lässt sich doch sein Benzoyl ester I hydrieren, zweifellos verläuft die Reduktion in zwei Phasen. Zuerst lagert sich rasch eine Molekel Wasserstoff an die

Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Enols; es entsteht der Benzoësäure-ester eines primären Ketoalkohols II. Dann aber wird Benzoësäure abgespalten, sei es unter dem Einflusse des Nickels, sei es, weil der Alkohol und seine Ester sehr unbeständig sind — beides wird wohl zusammen eintreffen —, und nun wird die auf solche Weise entstandene Methylenverbindung III weiter reduziert bis zur gesättigten Methylketon IV. Dagegen wird, was hier besonders hervorgehoben werden soll, die Ketogruppe nicht angegriffen, wie das beim Oxymethylen-acetophenon der Fall war.



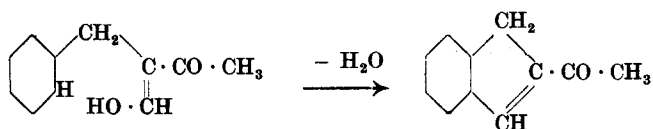
Die Zwischenprodukte liessen sich nicht fassen, sondern bloss das Endprodukt; dagegen zeigt die anfangs rasch, dann aber sehr langsam verlaufende Wasserstoff-Aufnahme sehr deutlich die zwei Phasen der Reduktion; das Methylenderivat III wird eben viel weniger leicht hydriert als der Körper I.

β-Acetyl-inden.



Die grosse Neigung des 1-Oxymethylen-1-benzyl-acetons, in ein Indenderivat, das *β*-Acetyl-inden, unter Wasserabspaltung überzugehen, ist recht bemerkenswert. Beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, beim Destillieren unter vermindertem Drucke usw., immer entsteht dieser Körper in mehr oder weniger grossen Mengen. Am besten verläuft diese Kondensation unter Verwendung von Ameisen- oder Salzsäure, aber auch aus dem Kupfersalze kann man durch blosses Erhitzen mit Alkohol und Säure erhebliche Mengen der neuen Verbindung gewinnen. Dieser leicht verlaufende Ringschluss dürfte ein guter Beweis

für die von uns angenommene Konstitution der Oxymethylenverbindung sein:



1) Mit Ameisensäure. Die Lösung von 10 gr Oxymethylenbenzyl-aceton in 50 cm³ Äther wird mit 10 gr Ameisensäure (85-proz.) versetzt und während zwölf Stunden stehen gelassen. Die ursprünglich schwach gelbliche Lösung hat sich tiefrot gefärbt, und am Boden haben sich reichliche Mengen von Krystallnadelchen abgesetzt. Sie werden auf der Nutsche abgesogen und mit wenig Alkohol gewaschen. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit 60-proz. Alkohol erhält man eine zweite Krystallisation, die durch dunkelrote Schmierer verunreinigt ist und auf Ton davon befreit werden kann. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Aceton erhält man den Körper in feinen weissen Nadelchen. Ausbeute: 62%. Nebenprodukt: dunkelrote, harzige Schmiere.

2) Mit Salzsäure. 10 gr Oxymethylenbenzyl-aceton werden in 100 cm³ Äther gelöst, in die hellgelbe Lösung wird während 20 Minuten ein trockener, lebhafter Salzsäurestrom eingeleitet. Unter beträchtlicher Erwärmung, die durch Kühlen mit Eis gemässigt werden muss, wird das Salzsäuregas fast quantitativ von der Lösung absorbiert unter Bildung des Chlorids. Die ätherische Lösung trübt sich durch Ausscheiden von Wasser emulsionartig, und nach 20 Minuten zeigt eine der Lösung entnommene Probe keine Enolreaktion mehr. Das zuerst entstandene Chlorid kann nicht isoliert werden, weil es schon beim Verdunsten des Lösungsmittels eine Molekel Salzsäure verliert und unter Ringschluss in β -Acetyl-inden übergeht.

Die braunrote ätherische Lösung wird mit 100 cm³ 60-proz. Alkohol versetzt. Unter starker Erwärmung entweichen Ströme von Salzsäure. Beim Abkühlen krystallisiert das β -Acetyl-inden in schönen, glänzenden Nadelchen aus. Ausbeute: 60% der Theorie.

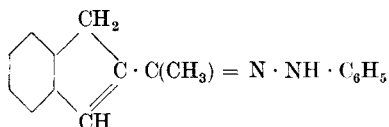
3) Darstellung aus dem Cuprisalz. In 80 cm³ Alkohol und 20 cm³ Salzsäure, die auf 70° vorgewärmt wurden, werden portionenweise unter jeweiligem Umschütteln 10 gr Kupfersalz eingetragen. Nach dem Abkühlen krystallisiert das Kondensationsprodukt in feinen, weissen Nadelchen aus. Ausbeute: 55%.

Das β -Acetyl-inden ist ein ausserordentlich schwer löslicher Körper. In 100 Teilen siedendem Alkohol lösen sich ca. 2 Teile; in siedendem Äther ca. 3 Teile. Aus einem Gemisch von 10 Teilen Benzin und 3 Teilen Benzol krystallisiert es in langen, büschelförmig angeordneten Spiessen. Aus siedendem Aceton erhält man es in seidenglänzenden, asbestartigen Nadelchen. Smp. 122°.

0,1408 gr Subst. gaben 0,4307 gr CO₂ und 0,0794 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₀ O	Ber. C 83,54	H 6,33 %
	Gef. „ 83,45	„ 6,31 %

Phenylhydrazon des β -Acetyl-indens.



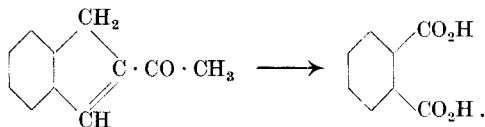
3 gr β -Acetyl-inden wurden in 50 cm³ siedendem Eisessig gelöst; zur heissen Lösung gab man unter Umschütteln die berechnete Menge (1 Mol.) Phenylhydrazin. Sofort erstarrte die ganze Reaktionsmasse zu einem gelblichen Krystallbrei. Nach dem Abkühlen wurde zur Entfernung des unveränderten Phenylhydrazins mit 100 cm³ verdünnter Salzsäure gut durchgeschüttelt. Auf der Nutsche scharf abgesogen, wurde die Krystallmasse so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte, und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Phenylhydrazon hat sich in theoretischer Menge gebildet. Es ist sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Eisessig. 100 Teile siedendes Benzol lösen ca. 3 Teile, während es in siedendem Tetrahydronaphthalin sehr leicht löslich ist, und beim Erkalten in feinen weissen Nadelchen auskrystallisiert. Smp. 225°. Das Phenylhydrazon ist ein ziemlich empfindlicher Körper. Schon beim Absaugen an der Luft färbt es sich oberflächlich rasch gelb bis braun. In geschlossenen Gefässen ist es relativ haltbar.

0,1326 gr Subst. gaben 13,25 cm³ N₂ (19°, 739 mm)

C ₁₇ H ₁₆ N ₂	Ber. N 11,29 %
	Gef. „ 11,35 %

Die Konstitutionsformel des Indenderivates, welche übrigens wegen der so leicht sich vollziehenden Bildung kaum zweifelhaft war, konnte durch Aboxydation zu Phtalsäure bewiesen werden:

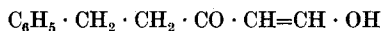


Oxydation mit Salpetersäure. 2 gr β -Acetyl-inden werden in einer Porzellanschale mit 15 cm³ reiner, konzentrierter Salpetersäure ($d = 1,34$)

erhitzt, worauf man durch langsames Abrauchen über kleiner Flamme die überschüssige Säure verdampft. Der Rückstand ist eine bräunliche Krystallmasse, die sich in Soda unter Aufbrausen fast vollständig löst. Von einer kleinen Spur ungelöster Flocken wird abfiltriert und die klare, farblose Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen weissen Blättchen werden abfiltriert und durch Überführung in ihr Anhydrid als o-Phtalsäure erkannt. Das aus einem Reagenzglas in langen Nadeln sublimierende Anhydrid schmolz bei 128°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Phtalsäureanhydrid änderte sich nicht. Mit Resorcin und wasserfreiem Zinkchlorid erhitzt, bildete sich Fluorescein.

Oxydation mit Ozon. Wir hofften mittelst der etwas gelinder verlaufenden Oxydation mit Ozon ein Zwischenprodukt zwischen β -Acetylingen und Phtalsäure fassen zu können; dies war indessen nicht der Fall. Hinderlich bei der Ausführung dieses Versuches war die grosse Schwerlöslichkeit des Indenderivates. 4 gr des Körpers wurden in 200 cm³ Tetrachlorkohlenstoff theils gelöst, theils suspendiert, während vier Stunden ozonisiert; neben 3 gr unverändertem Ausgangsmaterial konnten 0,4 gr Phtalsäure erhalten werden.

3-Oxymethylen-1-benzyl-aceton.



Bei der Einwirkung von Äthylformiat auf Benzylaceton in Gegenwart von Natriumäthylat¹⁾ konnte neben dem als Hauptprodukt entstandenen, schwer in kaltem Benzol löslichen Kupfersalz des 1-Oxymethylenderivates auch ein in kaltem Benzol leicht lösliches Salz erhalten werden. Wird dieses Kupfersalz mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, so scheidet sich die neue Oxymethylenverbindung als teigige Masse aus; sie wird zweckmässig sogleich durch einen Wasserdampfstrom überdestilliert, worauf sie sich im Kühler und in der Vorlage in schönen weissen Nadelchen kondensiert. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Aceton, schwerer in Benzin, Benzol, Petroläther; in heissem Wasser ist er etwas löslich und kann beim Erkalten in langen, weissen, büschelig angeordneten Nadeln vom Smp. 99° gewonnen werden.

0,1398 gr Subst. gaben 0,3840 gr CO₂ und 0,0849 gr H₂O

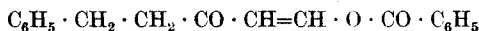
C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Ber. C 75,00	H 6,82 %
	Gef. „ 74,93	„ 6,79 %

¹⁾ Vgl. S. 849.

In reinem, trockenem Zustande ist das Oxymethylenketon ziemlich beständig, dagegen bewirken Spuren von Mineralsäuren in kurzer Zeit vollkommene Spaltung in Ameisensäure und Benzylaceton. In Alkalien, ja schon in Bicarbonat, ist es mit citronengelber Farbe leicht löslich. Ferrichlorid erzeugt in alkoholischer Lösung eine dunkelvioletttrote Färbung. Unter Atmosphärendruck destilliert, zersetzt sich die Verbindung oberhalb 150°, unter 12 mm Druck aber siedet sie ohne Zersetzung bei 139—140°.

Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt Cuprisulfat ein graugrünes, amorphes Cuprisalz, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln löslich.

Benzoylverbindung des 3-Oxymethylen-1-benzyl-acetons.



Das Benzoat kann leicht aus dem Kupfersalze mit Benzoylchlorid und Pyridin, wie oben beschrieben, erhalten werden. Aus siedendem Alkohol krystallisiert es in rein weissen Nadelchen vom Smp. 99—100°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol, schwerer im Alkohol, Benzin und Gasolin.

0,1684 gr Subst. gaben 0,4754 gr CO₂ und 0,0864 gr H₂O

C ₁₈ H ₁₆ O ₃	Ber. C 77,11	H 5,75 %
	Gef. „ 77,02	„ 5,74 %

Die Konstitution dieser zweiten Oxymethylenverbindung dürfte dadurch genügend festgelegt sein, dass sie nicht unter Wasserabspaltung in ein Indenderivat übergeht.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

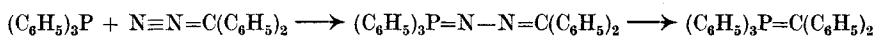
Über neue organische Phosphorverbindungen IV¹⁾. Phosphinimine

von

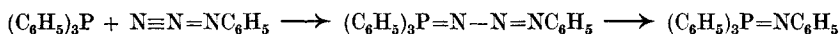
H. Staudinger und Ernst Hauser.

(27. IX. 21.)

In den früheren Mitteilungen wurden Beobachtungen über die Reaktionen zwischen tertiären Phosphinen und aliphatischen Diazoverbindungen, resp. Stickstoffwasserstoffsäurederivaten veröffentlicht. Im ersteren Fall erhält man als Reaktionsprodukte Phosphazine, die bei höherem Erhitzen und unter Stickstoffabspaltung in Phosphin-methylen-derivate zerfallen können.



Mit Aziden bilden sich ganz analog Phosphazide, die unter Stickstoffabspaltung in Phosphiniminderivate übergehen.



Während im ersteren Fall die primären Anlagerungsprodukte recht beständige Körper sind und der Übergang in Phosphin-methylen-derivate nur in wenigen Fällen eintritt, sind die Phosphazide infolge der grossen Stickstoffkette sehr labil; man kann in der Regel nur die sekundären Produkte, die Phosphinimine, fassen. Beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen ist es jetzt in einer Reihe von Fällen gelungen, die primären Reaktionsprodukte zu isolieren. Die Phosphazide sind schwachfarbige, sehr zersetzliche Verbindungen, die bei schwachem Erwärmen sich häufig explosionsartig zersetzen.

Zuerst ist von Herrn *P. Graf* ein Phosphazid aus Phenylazid und Phenyl-diäthylphosphin erhalten worden. Relativ leicht zugänglich sind die Phosphazide aus α -Naphthylazid und Triphenylphosphin und aus Phenylazid und Triämylphosphin. Genauere Zusammenhänge zwischen Beständigkeit und Konstitution konnten bisher nicht festgestellt werden²⁾.

¹⁾ III. Mitteilung, Helv. 2, 635 (1919).

²⁾ Das aus Triäthylphosphin und Phenylazid erhaltene stickstoffreiche Produkt, das in der früheren Arbeit beschrieben ist, vergl. Helv. 2, 646 (1919), ist ein sekundäres Reaktionsprodukt.

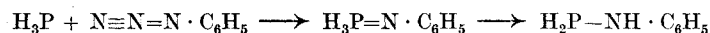
Die Reaktionen zwischen Aziden und Phosphinen bieten in anderer Hinsicht Interesse. Es wurde zunächst das Verhalten verschiedener substituierter Phosphine gegenüber einem Azid, z. B. Phenylazid, untersucht; dann liessen wir verschiedene Stickstoffwasserstoffsäure-derivate auf ein und dasselbe Phosphin einwirken. In beiden Fällen wollten wir sehen, wie die Reaktionsfähigkeit des dreiwertigen Phosphors und der Azidgruppe von den Substituenten abhängt. Schliesslich haben wir die Phosphinimine einer weiteren Untersuchung unterzogen; es sind reaktionsfähige Körper, die bei ihren Umsetzungen zu einer Reihe neuer interessanter Verbindungen führen.

Verhalten von Phosphinderivaten gegenüber Phenylazid, resp. Benzoylazid.

Beide Azide setzen sich mit Triphenylphosphin schon in der Kälte in verdünnter Lösung sehr lebhaft um; noch energischer reagiert, wie es scheint, Phenyl-diäthylphosphin, am leichtesten das Triäthylphosphin. Die aliphatischen Gruppen erhöhen die ungesättigte Natur des Phosphoratoms, eine Beobachtung, die man auch bei Aminderivaten macht, wie ein Vergleich von Triphenylamin mit Triäthylamin zeigt. Überraschend ist hier nur die grosse Reaktionsfähigkeit auch des aromatisch substituierten Phosphins.

Wir haben in diesem Zusammenhang auch das Verhalten von Triphenylstibin, Triphenylarsin und einer Reihe tertiärer Amine, wie Trimethylamin, Triäthylamin gegenüber den Aziden untersucht, und gefunden, dass nur Phosphine mit Aziden, resp. Diazokörpern reagieren können. Dies entspricht ja auch der allgemeinen Erfahrung, dass das Phosphoratom die grösste Tendenz hat, in den fünfwertigen Zustand überzugehen. Die Versuche müssen noch auf aliphatische Arsine und Stibine ausgedehnt werden, bei denen eine Umsetzung leichter möglich ist.

Wir haben weiter auch das Verhalten von Phosphorwasserstoff und einem primären Phosphin, dem Phenylphosphin, gegenüber Aziden geprüft. Bei der Umsetzung von Phenylazid mit Phosphorwasserstoff hofften wir folgendes Reaktionsprodukt zu bekommen.



Phosphorwasserstoff, bei dem wir besonders grosse Reaktionsfähigkeit erwarteten, setzt sich merkwürdigerweise mit Aziden nicht um¹⁾.

¹⁾ Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, dass die Konzentration des Phosphorwasserstoffs bei der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eine sehr geringe ist.

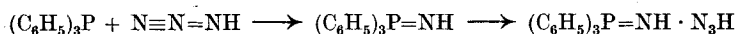
Phenylphosphin reagiert mit Phenylazid nach einiger Zeit heftig unter Stickstoffentwicklung, doch wurde die Reaktion nicht untersucht. Benzoylazid wirkt dagegen auf Phenylphosphin, wie es scheint, nicht ein. Darnach sind die tertiären Phosphine am reaktionsfähigsten, was mit anderen Beobachtungen übereinstimmt; nur die tertiären Phosphine geben mit Schwefelkohlenstoff beständige Anlagerungsprodukte. Gleiche Beobachtungen hat auch *Vorländer*¹⁾ bei den Aminen gemacht, wo er zeigte, dass die tertiären Amine viel leichter oxydiert werden, als Ammoniak und die primären und sekundären Amine, also das ungesättigste N-Atom besitzen.

Die Untersuchung soll noch weiter ausgedehnt werden, es sollen die verschieden substituierten Phosphinderivate, z. B. Phosphorigsäureester mit Aziden zur Reaktion gebracht werden; diese können gewissermassen als ein Reagens auf die ungesättigte Natur des dreiwertigen Phosphoratoms betrachtet werden. Es soll so der Einfluss von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit des Phosphoratoms genauer verfolgt werden.

Einwirkung verschiedener Azide auf Triphenylphosphin, resp. Triäthylphosphin.

Wir haben weiter verschieden substituierte Azidderivate auf ein und dasselbe Phosphin einwirken lassen; dabei ergab sich das Resultat, dass alle Stickstoffwasserstoffderivate sich schon in verdünnter Lösung in der Kälte leicht mit dem Phosphin umsetzen, und dass die Substitution hier keine sehr wesentlichen Unterschiede bedingt. Die arylsubstituierten Azide reagieren zwar etwas langsamer als Methyl- und Äthylazid; Benzoylazid setzt sich dagegen wieder sehr leicht um. Ein sicheres Resultat über den Einfluss der Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Azidgruppe kann man erst durch genauere Messungen, die vorgenommen werden sollen, erhalten.

Interessant ist, dass auch Stickstoffwasserstoffsäure sehr leicht reagiert, dabei wurden nicht die freien Phosphinimine, sondern deren stickstoffwasserstoffsäure Salze erhalten.



Wie bei den Aziden erfolgt auch bei aliphatischen Diazoverbindungen²⁾, unbeeinflusst von Substituenten, eine glatte Anlagerung an

¹⁾ *Vorländer*, A. **345**, 251 (1906).

²⁾ Nach Untersuchungen von Herrn *G. Lüscher*.

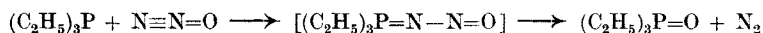
tertiäre Phosphine, was unseres Erachtens ein guter Beweis für die Tatsache ist, dass beide Körperklassen analog zu formulieren sind, und zwar in der von *Angeli* und *Thiele* vorgeschlagenen Weise.

Beide Körperklassen, wie auch das Stickoxydul sind also als Derivate einer ungesättigten Gruppe = N≡N aufzufassen, für die wir den Namen Azen-gruppe in Vorschlag bringen. Man beobachtet, dass bei Substitution von anorganischen Resten farblose oder schwach farbige Azenderivate resultieren (Stickstoffwasserstoffsäurederivate und Stickoxydul), während die methylen-substituierten Azenderivate farbige sind (Diazoverbindungen). Gleiche Beobachtungen macht man auch bei der Substitution des Phosphinrestes und der Carbonylgruppe.

Azenderivate	Carbonylderivate	Phosphinderivate
H ₂ C=N≡N gelb	H ₂ C=C=O farblos	—
(CH ₃) ₂ C=N≡N rot	(CH ₃) ₂ C=C=O gelb	(CH ₃) ₂ C=P(C ₆ H ₅) ₃ tiefrot
(C ₆ H ₅) ₂ C=N≡N blaurot	(C ₆ H ₅) ₂ C=C=O orange	(C ₆ H ₅) ₂ C=P(C ₆ H ₅) ₃ rot
HN=N≡N farblos	HN=C=O farblos	HN=P(C ₆ H ₅) ₃ farblos
C ₂ H ₅ · N=N≡N „	C ₂ H ₅ · N=C=O „	C ₂ H ₅ · N=P(C ₆ H ₅) ₃ „
C ₆ H ₅ · N=N≡N gelb	C ₆ H ₅ · N=C=O „	C ₆ H ₅ · N=P(C ₆ H ₅) ₃ schwach gelb
C ₆ H ₅ · CO · N=N≡N farblos	C ₆ H ₅ · CO · N=C=O „	C ₆ H ₅ · CO · N=P(C ₆ H ₅) ₃ farblos
O=N≡N „	O=C=O „	O=P(C ₆ H ₅) ₃ „

Diese Auffassung der Stickstoffwasserstoffsäurederivate und der aliphatischen Diazoverbindungen macht es verständlich, dass diese so verschieden substituierten Azenderivate sich in fast gleicher Weise an tertiäre Phosphine anlagern; das endständige Stickstoffatom der Azen-gruppe wird in seiner Reaktionsfähigkeit relativ wenig von der Art und der Substitution des dritten Atoms berührt. In einer weiteren Arbeit soll gezeigt werden, dass die Reaktionen der Azenderivate, bei denen die Mitwirkung des dritten Atoms nötig ist, stark von der Art und der Substitution des Atoms abhängen und darum sehr stark variieren.

So sollte sich auch Stickoxydul mit Phosphin umsetzen. Wir fanden, dass es sehr viel reaktionsträger ist als die übrigen Azenderivate; bei Einwirkung auf Triäthylphosphin in der Wärme bildet sich aber Triäthylphosphinoxyd unter Stickstoffentwicklung, eine Reaktion, die folgendermassen formuliert wird.



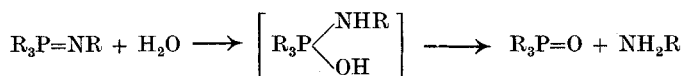
Der Reaktionsträgheit des Stickoxyduls entspricht die des Kohlendioxyds unter den Carbonylderivaten¹⁾.

Verhalten der Phosphiniminderivate.

Die Reaktionsfähigkeit der Phosphinimine wird sehr stark von den Substituenten beeinflusst; allgemein sind die Derivate des Triäthylphosphins weit reaktionsfähiger als die des Triphenylphosphins. Weiter setzen sich die am Stickstoff aliphatisch substituierten Phosphiniminderivate leichter um, als die aromatisch substituierten; recht reaktionsträg sind die benzoylsubstituierten Phosphinimine.

1. Hydrolyse.

Die Phosphinimine werden mit Wasser mehr oder weniger leicht nach folgender Gleichung hydrolysiert, also in Phosphinoxyd und ein primäres Aminderivat gespalten.



Diese Reaktion verläuft bei am Stickstoff aliphatisch substituierten Phosphiniminen so leicht, dass diese Körper nur bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit rein herzustellen sind und schon beim Liegen an der Luft in kurzer Zeit durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt werden. Beim aromatisch substituierten Triphenylphosphin-phenylimin findet die Hydrolyse beim Kochen mit verdünnter Säure statt, das Triphenylphosphin-benzoylimin wird erst bei längerem Kochen mit verdünnter Säure in Triphenylphosphinoxyd und Benzamid gespalten.

2. Basische Eigenschaften.

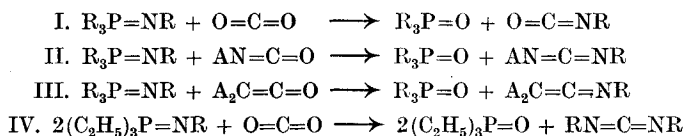
Lässt man Säuren auf Phosphinimine einwirken, so bilden sich primär Salze, die beim Erwärmen durch hydrolytische Spaltung in Phosphinoxyd und Amine zerfallen. Das salzsaure Salz des Triphenylphosphin-phenylimins ist recht beständig und wird in der Kälte nicht hydrolysiert. Die Salze der aliphatisch substituierten Imine sind dagegen nur bei peinlichem Ausschluss von Wasser zu erhalten und bis jetzt nicht weiter untersucht. Die Benzoyliminderivate sind viel schwä-

¹⁾ Das Stickoxydul ist schon früher, hauptsächlich im Hinblick auf seine physikalischen Eigenschaften, mit dem Kohlendioxyd verglichen worden (Ch. Z. **44**, 401 (1920)).

cher basisch, speziell das Triphenylphosphin-benzoylimin, das sich nur in konz. Salzsäure löst. Auffallenderweise sind die nicht substituierten Iminderivate wieder viel beständiger; die stickstoffwasserstoffsäuren Salze des Triphenylphosphinimins und Triäthylphosphinimins können aus Wasser unverändert kristallisiert werden. Erst bei Zusatz von stärkeren Säuren tritt Hydrolyse ein und zwar ist die Geschwindigkeit der Hydrolyse nach vorläufigen Untersuchungen annähernd proportional der Stärke der Säure.

3. Einwirkung von Carbonylenderivaten.

Als Carbonylenderivate sollen Carbonylderivate mit Zwillingsdoppelbindung bezeichnet werden; es gehören dazu also ausser Kohlendioxyd die Isocyanate und Ketene. Alle diese Carbonylenderivate setzen sich glatt mit Phosphiniminen um; man erhält, wie schon früher beschrieben, aus Kohlendioxyd Isocyanate (I), aus Isocyanaten Carbodiimid-derivate (II), aus Ketenen Ketenimine (III).



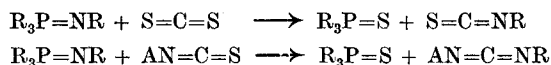
Sämtliche Reaktionen erfolgen sehr leicht und die Substituenten der Carbonylengruppe sind von geringem Einfluss; darauf wird in der folgenden Arbeit nochmals ausführlicher eingegangen. Hier sei erwähnt, dass man bei Einwirkung von Kohlendioxyd auf die besonders reaktionsfähigen aliphatischen Phosphiniminderivate die Isocyanate in der Regel nicht oder nur spurenweise fassen kann, weil diese sich sofort weiter zu Carbodiimid-derivaten umsetzen (IV). Wir haben durch diese Reaktion die Möglichkeit, diese bisher wenig untersuchten Körper in grösserer Zahl herzustellen. Bis jetzt ist so das Diäthyl-carbodiimid gewonnen worden, das im Vergleich zu Diphenyl-carbodiimid relativ beständig ist und viel weniger leicht polymerisiert.

4. Einwirkung von Thiocarbonylenderivaten.

Hierher gehören Schwefelkohlenstoff, Senföl und Thioketene. Bisher konnte nur die Einwirkung der beiden ersteren untersucht werden; Thioketene sind nicht oder nur sehr schwer zugänglich¹⁾. Mit Schwefel-

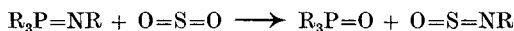
¹⁾ Vergl. Helv. 3, 853 (1920).

kohlenstoff reagieren Phosphinimine unter Bildung von Senföl, mit Senföl erhält man weiter Carbodiimid-derivate.



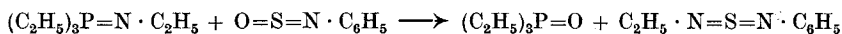
5. Sonstige Körper mit Zwillingsdoppelbindung.

Schwefeldioxyd setzt sich mit Triphenylphosphin-phenylimin wie Kohlendioxyd um; es bilden sich Triphenylphosphinoxyd und Thionylanilin.



Das primäre Anlagerungsprodukt konnte hier, wie bei den vorigen Reaktionen, nicht gefasst werden. Thionylanilin, das sich wie Isocyanate umsetzen sollte, reagiert dagegen merkwürdigerweise nicht. Ebenso konnte Triphenylphosphin-phenylimin, der am leichtesten zugängliche Körper, weder mit Nitrobenzol, noch mit Nitronen und Azoxyverbindungen, noch mit Jodobenzol zur Reaktion gebracht werden. In allen Fällen hofften wir, dass ein analoger Austausch stattfände und dass so neue stickstoffhaltige Körper resultierten.

Viel reaktionsfähiger sind die alkyl-substituierten Phosphiniminderivate; das Triäthylphosphin-äthylimin setzt sich mit Thionylanilin sehr lebhaft um, dabei tritt aber tiefgreifende Zersetzung ein; die Umsetzung findet also nicht nach folgender Gleichung statt:



Die Reaktionen dieses leicht zugänglichen aliphatischen Phosphiniminderivates mit andern Körpern mit Zwillingsdoppelbindung sollen noch studiert werden.

6. Einwirkung auf Carbonylderivate.

Es ist sehr auffallend, dass, während sich Carbonylderivate mit Phosphiniminderivaten sehr leicht, meist schon in der Kälte, in der besprochenen Weise umsetzen, Carbonylderivate, auch solche mit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe, bei tiefer Temperatur nicht einwirken. So erfolgt in der Kälte keine Umsetzung, wenn man Triphenylphosphin-phenylimin mit Aceton, Benzaldehyd, Benzophenon reagieren lässt. Auch die mit auxochromen Gruppen substituierten Verbindungen, Dimethylamido-benzaldehyd und *Michler'sches* Keton, die gegenüber Diphe-

nylketen eine sehr reaktionsfähige Carbonylgruppe besitzen¹⁾, wirken in der Kälte auf das Phosphinimin nicht ein. Erst bei längerem Erhitzen über 100° wurden in einigen Fällen Umsetzungen beobachtet. So erhält man aus Benzaldehyd und Triphenylphosphin-phenylimin Benziliden-anilin, aus Benzophenon Benzophenon-anilin, Reaktionen, die mit folgender Gleichung erklärt werden können.



Es sei noch erwähnt, dass Kohlenoxyd zum Unterschied von Kohlendioxyd sich nicht umsetzt, z. B. auch in der Wärme auf das reaktionsfähige Triäthylphosphin-äthylimin ohne Einwirkung ist.

7. Sonstige Reaktionen.

Auch mit anderen ungesättigten Körpern mit einer Doppelbindung wurden bisher keine einfachen Umsetzungen beobachtet. Das reaktionsfähige Nitrosobenzol setzt sich mit Triphenylphosphin-phenylimin in der Kälte und unter schwachem Erwärmen sehr langsam um, bei höherer Temperatur erfolgt weitgehende Zersetzung; das erwartete Reaktionsprodukt, Azobenzol, wurde in keinem Fall beobachtet. Endlich wirkt auch Thiobenzophenon auf Triphenylphosphin-phenylimin nicht ein.

Schliesslich ist das Verhalten der Phosphiniminderivate bei höherer Temperatur zu erwähnen. Die aryl- und alkylsubstituierten Produkte sind auch in der Hitze beständige Körper, das Triäthylphosphin-äthylimin konnte z. B. längere Zeit ohne Veränderung auf 150° erhitzt werden; eine Umlagerung im Sinne folgender Gleichung wurde nicht beobachtet.



Eine auffallende Veränderung erleiden nur die Phosphiniminderivate, bei denen am Stickstoff ein sauerstoffhaltiger Rest substituiert ist. Die Benzoyliminderivate zersetzen sich beim Erhitzen in Benzonitril und Phosphinoxyd.



Bei dem aus Azido-essigester hergestellten Derivat tritt endlich beim Erhitzen tiefgreifende Zersetzung ein.

¹⁾ Vergl. die Untersuchungen von *H. Staudinger* und *Kon*, A. **384**, 62 (1911.)

Experimenteller Teil.

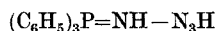
Versuche mit Phosphorwasserstoff und Phenylphosphin.

Leitet man Phosphorwasserstoff in eine Lösung von Phenylazid oder Benzoylazid in Äther, so erfolgt keine Reaktion¹⁾. Die Löslichkeit von Phosphorwasserstoff ist sehr gering und deshalb lassen sich diese Versuche nicht direkt mit den folgenden vergleichen.

Phenylphosphin reagiert in konzentrierter ätherischer Lösung mit Phenylazid nach kurzem Stehen ausserordentlich heftig unter Stickstoffentwicklung; das Reaktionsprodukt wurde noch nicht näher untersucht.

Versuche mit Triphenylphosphin.

Stickstoffwasserstoffsäures Triphenylphosphinimin.



Durch eine Lösung von 10 gr Triphenylphosphin in 135 cm³ Alkohol und 20 cm³ Benzol wird während mehreren Stunden Stickstoffwasserstoffsäure geleitet. Zur Darstellung der letzteren lässt man eine Lösung von 5,5 gr Natriumazid in 25 cm³ Wasser zu 100 cm³ 50-proz. Schwefelsäure, die auf 100° erwärmt ist, langsam zutropfen. Die in Freiheit gesetzte Stickstoffwasserstoffsäure wird im Stickstoffstrom sofort weggeführt, das Gasgemisch durch Calciumchlorid getrocknet und in die alkoholische Lösung eingeleitet. Es lässt sich so gefahrlos auch mit grösseren Mengen Stickstoffwasserstoffsäure arbeiten; man muss dabei nur darauf achten, dass sich an keiner Stelle des Apparates Stickstoffwasserstoffsäure kondensiert²⁾. Nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol abgesaugt und der Rückstand mit Äther gewaschen und so das Salz in einer Ausbeute von 10,2 gr annähernd rein erhalten. Aus heissem Wasser lässt sich das Salz unverändert umkrystallisieren; in Alkohol, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, wird durch Zusatz von Äther ausgefällt und so als weisses Krystallmehl erhalten, das unter Zersetzung bei 196° schmilzt. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich merkwürdigerweise ohne Explosion.

Zur Analyse wird durch Zusatz von 10-proz. Schwefelsäure Stickstoffwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt und abdestilliert, in der schwefel-

¹⁾ Beim Einleiten in eine Lösung von Diphenyldiazomethan wurde auch keine Umsetzung beobachtet.

²⁾ Erwärmen der Calciumchloridröhre auf 40°!

sauren Lösung dann durch Alkali-Zusatz das Ammoniak freigemacht und dies in der üblichen Weise bestimmt.

0,5281 gr Subst. verbrauchten 16,13 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂ für HN₃
 16,10 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

C ₁₈ H ₁₇ N ₄ P	Ber. HN ₃	13,44	NH ₃	5,31 %
	Gef. „	13,14	„	5,19 %

Das stickstoffwasserstoffsäure Triphenylphosphininimin kann auch auf folgende Weise in Lösung erhalten werden: 1 gr Triphenylphosphin wird in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit überschüssigem Natriumazid (1 gr) allmählich versetzt. Das Salz ist aus dieser Lösung schwer zu isolieren; seine Bildung kann aber durch Überführen in das Triphenylphosphinbenzoylimin nachgewiesen werden: man schüttelt unter Kühlung die wässrige Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Smp. des Benzoylderivates 192—193,5°, Mischprobe.

Hydrolyse. Die verdünnt wässrige Lösung des Salzes ist recht beständig und wird auch bei eintägigem Stehen nur schwach zersetzt; durch Zugabe von Säuren tritt rasch Zersetzung unter Ausscheidung von Triphenylphosphinoxyd ein. Das ausgeschiedene Oxyd zeigt nach dem Abpressen einen unscharfen Schmelzpunkt, da es in Form des unbeständigen Hydrates vorliegt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird das wasserfreie Phosphinoxyd vom Smp. 154—155° erhalten.

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse wird in hohem Masse von der Wasserstoffionenkonzentration beeinflusst; Salzsäure wirkt sehr rasch, Schwefelsäure langsamer und Essigsäure sehr langsam hydrolysierend, wie folgende Versuche zeigen. 0,1 gr Salz in 10 cm³ Wasser werden bei 25° mit 10 cm³ n. Salzsäure versetzt, nach ca. 23'' (22'') beginnt die Trübung, die den Beginn der Hydrolyse anzeigt. Bei Zusatz von 10 cm³ Schwefelsäure tritt die Hydrolyse nach 133'' (128'') ein, bei Essigsäurezusatz erst nach einigen Stunden. Bei Verwendung von Mono-, Di- und Trichloressigsäure sind die Unterschiede weniger deutlich.

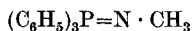
Infolge der Beständigkeit des Salzes gegenüber Essigsäure ist die oben beschriebene Darstellung in essigsaurer Lösung möglich. Die Gewinnung von anderen Salzen gelingt wegen der Hydrolyse nicht¹⁾.

Die Konstitution obiger Verbindung ist bisher nicht klar; eventuell liegt nicht ein einfaches stickstoffwasserstoffsäures Salz vor, sondern die Stickstoffwasserstoffsäure ist fest an das Imin gebunden, denn mit Bleiacetat, ebenso mit Silberacetat erfolgt nur langsame und unvollkommene

¹⁾ Die Versuche wurden gemeinsam mit Herrn cand. chem. Wolf vorgenommen.

Ausscheidung von Blei- und Silberazid, während bei Anwendung von Nitratlösung die Metallazide momentan ausfallen. Im letzteren Fall ist durch die Bildung des salpetersauren Salzes Hydrolyse rasch eingetreten, während bei Gegenwart von Essigsäure sie sehr langsam erfolgt.

Triphenylphosphin-methylimin.



Das Triphenylphosphin-methylimin ist äusserst wasserempfindlich und nur bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit zu erhalten. 5 gr Triphenylphosphin werden nach Zusatz von 1 cm³ reinem Benzol in einem U-rohr auf 60° erwärmt und dann ein Gemisch von Methylazid (und zwar das Doppelte der berechneten Menge) und Wasserstoff durchgeleitet¹⁾. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung tritt Reaktion ein. Nach Zusatz von 20 cm³ reinem Petroläther fallen anfangs geringe Mengen schmieriger Produkte aus, von denen abgegossen wird. Beim Abkühlen der Lösung auf —20° erhält man das Iminderivat als weisse Krystallmasse, die rasch abfiltriert und über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Smp. ca. 62—65°. An der Luft zersetzt sich das Iminderivat in einigen Augenblicken in Triphenylphosphinoxyd und Methylamin.

Zur Analyse wird eine abgewogene Menge mit verdünnter überschüssiger Salzsäure versetzt und der Verbrauch von Salzsäure durch Titration bestimmt.

0,9462 gr Subst. verbrauchten 31,22 cm³ 0,1-n. HCl für CH₃NH₂

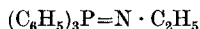
0,6368 gr Subst. verbrauchten 21,02 cm³ 0,1-n. HCl für CH₃NH₂

C ₁₈ H ₁₈ PN	Ber. CH ₃ NH ₂	10,66 %
	Gef. „	10,25; 10,26 %

Reaktionen. Leitet man Kohlendioxyd durch rohes Methyliminderivat, das wie oben beschrieben dargestellt ist, so bildet sich Methylisocyanat, das abdestilliert und durch Überführen in Methylphenylharnstoff charakterisiert wird. Smp. 150,5°; zurück bleibt Triphenylphosphinoxyd.

Bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff im Überschuss erhält man Triphenylphosphinstulfid, Smp. 157°, und Methylsenfö, das aber wegen seiner Flüchtigkeit nicht in reinem Zustand isoliert wurde.

¹⁾ Darstellung des Methylazids nach der von *Wislicenus* und *Dimroth* beschriebenen Methode, B. 38, 1573 (1905).

Triphenylphosphin-äthylimin.

Darstellung von Äthylazid. Das bisher unbekannte Äthylazid wurde nach der von *Wislicenus* und *Dimroth* für die Darstellung von Methylazid ausgearbeiteten Methode dargestellt; nur muss die Apparatur wegen des höhern Siedepunkts des Äthylazids etwas abgeändert werden. Die Trockenröhren mit Natronkalk und Calciumchlorid werden im Wasserbad auf 70° erwärmt, damit sich dort keine grösseren Mengen Azid ansammeln. Das im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom weggeführte Azid wird in einer auf —80° gekühlten Vorlage kondensiert, nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird es zur Reinigung destilliert, und so eine wasserklare leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 48° erhalten. Der Geruch ist süsslich, ähnlich dem des Chloroforms. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Azid wie das Methylazid beständig, bei höherer Temperatur detoniert es mit grosser Gewalt. In der Regel wurde deshalb von seiner Reindarstellung abgesehen, und die Aziddämpfe in einer gekühlten Petrolätherlösung aufgefangen. Die Ausbeute an Azid auf Diäthylsulfat berechnet ist ungefähr 80%.

Darstellung des Iminderivates¹⁾. Lässt man eine Petrolätherlösung von Äthylazid auf eine Suspension von Triphenylphosphin in demselben Lösungsmittel einwirken, so entwickelt sich bei —20° nur schwach Stickstoff; das primäre Anlagerungsprodukt ist, wie es scheint, kurze Zeit beständig, wurde aber nicht isoliert. Beim Stehen bei Zimmertemperatur geht zuerst Triphenylphosphin in Lösung; nach Beendigung der Stickstoffentwicklung fällt ein Niederschlag, das Iminderivat, aus. Dieses, ein weisser krystallisierter Körper, ist noch empfindlicher als das vorhergehende Produkt und konnte bisher nicht analysenrein dargestellt werden. Es schmilzt unscharf bei ca. 90° und ist nach kurzem Stehen an der Luft durch Einwirken von Feuchtigkeit in Triphenylphosphinoxid und Äthylamin gespalten. Zur Charakterisierung des unbeständigen Äthylimins wurde es durch Einwirkung von Äthyljodid in ein beständiges Anlagerungsprodukt übergeführt²⁾. Dazu wurde das Iminderivat in Petrolätherlösung mit überschüssigem Äthyljodid versetzt, nach längerem Stehen scheidet sich erst ein Öl aus, das

¹⁾ Diese Versuche wurden gemeinsam mit Herrn cand. chem. *G. Widmer* ausgeführt.

²⁾ Über diese Halogenalkylanlagerungsprodukte und die aus Dialkylchloraminen und tertiären Phosphinen hergestellten Verbindungen wird später berichtet.

nach einem Tag zu einer Krystallmasse erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt es bei 164—165°; in Wasser ist es unverändert löslich.

0,6213 gr Subst. gaben 0,3256 gr AgJ
 $C_{22}H_{25}NPJ$ Ber. J 27,52 %
 Gef. „ 28,33 %

*Azido-essigester und Triphenylphosphin*¹⁾.



Azido-essigester wirkt auf Triphenylphosphin in ätherischer Lösung unter Stickstoffentwicklung ein; es gelang aber bisher nicht, das Phosphiniminderivat krystallisiert zu erhalten. Beim Abkühlen auf —80° entsteht das Reaktionsprodukt als glasige Masse; eventuell ist auch hier die Reindarstellung, wie bei den vorstehenden Derivaten aus aliphatischen Aziden, infolge der zu leichten Hydrolyse erschwert.

Dass sich das Iminderivat bildet, konnte durch Hydrolyse des rohen Reaktionsproduktes in Phosphinoxid und Glykokollester gezeigt werden. Nach Zusatz von Alkohol zu dem Iminderivat wurde mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, nach dem Eindampfen das Phosphinoxid mit Benzol extrahiert, der zurückbleibende salzsaure Glykokollester aus wenig Wasser umkrystallisiert und schliesslich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Smp. 141,5—143°.

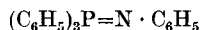
Beim Versuch, das Phosphiniminderivat durch Destillation im absoluten Vakuum zu reinigen — ein Verfahren, das bei dem Triphenylphosphin-methyl- und äthylimin zur Isolierung angewandt werden kann —, tritt hier vollständige Zersetzung ein. Die Reaktion muss noch weiter untersucht werden.

Methyljodid-anlagerungsprodukt. Die Bildung des Phosphiniminderivates konnte schliesslich durch das Methyljodid-anlagerungsprodukt nachgewiesen werden. Bei Zusatz von überschüssigem Methyljodid zur konz. ätherischen Lösung scheiden sich nach ca. eintägigem Stehen Krystalle aus; dieselben werden durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt und es wird schliesslich ein weisses Salz vom Smp. 103—104° erhalten. Dasselbe ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwer löslich, in Benzol und Äther unlöslich.

0,3395 gr Subst. gaben 0,1561 gr AgJ
 0,3957 gr Subst. gaben 0,1830 gr AgJ
 $C_{23}H_{25}O_2NPJ$ Ber. J 25,12 %
 Gef. „ 24,86; 25,01 %

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. H. Schinz.

Triphenylphosphin-phenylimin.



Dieses Produkt ist schon in einer früheren Arbeit beschrieben¹⁾. Es ist gegen Säuren viel beständiger als die vorstehend genannten Derivate. Es kann z. B. einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Salzsäure entzogen werden und scheidet sich durch Zusatz von Alkali zur salzsauren Lösung unverändert wieder aus. Zur Herstellung des reinen salzsauren Salzes leitet man trockenen Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des Iminderivates ein; das ausgeschiedene weisse Salz wird mit Benzol gewaschen. Smp. 228—231°.

0,2985 gr Subst. gaben 0,1110 gr AgCl durch Fällen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NPCI}$	Ber. Cl 9,10 %
	Gef. „ 9,20 %

Einwirkung von ungesättigten Verbindungen auf das Phosphinimin. Die Umsetzung mit Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Diphenylketen wurde schon in früheren Arbeiten beschrieben²⁾. Mit Phenylisocyanat reagiert das Phosphinimin unter Erwärmen, es entstehen Triphenylphosphinoxyd und Carbodiphenyldiimid. Letzteres wurde durch Lösen in Äther abgetrennt, durch Destillation im absoluten Vakuum gereinigt (Sdp. 113—114° bei 0,2—0,3 mm) und durch Überführen in Diphenylharnstoff und Triphenylguanidin charakterisiert³⁾.

Wie gesagt, ist es auffallend, dass die Umsetzung mit Carbonylderivaten sehr glatt erfolgt, mit Carbonylderivaten dagegen erst bei höherem Erhitzen; so konnte mit Benzophenon erst nach 22-stündigem Erhitzen auf 150° eine Spaltung in Triphenylphosphinoxyd und Benzophenonanilin erreicht werden. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol wurden beide Körper getrennt. *Michlers* Keton, das gegenüber Diphenylketen viel reaktionsfähiger ist als Benzophenon, reagiert hier sehr langsam; nach sechsständigem Erhitzen auf 150° war es noch grösstenteils unverändert. Mit Benzaldehyd erfolgte durch 40-stündiges Erhitzen auf 100° Zersetzung in Benzilidenanilin und Phosphinoxyd. Kohlen säure-ester setzt sich zum Unterschied von Kohlendioxyd nicht um.

Sehr glatt erfolgt dagegen wieder Reaktion mit Schwefeldioxyd. Löst man das Iminderivat in flüssigem Schwefeldioxyd auf

¹⁾ *H. Staudinger und Jules Meyer*, Helv. **2**, 635 (1919).

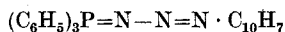
²⁾ *H. Staudinger und Jules Meyer*, B. **53**, 72 (1920).

³⁾ Die Untersuchungen wurden gemeinsam mit Herrn cand. chem. *M. Rickli* ausgeführt.

und dunstet dann den Überschuss weg, so ist die Umsetzung beendet. Thionylanilin wird von Phosphinoxyd durch Behandeln mit Petroläther und Äther getrennt und durch Destillation charakterisiert, ungelöst bleibt dabei Triphenylphosphinoxyd. Thionylanilin dagegen setzt sich auch bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° merkwürdigerweise nicht um. Man hätte auch hier grössere Reaktionsfähigkeit als beim Schwefeldioxyd erwarten sollen, da Phenylisocyanat reaktionsfähiger ist als Kohlendioxyd.

Keine Umsetzung erfolgt auch bei längerem Stehen mit Nitrobenzol, Diphenyl-N-phenylnitron, Jodobenzol, Diphenylsulfoxyd. Diese Zwillingsdoppelbindungen verhalten sich also ganz anders als die Carbonylenderivate. Nitrosobenzol endlich wirkt bei längerem Stehen unter Bildung von Phosphinoxyd ein. Azobenzol wurde nicht beobachtet.

Triphenylphosphin- α -naphtylazid¹⁾.



Hier gelingt es beim Arbeiten bei tiefer Temperatur recht leicht, das primäre Reaktionsprodukt herzustellen. Lässt man eine ätherische Lösung von α -Naphtylazid bei -20° auf eine Triphenylphosphinlösung einwirken, so tritt Reaktion ein, ohne dass sich Stickstoff entwickelt. Das Phosphazid scheidet sich als gelbliches Krystallpulver aus und wird nach einstündigem Stehen abfiltriert. Durch Waschen mit gekühltem Äther wird es gereinigt; es zersetzt sich dann bei ca. $63-65^\circ$ unter Stickstoffentwicklung, und geht dabei in das unten beschriebene Phosphiniminderivat über, das bei ca. 135° von neuem schmilzt. Beim Erhitzen grösserer Menge tritt Zersetzung unter Verpuffen ein. Das trockene Produkt ist einige Stunden haltbar, Lösungen zersetzen sich dagegen schon bei Zimmertemperatur rasch unter Stickstoffentwicklung.

Zur Analyse wurde die Substanz ohne Zugabe von Lösungsmitteln im Kohlendioxydstrom zersetzt und der abgespaltene Stickstoff im Azotometer aufgefangen²⁾.

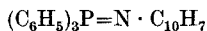
0,7198 gr Subst. gaben 42,3 cm³ N₂ (23°, 726 mm)

C ₂₈ H ₂₂ N ₃ P	Ber. N 6,50 %
	Gef. „ 6,44 %

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. M. Stärke.

²⁾ Dabei wird natürlich das Phosphiniminderivat durch Kohlendioxyd gespalten.

Triphenylphosphin- α -naphtylimin.



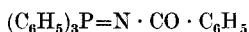
Das Produkt wird erhalten, wenn man das Azid auf das Phosphin in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur einwirken lässt. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Äther gewinnt man es als schwachgelbes Krystallpulver vom Smp. 141—143°.

0,2365 gr Subst. gaben 7,0 cm³ N₂ (25,4°, 727 mm)

C ₂₈ H ₂₂ NP	Ber. N 3,47 %
	Gef. „ 3,24 %

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in das erwärmte Phosphininim wie beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff tritt Spaltung ein, es scheidet sich das Phosphinoxyd, resp. das Sulfid ab; das Isocyanat, resp. Senföl wurde nicht näher charakterisiert.

Triphenylphosphin-benzoylimin¹⁾.



Bei Zusatz von 7,4 gr Benzoylazid in 30 cm³ Äther zu 13,1 gr Triphenylphosphin in 50 cm³ Äther erfolgt sofort Umsetzung unter starker Stickstoffentwicklung. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Reaktionsprodukt als Krystallmasse aus. Der in Äther und Alkohol schwer lösliche Körper wird zur Analyse mehrmals aus wenig Chloroform umkrystallisiert. Weisse Krystalle vom Smp. 193—194°. Ausbeute fast quantitativ.

0,2803 gr Subst. gaben 10,03 cm³ N₂ (17°, 722 mm)

C ₂₅ H ₂₀ ONP	Ber. N 3,67 %
	Gef. „ 3,99 %

Der Körper kann auch durch Benzoylieren des Triphenylphosphininims erhalten werden. Man schüttelt dazu die wässrige Suspension des stickstoffwasserstoffsäuren Salzes mit Natronlauge und Benzoylchlorid; dabei scheidet sich das Benzoylimin in fester Form aus.

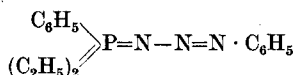
Das Iminderivat hat zum Unterschied von dem vorigen Produkt sehr schwach basische Eigenschaften und ist nur in konz. Salzsäure löslich; durch Zusatz von Natronlauge kann es unverändert wieder erhalten werden. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des Imins konnte das Salz bisher nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Methyljodid wirkt langsam auf das Produkt ein, ebenso erfolgt Hydrolyse ausserordentlich langsam, erst beim Kochen mit konz. Salzsäure.

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn diplom. ing. *M. Mayzner* und cand. chem. *S. Ott*.

Beim Erhitzen über den Smp. spaltet sich das Imin quantitativ in Triphenylphosphinoxyd und Benzonitril, das durch Destillation leicht abgetrennt werden kann. Mit Schwefelkohlenstoff und Phenylisocyanat erfolgt keine Umsetzung. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Bombenrohr auf 150° tritt Spaltung in Phosphinoxyd und Benzonitril ein.

Versuche mit Phenyl-diäthylphosphin¹⁾.

Phenyl-diäthyl-phenylphosphazid.



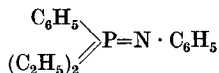
Lässt man Phenylazid auf Phenyl-diäthylphosphin bei tiefer Temperatur einwirken, so gelingt es, das primäre Reaktionsprodukt zu fassen. Zu einer Lösung von 1 gr Phenyl-diäthylphosphin in 10 cm³ reinem Äther wird bei -80° eine Lösung von 1,2 gr Phenylazid in 10 cm³ absolutem Äther gegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Phosphazid als schwachgelber krystallinischer Niederschlag aus. Es wird bei -80° abfiltriert und mit gekühltem Äther gewaschen. Im trocknen Zustand ist es bei Zimmertemperatur kurze Zeit haltbar, in Lösung zersetzt es sich schon bei 0° unter Stickstoffabspaltung. Es schmilzt bei 51—52° unter Zersetzung, grössere Mengen verpuffen. Zur Bestimmung des abgespaltenen Stickstoffs wurde eine abgewogene Menge in Benzol gelöst und der beim Erwärmen entstandene Stickstoff in ein mit Benzol gefülltes Azotometer übergetrieben²⁾.

0,2297 gr Subst. gaben 22,6 cm³ N₂ (14,0°, 737 mm)

0,2441 gr Subst. gaben 24,2 cm³ N₂ (14,0°, 737 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}$ Ber. N 9,82 %
Gef. „ 10,4; 10,5 %

Phenyl-diäthylphosphin-phenylimin.



Das Produkt entsteht beim Zusammengeben von Phenyl-diäthylphosphin (6,6 gr) und Phenylazid (4,7 gr) in ätherischer Lösung, und wird nach Absaugen des Äthers fast in quantitativer Ausbeute erhalten.

¹⁾ Diese Versuche wurden gemeinsam mit Herrn P. Graf ausgeführt.

²⁾ Die Dampftension des Benzols (60 mm bei 14°) wurde abgezogen. Bei späteren Versuchen wurde das Benzol bei -80° kondensiert.

Durch Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther wird es gereinigt und stellt ein weisses Krystallpulver vom Smp. 69—70° dar.

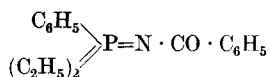
Bei der Analyse wurden hier, wie bei allen Derivaten von aliphatischen Phosphiniminen für Kohlenstoff zu geringe Werte gefunden, auch wenn wir die Elementaranalyse bei Zusatz von Bleichromat vornahmen. Die Kohlenstoffbestimmungen wurden in allen Fällen nach der *Messinger*'schen¹⁾ Methode ausgeführt. Die Stickstoffbestimmung nach *Dumas* lieferte meist zu hohe Werte, und es wurde deshalb nach der von *Krüger*²⁾ modifizierten *Kjeldahl*'schen Methode gearbeitet.

0,1898 gr Subst. gaben	0,5193 gr CO ₂
0,3162 gr Subst. verbrauchten	6,23 cm ³ 0,2-n. HCl für NH ₃
C ₁₆ H ₂₀ NP	Ber. C 74,65 N 5,46 %
	Gef. II „ 74,64 „ 5,50 %

Verhalten gegen Salzsäure. Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Phosphinimins mit ca. 10-proz. Salzsäure und nachherigem Zusatz von Alkali zur salzsauren Lösung wird das Phosphinimin unverändert ausgeschieden, Smp. 68°; darnach hat es schwach basische Eigenschaften. Hydrolyse tritt erst beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ein; man erhält Phenyl-diäthylphosphinoxyd und Anilin.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in das geschmolzene Phosphinimin entstehen Phosphinoxyd* und Phenylisocyanat; durch Zusatz von Wasser wird letzteres in Diphenylharnstoff übergeführt. Mit Schwefelkohlenstoff bilden sich Phosphinsulfid³⁾ und Senföl, die durch Destillation getrennt werden können.

Phenyl-diäthylphosphin-benzoylimin.



Das Produkt wird durch Einwirken von Benzoylazid auf das Phosphin in ätherischer Lösung erhalten; farblose Krystalle vom Smp. 73 bis 74° aus Äther. Der Körper ist in Alkohol und Äther leicht, in Petroläther schwer löslich.

0,2276 gr Subst. gaben	0,5959 gr CO ₂
0,2674 gr Subst. verbrauchten	4,92 cm ³ 0,2-n. HCl für NH ₃
C ₁₇ H ₂₀ ONP	Ber. C 71,53 N 4,91 %
	Gef. „ 71,42 „ 5,15 %

¹⁾ *Messinger*, vergl. B. **21**, 2910 (1888); B. **23**, 2756 (1890).

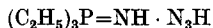
²⁾ *Krüger*, vergl. B. **27**, 2609 (1894).

³⁾ *Michaëlis* und *v. Soden*, A. **181**, 385 (1876).

Mit Schwefelkohlenstoff setzt sich die Verbindung auch beim Erwärmen nicht um. Bei der Destillation erhält man Phenyldiäthylphosphinoxid und Benzonitril.

Versuche mit Triäthylphosphin.

Stickstoffwasserstoffsäures Triäthylphosphin-imin.



Dieses Salz wird wie das Triphenylphosphinderivat hergestellt. Man leitet in eine Petrolätherlösung von Triäthylphosphin einen Überschuss von trockner Stickstoffwasserstoffsäure ein. Das ausgeschiedene Salz wird zum Reinigen mit Äther gewaschen; in organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich, in Wasser löst es sich dagegen leicht auf. Die wässrige Lösung gibt beim Versetzen mit Silbernitrat resp. Bleiacetat Niederschläge der betreffenden Azide.

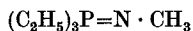
Die Analyse wird wie die des Triphenylderivates vorgenommen.

0,4912 gr Subst. verbrauchten 27,81 cm³ 0,1-n. NaOH für HN₃
und 26,56 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ für NH₃

C ₆ H ₁₇ N ₄ P	Ber. HN ₃	24,42	NH ₃	9,66 %
	Gef. „	24,36	„	9,21 %

Es wurde versucht, ob beim Erhitzen des Salzes im absoluten Vakuum das Phosphininimin selbst unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure zu erhalten wäre. Ein Teil des Salzes destilliert dabei unverändert über, daneben erhält man eine ölige Flüssigkeit, eventuell das freie Phosphininimin; der Versuch wurde nicht wiederholt, da dieses Salz zum Unterschied vom Triphenylphosphinderivat beim Erhitzen meist detoniert.

Triäthylphosphin-methylimin¹⁾.



Unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit lässt man zu einer Lösung von 12 gr Triäthylphosphin in 20 cm³ reinem Petroläther eine Lösung von 14 gr Methylazid in 25 cm³ Petroläther zufließen. Die heftige Reaktion wird dabei durch Eiskühlung gemässigt. Dann wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert und das Phosphininderivat durch Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeit vom

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. F. Oswald.

Sdp. 94—96° bei 11 mm erhalten, Ausbeute 9 gr; nebenher entsteht infolge Zutritt von Feuchtigkeit noch etwas Phosphinoxyd.

Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*, Modifikation *Krüger*.

0,5120 gr Subst. verbrauchten 34,04 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

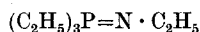
0,4897 gr Subst. verbrauchten 32,81 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

C₇H₁₈NP Ber. N 9,52 %

Gef. „ 9,39 %

Das Produkt ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und geht durch Hydrolyse in Triäthylphosphinoxyd und Methylamin über; letzteres wird mit m-Nitrobenzoylchlorid in das m-Nitrobenzomethylamid, Smp. 174°, übergeführt¹⁾. Das sehr reaktionsfähige Phosphiniminderivat zeigt gleiches Verhalten wie das Äthylderivat, bei dem die Reaktionen genauer untersucht sind.

Triäthylphosphin-äthylimin.



Zur Darstellung des Phosphiniminderivats werden Triäthylphosphin und Äthylazid in Petrolätherlösung unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Kühlung mit Eis zusammengegeben, und das Reaktionsprodukt wird nach Aufhören der Stickstoffentwicklung durch Destillation in fast quantitativer Ausbeute isoliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 93,5° bei 11 mm.

Zur Analyse wird in titrierte Salzsäure eingetragen, mit Barytwasser zurücktitriert, und so die Menge des abgespaltenen Äthylamins bestimmt.

0,2958 gr Subst. verbrauchten 18,15 cm³ 0,1-n. HCl für C₂H₅ · NH₂

0,2653 gr Subst. verbrauchten 15,95 cm³ 0,1-n. HCl für C₂H₅ · NH₂

C₈H₂₀NP Ber. N 8,69 %

Gef. „ 8,59; 8,42 %

Hydrolyse. Diese erfolgt ausserordentlich leicht; bei Zusatz von Wasser tritt Umsetzung unter lebhaftem Aufsieden ein. Äthylamin wird als m-Nitrobenzo-äthylamid identifiziert, Smp. 119—120°²⁾. Das Triäthylphosphinoxyd erstarrt nach dem Absaugen des Wassers zu einer krystallinischen Masse und wird zur Identifizierung in das Zinkjodidadditionsprodukt übergeführt, Smp. 97—99°³⁾.

¹⁾ *Blanksma*, C. **1903**, I, 506, Smp. 174°.

²⁾ *Slosson*, C. **1903**, I, 1166. Smp. 120°.

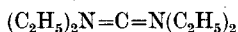
³⁾ *A. W. Hofmann*, A. Suppl. I, 12 (1861). Smp. 99°.

Verhalten beim Erhitzen. In der Hoffnung, ein Umlagerungsprodukt zu erhalten, wurde das Iminderivat 20 Std. im Rohr auf 150° erhitzt. Das Produkt riecht nach Triäthylphosphin, doch ist, wie die Destillation zeigte, die Hauptmenge unverändert.

Einwirkung von ungesättigten Verbindungen. Kohlendioxyd, Senföl, Isocyanat wirken ausserordentlich heftig ein, die Reaktion ist im folgenden Absatz beschrieben. Auch Thionylanilin setzt sich mit diesen aliphatischen Phosphiniminderivaten, zum Unterschied vom aromatisch substituierten, ausserordentlich lebhaft um; das erwartete Di-imidderivat des Schwefeldioxyds wurde aber nicht erhalten. Bei der Destillation tritt tiefgreifende Zersetzung ein; es entsteht Triäthylphosphinsulfid neben geringen Mengen Anilin¹⁾.

Umsetzung mit anderen ungesättigten Verbindungen versprechen gerade hier Erfolge und sollen weiter untersucht werden. Erwähnt sei, dass Kohlenmonoxyd zum Unterschied von Kohlendioxyd auf das Phosphinderivat nicht einwirkt.

Diäthylcarbodiimid.



Man erhält dieses Produkt sehr leicht durch Einwirkung von Äthylsenföl auf das obige Phosphiniminderivat. Zu 4,6 gr Triäthylphosphin-äthylimin lässt man tropfenweise unter Eiskühlung 3,5 gr Äthylsenföl zufließen. Das Di-imidderivat wird durch Vakuumdestillation isoliert, und so von dem Triäthylphosphinsulfid getrennt. Es ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 24,5° bei 11 mm.

0,0383 gr Subst. gaben 9,6 cm³ N₂ (14°, 713 mm)

C ₅ H ₁₀ N ₂	Ber. N 28,56 %
	Gef. „ 27,92 %

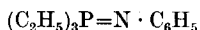
Zur Charakterisierung wurde das Diäthylcarbodiimid durch Erwärmen mit wenig Wasser und einem Tropfen konz. Salzsäure in Diäthylharnstoff übergeführt, Smp. 105—107°. Das aliphatische Di-imidderivat ist merkwürdigerweise viel beständiger als das Diphenylcarbodiimid, das sich sehr rasch polymerisiert. Erst nach mehrtägigem Stehen wird das Produkt dickflüssig. Das polymere Produkt ist noch nicht näher untersucht.

Das Carbodiimid kann sehr einfach auch durch Einleiten von Kohlendioxyd in Triäthylphosphin-äthylimin erhalten werden; dabei

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. G. von Planta.

tritt Reaktion unter starker Erwärmung ein, die durch Abkühlung gemässigt wird. Das erste Reaktionsprodukt, das Äthylisocyanat, wurde nicht nachgewiesen, es setzt sich sofort zu dem Di-imidderivat um. Dasselbe wird von dem Triäthylphosphinin durch Destillation im Vakuum getrennt und durch Überführen in Diäthylharnstoff charakterisiert. Bei Zugabe eines grossen Überschusses von Schwefelkohlenstoff wurde Äthylsenföf erhalten.

Triäthylphosphin-phenylimin.



Triäthylphosphin und Phenylazid reagieren unverdünnt explosionsartig miteinander, deshalb wird die Reaktion in Lösung vorgenommen.

Gibt man konz. ätherische Lösungen bei -80° zusammen, so kann durch vorsichtiges Erwärmen auf -20° bis zu Beginn der Stickstoffentwicklung und darauffolgendes rasches Abkühlen auf -80° das Phosphazid als feste Masse erhalten werden, die schon bei tiefer Temperatur schmilzt, bei -20° ein sehr zersetzliches Öl darstellt, und beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzt¹⁾.

Lässt man Triäthylphosphin und Phenylazid in ätherischer Lösung unter Kühlung in Wasserstoffatmosphäre aufeinander einwirken und destilliert nach Aufhören der Stickstoffentwicklung das Reaktionsprodukt im absoluten Vakuum, so erhält man das obige Phosphininiminderivat als schwachgelbe ölige Flüssigkeit, die bei 116° unter 0,08 mm siedet, Ausbeute 88%.

Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*. Modifikation *Krüger*.

0,2313 gr Subst. verbrauchten 11,12 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

C ₁₂ H ₂₀ NP	Ber. N 6,69%
	Gef. „ 6,73%

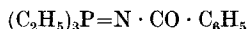
Hydrolyse. Das Produkt ist nicht ganz so empfindlich wie die rein aliphatisch substituierten Phosphininiminderivate; bei Zusatz von Alkohol tritt Hydrolyse ein, es bilden sich Phosphinoxyd und Anilin. Ebenso erfolgt bei Zusatz von Salzsäure Spaltung, was bei dem rein aromatischen Produkt nicht der Fall ist.

¹⁾ In der früheren Mitteilung (vergl. *Helv.* **2**, 646 (1919) ist ein kristallisiertes Produkt beschrieben, das aus Triäthylphosphin und Phenylazid erhalten worden ist. Wir dachten anfangs, dass dieser Körper das Phosphazid darstelle, wahrscheinlich liegt ein komplizierteres Umsetzungsprodukt vor. Wir arbeiteten damals in Kohlendioxidatmosphäre, und nach neuen Versuchen (siehe folgende Arbeit) reagieren auch die primären Reaktionsprodukte, die Phosphazide und Phosphazine, mit Carbonylenderivaten.

Einwirkung von Kohlendioxyd. Leitet man trockenes Kohlendioxyd in das Phosphiniminderivat, so tritt unter Erwärmung Reaktion ein; das primäre Reaktionsprodukt, Phenylisocyanat, setzt sich dabei sofort mit unverändertem Imin unter Bildung von Diphenylcarbodiimid um. Letzteres wird von dem Triäthylphosphinoxyd durch Destillation im absoluten Vakuum getrennt. Sdp. des Triäthylphosphinoxyds: 70° bei 0,1 mm, Sdp. des Diphenylcarbodiimids: ca. 120°.

Schwefelkohlenstoff reagiert unter starkem Erwärmen mit dem Triäthylphosphin-phenylimin; dabei erhält man Senföl neben Triäthylphosphinsulfid. Dass sich hier zum Unterschied vom vorigen Versuch das primäre Reaktionsprodukt bildet, liegt wohl daran, dass Schwefelkohlenstoff in viel grösserem Überschuss zur Einwirkung gebracht werden kann.

Triäthylphosphin-benzoylimin.



Bei Zusatz einer Lösung von 6,6 gr Benzoylazid in 50 cm³ reinem Äther zu 5,3 gr Triäthylphosphin in 50 cm³ Äther tritt sofort unter Stickstoffentwicklung stürmische Reaktion ein. Nach Absaugen des Lösungsmittels erhält man das Iminderivat durch Umkrystallisieren aus Petroläther in weissen Krystallen vom Smp. 62,5—63°. Ausbeute 8,3 gr = 82%. Das Iminderivat ist in Alkohol, Äther leicht löslich, in Petroläther schwer.

Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*, Modifikation *Krüger*.

0,2666 gr Subst. verbrauchten 5,80 cm³ 0,2-n. HCl für NH₃

0,2013 gr Subst. verbrauchten 4,17 cm³ 0,2-n. HCl für NH₃

C₁₃H₂₀ONP Ber. N 5,91%

Gef. „ 5,86; 5,81%

Hydrolyse¹⁾. Das Produkt wird leichter hydrolysiert als das entsprechende Triphenylphosphinderivat; nach eintägigem Stehen mit Wasser tritt Spaltung in Benzamid, Smp. 126°, und Triäthylphosphinoxyd ein. Sofort erfolgt dieselbe beim Erhitzen der wässrigen Lösung oder bei Zusatz von Kalilauge. Mit Säuren entstehen Salze, die noch nicht näher untersucht sind.

Verhalten beim Erhitzen. Beim Erhitzen über 120° tritt Zerfall in Triäthylphosphinoxyd und Benzonitril ein, die durch Destillation im Vakuum leicht getrennt werden können.

Schwefelkohlenstoff setzt sich mit diesem sonst recht reaktionsfähigen Phosphiniminderivat nicht um; nach mehrstündigem Erhitzen

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. H. Probst.

am Rückflusskühler wird das Phosphinin unverändert zurückerhalten. Erhitzt man dagegen im Bombenrohr längere Zeit auf über 100°, so erhält man als Zerfallsprodukte Benzonitril und Triäthylphosphinoxid.

Einwirkung von Stickoxydul auf Triäthylphosphin.

Stickoxydul wirkt auf Triphenylphosphin auch bei schwachem Erwärmen nicht ein. Mit Triäthylphosphin erfolgt dagegen beim Sdp. (127°) unter Stickstoffabspaltung ziemlich rasch Umsetzung zu Phosphinoxid. In einem Kölbchen wurde in siedendes Triäthylphosphin reines Stickoxydul eingeleitet, nachdem vorher die Luft durch Stickoxydul vollständig verdrängt war. Die entweichenden Gase, ein Gemisch von Stickoxydul und Stickstoff, wurden aufgefangen und durch Analyse (Verbrennung in der *Drehschmidt'schen* Platinkapillare) mit überschüssigem Wasserstoff festgestellt, dass das Gas ca. 20% Stickstoff enthielt, dass also reichlich Stickstoff abgespalten war. Nach dreistündigem Durchleiten von Stickoxydul wurden aus 2,5 gr Triäthylphosphin 2,5 gr Phosphinoxid erhalten; es hatte sich also fast das ganze Produkt umgesetzt.

Versuche mit Tri-isoamylphosphin¹⁾.

Darstellung von Tri-isoamylphosphin.

Bequemer als nach der älteren Angabe von *A. W. Hoffmann*²⁾ kann man das Produkt gemäss der Vorschrift von *H. Hibbert*³⁾ nach der *Grignard'schen* Methode herstellen. Man bereitet aus 327 gr technischem Isoamylbromid, 52 gr Magnesium und 600 cm³ reinem Äther eine *Grignard'sche* Lösung, lässt dann unter starker Kühlung eine Lösung von 150 gr Phosphortribromid in 190 cm³ absolutem Äther unter Kühlung zutropfen⁴⁾; dann wird mit Eiswasser versetzt, die ätherische Lösung abgegossen und mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Phosphin im absoluten Vakuum destilliert; Sdp. 131—132° bei 11 mm. Ausbeute 78 gr = 57,3%, berechnet auf Phosphortribromid. Sämtliche Operationen müssen wegen der Luft-

¹⁾ Diese Versuche wurden gemeinsam mit Herrn cand. chem. *Walter Müller* durchgeführt.

²⁾ *A. W. Hoffmann*, B. 4, 354 (1871).

³⁾ *H. Hibbert*, B. 39, 160 (1906).

⁴⁾ Es ist nicht nötig, einen grossen Überschuss von Isoamylbromid zu verwenden, wie *H. Hibbert* angibt; wir haben nur einen 30-proz. Überschuss verwendet.

empfindlichkeit des Phosphins in indifferenten Gasatmosphäre ausgeführt werden.

0,1439 gr Subst. geben 0,3845 gr CO₂ und 0,1759 gr H₂O

C ₁₅ H ₃₃ P	Ber. C 73,71	H 13,61 %
	Gef. „ 72,90	„ 13,68 %

Die Elementaranalyse gibt, wie allgemein bei aliphatischen Phosphinen, zu tiefe Werte. Eine Bestimmung nach *Messinger* wurde hier nicht ausgeführt, weil das Phosphin noch durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert wurde. Das Phosphin riecht nicht so unangenehm, wie das Triäthylphosphin, und ist auch nicht so autoxydabel wie dasselbe. Mit Schwefelkohlenstoff erhält man ein rotes Additionsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 72—73° schmilzt und durch Erhitzen sehr leicht in die Komponenten gespalten werden kann¹⁾. Mit Schwefel entsteht das Tri-isoamylphosphinsulfid, Smp. 95,5—96,5°.

Tri-isoamylphosphin-phenylphosphazid.



Bei Einwirkung von Phenylazid auf das Phosphin in der Kälte kann man das primäre Anlagerungsprodukt sehr leicht erhalten. Eine Lösung von 5,1 gr Phosphin in 30 cm³ reinem Petroläther wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 2,5 gr Phenylazid in 10 cm³ reinem Äther in Stickstoffatmosphäre versetzt. Nach halbstündigem Stehen scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der mit gekühltem Petroläther gewaschen wurde. Smp. 57—58°. Ausbeute 5,3 gr = 70%. Der Körper ist kurze Zeit haltbar, nach einigem Stehen tritt Zersetzung ein; in einem Fall erfolgte diese nach einigen Stunden spontan unter Verpuffung.

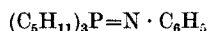
Zur Analyse wurde die abgespaltene Menge des Stickstoffs bestimmt, und derselbe mit Kohlendioxyd in ein Azotometer übergeleitet; die Zersetzung wurde in Amylalkohollösung vorgenommen.

0,9116 gr Subst. gaben 57,4 cm³ N₂ (7°, 724,6 mm)

C ₂₁ H ₃₃ N ₃ P	Ber. N 7,71 %
	Gef. „ 7,32 %

¹⁾ *H. Staudinger* und *Jutes Meyer*, *Helv.* **2**, 615 (1919).

Tri-isoamylphosphin-phenylimin.



Man erhält dieses Produkt durch Zersetzung des Phosphazids oder durch Einwirkung der Komponenten bei Zimmertemperatur. Farbloses Öl vom Sdp. 161° bei 0,04 mm.

Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*.

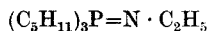
0,2068 gr Subst. verbrauchten 6,39 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

C ₂₁ H ₃₈ NP	Ber. N 4,17 %
Gef. „	4,32 %

Hydrolyse. Das Phosphinimin wird nicht so leicht hydrolysiert, wie das Äthylderivat, ist aber gegen Wasser viel empfindlicher als das Triphenylphosphin-phenylimin. Beim Erwärmen mit Wasser erfolgt glatte Spaltung zu Phosphinoxyd und Anilin.

Mit Schwefelkohlenstoff tritt unter Erwärmung Reaktion ein und es bildet sich Tri-amylphosphinsulfid und Senföl.

Tri-isoamylphosphin-äthylimin.



In Stickstoffatmosphäre wird zu einer Lösung von 9,7 gr Tri-isoamylphosphin in 20 cm³ Petroläther eine Lösung von 2,8 gr Äthylazid in Petroläther langsam zutropfen gelassen. Stickstoffentwicklung erfolgt erst bei schwachem Erwärmen, so dass auch hier das primäre Reaktionsprodukt, das Phosphazid, beständig zu sein scheint; es wurde aber nicht isoliert, sondern das Iminderivat nach Aufhören der Stickstoffentwicklung durch Destillation gereinigt. Es ist ein farbloses Öl vom Sdp. 119° bei 0,23 mm, das wie alle anderen aliphatischen Phosphiniminderivate gegen Feuchtigkeit äusserst empfindlich ist.

Die Analyse nach der von *Krüger* modifizierten *Kjeldahl*'schen Methode gab hier zu geringe Werte; es wurde darum mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, das abgespaltene Äthylamin nach Zusatz von Kalilauge übergetrieben, titriert und so der Stickstoffgehalt berechnet.

0,3186 gr Subst. verbrauchten 9,58 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

0,3207 gr Subst. verbrauchten 9,79 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

C ₁₇ H ₃₈ NP	Ber. N 4,87 %
Gef. „	4,21; 4,27 %

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Ketene, XXXVII. Mitteilung ¹⁾.

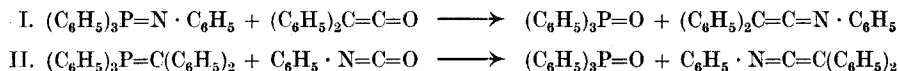
Keteniminderivate

von

H. Staudinger und E. Hauser.

(I. X. 21.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, dass man ein Keteniminderivat durch Umsetzung von Triphenylphosphinimin mit Diphenylketen erhalten kann:



Zu dem gleichen Produkt gelangt man auch durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Triphenylphosphin-diphenylmethylen (II). Die erste Reaktion geht leichter und glatter vor sich, als die zweite, und wir haben sie in verschiedener Richtung weiter verfolgt, um neue Keteniminderivate herzustellen.

1. Einwirkung von verschieden substituierten Ketenen auf Triphenylphosphin-phenylimin.

Ausser Diphenylketen haben wir Dimethylketen, Ketendicarbonester und schliesslich auch das einfache Ketene auf das Phosphiniminderivat einwirken gelassen. Dabei fanden wir, dass diese verschieden substituierten Ketene, die sich bei anderen Reaktionen so ausserordentlich verschiedenartig verhalten, fast alle gleich leicht mit den Phosphiniminderivaten unter Bildung der Keteniminderivate reagieren (I). Dies führt zu der Vorstellung, dass die Reaktionen der Ketene, die an der Carbonylgruppe stattfinden, von den Substituenten der Methylengruppe wenig beeinflusst werden.

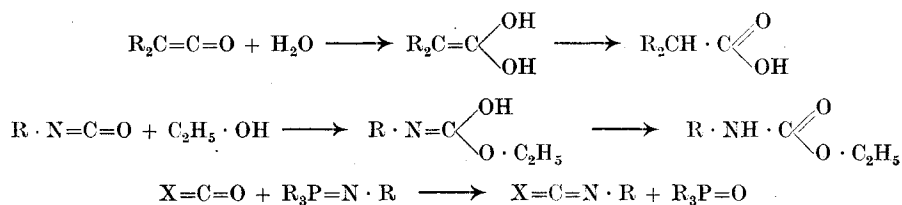
Wie die Ketene setzen sich, wie in der vorigen Arbeit beschrieben, alle Carbonylenderivate mit Phosphinimininen um. Wir haben also bei den Carbonylenderivaten zwei Gruppen von Reaktionen zu unter-

¹⁾ Ketene XXXIII. Mitt. B. 53, 1105 (1920); XXXIV. Mitt. Helv. 3, 853 (1920); XXXV. Mitt. Helv. 3, 862 (1920); XXXVI. Mitt. Helv. 4, 3 (1921).

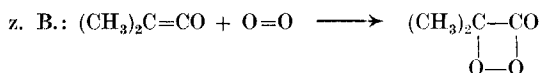
²⁾ B. 53, 72 (1920).

scheiden; die einen, welche an der endständigen Carbonylgruppe verlaufen, werden von den Substituenten wenig beeinflusst, während einige Reaktionen, die an der andern Doppelbindung vor sich gehen, stark von den Substituenten abhängen¹⁾. Zu den Carbonylreaktionen gehören ausser der Umsetzung mit Phosphinimin noch die Anlagerungen von Wasser, Alkohol, Aminen, die nicht nur bei allen Ketenen, sondern auch bei Isocyanaten leicht erfolgen. Diese Reaktion ist also folgendermassen zu formulieren:

I. Gruppe:



Zur zweiten Gruppe von Reaktionen gehören die Autoxydation und weiter die Anlagerung von ungesättigten Verbindungen, die nur bei einigen Ketenen eintritt, bei der Mehrzahl der Carbonylenverbindungen jedoch nicht stattfindet.



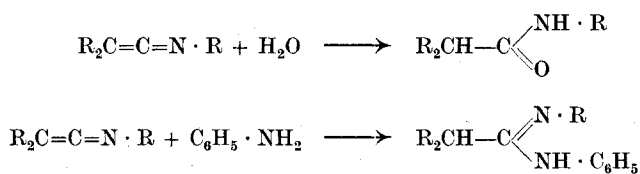
2. Einwirkung von Diphenylketen auf verschiedene Phosphiniminderivate.

Es treten hier Unterschiede in Bezug auf Reaktionsfähigkeit ein, wenn die Substituenten am Phosphor wie am Stickstoff geändert werden. Die Triphenylphosphinderivate sind reaktionsträger wie die Triäthylphosphinderivate; so setzt sich Triäthylphosphin-phenylimin viel leichter um, als Triphenylphosphin-phenylimin. Weiter ist das Triphenylphosphin-methylimin reaktionsfähiger als das Triphenylphosphin-phenylimin; also Substitution von aliphatischen Resten scheint in allen Fällen die Reaktionsfähigkeit entsprechend den in der vorigen Arbeit mitgeteilten Beobachtungen zu erhöhen. Einführung einer Benzoylgruppe drückt die Additionsfähigkeit sehr stark herab; das Triphenylphosphin-benzoylimin setzt sich mit Diphenylketen nur sehr langsam um; das Diphenylketen-benzoylimin konnte bisher noch nicht dargestellt werden.

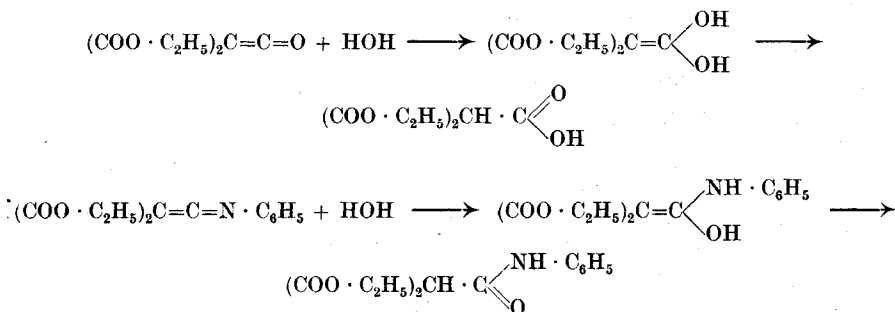
¹⁾ Das Gleiche haben wir in der vorstehenden Arbeit für die Azenderivate festgestellt.

3. Verhalten der Keteniminderivate.

Wie in der früheren Arbeit mitgeteilt, ist die Reaktionsträgheit der Keteniminderivate sehr auffallend; denn allgemein beobachtet man, dass ein Ersatz der Carbonylgruppe durch eine C=N—R-Gruppe die Reaktionsfähigkeit steigert. So sind die Isocyanate viel reaktionsfähiger als das Kohlendioxyd, die *Schiff'schen* Basen setzen sich leichter um als die entsprechenden Aldehyde und Ketone. Die Keteniminderivate zeigen nicht die mannigfaltigen Reaktionen der Ketene, sie sind nicht autoxydabel und lagern sich nicht an ungesättigte Verbindungen an. Gegen Alkohol und Wasser sind sie in der Regel recht beständig; erst bei Einwirkung von Säuren tritt Anlagerung von Wasser ein; dabei gehen die Keteniminderivate in die entsprechenden Säure-amidderivate über. Einzig mit Anilin und Phenylhydrazin findet eine etwas lebhaftere Umsetzung statt, die aber mit der energischen Einwirkung dieser Reagenzien auf die Ketene nicht zu vergleichen ist.



Diese grosse Beständigkeit zeigen nicht nur das Diphenyl- und das Dimethyl-keten-phenylimin, sondern auch das Keten-phenylimin und das Diphenylketen-methylimin. Nur das Phenylimin des Ketendicarbonesters ist etwas reaktionsfähiger als die anderen und setzt sich leicht mit Wasser unter Bildung des entsprechenden Säureanilids um. Die Reaktionsfähigkeit entspricht der des Ketendicarbonesters und es ist darnach anzunehmen, dass die Additionen nach folgender Gleichung zu formulieren sind, dass also, wie bei den Ketenen die C=O-Gruppe, hier die C=NR-Gruppe primär in Reaktion tritt.



Bei dieser Reaktionsträgheit ist es auffallend, dass die einfachen Keteniminderivate sich ausserordentlich schnell polymerisieren; so verwandelt sich sowohl das Keten-phenylimin, wie das Keten-äthylimin nach kurzem Stehen in ein dunkles, harziges, hochmolekulares Polymerisationsprodukt. Bei dem letzteren Ketenimin geht dies so schnell vor sich, dass es bisher nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte. Die am Kohlenstoff substituierten Keteniminderivate sind dagegen auch beim Erhitzen recht beständig und gehen nicht oder nur sehr langsam in harzige Polymerisationsprodukte über. Die für die Ketene charakteristischen, den Cyclobutandionderivaten entsprechenden dimolekularen Polymeren wurden hier bis jetzt nicht beobachtet.

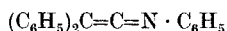
Wie die Bildung der hochmolekularen Produkte zu erklären ist, bleibt noch eine offene Frage; ebenso kann kein Grund dafür angegeben werden, warum hier die Kohlenstoffdoppelbindung, die in gewissen Ketenen so reaktionsfähig ist, in allen Fällen reaktionsträg ist. Weiter ist es, wie gesagt, überaus merkwürdig, dass die C=N-Gruppe in den Keteniminderivaten wenig zu Additionsreaktionen neigt, im Gegensatz zur C=O-Gruppe der Ketene.

In folgender Tabelle sind die bisher dargestellten Keteniminderivate aufgeführt, und man sieht daraus, dass sie schwächer farbig sind, als die Ketene; es macht sich auch hier wieder der Zusammenhang geltend, dass die farbigen Ketene die reaktionsfähigeren Verbindungen sind. Reaktionsfähigkeit und Farbe müssen hier wie in anderen Fällen eine gemeinsame Ursache haben.

$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \end{array} \right\}$	farblos C=C reaktionsträg	$\left. \begin{array}{l} \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$	farblos farblos
$\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O} \end{array} \right\}$	gelb orange C=C reaktionsfähig	$\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\}$	grünlich schwach gelb
		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{N} \cdot \text{CH}_3$	schwach gelb

Experimenteller Teil.

1. Diphenylketen-phenylimin.



Die Darstellung dieser Verbindung durch Umsetzung von Triphenylphosphin-phenylimin mit Diphenylketen ist schon früher beschrieben¹⁾. In gleicher Weise kann man das Produkt auch aus andern Phosphinimin-

¹⁾ H. Staudinger und Jules Meyer, B. 53, 72 (1920).

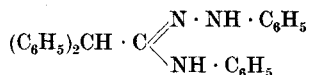
derivaten erhalten, doch ist die früher beschriebene Methode die bequemste.

2,2 gr Triäthylphosphin-phenylimin, in 10 cm³ reinem Benzol wurden in Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung von 2,6 gr Diphenylketen in 10 cm³ Benzol versetzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zum Entfernen von Triäthylphosphinoxyd mit Wasser geschüttelt; durch Eindampfen der wässrigen Lösung konnte dieses erhalten und als Zinkjodiddoppelsalz identifiziert werden. Aus der ätherischen Lösung wurde nach dem Trocknen das Keteniminderivat gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt, Smp. 54—56°.

In gleicher Weise ist das Produkt auch aus dem Phenyl-diäthylphosphin-phenylimin und Diphenylketen hergestellt worden¹⁾.

Reaktionen²⁾. Wie schon früher beschrieben, ist das Ketenimin ausserordentlich reaktionsträg und reagiert weder mit Wasser, Alkohol, noch mit ungesättigten Verbindungen. Durch Erwärmen mit Anilin geht es in das Diphenylacet-diphenylamidin über, das in reinem Zustand bei 114° schmilzt³⁾.

Noch leichter erfolgt Umsetzung mit Phenylhydrazin. Lässt man molekulare Mengen der beiden Körper aufeinander einwirken, so bildet sich unter Erwärmung folgendes Hydrazidinderivat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117° schmilzt.

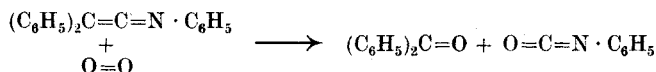


0,0978 gr Subst. gaben 0,2997 gr CO₂ und 0,0476 gr H₂O

0,1130 gr Subst. gaben 11,02 cm³ N₂ (17°, 749 mm).

C ₂₆ H ₂₃ N ₃	Ber. C 82,71	H 6,14	N 11,14%
	Gef. „ 83,59	„ 5,42	„ 11,40%

Leitet man endlich in das geschmolzene Keteniminderivat längere Zeit bei 150° Sauerstoff ein, so erfolgt Autoxydation, zum Teil im Sinne folgender Gleichung; ein Teil des Produktes wird verharzt.



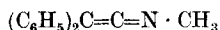
¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. *P. Graf*.

²⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. *F. Kuhn*.

³⁾ Das Produkt ist auch aus Diphenylthioketen erhalten worden; vgl. *Helv.* **3**, 861 (1920), dort ist der Smp. 111° angegeben; die beiden Produkte sind identisch.

Benzophenon und Phenylisocyanat lassen sich durch Destillation trennen, letzteres wird zur Charakterisierung in Diphenylharnstoff übergeführt. Der Unterschied zwischen der Autoxydationsfähigkeit des Ketenimins und des Diphenylketens ist ausserordentlich stark; Diphenylketen wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Luftsauerstoff in einigen Augenblicken verändert.

2. Diphenylketen-methylimin.



Zu der durch Einleiten von Methylazid in 12,6 gr Triphenylphosphin in 10 cm³ absolutem Benzol hergestellten Lösung von Triphenylphosphin-methylimin gibt man in Stickstoffatmosphäre 9,3 gr (1 Mol.) Diphenylketen in 10 cm³ abs. Benzol. Die Lösung erwärmt sich und nach kurzer Zeit fällt das Triphenylphosphinoxyd aus, Smp. 152—154°.

Das Benzol wird zum grössten Teil abgesaugt; dann wird vom ausgeschiedenen Phosphinoxyd abfiltriert. Das Keteniminderivat wird in Petroläther aufgenommen und nach dem Absaugen des letzteren im abs. Vakuum destilliert.

Das Diphenylketen-methylimin stellt eine gelbe ölige Flüssigkeit dar, welche bei 120° unter 0,2 mm Druck siedet.

0,2602 gr Subst. gaben 0,8172 gr CO₂ und 0,1511 gr H₂O

0,1686 gr Subst. gaben 9,05 cm³ N₂ (16°, 723 mm)

0,2171 gr Subst. gaben 11,65 cm³ N₂ (17°, 714 mm)

C₁₅H₁₃N Ber. C 86,91 H 6,32 N 6,76 %

Gef. „ 85,65 „ 6,49 „ 6,03; 5,94 %

Trotz wiederholter Destillation ist das Produkt nicht ganz rein.

Reaktionen. Auch dieses Produkt ist sehr beständig, reagiert in der Kälte weder mit Wasser, Alkohol, noch ungesättigten Verbindungen. Mit Anilin und Phenylhydrazin setzt es sich um, doch wurden die Reaktionsprodukte nicht untersucht.

Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure bildet sich unter Anlagerung von Wasser Diphenylessigsäure-methylamid, das sich als fester Niederschlag ausscheidet. Weisse Krystalle vom Smp. 164,5° aus Alkohol.

0,1378 gr Subst. gaben 7,7 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

C₁₅H₁₅ON Ber. N 6,23 %

Gef. „ 6,07 %

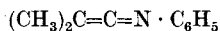
Gegen Sauerstoff ist das Produkt recht beständig; in der Kälte wird es nicht autoxydiert, beim Erhitzen erfolgt Einwirkung. Methylisocyanat konnte nicht erhalten werden, es bilden sich harzige Produkte.

Beim längeren Erhitzen ist der Körper beständig; nach 20-stündigem Erhitzen auf 100° wurde er grössten Theils unverändert wieder zurück-erhalten. Zum Unterschied von den einfachen Keteniminkörpern zeigt er geringe Tendenz zur Polymerisation.

Er wurde schliesslich mit Kohlendioxyd längere Zeit bei höherer Temperatur behandelt, in der Hoffnung, dass durch analoge Umsetzung, wie bei den Phosphiniminderivaten, Rückbildung von Keten eintreten würde; das Produkt bleibt aber unverändert.

Methyljodid lagert sich hier beim Stehen an, während bei dem Diphenylketen-phenylimin keine Einwirkung erfolgt. Das krystallisierte Jodmethylat ist bis jetzt nicht näher untersucht.

3. Dimethylketen-phenylimin¹⁾.



Zu ca. 6 gr Dimethylketen gibt man unter Kühlung auf -80° in Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 30 gr Triphenylphosphin-phenylimin in Chloroform zu. Die Umsetzung erfolgt sehr leicht schon bei tiefer Temperatur, denn kurz nach dem Zusammengeben ist schon der stechende Geruch des Keteniminderivates bemerkbar. Nach 12-stündigem Stehen bei -80° wird abfiltriert und so von Phosphinoxyd und unverändertem Imin getrennt. Das Lösungsmittel wird abgesaugt und das Ketenimin in Petroläther aufgenommen, während Phosphinoxyd und Phosphinimin unverändert bleiben. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wird im Vakuum destilliert und das Ketenimin als schwach gelbgrüne Flüssigkeit erhalten, die bei 98—100° bei 12 mm siedet. Es besitzt einen sehr unangenehmen, stechenden, zu Tränen reizenden Geruch, der an den eines aliphatischen Isocyanats, wie an den des Dimethylketens erinnert, aber unangenehmer ist.

0,1257 gr Subst. gaben 0,3802 gr CO₂ und 0,0885 gr H₂O

0,1379 gr Subst. gaben 11,8 cm³ N₂ (22,5°, 722 mm)

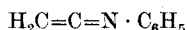
C₁₀H₁₁N Ber. C 82,70 H 7,64 N 9,65%

Gef. „ 82,49 „ 7,88 „ 9,35%

Auch dieses Keten ist recht beständig; mit Wasser und Alkohol reagiert es nicht, bei Zugabe von konz. Salzsäure geht es unter Wasseranlagerung in Isobuttersäure-anilid über, Smp. 104° aus Petroläther. Weitere Reaktionen wurden mit diesem Körper nicht ausgeführt. An der Luft ist er zum Unterschied von Dimethylketen recht beständig und wird wenigstens in der Kälte nicht autoxydiert.

¹⁾ Diese Versuche wurden von Herrn dipl. Ing.-Chem. P. Meyer gemeinsam mit Herrn cand. chem. M. Lüthy ausgeführt.

4. *Keten-phenylimin.*



Man kann dieses Produkt erhalten, wenn man bei tiefer Temperatur Triphenylphosphin-phenylimin mit Keten umsetzt. Das Keten wurde nach der Methode von *Schmidlin* und *Bergmann*¹⁾ durch pyrogene Zersetzung des Acetons hergestellt; und zwar lässt man das Aceton in Stickstoffatmosphäre tropfenweise in eine im elektrischen Ofen auf 710° erhitzte Quarzröhre, die mit Tonscherben gefüllt ist, fließen. Das Keten wird in den auf -80° gekühlten, mit wenig Äther beschickten Spiralvorlagen aufgefangen.

In eine Suspension von 20 gr fein zerriebenem Triphenylphosphin-phenylimin in 150 cm³ absolutem Petroläther, die auf -20° gekühlt ist, destilliert man im schwachen Stickstoffstrom ca. 6 gr = 2,5 Mol. Keten ein. Auch bei tiefer Temperatur erfolgt rasche Umsetzung; es ist für gute Kühlung Sorge zu tragen, da sich sonst das Ketenimin zu stark polymerisiert. Nach kurzem Stehen wird vom Phosphinoxyd abfiltriert und mit tiefsiedendem Petroläther nachgewaschen; das Oxyd ist durch Polymerisationsprodukte des Ketenimins dunkel gefärbt. Das Lösungsmittel wird rasch abgesaugt und der dunkle, fast schwarze Rückstand im absoluten Vakuum destilliert.

So erhält man das Keten-phenylimin als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 35° unter 0,1 mm Druck siedet. Bei ca. -40° erstarrt sie zu einer farblosen Krystallmasse. Die Ausbeute variiert stark, je nach den Versuchsbedingungen, im günstigsten Fall wurden aus obiger Menge ca. 4 gr Ketenimin = 40% Ausbeute erhalten. Bei höherer Temperatur polymerisiert es sich ausserordentlich schnell, so dass man bei der Destillation unter 15 mm Druck nur eine sehr geringe Ausbeute erhält. Das Keten besitzt einen stechenden Geruch, der stark zu Tränen reizt.

Die Verbrennung der Substanz ist schwierig, da das Produkt beim Erhitzen in eine hochmolekulare, schwer verbrennbare Masse übergeht. Nach der *Dumas*'schen Methode wurden für Stickstoff viel zu tiefe Werte erhalten, günstigere Resultate lieferte die Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*, Modifikation *Krüger*.

0,2424 gr Subst. verbrauchten 17,95 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

0,2939 gr Subst. verbrauchten 22,56 cm³ 0,1-n. HCl für NH₃

C₈H₇N Ber. N 11,96 %

Gef. „ 10,37; 10,75 %

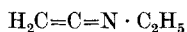
¹⁾ *Schmidlin* und *Bergmann*, B. **43**, 2821 (1910).

Polymerisation. Das Keteniminderivat ist nur ganz kurze Zeit beständig. Eingeschmolzene Proben gehen schon innerhalb 12 Stunden in ein fast schwarzes, festes, amorphes Polymerisationsprodukt über. Auch bei der Destillation im abs. Vakuum bleibt ca. die Hälfte polymerisiert im Kölbchen zurück.

Weitere Reaktionen. Für sonstige Reaktionen wurde eine Lösung des Ketenimins in Petroläther benutzt. Die Reaktionsträgheit dieses Ketenimins gegenüber anderen Reagenzien ist überraschend, wenn man sie mit der starken Neigung zur Polymerisation vergleicht; die Reaktionen bleiben nicht etwa deshalb aus, weil die Polymerisation zu rasch verläuft, denn bei Zugabe von Verdünnungsmitteln ist das Keten haltbarer. Mit Wasser und Alkohol erfolgt keine Einwirkung; mit verdünnter Salzsäure bildet sich langsam, mit wenig konz. Salzsäure momentan Acetanilid vom Smp. 111—113°. Anilin wirkt unter schwacher Erwärmung ein; es entsteht das Diphenyl-acetamidin. Phenylhydrazin reagiert noch etwas energischer, das Reaktionsprodukt wurde nicht untersucht.

Das Ketenimin wurde endlich mit Benzaldehyd, Dimethylamino-benzaldehyd, Benzilidenanilin, Thiobenzophenon und Azodicarbonester versetzt; in keinem Fall war eine Reaktion bemerkbar. Ebenso erfolgt keine Umsetzung mit Chinolin und Schwefelkohlenstoff, und es wird auch bei tiefer Temperatur nicht autoxydiert. Dagegen lagert sich Methyljodid an, das daraus gebildete Salz der quaternären Ammoniumbase wurde bisher noch nicht untersucht.

5. Keten-äthylimin¹⁾.

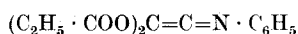


Triphenylphosphin-äthylimin wurde durch Umsetzung einer Petrolätherlösung von Triphenylphosphin und Äthylazid hergestellt, dann wurde das Keten bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit unter Durchleiten von Stickstoff in die Suspension des Aethylimins in Petroläther bei -80° eindestilliert. Auch bei tiefer Temperatur findet rasch Umsetzung statt, und die Reaktionsmischung färbt sich an den oberen Stellen, die nicht stark gekühlt sind, sofort braun. Arbeitet man bei -20° , so erhält man ein tiefdunkles Polymerisationsprodukt. Die Petrolätherlösung wird bei tiefer Temperatur filtriert, beim Absaugen des Lösungsmittels färbt sich der Rückstand dunkel und bei der Destillation

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn cand. chem. G. Widmer.

im Vakuum gehen bei tiefer Temperatur nur wenige Tropfen über, die nach dem Geruch ev. das Ketenimin darstellen. Zur Reindarstellung des Ketenimins müssten sämtliche Operationen bei sehr tiefer Temperatur durchgeführt werden. Der vorstehend beschriebene Versuch lässt erkennen, dass, wie zu erwarten war, das aliphatisch substituierte Ketenimin noch unbeständiger ist, so dass es schon bei Zimmertemperatur in hochmolekulare dunkle Massen übergeht.

6. Ketenphenylimin-dicarbonester.



4,8 gr Ketendicarbonester¹⁾ in 10 cm³ Petroläther werden in Stickstoffatmosphäre zu einer Suspension von 9,1 gr Triphenylphosphinphenylimin in 100 cm³ Petroläther und 20 cm³ Äther gegeben. Nach einmaligem Aufsieden wird vom ausgeschiedenen Triphenylphosphin-oxyd abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man beim Abkühlen weisse Krystalle von obigem Keteniminderivat, die mit reinem Äther gewaschen werden. Smp. 80—83°.

0,1004 gr Subst. gaben 4,63 cm³ N₂ (17°, 728 mm)
 0,1020 gr Subst. gaben 0,2392 gr CO₂ und 0,0558 gr H₂O

C ₁₄ H ₁₅ O ₄ N	Ber. C	64,34	H	5,79	N	5,36 %
	Gef. „	64,97	„	6,22	„	5,10 %

Das Keteniminderivat ist viel empfindlicher gegen Feuchtigkeit als die anderen Produkte; Wasser ohne Zusatz von Säuren führt es in Dicarbäthoxy-methancarbonsäure-anilid über, Smp. 123—124°

Schon beim Umkrystallisieren aus feuchtem Äther tritt Wasseranlagerung ein; die Hauptmenge des Ketenimins ging uns dadurch verloren. Weitere Reaktionen konnten bisher mit diesem Produkt nicht ausgeführt werden.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Darstellung vergl. *H. Staudinger* und *H. Hirzel*, *B.* **50**, 1024 (1917).

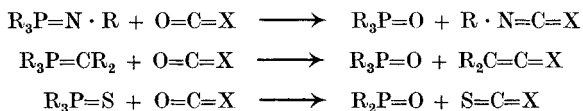
Über organische Phosphorverbindungen, V. Mitteilung¹⁾. Über die Einwirkung von Carbonylenderivat auf Phosphazine

von

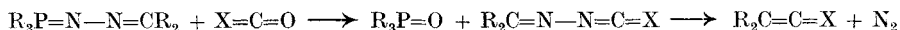
H. Staudinger und W. Brauholtz.

(1. X. 21.)

In früheren Arbeiten ist gezeigt worden, dass sich Phosphiniminderivate, Phosphinmethylenderivate und endlich Phosphinsulfide mit Carbonylenderivaten (Ketenen, Isocyanaten und Kohlendioxyd) oder Thiocarbonylenderivaten (Schwefelkohlenstoff und Senföl) nach folgenden Gleichungen umsetzen^{2) 3)}.



Dabei beobachteten wir, dass die Phosphiniminderivate besonders leicht und glatt reagieren, schwerer die Phosphinmethylenderivate, während die Phosphinsulfide sich nur mit dem reaktionsfähigen Diphenylketen glatt umsetzen; die Phosphinmethylenderivate sind weiter schwer zugänglich und bisher nur in wenigen Vertretern bekannt. Wir versuchten deshalb die Umsetzung von Phosphazinen mit Carbonyl- und Thiocarbonylenderivaten, in der Hoffnung, dass hier die Spaltung an der Phosphorstickstoffbindung sehr leicht eintreten würde. Die primär erhaltenen stickstoffhaltigen Spaltprodukte sollten dann unter Stickstoffabgabe in dieselben Verbindungen übergehen, die man aus Phosphinmethylenderivaten erhält.



¹⁾ IV. Mitteilung siehe vorstehend, *Helv.* **4**, 861 (1921).

²⁾ *H. Staudinger und Jules Meyer*, *Helv.* **2**, 636 (1919).

³⁾ *H. Staudinger, G. Rathsam, Kjelsberg*, *Helv.* **3**, 853 (1920).

Thiobenzophenon auf¹⁾). Ebenso verläuft mit Thionylanilin die Umsetzung nicht glatt; es entsteht ausser Phosphinoxid noch Phosphinsulfid, ferner ein Öl, das beim Erhitzen verschiedene Zersetzungsprodukte, unter anderm Benzophenon, liefert.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Metallhydride II. Hydride der Erdalkalimetalle und des Lithiums

von

Fritz Ephraim und Eduard Michel.

(1. X. 21.)

Die Bildungsmöglichkeit und das thermische Verhalten der Hydride des Lithiums, Calciums, Strontiums und Bariums sind, wie wir zu unserer Überraschung fanden, durchaus verschieden von denen des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums²⁾). Dies tritt schon bei der Darstellung hervor. Während sich die Alkalihydride mit äusserster Langsamkeit bilden, vollzieht sich die Reaktion zwischen Wasserstoff und den Erdalkalimetallen, sowie dem Lithium mit stürmischer Heftigkeit und in kürzester Zeit. Die Gewinnung reiner Hydride in beliebigen Mengen bietet hier gar keine Schwierigkeit, wenn man im Besitze der freien Metalle ist.

Auch bei der thermischen Dissoziation sind, wie wir fanden, die Unterschiede im Verhalten der beiden Gruppen gross; während der Dissoziationspunkt bei den ersten Gliedern der Alkalihydride durch Entzug von Wasserstoff nur wenig geändert wird, der Abbau also hier fast völlig bei annähernd konstanter Temperatur vor sich geht, setzt bei den Erdalkalihydriden ein teilweiser Entzug von Wasserstoff schon bei den ersten Gliedern die Zersetzungstemperatur des Restes ganz gewaltig herauf.

¹⁾ Thionylmethylenderivate, die zu Schwefeldioxyd in demselben Verhältnis stehen, wie Ketene zu Kohlendioxyd, wurden von uns auf verschiedene Weise, leider bisher vergeblich, herzustellen versucht. Nach obigem Versuch zu schliessen, wären sie nicht existenzfähig.

²⁾ Helv. 4, 762 (1921).

Hier bilden offenbar Hydrid und Metall *vollkommene Reihen fester Lösungen ineinander*.

Während weiterhin die Dissoziationstemperaturen der verschiedenen Alkalihydride ganz auffallend nahe beieinanderliegen, zeigen sich die der Erdalkalihydride weit voneinander entfernt. Die Stabilität nimmt zu in der Reihenfolge $Ba < Sr < Ca < Li$. Sie ist hier überhaupt grösser als bei den Alkalimetallen; der Anschluss des Lithiumhydrides an die Hydride der Erdalkalimetalle und seine völlige Verschiedenheit sind von Interesse.

Lithium und die Erdalkalimetalle sind bei der Temperatur, bei der die Hydrierung beginnt, noch nicht geschmolzen. Es ist möglich, dass hierin der Grund für den glatten Verlauf der Reaktion liegt, es kann aber auch sein, dass die Fähigkeit der Erdalkalihydride, Metall zu lösen, mit eine Rolle spielt; das Metall diffundiert in das geschmolzene Hydrid hinein, was bewirkt, dass sich nicht eine mit Wasserstoff gesättigte Haut um einen unangegriffenen Kern bilden kann. Auch liegen bei den Erdalkalihydriden Hydrierungs- und Dissoziationstemperatur weiter auseinander als bei den Alkalihydriden. Schliesslich ist vielleicht die Lösungsfähigkeit für unverbundenen Wasserstoff in den Metallen ein Umstand, der die Reaktion beeinflusst, denn dass sich Wasserstoff sowohl in Alkali- wie in Erdalkalimetallen legierungsartig lösen kann, ist sicher, und dass die Auflösung eine Vorstufe der Hydridbildung ist, darf angenommen werden.

1. Lithiumhydrid.

Die erste kurze Notiz über die Lithiumwasserstoffverbindung stammt von *Troost* und *Hautefeuille*¹⁾, und die älteste genauere Beschreibung verdanken wir *Guntz*²⁾. Die vorliegenden Untersuchungen können dessen zutreffende Angaben über die Darstellung durch einige Einzelheiten erweitern.

Eine gewogene Menge, im Mittel 0,3 gr Lithium³⁾ wurde mit Filtrierpapier vom Paraffinöl befreit und in eines der S. 767 erwähnten Stahlrohre gebracht, welche auf der einen Seite durch einen eingepressten und verschweissten Eisenpfropfen verschlossen waren; das Stahlrohr wurde in einem Schutzrohr aus Quarz oder Porzellan im elektrischen Ofen montiert und mit Manometer, Wasserstoffbehälter und Quecksilberpumpe verbunden. Eine erste Erhitzung im Vakuum hatte den Zweck, etwa noch vorhandene Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Nach dem Füllen des Apparates mit

¹⁾ C. R. **78**, 807 (1874).

²⁾ C. R. **122**, 244; **123**, 694 (1896).

³⁾ Lieferant: *De Haën*, Seelze (Hannover).

Wasserstoff wurde aus dem abgelesenen Druck und dem bekannten Inhalt des Apparates sein auf 0° und Normaldruck reduziertes Volumen berechnet. Während des Anheizens stieg der Druck infolge der Erwärmung des Reaktionsrohres vorerst um einige Millimeter an, aber schon bei ungefähr 300° konnte ein Sinken des Druckes beobachtet werden, was auf langsamen Beginn der Reaktion schliessen liess. Ihre Geschwindigkeit ist ziemlich unbedeutend; sie steigt auch mit der Temperatur nur langsam an, bis die Reaktion bei 580—660° ihre volle Kraft entwickelt und dann in 10—20 Minuten zu Ende kommt. Die Reaktionswärme ist so bedeutend, dass das Porzellanrohr die Temperaturschwankung nicht immer auszuhalten vermochte. Es wurde deshalb in der Folge ein Quarzrohr verwendet. Die Temperatur, bei der die Hauptreaktion einsetzt, ist wahrscheinlich von der Schnelligkeit des Anheizens etwas abhängig, aber auch von andern Umständen, wie von der Beschaffenheit der Oberfläche des Metalls usw. Die Menge des Wasserstoffs, die in der Induktionszeit gebunden wird, ist um so grösser, je langsamer angeheizt worden ist. Es ist deshalb vorteilhaft, den Versuch recht lange hinzuziehen, wenn man im Porzellanrohr arbeitet, weil dann die Hauptreaktion und die dabei auftretende Wärmemenge klein gehalten werden können. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Versuchs-Nr.	112	113	116	119	124
Verwendetes Lithium . . . gr	0,310	0,329	0,3854	0,2578	0,2470
Verbrauch an Wasserstoff					
ber. cm ³	500	530	622	416	399
gef. cm ³	425	495	577	389	387
Ausbeute an LiH %	85	93	92,7	94,1	97
Davon in der Induktionsperiode gebunden %	30	14	43	24	24
Versuchsdauer in Minuten . .	180	85	255	70	210
Dauer des Anheizens und der In- duktionsperiode in Minuten	165	65	235	60	195
Dauer der Hauptreaktion in Minuten	15	20	20	10	15
Temperatur bei Beginn der Re- aktion (Induktionsperiode).	300°	370°	280°	420°	300°
Temperatur bei Beginn der Hauptreaktion	583°	622°	659°	661°	630°

Versuch 124 ist in bezug auf die Zeitdauer mit den andern nicht vergleichbar, da er in der Induktionszeit unterbrochen während 90 Minuten bei konstanter Temperatur gehalten werden musste. Tensionsmessungen wurden mit den Präparaten 113 bis 124 ausgeführt.

Dass der Verbrauch an Wasserstoff den theoretischen Wert nie ganz erreicht, liegt zum grossen Teil an der Angreifbarkeit aller Gefässmaterialien durch das geschmolzene Lithium. Nach den Untersuchungen früherer Forscher ist Eisen als Gefässmaterial noch am besten geeignet, gar nicht Nickel, Silber, Platin oder Graphit. Der

Mangel eines brauchbaren Gefässmaterials macht beim Lithiumhydrid eine Tensionsaufnahme fast unmöglich, wirkt aber auch bei den Erdalkalihydriden störend.

Über die *Tension des Lithiumhydrids* liegen unseres Wissens nur eine Angabe von *Guntz*¹⁾ vor, der beim Schmelzpunkt bei 680° einen Druck von 27 mm gemessen hatte, und eine ungefähre von *Moers*²⁾, der den Druck bei 700° auf 40 mm schätzt.

Schon der erste Versuch einer Tensionsbestimmung, welcher mit dem Präparat von 93-proz. Hydrid unternommen wurde, ergab ein recht vollkommenes Bild über den Verlauf dieser Versuche. Das Hydrid befand sich dabei in einem Stahlrohr, das von einem Porzellanrohr umgeben war. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement gemessen. Von 450° an machte sich ein kleiner Druck bemerkbar, der bei 649° 30 mm erreichte. Nach kurzem Absaugen konnte bei 654° mit 32 mm einigermaßen Konstanz erreicht werden. Mit dem Höhergehen der Temperatur stieg dann der Druck unerwarteterweise ausserordentlich rasch an.

Bevor jedoch ein weiterer Punkt aufgenommen werden konnte, sprang das Porzellanrohr. Die Versuche 117 und 118 mit dem Präparat 116 endigten mit demselben Ergebnis. Als einzige Gleichgewichtslage wurde der Punkt 640°—19 mm gemessen. Für die weiteren Versuche wurde deshalb ein Quarzrohr verwendet. Nachdem ein neuer Anteil Hydrid dargestellt worden war, konnte in Versuch 120 bei 610° ein Druck von 22 mm festgelegt werden. Dieser wurde nach kurzem Absaugen auf 11 mm ermässigt; in einer halben Stunde stieg er dann bei derselben Temperatur nur auf 14 mm. Der Ofen wurde auf 715° eingestellt und nach einer Stunde hatte der Druck 500 mm überschritten und zeigte keine Neigung zur Konstanz. Nachdem festgestellt worden war, dass der Apparat völlig luftdicht schliesst, wurde in einer neuen Erhitzung (Nr. 121) das Wertepaar 642°—29 mm gewonnen. Der weitere Verlauf ergibt sich aus den Zahlen:

Zeit	Temperatur	Druck
17h 00	642°	29 mm
05	705°	95 mm
10	705°	225 mm
15	708°	271 mm
30	709°	451 mm
45	710°	615 mm
18h 00	710°	715 mm = Barometerstand
15	652°	791 mm
20	586°	799 mm
20h 05	105°	722 mm

¹⁾ C. R. 123, 694 (1896).

²⁾ Z. an Ch., 113, 179 (1920).

Die folgende dritte Aufnahme bezweckte, nachdem bei 710° eine Konstanz nicht zu erreichen war, eine solche bei etwa 670° abzuwarten. An Gleichgewichtspunkten ergaben sich:

Zeit	Temperatur	Druck
12h 00	524°	33 mm
13h 50	610°	64 mm
14h 15	639°	69 mm

Von den weitem Ablesungen seien einige herausgegriffen:

Zeit	Temperatur	Druck
14h 45	670°	246 mm
15h 06	670°	398 mm
15h 21	671°	751 mm!
15h 25	590°	804 mm!
17h 15	528°	680 mm

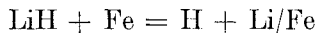
Das Ergebnis aller dieser Versuche ist also dies, dass Druckkonstanz nur bis etwa 650° — und auch da nur sehr ungenügend — erhalten werden kann, dass aber bei höhern Temperaturen, oberhalb des Schmelzpunktes, der Druck unaufhörlich ansteigt und Atmosphärendruck weit überschreitet.

Die Gleichgewichtswerte bei tieferen Temperaturen sind bei den verschiedenen Aufnahmen nicht gut übereinstimmend:

Vers.-Nr.	Temp.	Druck	Vers.-Nr.	Temp.	Druck
122	524°	33 mm	122	639°	69 mm
120	610°	22 mm	117	640°	19 mm
		14 mm	121	642°	29 mm
122		64 mm	114	649°	30 mm

Wir suchten nun die Minimaltemperatur, bei der dieser stetige Temperaturanstieg beobachtet werden konnte. Er liess sich feststellen bei 715° sowohl, wie auch bei 670° und selbst bei 640° vollzieht er sich, wie wir gleich sehen werden, noch deutlich.

Man gewinnt den Eindruck, dass es sich hierbei nicht mehr um Wasserstoff handeln kann, der infolge der thermischen Dissoziation entbunden worden ist, sondern infolge eines gänzlich anders gearteten chemischen Vorgangs. Nach dem Öffnen des Rohres fand sich, dass das Eisenrohr aussen mit einem weissgrauen Material und das Quarzrohr am Grunde mit einer Schicht von braunem Silicium bedeckt waren. Da die Mündung des Eisenrohres ausserhalb des Ofens lag, und das andere Ende verzapft und verschweisst war, muss das Lithium durch das Eisen diffundiert sein; es reagierte dann teilweise mit dem Wasserstoff, teilweise aber mit dem Sauerstoff des Quarzes. Diese Erscheinung lässt darauf schliessen, dass Eisen mit Lithium beschränkt mischbar ist¹⁾. Der von der Temperatur unabhängige Druckanstieg erklärt sich nun zwanglos, wenn man annimmt, dass nicht nur das überschüssige Lithium im Eisen verschwindet, sondern dass *das Hydrid mit dem Eisen eine Reaktion*



eingeht. *Moers*²⁾ fand übrigens eine ähnliche Reaktion auch zwischen Lithiumhydrid und Quecksilber. Ob sich das Lithiumhydrid dabei zuerst im Eisen löst und dann der Wasserstoff frei wird, der nun im Eisen überschüssig vorhanden ist, oder ob die Bindung zwischen Lithium und Wasserstoff vor dem Eintritt des Lithiums in das Eisen gelöst wird, ändert für uns am Bilde nichts, da dies nur eine Einzelfrage über den Reaktionsvorgang darstellt. Auf alle Fälle ist die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisen unbedeutend; nach *Sieverts*³⁾ énthalten 100 gr Eisen bei 700⁰ weniger als ein Milligramm Wasserstoff, Legierungen bedeutend weniger.

*Moers*²⁾ gibt bei Versuchen, die er mit geschmolzenem Lithiumhydrid in Eisenschiffchen angestellt hat, an, dass Lithiumhydrid die Wandungen des Schiffchens überkletterte und sich nach dem Versuch unterhalb des Schiffchens vorfinde. Da wir mit 20 cm langen, einseitig geschlossenen Eisenhülsen arbeiteten, und sich das Lithium nachher genau an der Stelle und nur an der Stelle vorfand, an der es zuerst gelegen hatte, jedoch ausserhalb des Rohres, so kann ein Übersteigen hier nicht stattgefunden haben. Vielmehr drang das Lithium, das durch das Eisen aus dem Hydrid freigemacht wurde, durch das Eisen hindurch. Man konnte auch nach dem Versuch die Sinterstellen von aussen an dem Rohr deutlich erkennen.

¹⁾ Bei *Tammann*, Metallographie (1914) finden sich keine Angaben über die Legierungsfähigkeit des Lithiums mit dem Eisen.

²⁾ l. c. ³⁾ Z. ph. Ch. **77**, 591 (1911).

Moers hat in einer vielbeachteten Arbeit geschmolzenes Lithiumhydrid der Elektrolyse unterworfen und dabei festgestellt, dass es unter deren Einfluss in Lithium und Wasserstoff zerfällt, wobei der Wasserstoff nur anodisch zur Abscheidung kommen kann. Obwohl der Salzcharakter des Lithiumhydrids nicht unwahrscheinlich ist, und auch eine anodische Abscheidung von Wasserstoff durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt, scheinen uns doch die experimentellen Beweise durch *Moers* noch nicht ganz einwandfrei erbracht. Elektrolysierte er doch Lithiumhydrid bei 630° im Eisenschiffchen mit einer Stromstärke von 3 Amp., die in der kleinen angewandten Hydridmenge möglicherweise noch eine weitere Erhitzung hervorrief. Nun fanden wir aber, dass bei 640° das Eisen das Hydrid schon merklich in Lithium und Wasserstoff zerlegt. Aber selbst ohne Mitwirkung des Eisens, die ja bei der kurzen Reaktionsdauer nur eine kleinere Rolle spielt, muss nach unsern Beobachtungen allein schon unter der Wirkung der Arbeitstemperatur auch ohne Mitwirkung des elektrischen Stromes Wasserstoff und Lithium entstehen. *Moers* arbeitete nämlich im Vakuum und hier stellt sich bei seiner Ausgangstemperatur schon ein recht erheblicher Wasserstoffdruck her, der durch die Heizwirkung des Stromes noch erhöht werden muss. —

Ein letzter Versuch zur Bestimmung der Dissoziationstemperatur des Lithiumhydrids wurde in der Weise vorgenommen, dass der bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff gefüllte, jedoch kein Lithium enthaltende Apparat erhitzt wurde, um zunächst die Druckzunahme infolge der Erwärmung festzustellen. Dann wurde darin Lithiumhydrid dargestellt (Nr. 124) und dieses mit demselben Anfangsdruck auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Die Temperatur, bei der die beiden Erhitzungskurven voneinander abzuweichen beginnen, hätte dann der Dissoziationstemperatur entsprochen, bei der das Hydrid mehr als Atmosphärendruck besass. In der Tabelle sind die Ablesungen zusammengestellt:

Versuch 125			
Zeit	Temperatur	Druck	
		leer	mit LiH
10h 25	624°	733 mm	733 mm
10h 50	650°	735 mm	753 mm
11h 45	650°		799 mm
12h 10	650°		816 mm
13h 50	640°	ca. 734 mm	864 mm
15h 00	640°		899 mm
16h 30	640°		937 mm
17h 20	640°		966 mm

Obschon ein Gleichgewicht nicht erreicht worden ist, wurde der Versuch dennoch abgebrochen, da offensichtlich diese Drucke nicht den Tensionsdrucken entsprechen und also auch bei 640° bei genügend langer Einwirkungsdauer eine kontinuierliche Entwicklung von Wasserstoff vor sich geht.

Das Resultat der Versuche mit Lithiumhydrid zur Bestimmung dessen Zersetzungsdruckes lautet also dahin, dass die Abgabe von Wasserstoff bei 450° merklich beginnt und der Druck bei 640° höchstens 70 mm erreicht.

2. Calciumhydrid.

Eine Untersuchung von *Sieverts*¹⁾ zeigt, dass der eigentlichen Reaktion zwischen Calcium und Wasserstoff noch andere Vorgänge voraus und parallel gehen; grobkristallinisches Handels-calcium nimmt schon bei Zimmertemperatur Wasserstoff auf, mit grösserer Geschwindigkeit zwischen 150 und 300° , verliert oberhalb dieser Temperatur seine Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff und erlangt sie dann wieder von 600° an; oberhalb des Schmelzpunktes reagiert es mit sehr grosser Geschwindigkeit²⁾. Die Ursachen dieses eigenartigen Verhaltens sind noch nicht bekannt. Aber sehr wahrscheinlich ist die Aufnahme von Wasserstoff zwischen 150 und 300° nicht eine Hydridbildung, sondern vielmehr nur eine blossе Absorption, während die eigentliche Verbindung erst bei höherer Temperatur gebildet wird. Auf alle Fälle erschöpft sich das Verhalten des Wasserstoffs zum Calcium nicht in der Bildung der Verbindung CaH_2 , sondern es treten auch noch anders geartete Kombinationsmöglichkeiten auf, die wir vielleicht am zweckmässigsten als gegenseitige Lösung ansehen können. Neben den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit spricht für diese Auffassung eine — allerdings von anderer Seite noch nicht bestätigte — Angabe von *Gautier*³⁾, wonach Strontium- und Bariumhydrid noch Wasserstoff aufzunehmen vermögen, aber ohne Bildung einer Verbindung mit höherem Wasserstoffgehalt.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde Calciumhydrid durch Erhitzen des Metalles mit Wasserstoff oder im Wasserstoffstrom dargestellt. Bei einem Vorversuch in einem Glasrohr gelang es, Calciumspähne (*Kahlbaum*) nach zehnminütigem Erhitzen mit einem Bunsen-

¹⁾ Z. El. Ch. **22**, 15 (1916).

²⁾ Die *Elektrochemischen Werke Bitterfeld* stellen seit Jahren in grossem Masstab Calciumhydrid dar durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Calcium. (D.R.P. 188570 [1905]).

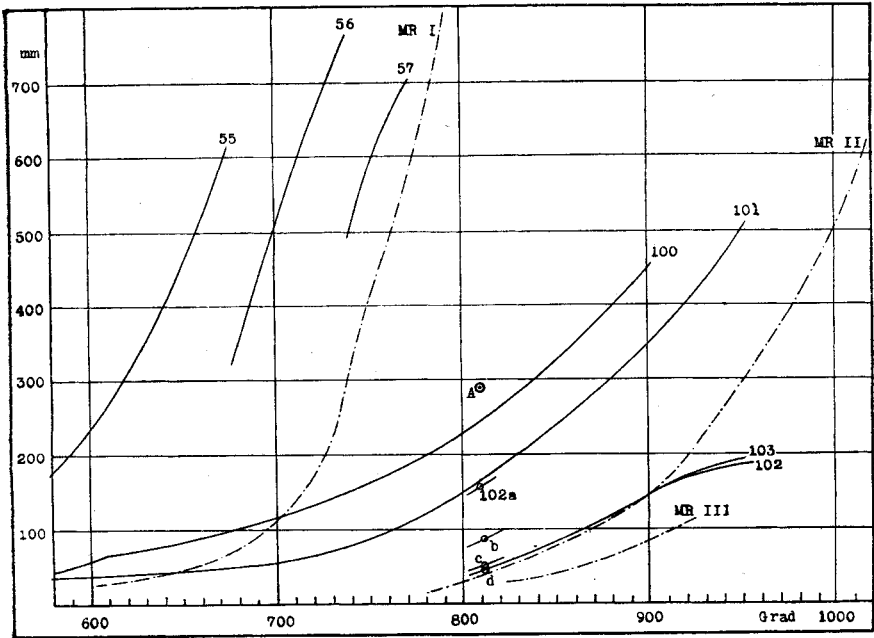
³⁾ C. R. **134**, 100, 1108 (1902).

brenner unter Aufglühen in Hydrid überzuführen. Bei einem folgenden Versuch trat bei 400° , bei einem späteren schon bei 353° unter starkem Aufglühen mit guter Ausbeute Hydridbildung ein. Mit diesem Präparat (CaH_2 Nr. 52) wurde eine Reihe von Messungen durchgeführt (Nr. 53 bis 57). Ein von *De Haën* bezogenes, unter Stickstoff eingeschmolzenes Calcium konnte innert einer halben Stunde bei einer Maximaltemperatur von 460° fast quantitativ hydriert werden. Die Bindung begann bei 300° (CaH_2 Nr. 99). Diese Präparate wurden also in dem Temperaturgebiet erhalten, in dem nach *Sieverts* eine Absorption von Wasserstoff mit seinen Calciumproben nicht wahrnehmbar war. Die von diesem Forscher veröffentlichten Zahlen sind also nur für die von ihm untersuchten Proben zutreffend. Es darf angenommen werden, dass die Bildung des Calciumhydrids auf alle Fälle oberhalb 600° eintritt, unter Umständen auch schon bei tiefern Temperaturen. Dabei können jedoch sehr leicht Hemmungen eintreten, deren Ursachen bis jetzt noch nicht ganz erkannt sind. Solange die Bildung unter Aufglühen erfolgt, ist es unzweifelhaft, dass der Vorgang eine Hydridbildung ist, während er im andern Falle möglicherweise vorerst nur zu einer Lösung führt.

*Gautier*¹⁾ gibt an, dass Calciumhydrid bei 675° zu dissoziieren beginne. Da die *Elektrochemischen Werke* in Bitterfeld diese Verbindung durch Einleiten von Wasserstoff in geschmolzenes Calcium darstellen, also bei einer Temperatur von über 800° und die Bildung mit starker Wärmeabgabe verknüpft ist, glauben *Moldenhauer* und *Roll-Hansen*²⁾, dass die Dissoziationstemperatur beträchtlich höher liegen müsse. Ihre ersten diesbezüglichen Versuche unternahmen sie mit Bitterfelder Hydrid, das sie in einem ungeschützten Porzellanrohr erhitzen. Die Druckkonstanz liess dabei ausserordentlich lange auf sich warten — die Einstellungsdauer wurde bis auf 216 Stunden ausgedehnt — und die erhaltenen Kurven lagen verhältnismässig tief, schienen aber die Angabe von *Gautier* zu bestätigen (Kurve MR I auf Tafel 1). Als die Forscher dann dazu übergingen, das Porzellanrohr durch ein Eisenblech vor der Einwirkung des Hydrids zu schützen, erhielten sie Kurven, die wesentlich höher lagen und bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes sehr rasch vor sich gegangen sein soll (Kurve MR II). Hierbei wollen sie gleichzeitig die Existenz eines zweiten Calciumwasserstoffes CaH nachgewiesen haben, dessen Dissoziationsdruck als Kurve MR III aufgezeichnet ist.

¹⁾ C. R. **134**, 1108 (1902).

²⁾ Z. an. Ch. **82**, 130 (1913).



Tafel 1. Calciumhydrid.

A Dissoziationspunkt für reines CaH_2 290 mm bei 810° (extrapoliert)

— — — — — Kurven von *Moldenhauer* und *Roll-Hansen*; MR I, MR II, MR III.

Die vorliegenden Versuche wurden von Anfang an in einem geschützten Porzellanrohr ausgeführt. Sie haben alle das gemeinsam — auch mit denen von *Moldenhauer* und *Roll-Hansen* —, dass sie *ausserordentlich flachliegende Kurven* ergaben. Von einer Vergleichbarkeit der einzelnen Messungen war vorerst so gut wie nichts zu bemerken; auch war die Einstellung des Druckes oft nicht sehr günstig. Es machte vielmehr den Eindruck, als ob jedes Präparat und je nach der Zahl der Aufnahmen, die mit ihm bereits durchgeführt worden waren, seine ganz besondere Kurve besitze. Auf alle Fälle zeigte sich, dass durch einen verhältnismässig geringen Entzug von Wasserstoff die Lage der Kurve beträchtlich verändert wird. Zweifellos ist also das überschüssige Metall in erheblichem Masse im Hydrid löslich und es ist gar nicht ausgeschlossen, dass letzteres auch dem Wasserstoff gegenüber ähnliches Verhalten zeigt. *Gautier*¹⁾ will dies für Barium- und Strontiumhydrid festgestellt haben, bemerkt aber ausdrücklich das Fehlen eines solchen Verhaltens beim Calciumhydrid. Immerhin wurden bei Vorversuchen mit einer hydrid-

¹⁾ C. R. 134, 1110 (1902).

armen Substanz Drucke gefunden, die kaum der Dissoziationstension entsprechen können. Es sind dies die Versuche 55 bis 57 (Kurvntafel 1), bei denen die folgenden Zahlenwerte erhalten wurden:

Versuch 55		Versuch 56		Versuch 57	
Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
430 ^o	7 mm	677 ^o	326 mm	740 ^o	501 mm
507 ^o	35 mm	700 ^o	510 mm	762 ^o	658 mm
601 ^o	240 mm	720 ^o	640 mm	772 ^o	700 mm
659 ^o	511 mm	737 ^o	755 mm		
675 ^o	605 mm				

Versuch 55 war dabei schon die dritte Erhitzung; bei den ersten waren die Drucke noch viel höher, Gleichgewichte zu erhalten gelang bei diesen ersten Aufnahmen nicht. Nach jedem Versuch war nur sehr kurz abgepumpt worden.

Die Versuchsreihe 100 bis 104 wurde mit Hydrid Nr. 99 durchgeführt. Zu dessen Darstellung waren 0,387 gr Calcium (Originalpräparat von *De Haën*, unter Stickstoff eingeschmolzen) verwendet worden. Es wurden statt der theoretischen Menge von 216 cm³ Wasserstoff 199 cm³ gebunden, sodass das Präparat mehr als 92% Hydrid enthielt.

Bei den Messungen 100 bis 104 ging die Einstellung des Druckes verhältnismässig rasch vor sich, dauerte aber immer noch viel länger als bei den Alkalihydriden. Die Ablesungen sind wie folgt:

Versuch 100. 0,374 gr CaH₂ + 0,031 gr Ca
 Anheizen: 520^o 542^o 589^o 600^o
 10 mm 20 mm 48 mm 57 mm

Gleichgewichte:

Zeit: 11h 27 12h 10 14h 37 16h 30 18h 05
 Temp.: 609^o 659^o 729^o 816^o 900^o
 Druck: 67 mm 87 mm 141 mm 254 mm 450 mm

Restdruck: entspricht 36 cm³ Wasserstoff. Dieser Restdruck wurde abgepumpt. Mit dem Rückstand wurde angestellt:

Versuch 101. 0,306 gr CaH₂ + 0,096 gr Ca.

Gleichgewichte:

Zeit: 14h 20 15h 30 16h 45 18h 30 19h 10
 Temp.: 584^o 730^o 792^o 900^o 950^o
 Druck: 38 mm 69 mm 138 mm 345 mm 598 mm

Restdruck: entspricht 33 cm³ Wasserstoff.

Versuch 102. Dieser Versuch bezweckte, bei *konstanter* Temperatur den Einfluss des Entzuges von Wasserstoff zu verfolgen und dann mit dem verarmten Hydrid eine Kurve aufzunehmen.

Präparat enthält:

	gr CaH_2	gr Ca	Gleichgewicht	
			Temperatur	Druck
a)	0,244	0,155	810°	157 mm
b)	0,197	0,199	812°	87 mm
c)	0,135	0,258	812°	52 mm
d)	0,090	0,301	812°	47 mm

Diese Punkte finden sich als 102 a—d auf Tafel I.

Anschliessend an 102d wurde noch folgendes Gleichgewicht aufgenommen:

905° 154 mm

Dieser Punkt fällt auf die Kurve MR II. Während des Abkühlens wurde diesmal der gesamte Wasserstoff wieder gebunden. Im folgenden **Versuch 103** zeigte sich, dass die Drucke von 102 genau reproduzierbar waren. Die beiden Wertepaare

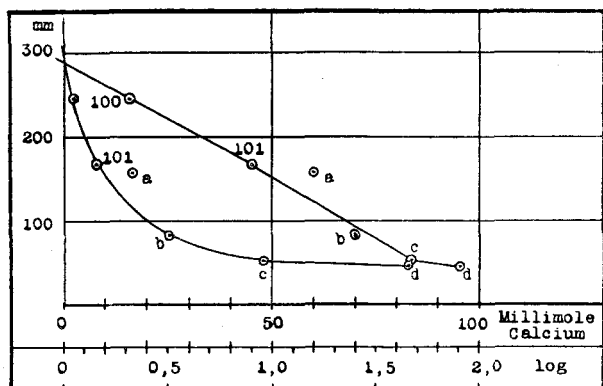
812° 47 mm und 868° 104 mm

liegen ebenfalls gut in der Kurve von *Moldenhauer* und *Roll-Hansen*.

Der Wasserstoffgehalt des Präparates Nr. 99 war nun so klein, dass weitere Messungen zwecklos waren. Der Versuch, es wieder zu sättigen, gelang nicht nach Wunsch, und die Kurve 104 zeigte nur die Anzeichen einer erschöpften Substanz.

Aus den Versuchen 100 bis 103 ergibt sich, dass bei einer im wesentlichen gleichen Versuchsanordnung wie sie *Moldenhauer* und *Roll-Hansen* benutzt haben, die Dissoziationsdrucke *abhängig sind von der Menge des überschüssigen Calciums; dass der Einfluss des Metalls um so kleiner wird, je grösser dessen Konzentration ist; dass die Differenz der Dissoziationsdrucke innerhalb der Versuchsfehler liegt, sobald auf 1 gr Hydrid mehr als 48 Millimole Calcium kommen; dass also die Drucke von hier an vom überschüssigen Calcium praktisch nicht mehr weiter beeinflusst werden.* Diese Kurven schon sehr weitgehend abgebauter Substanz sind aber mit der Kurve MR II identisch, eine recht eigentümliche Tatsache, wenn man bedenkt, dass *Moldenhauer* und *Roll-Hansen* angeben, dass sie von reinem Hydrid ausgegangen sind, dass sie bloss bei den beiden niedrigsten Punkten „nochmals etwas evakuiert“ haben, während zu den Messungen 102 und 103, die die Kurve MR II ergeben haben, ein ziemlich erschöpftes Hydrid verwendet wurde, welches nicht einmal der Formel CaH , sondern nur den Zusammensetzungen $\text{CaH}_{0,67}$ und $\text{CaH}_{0,44}$ entsprach. Es ist schade, dass sich in der erwähnten Arbeit keine Angabe darüber findet, wieviel

Wasserstoff evakuiert wurde, da wir nicht dafür halten, dass die Übereinstimmung nur zufälliger Art sei. Denn aus unserer Versuchsreihe ist ferner ersichtlich, dass die Erhöhung der Dissoziationstemperatur durch gelöstes Metall in gesetzmässiger Weise erfolgt, und dass mit einiger Vorsicht sogar auf den Druck für reines Hydrid extrapoliert werden kann. Auf der nebenstehenden Kurventafel 2 sind auf der Ordinate die Drucke für 810° für die Versuche 100, 101 und 102 a—d aufgetragen und auf der Abszisse die Konzentrationen des überschüssigen Calciums in Millimolen auf ein Gramm Hydrid berechnet. Mit Ausnahme von 102 a¹⁾ liegen alle Punkte sehr gut in der Kurve; dass der genannte Punkt zu hoch liegt, wahrscheinlich infolge eines Ablesefehlers, ist auch auf Tafel 1 zu erkennen. Trägt man auf der Abszisse die Logarithmen der Millimol-konzentrationen ab, so ist die Verbindungslinie der Punkte 100 bis 102 c von einer Geraden wenig verschieden und die Unabhängigkeit der Tensionen von der Metallkonzentration 48 an tritt dann durch den Knickpunkt bei 102 c deutlich hervor.



Tafel 2.

Erniedrigung der Tension des Calciumhydrids durch überschüssiges Calcium.

Der Schnittpunkt beider Linienzüge mit der Abszisse liegt bei zirka 290 mm, die dem Druck des reinen Hydrides bei 810° entsprechen und den einzigen bekannten Punkt der Tensionskurve des Calciumhydrides darstellen würden (Punkt A auf Tafel 1).

Mit Rücksicht auf die Deutung, die Moldenhauer und Roll-Hansen ihren Versuchen gegeben haben, und besonders darauf, dass eine Wieder-

¹⁾ Auf Tafel 2 mit „a“ bezeichnet.

holung unserer Versuche bis jetzt nicht möglich war, wünschen wir zwar diese Angaben nur als vorläufige betrachtet zu wissen. Aber die Schlussfolgerungen von *Moldenhauer* und *Roll-Hansen* geben uns in verschiedener Hinsicht zu Bedenken Anlass. Ausser der schon erwähnten überraschenden Wiederauffindung der Kurve dieser Forscher unter andern Umständen, ist es vor allem die schräge Lage und gestreckte Form dieses Kurvenzuges, die erfahrungsgemäss darauf hinweisen, dass er der Dissoziationskurve einer Lösung entspricht und nicht der einer reinen Substanz.

Mit den Autoren könnte man der Meinung sein, dass ein Druck von fast 300 mm bei 810° unmöglich sei, da die fabrikmässige Darstellung des Hydrides ebenfalls bei derselben Temperatur erfolgen kann, und dass deshalb die kleineren Drucke der Autoren den Vorzug verdienen. Eine Bindung von Wasserstoff kann natürlich nur vor sich gehen, sobald der Gasdruck grösser ist als der Zersetzungsdruck; es sei aber auf einen Versuch hingewiesen (Nr. 58), der zwar in einem andern Zusammenhange ausgeführt worden ist, aber zeigt, dass die Hydridbildung *auch bei Temperaturen vor sich geht, die sicher weit höher sind als die Dissoziationstemperatur des reinen Hydrids:*

In einem schwer schmelzbaren Glasrohr, das durch einen kleinen elektrischen Ofen geheizt werden konnte, wurde ein geschütztes Thermoelement ungefähr 2 cm tief in Calciumspäne eingebettet. Das Gaszuleitungsrohr endigte dicht über dem Metall; nachdem im Apparat die Luft verdrängt war, wurde die Verbindung mit der Aussenluft abgeschlossen, die mit einem *Kipp'schen* Wasserstoffentwickler jedoch aufrecht erhalten. Der Ofen wurde mit konstanter Stromstärke angeheizt und alle 15 Sekunden die Temperatur notiert. Bei 353° setzte die Reaktion plötzlich ein; dabei wurde soviel Wasserstoff verbraucht, als ein frisch beschickter *Kipp'scher* Apparat überhaupt zu liefern vermag. Die Temperatur stieg innerhalb 15 Sekunden auf 982° und fiel dann in 7 Minuten wieder auf die Ofentemperatur, die inzwischen 480° erreicht hatte.

Die Reaktionstemperatur lag also bei 980°, und wenn dabei eine Bindung von Wasserstoff eintreten konnte, so lag das an der Löslichkeit des Hydrids im Metall. Zuerst entsteht natürlich nur eine sehr verdünnte Lösung von Hydrid, deren Dissoziationstemperatur sehr hoch liegt, höher als die Reaktionstemperatur. Mit zunehmender Konzentration sinken sowohl die Dissoziations- wie die Reaktionstemperatur. Aus dem Gesagten ergibt sich ausserdem, dass eine Bestimmung der Dissoziationstemperatur des gesättigten Stoffes auf diesem Wege nicht möglich ist, sobald das Reaktionsprodukt mit einem der Ausgangsstoffe eine Lösung eingeht. Bei Systemen, wo dies nicht der Fall ist, kann natürlich die Zersetzungstension durch Verfolgen des Temperatur-

ganges während der Bildung des Stoffes gemessen werden, so z. B. beim Calciumcarbonat¹⁾.

Die vorliegenden Versuche haben also ein wesentlich anderes Bild über die Tension des Calciumhydrids ergeben als bis jetzt auf Grund der frühern Untersuchungen angenommen worden ist. Es sei noch bemerkt, dass die Kurven, wie aus den Versuchen 102 und 103 hervorgeht, innerhalb der Grenzen des möglichen Versuchstehlers reproduzierbar sind, wenn die Konzentration des freien Metalls nicht verändert wird.

3. Strontium- und Bariumhydrid.

*Gautier*²⁾ erhielt die Hydride der Erdalkalimetalle, indem er eine Legierung des Erdmetalles mit 45% Kadmium mit Wasserstoff erhitze. Die Strontiumlegierung zeigt von 340° an Absorption von Wasserstoff, der aber zum Teil bei 470° wieder abgegeben wird. Bei 570° findet eine zweite Absorption von Wasserstoff statt, wobei das Kadmium abdestilliert; bei 675° beginnt die Verbindung zu dissoziieren. Gleiches konnte bei Barium beobachtet werden. Zur Darstellung von Bariumhydrid ist *Guntz*³⁾ von Bariumamalgam ausgegangen, das er mit Wasserstoff auf 1400° erhitze. Bei 1200° sei die Reaktion noch sehr unvollständig. Sehr wahrscheinlich sind diese Temperaturen viel zu hoch, und es ist anzunehmen, dass die Verwendung von Amalgamen, die bekanntlich definierte und verhältnismässig beständige Verbindungen von Barium und Quecksilber enthalten, nicht besonders zweckmässig ist.

Möglicherweise treten gelegentlich auch hier wieder Hemmungserscheinungen auf, wie sie bei den Alkalihydriden beobachtet worden sind. Tatsächlich ist es uns nicht gelungen, ein von *De Haën* in verschmolzenen Ampullen geliefertes pulveriges Barium in Hydrid überzuführen. Beim Erhitzen auf 1100° im Vakuum entwickelten sich daraus einige Kubikzentimeter Gas; nach dem Abkühlen fand sich im Rohr eine verhältnismässig bedeutende Menge Quecksilber, die wohl aus dem Barium stammen musste, so dass anzunehmen ist, dass das „Barium ex amalg.“ hauptsächlich aus Amalgam bestand.

Zur Darstellung von Strontium- und Bariumhydrid benutzen wir das Verfahren von *Winkler*⁴⁾. Unter den nötigen Vorsichtsmassregeln zur Vermeidung von Carbonatbildung wurden Strontium- und

¹⁾ *Hedvall*, Z. an. Ch. **98**, 47 (1916).

²⁾ C. R. **134**, 1110 (1902).

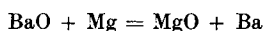
³⁾ C. R. **132**, 963 (1901).

⁴⁾ B. **24**, 1966 (1891).

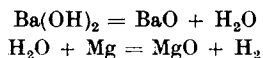
Bariumoxyd dargestellt, diese mit einem Überschuss von Magnesium gemischt und in der schon erwähnten Apparatur erhitzt. Bei Strontium trat die Reaktion je nach der Geschwindigkeit des Anheizens bei 500° bis 540° ein; bei Barium einmal bei 373°, bei einem andern Versuch erst bei 490°. Der Eintritt der Reaktion machte sich durch eine beträchtliche Druckerhöhung bemerkbar, die nicht nur durch die Reaktionswärme hervorgerufen sein konnte und die bei Barium grösser war als bei Strontium. Es scheint, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der Temperatur des Reaktionseintrittes und der Menge des dabei entwickelten Gases, wie aus folgenden Zahlen erschen werden kann:

	Strontium		Barium	
Versuchs-Nr.	146	148	138	142
Reaktionstemperatur:	514°	540°	373°	490°
Volum des entw. Gases:	250	25 cm ³	580	300 cm ³

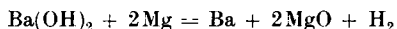
Bei Versuch 148 machte sich eine Wiederaufnahme des entwickelten Gases nach Abschluss der Entwicklung besonders bemerkbar. Es ist nicht anzunehmen, dass dieser Rückstau aus Sauerstoff besteht; dazu ist die Affinität des Magnesiums zum Sauerstoff zu gross, überdies ist dieses im Überschuss angewendet worden. Bekanntlich geht aber die Entwässerung von Barium- und Strontiumhydroxyd nicht leicht vonstatten und ausserdem sind sie sehr hygroskopisch. Es ist daher sehr wohl möglich, dass genügend Hydroxyd vorhanden war, um neben der Hauptreaktion



noch die folgenden Vorgänge zu ermöglichen:



Mit Rücksicht auf die Anwesenheit von Hydroxyd wurde deshalb die für die Reaktion



nötige Menge Magnesium benutzt.

Nachdem der Rückstau seinen Höhepunkt erreicht hatte, wurde das Reaktionsrohr rasch ausgepumpt und mit reinem Wasserstoff gefüllt. Über dessen Bindung gibt folgende Tabelle Auskunft:

	Strontium		Barium	
Versuchs-Nr.	146	148	138	142
Verwendete Menge Metall (berechnet aus Oxyd) gr	4,3	3,17	5,9	4,1
Verbrauch an Wasserstoff ber. cm ³	1099	793	940	655
gef.	710	520	200	415
Ausbeute an Hydrid . . . % ca.	65	66	21	63
Beginn der Bindung bei	774 ^o	ca. 600 ^o	800 ^o	732 ^o
Maximaltemperatur während des Vers.	886 ^o	824 ^o	970 ^o	876 ^o
Dauer der Bindung in Stunden ca.	6	7	4	1

Bei keinem der vier Versuche gelang es, durch nochmaliges Erhitzen mehr Wasserstoff zu binden. Beim Versuch 148 ist sicherlich eine grössere Menge gebunden, als aus der Berechnung hervorgeht, da der Rückstau zum grössten Teil absorbiert worden ist. Ähnliches, wenn auch nicht in demselben Masse, darf auch bei den andern Versuchen vermutet werden. Das Metall wird in einer sehr feinen Zerteilung im Magnesiumoxyd dispergiert sein. Es ist sehr wohl möglich, dass ein Teil davon gar nicht zur Reaktion kommen konnte, da die Hydridbildung, die von aussen an das Material herantritt, zugleich eine Verkleisterung der äussern Schichten bewirkt. Eine Erhöhung der Temperatur, wie es bei Versuch 138 versucht worden ist, hat in erster Linie einen Zerfall der äussern Hydridschichten zur Folge, gegen die die Wirkung der vergrösserten Diffusion des Wasserstoffs im Innern nicht aufzukommen vermag.

Es ist selbstverständlich, dass an solchen Präparaten die Tensionen der reinen Hydride nicht gemessen werden können, da gerade bei den Hydriden der Erdalkalimetalle die Bildung fester Lösungen sich besonders stark bemerkbar macht. Es gelingt aber mit diesem behelfsmässigen Verfahren ganz gut, wenigstens einen qualitativen Überblick über die thermische Beständigkeit dieser Verbindungen zu erhalten. Wahrscheinlich wäre aber auch der Besitz von reinen Metallen zu einem bessern Erfolg noch nicht ausreichend, da die Lösung der Aufgabe dann am Fehlen eines Gefässmaterials, das der Einwirkung der Erdmetalle widerstehen kann und zugleich für Wasserstoff undurchlässig ist, scheitern müsste.

Mit dem Strontiumhydrid 146, das ungefähr 65% SrH₂ enthält, wurden die beiden Punkte

Versuch 147. 633^o 153 mm 759^o 556 mm (Kurve 147 auf Tafel 3)
erhalten. Um einen Überblick über die Einwirkung des nicht hydrierten

Strontiums zu erhalten, wurde verschiedene Male kurz abgepumpt und wieder Druckgleichgewicht abgewartet. Es wurde gemessen:

	Zeit	Temperatur	Druck
a)	11h 15	761°	361 mm
b)	11h 30	761°	255 mm
c)	11h 45	764°	202 mm
d)	12h 10	765°	136 mm

(Punkte 147 a—d auf Tafel 3, S. 918)

Versuch 149 ergab mit Hydrid 148 (ca. 66%) bei bemerkenswert rascher Einstellung die drei Gleichgewichte

Zeit	Temperatur	Druck
10h 45	648°	195 mm
11h 15	742°	460 mm
12h 10	806°	714 mm

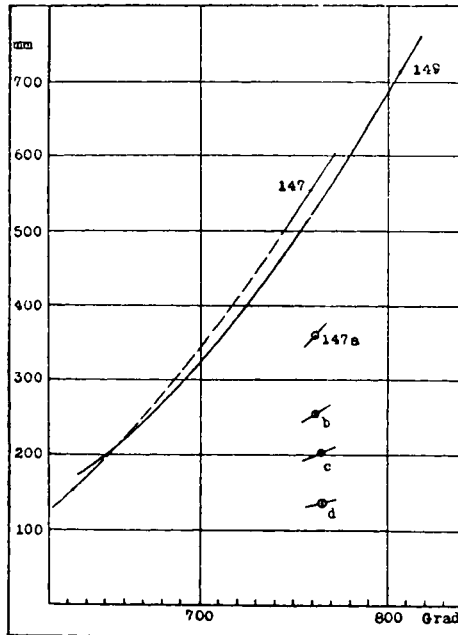
Daraus wurden die Werte interpoliert

650°	692°	725°	754°	779°	803°	817°
200	300	400	500	600	700	760 mm (Kurve 149)

Die beiden ersten Punkte von 147 liegen von dieser Kurve nicht weit ab. Sie darf deshalb wohl als dem Zersetzungsdrucke eines Strontiumhydrids mit 35% Metallüberschuss entsprechend angesehen werden, und es kommt ihr mit den Bariumhydridkurven 101 und 143 eine allerdings beschränkte Vergleichbarkeit zu.

Die thermische Beständigkeit des Bariumhydrides erwies sich in ganz besonderem Masse vom Metallüberschuss abhängig. Zudem besitzt es die Fähigkeit, sich der Zersetzung durch Sublimation zu entziehen und erinnert in diesem Verhalten an das Cäsiumhydrid. Bei Calciumhydrid konnte von einer Sublimation so gut wie nichts bemerkt werden, und auch bei Strontiumhydrid tritt sie noch nicht stark in Erscheinung.

Die erste Erhitzung des schlechten Präparates 128 lieferte eine Kurve, die in ihrem mittleren und oberen Teile der MR II-Kurve (Tafel 1) für Calciumhydrid ziemlich parallel geht. Die Druckeinstellung gelang rasch bei den tiefern Temperaturen, brauchte aber bei den höhern längere Zeit. Nachdem bei 840° das Manometer 118 mm anzeigte, wurde ganz kurz abgesaugt und dann die Punkte aufgenommen:



Tafel 3. Strontiumhydrid.

Versuch 140		
Zeit	Temperatur	Druck
14h 15	839°	79 mm
15h 15	912°	166 mm
16h 10	960°	250 mm
17h 35	1009°	422 mm
19h 30	1060°	653 mm

(Kurve 140 auf Tafel 4)

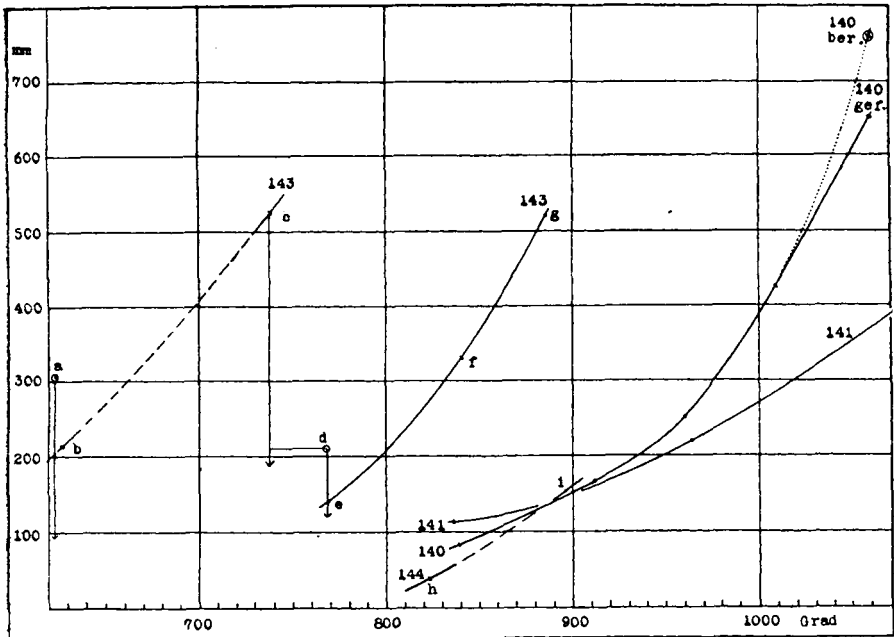
Der letzte Punkt befand sich noch nicht im Gleichgewicht, als wegen Erschöpfung der Akkumulatorenatterie der Versuch abgebrochen werden musste.

Berechnet man mit Hilfe der Regel von *Ramsay-Young* aus der *Moldenhauer*'schen Kurve MR II und dem Punkt 960°—250 mm der Kurve 140 den Verlauf dieser Kurve, so ergibt sich, dass die berechneten mit den gemessenen Drucken recht gut übereinstimmen:

Druck	MR II	BaH ₂ Nr. 140
250 mm	936°	960°
422 mm	982°	1007° ber. : 1009° gef.
760 mm	1034°	1060° ber. — gef.

Der Gleichgewichtsdruck bei 1060 Grad, der im Versuch mit 653 mm noch nicht erreicht war, berechnet sich zu 760 mm; es ist nicht zu zweifeln, dass er auch erreicht worden wäre, wenn nicht die Sublimation der Substanz die Einstellung verhindert, und die nötige Zeit zur Verfügung gestanden hätte.

Es sei noch bemerkt, dass die Anwendbarkeit der *Ramsay-Young'schen* Regel auf die Tension einer unzweifelhaften Lösung wieder dartut, dass die Kurve MR II nicht die des reinen Calciumhydrides sein kann, denn diese Regel gilt nur für Substanzen in vergleichbarem Zustand.



Tafel 4. Bariumhydrid.

Die zweite Erhitzung des Präparates 138 ergab bedeutend kleinere Drucke (Kurve 141, auf Tafel 4). Beim Öffnen des Rohres fand sich die Mündung des eisernen Schutzrohres, die ausserhalb der geheizten Zone lag, durch einen Pfropfen aus weissen und stark verfilzten Kryställchen verstopft. Bei der Berührung mit einem Tropfen Wasser entflamten sie augenblicklich und erwiesen sich damit als heraussublimiertes Bariumhydrid. Etwa 1 cm innerhalb der Mündung des Eisenrohres befand sich ein Ring aus kleinen metallglänzenden Kryställchen, die sich bei der Prüfung als reines Magnesium erwiesen.

Die Versuche mit dem 63-proz. Hydrid 142 änderten das Bild bedeutend. Schon bei 623° betrug der Druck 308 mm (Punkt 143 a. Tafel 4). Nachdem er durch Absaugen auf 100 mm ermässigt worden war, wurden bei ziemlich rascher Einstellung folgende Werte gemessen:

Punkt b: 627° 215 mm und Punkt c: 738° 525 mm

Nach unbedeutendem Abpumpen betrug der Druck bei 769° noch 220 mm (Punkt d) und, nachdem wieder einige cm³ Wasserstoff entzogen worden waren, bei derselben Temperatur noch 141 mm (Punkt e). Dann wurden die beiden Werte

Punkt f: 841° 333 mm und Punkt g: 886° 521 mm

erhalten.

Die Temperatur wurde nun auf 905° gebracht; der Druck erreichte nach kurzer Zeit 614 mm und begann sodann bei konstanter Temperatur unaufhörlich zu sinken. Nach drei Stunden betrug er noch 263 mm. Dass nicht etwa eine Undichtheit des Apparates zu dieser Erscheinung Anlass bot, zeigte sich darin, dass das Manometer am andern Tag vollkommenes Vakuum aufwies: das Baryumhydrid war von der Stelle der ursprünglichen Messung an kältere Stellen wegsublimiert.

Die zweite Druckaufnahme (Nr. 144) zeigte dasselbe: 38 und 159 mm wurden beim Anheizen mit guter Konstanz bei 824° und 897° gemessen, aber bei 1000° begann der Druck wieder langsam zu weichen. Diese Kurve liegt ähnlich wie 140 und stellt damit den Anschluss an die Messungen mit dem schlechten Präparat her. Ein dritter und letzter Versuch endigte mit demselben Ergebnis. Auch hier fand sich nach dem Öffnen des Rohres die Substanz teilweise ausserhalb des Ofens.

Auf Tafel 4 finden sich die verschiedenen Kurven des Bariumhydrids zusammengestellt. Sie überdecken ein ausserordentlich weites Feld und zeugen für die sehr grosse Beeinflussung der Dissoziationsdrucke durch Bariummetall.

Es ergibt sich ohne weiteres, wie die Angaben von *Guntz*¹⁾ zu bewerten sind, der gefunden hat, dass BaH₂ bei 1200° unter teilweiser Verdampfung schmilzt und sich bei 1400° verflüchtigt, wobei es zum Teil zersetzt ist. Was dieser Forscher bei 1200° gemessen hat, war längst kein Hydrid mehr, sondern eine Lösung von Barium in recht wenig Hydrid.

¹⁾ C. R. 132, 963 (1901).

Die Versuchsergebnisse¹⁾.

Wenn im folgenden versucht werden soll, die Tensionen der verschiedenen Verbindungen miteinander zu vergleichen, so wird man sich stets bewusst bleiben müssen, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit alle bisherigen Messungen der Dissoziationsdrucke der Alkali- und Erdalkalihydride mit unreinen Substanzen vorgenommen worden sind, die alle mehr oder weniger Metall gelöst enthielten, welches den Zersetzungsdruck im Sinne einer Erniedrigung beeinflusste. Der Einfluss des gelösten Metalls nimmt innerhalb jeder der beiden Gruppen mit dem Atomgewicht des Metalls des betreffenden Hydrids zu. In gleicher Weise ändert sich auch der Einfluss der Sublimation. Beim Cäsium- und Bariumhydrid macht sie die Messung des Zersetzungsdruckes bei höheren Temperaturen in der gewöhnlichen Anordnung beinahe unmöglich.

Bei der Untersuchung von *Keyes* stimmte der Zersetzungsdruck des Natriumhydrids mit dem des Kaliumhydrids nahezu völlig überein. Nach den vorliegenden Messungen war dies eine zufällige Erscheinung, und die Reihenfolge der beiden Kurven kann sich je nach der Menge des unvermeidlich anwesenden Metalls ändern. *Troost* und *Hautefeuille* hatten seinerzeit gefunden, dass die Stabilität des Natriumhydrids um ein Geringes grösser ist als die der Kaliumverbindung; die vorliegenden Versuche ergeben das Gegenteil. Immerhin liegen sich die beiden Kurven so nahe (Kurvetafel 1, S. 763), dass es nicht ganz ausgeschlossen ist, dass die Tensionkurve des reinen Kaliumhydrids sich links von der des reinen Natriumhydrids befindet, da die Einwirkung des anwesenden Metalls bei der erstgenannten Verbindung eher grösser ist als bei der andern. Sogar die weit rechts stehende Kurve 153 des Rubidiumhydrids braucht nicht unbedingt für die grössere Beständigkeit dieser Verbindung gegenüber der der andern Alkalihydride zu sprechen, da bei ihr die Tensionserniedrigung durch Metallzusatz am grössten ist.

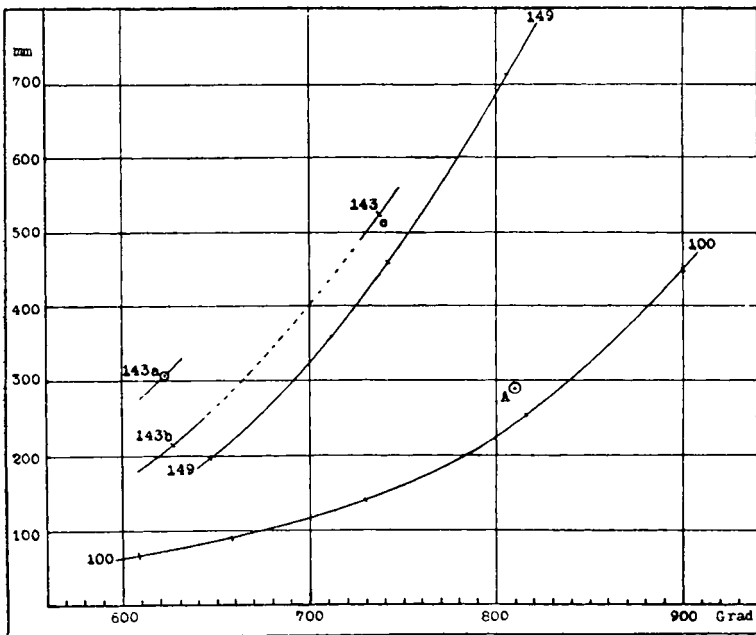
Entscheidender für diese Frage ist die Lage unserer Kurve für das Cäsiumhydrid, welche zwar die Natrium- und Kaliumhydridkurven schneidet, aber durch ihre Schräglage, welche auf den bedeutenden tensionserniedrigenden Einfluss des überschüssigen Metalls hinweist, vermuten lässt, dass die Kurve für reines Cäsiumhydrid links von der für reines Natriumhydrid liegen würde.

Aus all diesem geht hervor, dass die Frage, ob die Beständigkeit der Alkalihydride mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls zu- oder ab-

¹⁾ Vgl. auch die I. Abhandlung, Helv. 4, 762 (1921).

nimmt, noch nicht mit aller Sicherheit erledigt ist, obwohl wir auf Grund unserer Erfahrungen eine kleine Abnahme der Beständigkeit mit dem Atomgewicht für wahrscheinlicher halten müssen¹⁾.

Bei Lithiumhydrid konnten Tensionskurven nicht aufgenommen werden, weil kein Gefässmaterial dem chemischen Angriff standhielt, und selbst die gemessenen niedrigen Drucke untereinander nicht unbedeutende Abweichungen zeigen. Aber soviel geht aus diesen Werten hervor, dass dem Lithiumhydrid von allen Hydriden der Alkali- und Erdalkalimetalle die grösste Beständigkeit zukommt. Dies stimmt auch überein mit der grossen Bildungswärme, die von (Guntz²⁾) experimentell auf 21 600 cal. bestimmt worden ist.



Tafel 5. Dissoziations tensionen der Hydride der Erdalkalimetalle.
Kurve 100 Calciumhydrid. 149 Strontiumhydrid. 143 Bariumhydrid.

Auf der Kurventafel 5 finden sich die von uns gemessenen Kurven für Calcium-, Strontium- und Bariumhydrid, die den wahren

¹⁾ Die Literatur bringt über die *Bildungswärmen* der Alkalihydride nur eine Angabe von de Forcrand (C. R. **140**, 990 (1905)) für das Natriumhydrid, die auf einer direkten Bestimmung beruht, doch lehnt Keyes, sicherlich mit Berechtigung, diesen Wert ab. Andererseits können wir aus leicht erklärlichen Gründen den berechneten Werten von Keyes keine grosse Bedeutung zusprechen.

²⁾ C. R. **123**, 997 (1896).

Tensionskurven des reinen Stoffes am nächsten stehen dürften. Berücksichtigt man den Punkt a des Versuchs 143 (der nach dem Abpumpen die kleineren Werte b und c ergab), und den grossen Abstand von der Kurve 100 des Calciumhydrids, so tritt die *grössere Beständigkeit des Calciumhydrids gegenüber dem Bariumhydrid* deutlich hervor. Diejenige des Strontiumhydrids würde dann den *mittleren* Platz belegen, was mit der Lage der Kurve 149 übereinstimmt. Die Bildungswärmen, die mit bekannter Einschränkung als relatives Mass der Beständigkeit angesehen werden dürfen, und eine vorzügliche Kontrolle des experimentellen Befundes darstellen, sind für Barium- und Calciumhydrid bekannt und betragen 37 500 cal.¹⁾ und 46 200 cal.²⁾. Sie stimmen hinsichtlich ihrer Reihenfolge mit dem durch die Tensionsbestimmungen Erbrachten überein.

Zu weitergehenden Vergleichen und als Grundlage für thermodynamische Berechnungen halten wir die Resultate unserer Messungen nicht für geeignet.

Wie schon ausgeführt, erschöpft sich das Verhalten des Wasserstoffs zu den Alkali- und Erdalkalimetallen nicht in der Bildung der Verbindungen MeH und MeH_2 , wie es die Untersuchungen von *Moissan* und anderer Forscher als eines der hauptsächlichsten Resultate ergeben haben, sondern es findet ausserdem noch die Bildung von *Lösungen* statt, und zwar in grösserer Masse bei den Erdalkalihydriden als bei den Alkalihydriden. Bei der Aufnahme von Wasserstoff geht ausserdem, wieder bei den Erdalkalimetallen in beträchtlicherem Masse als bei den Alkalimetallen, der Hydridbildung eine Absorption von Wasserstoff voraus und zum Teil auch parallel.

Auffallend ist ferner, dass bei den Alkalimetallen die Hydridbildung mit ausgesuchter Langsamkeit, bei den Erdalkalimetallen aber unter Feuererscheinung vor sich geht und in kurzer Zeit beendet ist. Es ist naheliegend, dies auf die grössere Löslichkeit des entstandenen Hydrides im Metall zurückzuführen, und auch die Tatsache, dass, wie beim Calciumhydrid ausgeführt, die Reaktion auch noch bei Temperaturen möglich ist, die sicher beträchtlich höher sind als die Dissoziationstemperatur der reinen Hydride, beruht auf der gleichen Ursache.

Aber auch die Tatsache, dass die Alkalihydride bei der Bildungstemperatur flüssig sind, trägt wohl zur Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme bei, da die eutektische Schmelze das Metall vor weiterem Angriff schützt.

¹⁾ *Guntz*, C. R. **136**, 1071 (1903).

²⁾ *Guntz et Basset*, C. R. **140**, 863 (1905).

Mit *Bauer* und *Beck* hat *Muthmann* Hydride von Metallen der seltenen Erden, Lanthan- und Cerwasserstoff¹⁾, sowie Hydride von Neodym und Praseodym²⁾ aufgefunden. Die Versuche zur Bestimmung ihrer Dissoziationstemperatur ergaben ein ähnliches Bild wie die vorliegenden Messungen bei den Erdalkalihydriden, nur ist die Verschiebung der Tension durch überschüssiges Metall noch beträchtlicher, und Drucke, die den Zersetzungsdrucken der reinen Hydride entsprechen hätten, konnten nicht gemessen werden. Die Rolle des Hydrides tritt also gegenüber der der Lösung von Hydrid im Metall noch weiter zurück als bei den Hydriden der Erdalkalimetalle.

Eine Zunahme der Einwirkung des überschüssigen Metalls macht sich also im periodischen System nicht nur innerhalb einer Gruppe von oben nach unten bemerkbar, sondern auch von links nach rechts mit zunehmender Wertigkeit des Metalls.

Bern, Anorg. Laboratorium der Universität.

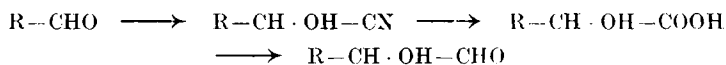
Nouvelles synthèses de la glycérine et de l' α -glucoheptite

par

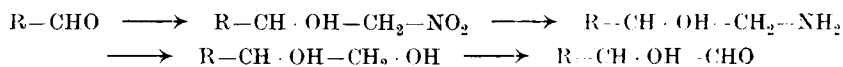
Amé Pietet et André Barbier.

(23. IX. 21.)

On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul procédé général pour passer d'un sucre en C_n à un sucre en C_{n+1} ; c'est celui qui a pour point de départ la réaction de *Kiliani*, addition d'acide cyanhydrique aux aldéhydes, et que *Emil Fischer* a utilisé, avec le succès que l'on sait, pour de nombreuses synthèses. Il peut être schématisé comme suit:



Nous avons cherché s'il serait possible d'arriver à un résultat semblable en remplaçant l'acide cyanhydrique par le *nitrométhane*, et en passant par les composés suivants:



¹⁾ A. 325, 281 (1903).

²⁾ A. 331, 58 (1904).

Nos essais ont porté sur quatre oxyaldéhydes : aldéhyde glycolique, aldéhyde glycérique, l-arabinose et d-glucose. Ils n'ont donné de résultat positif que dans deux cas : nous avons pu transformer l'aldéhyde glycolique en glycérine, et le glucose en α -glucoheptite. Mais il ne nous a pas été possible d'obtenir une érythrite à partir de l'aldéhyde glycérique, ni une hexite définie à partir de l'arabinose. Ajoutons que les rendements obtenus dans les deux cas favorables ont été très faibles.

La nouvelle méthode ne présente donc pas sur l'ancienne les avantages pratiques que nous espérons. Nous pensons néanmoins qu'il peut y avoir quelque utilité à résumer ici nos observations.

Essai avec l'aldéhyde glycolique. Synthèse de la glycérine.

L'aldéhyde glycolique a été préparée selon le procédé de *Fenton* et *Jackson*¹⁾ qui consiste à faire agir le peroxyde d'hydrogène sur une solution aqueuse de glycol en présence de sulfate ferreux. La température du mélange s'élève immédiatement et peut atteindre celle de l'ébullition. On laisse la solution se refroidir, on y ajoute du carbonate de chaux, on filtre et on évapore dans le vide. Il reste un sirop épais qui est une solution concentrée d'aldéhyde glycolique. On le redissout dans 5 fois son poids d'eau, on ajoute la quantité calculée de nitrométhane et quelques cristaux de bicarbonate de potasse, et on chauffe sur le bain-marie. Le liquide, qui était incolore, devient jaune, puis brun; au bout de 15—20 minutes, l'odeur du nitrométhane a complètement disparu. On refroidit alors la solution et on y introduit par petites portions de l'amalgame d'aluminium, préparé selon les prescriptions de *Wislicenus* et *Kaufmann*²⁾. La réduction se poursuit pendant 24 heures. Comme elle dégage beaucoup de chaleur, le ballon dans lequel se trouve le mélange doit être refroidi extérieurement par un courant d'eau.

L'hydrate d'aluminium est ensuite séparé par filtration, puis on ajoute une solution saturée de chlorure mercurique. La base formée se précipite à l'état d'un chloromercurate amorphe et blanc-jaunâtre. On filtre, on lave le précipité à l'eau, puis on le met en suspension dans de l'eau tiède et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de mercure par une nouvelle filtration, on éloigne l'excès

¹⁾ Soc. 75, 3 (1899).

²⁾ B. 28, 1323 (1895).

d'hydrogène sulfuré par un courant d'air, puis on acidule par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on ajoute du nitrite de soude en excès, et on chauffe jusqu'à ce que le dégagement d'azote ait cessé. Enfin on évapore la solution à sec et on épuise le résidu par l'alcool absolu et bouillant, et cela à plusieurs reprises et jusqu'à complète élimination des impuretés minérales.

On finit par obtenir ainsi un liquide épais, légèrement coloré en brun et doué d'une saveur sucrée. On le soumet à la distillation sous la pression de 3 mm de mercure. La majeure partie passe vers 150°, température qui est bien celle de l'ébullition de la glycérine à cette pression.

0,1391 gr. subst. ont donné 0,1990 gr. CO₂ et 0,1123 gr. H₂O

Calculé pour C ₃ H ₈ O ₃	C 39,10	H 8,76 %
Trouvé	„ 39,02	„ 9,03 %

Pour compléter l'identification, nous avons préparé le benzoate de notre produit selon la méthode de *Schotten-Baumann*. Nous avons obtenu un corps cristallisant dans l'acide acétique en paillettes blanches, fusibles à 71°, point de fusion du *tribenzoate de glycérine*.

0,1598 gr. subst. ont donné 0,4174 gr. CO₂ et 0,0766 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₄ H ₂₀ O ₆	C 71,26	H 4,99 %
Trouvé	„ 71,24	„ 5,36 %

Enfin nous avons constaté que le mélange de ce corps avec le dérivé benzoylé préparé à l'aide de la glycérine naturelle, fond également à 71°.

Essais avec l'aldéhyde glycérique et avec l'arabinose.

Nous avons préparé l'aldéhyde glycérique à partir de la glycérine selon la méthode de *Fenton* et *Jackson* (l. c.). En la traitant de la même manière que l'aldéhyde glycolique, nous avons pu constater sa condensation avec le nitrométhane et la réduction du produit en une base formant un chloromercurate insoluble. Mais le traitement par l'acide nitreux ne nous a fourni qu'une huile foncée, bouillant dans le vide beaucoup plus bas que l'érythrite, et que nous n'avons réussi, ni à faire cristalliser, ni à transformer en dérivés acétylé ou benzoylé.

Pour l'essai suivant, nous nous sommes servis de l'arabinose du commerce (*Kahlbaum*). En le soumettant à la série des opérations

décrites plus haut, nous expériens obtenir, soit la mannite, soit la sorbite, soit un mélange de ces deux corps.

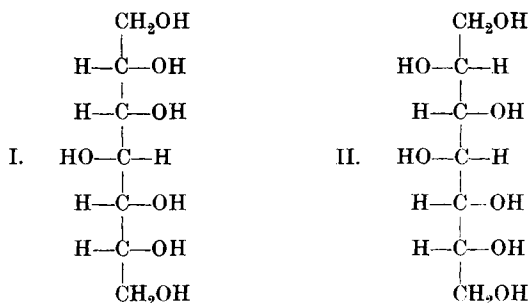
Comme produit final, nous avons obtenu une huile qui a cristallisé lentement en fines aiguilles blanches. Celles-ci, recristallisées plusieurs fois dans l'alcool, présentaient le point de fusion constant de 152°. Or la mannite fond à 166° et la sorbite anhydre à 109°. Il était possible que nous eussions affaire à un mélange des deux isomères. *Emil Fischer* a pu séparer les constituants d'un tel mélange par cristallisations fractionnées dans l'alcool. Nous avons essayé de le faire à notre tour, mais nous n'avons constaté aucune différence de solubilité entre les diverses fractions que nous avons isolées et qui toutes présentaient le même point de fusion de 152°. Notre produit est donc homogène, mais diffère aussi bien de la mannite que de la sorbite. Son mélange avec la mannite fond à 136°. Malheureusement, la petite quantité que nous avons entre les mains ne nous a pas permis de pousser son étude plus loin.

Essai avec le glucose. Synthèse de l'α-glucoheptite.

La condensation du glucose avec le nitrométhane se fait aussi bien que celle des oxyaldéhydes précédentes. La réduction par l'amalgame d'aluminium et le traitement par l'acide nitreux nous ont fourni une huile épaisse qui s'est solidifiée en grande partie. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool, nous avons obtenu de petites tables incolores et transparentes, fusibles à 134—135°. Leur composition est celle d'une heptite :

0,1372 gr. subst. ont donné 0,1983 gr. CO₂ et 0,0927 gr. H₂O
 Calculé pour C₇H₁₆O₇ C 39,60 H 7,60
 Trouvé „ 39,42 „ 7,56

Ce corps pouvait être la *d-gluco-α-heptite* (I) ou la *d-gluco-β-heptite* (II).



La question pouvait être tranchée par un simple examen polarimétrique, la gluco- α -heptite étant inactive par compensation¹⁾, tandis que la gluco- β -heptite a un pouvoir rotatoire de $+48^{\circ}$ ²⁾. Or, avec une solution aqueuse de notre produit, d'une concentration de 4,85 %, nous n'avons constaté aucune déviation au polarimètre. Ce produit constitue donc bien l' α -glucoheptite, bien que le point de fusion que nous avons observé soit un peu supérieur à celui qu'a indiqué *E. Fischer* (128°).

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Über die elektrochemische Oxydation aromatischer Nitriyle

von

Fr. Fichter und Gustav Grisard.

(29. IX. 21.)

Aromatische Kohlenwasserstoffe können vom anodischen Sauerstoff sowohl im Kern als in der Seitenkette angegriffen werden. Was für einen Einfluss auf den Verlauf dieser Reaktionen die verschiedenen Substituenten ausüben, ist noch nicht systematisch untersucht. Die Nitrogruppe bewirkt, dass bei der Seitenkettenoxydation das Stadium des Alkohols³⁾ festgehalten wird, statt demjenigen des Aldehyds; doch lässt sich diese Reaktion nur durchführen, wenn der Elektrolyt kein Wasser enthält, weil sonst die Nitrogruppe selbst abgespalten wird, was die Bildung von Salpetersäure und damit starken oxydativen Abbau⁴⁾ zur Folge hat. Von der Sulfogruppe ist in einzelnen Fällen festgestellt, dass sie ebenfalls oxydativ abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt werden kann⁵⁾. Aber über das Meer der durch indifferente Gruppen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe liegt noch kein Material vor.

¹⁾ *E. Fischer*, A. **270**, 80 (1892).

²⁾ *Philippe*, C. R. **147**, 1481 (1908).

³⁾ *K. Elbs*, Z. El. Ch. **2**, 522 (1896).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *Gérald Bonhôte*, Helv. **3**, 395 (1920).

⁵⁾ *Fr. Fichter*, *Robert Brändlin* und *Ernst Hallauer*, Helv. **3**, 421 (1920).

Wir haben nun den Einfluss der Cyangruppe auf den Verlauf der elektrochemischen Oxydation geprüft; dabei war von vornherein die Möglichkeit der Verseifung ins Auge zu fassen, die uns dazu veranlasste, gelegentlich auch die entsprechenden Carbonsäuren heranzuziehen. Die Kernoxydation haben wir am Benzonitril untersucht, die Seitenkettenoxydation an den drei isomeren Tolunitrilen und am Benzylcyanid. Unsere Untersuchung gliedert sich somit in fünf Abschnitte, von denen einzelne durch angefügte Oxydationsversuche mit verwandten Körpern erweitert sind.

1. Benzonitril.

Benzonitril wurde in 0,5-n. Schwefelsäure suspendiert und an einer rasch rotierenden Platinanode in einer Tonzelle oxydiert; Vorversuche hatten erwiesen, dass ein Diaphragma wegen der Reduktion zu Benzylamin unentbehrlich ist. Hierbei ist es trotz äusserer Kühlung nicht zu vermeiden, dass ein gewisser Betrag des Nitrils zu Benzoësäure verseift wird. Obgleich die isolierbaren Oxydationsprodukte im wesentlichen durch Hydroxylierung des Benzolkerns entstanden sind, erhält man eine genügende Menge jener Substanzen nur bei Aufwendung eines grossen Stromüberschusses gegenüber der Bildungsgleichung, weil gleichzeitig ein weitgehender oxydativer Abbau stattfindet. Rein empirisch wurde gefunden, dass auf 5 gr Benzonitril etwa 8 bis 16 Amp.-Stunden bei einer anodischen Stromdichte von 0,29 Amp./cm² aufzuwenden sind; die Konzentration der Schwefelsäure ist bis zu 57,4% hinauf ohne Einfluss auf das Ergebnis. Durch Messungen über das entweichende Kohlendioxyd und das in der Lösung befindliche Ammoniak wurde festgestellt, dass mit 11 Amp.-Stunden auf 5,2 bis 5,4 gr Benzonitril 17 bis 18% des verschwundenen Benzonitrils völlig bis zu Kohlendioxyd oxydiert wurden, während nur ca. 12% in Form von Ammoniak nachgewiesen wurden; ein Teil des Stickstoffs ist wohl als solcher entwichen.

Die (nach Entfernung des unangegriffenen Benzonitrils durch Destillation mit Wasserdampf) isolierbaren Produkte sind, abgesehen vom Ammoniak und von der unvermeidlichen Benzoësäure, teilweise mit Äther extrahierbar, teilweise bleiben sie in der wässrigen Lösung, aus der sie nach Fällung mit Bariumhydroxyd, und nach Entfernung des Überschusses an letzterem durch Kohlendioxyd, beim Eindampfen gewonnen werden. Der kleine Rückstand enthält neben Bariumbenzoat eine schwefelhaltige Substanz, offenbar indifferenten Charakters, deren Natur wir ihrer geringen Menge wegen nicht ergründen konnten.

Im Ätherextrakt finden sich ausser Benzoësäure mindestens zwei Körper, die ausserordentlich leicht oxydabel sind und die deshalb schon an der Luft, namentlich bei höherer Temperatur, schwarz werden. Durch Fällung mit neutralem Bleiacetat konnte Brenzcatechin, charakterisiert durch seine blaugüne, mit Natriumcarbonat in Dunkelrot umschlagende Farbreaktion mit Ferrichlorid, isoliert werden.

Der zweite Stoff wurde erst durch Anwendung einer Bleidioxylanode in genügender Menge gewonnen. Ein Bleitopf diente als Gefäss und als Anode; eine Mischung von 5 gr Benzonnitril und 295 cm³ 0,167-n. Schwefelsäure wurde dadurch zu feiner Verteilung gebracht, dass die Tonzelle, mit einer Bleikathode und 2-n. Schwefelsäure als Elektrolyt, durch Vermittlung des Kathodenstiels in rasche Rotation versetzt wurde. Die Stromdichte an der Anode betrug hierbei nur 0,0157 Amp./cm², die Strommenge 16 Amp.-Stunden. Das mit Äther extrahierbare Gemisch wurde zuerst mit neutralem Bleiacetat gefällt, wodurch Brenzcatechin ausfiel; das Filtrat gab mit basischem Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag, aus dem nach verschiedenen Reinigungsoperationen schliesslich ein gelblichweisser, im Vakuum sublimierbarer Körper vom Smp. 151° gewonnen wurde, der aus Benzol oder aus Petroläther in leichten weissen Nadeln krystallisiert, und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.

0,1532 gr Subst. gaben 14,7 cm³ N₂ (24°, 738,9 mm)

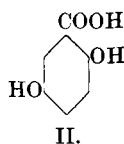
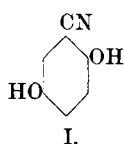
C ₇ H ₅ O ₂ N	Ber. N	10,37%
	Gef. „	10,72%

Der Stickstoffbestimmung nach — zu weiteren Analysen reichte die mit Aufwand von mehr als 2 kg Benzonnitril bereitete Substanzmenge nicht aus — handelt es sich um ein Dioxybenzonitril; ein Monoxybenzonitril würde 11,77% Stickstoff verlangen.

Von nicht methylierten Dioxybenzonitrilen kennt die Literatur bisher nur eines, das β -Resorcylsäurenitril¹⁾ vom Smp. 175°, das mit Ferrichlorid eine rote Farbreaktion gibt. Die Struktur des vorliegenden kann mit Hilfe eines stets gefundenen Begleiters ermittelt werden. Beim Umkrystallisieren aus Benzol blieb nämlich immer eine schwerlösliche, stickstofffreie, offenbar durch Verseifung entstandene Säure zurück, die aus Wasser krystallisiert Nadeln vom Smp. 197° bildet und durch Ferrichlorid tiefblau gefärbt wird. Die Löslichkeitsverhältnisse, die Farbreaktion und die Bildung von Hydrochinon beim Erhitzen

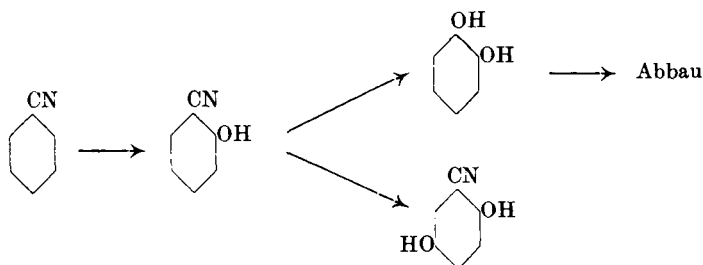
¹⁾ *E. Marcus*, B. **24**, 3651 (1891).

auf 210° sprechen für Hydrochinoncarbonsäure = Gentisinsäure (Formel II); dem Dioxynitril käme somit die Formel I eines 2,5-Dioxybenzonitrils zu:



Die Untersuchung dieser beiden Substanzen konnte wegen zu geringer Ausbeute leider nicht gründlicher durchgeführt werden; doch spricht zugunsten der eben vorgetragenen Auffassung, dass die elektrochemische Oxydation von Benzoësäure ebenfalls zu Hydrochinoncarbonsäure führt¹⁾.

Die elektrochemische Oxydation des Benzonitrils verläuft demnach sehr ähnlich derjenigen des Benzols. Damit das Nitril überhaupt angepackt wird, ist ein hohes Anodenpotential erforderlich; ist aber ein solches eingestellt, so wirkt es viel zu gewaltig gegenüber den ihrerseits leichter oxydierbaren Hydroxylierungsprodukten, von denen darum ein grosser Teil der völligen Zerstörung anheimfällt. Der Verlauf ist hier kompliziert durch die gleichzeitig eintretende Verseifung und durch die Bildung schwefelhaltiger Stoffe; seinen Hauptzügen nach lässt er sich in folgendes Schema fassen:



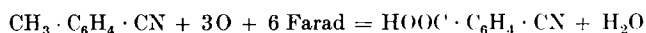
2. p-Tolunitril.

Es mag willkürlich erscheinen, dass wir die Besprechung der elektrochemischen Oxydation der Tolunitrile gerade mit dem p-Derivat beginnen. Allein das in diesem Falle besonders interessante Verhalten der Seitenkette rechtfertigt die Reihenfolge vollkommen.

¹⁾ *Fr. Fichter und E. Uhl, Helv. 3, 22 (1920).*

a) Oxydation an Bleidioxydanoden; Grundversuch.

9,85¹⁾ gr p-Tolunitril wurden in 180 cm³ n. Schwefelsäure verteilt und in einem Bleitopf, der als Anode diente, elektrolysiert, indem die mit 3-n. Schwefelsäure beschickte Tonzelle, an der aus einem verbleiten Eisenstab geformten Kathode als Achse befestigt, als Rührer diente. Die anodische Stromdichte betrug 0,0155 Amp./cm². Die nach der Gleichung



berechnete Strommenge beträgt 813 Amp.-Min., angewendet wurden ca. 1080 Amp.-Min. Die Temperatur stieg im Verlauf des Versuchs durch die Stromwärme auf etwa 60°. Ein Rückflusskühler auf dem durch eine Korkscheibe verschlossenen Gefäss sorgte für Kondensation des verflüchtigten p-Tolunitrils.

Am Schluss des Versuchs wurde das unveränderte p-Tolunitril mit Wasserdampf abdestilliert; aus der rückständigen Lösung kristallisierten beim Erkalten weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser sich auf 219° einstellte; es war die von *T. Sandmeyer*²⁾ zuerst dargestellte p-Cyanbenzoësäure (4-Cyan-benzol-1-carbonsäure).

0,9882 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 13,22 cm³ 0,5-n. HCl

1,3031 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 17,32 cm³ 0,5-n. HCl

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 9,53%

Gef. „ 9,37; 9,46%

Die Natur des Stoffes lässt sich auch daran erkennen, dass bei der Verseifung mit Alkali Terephtalsäure entsteht.

Ausser p-Cyanbenzoësäure, von der noch ein Rest aus dem Filtrat durch Äther extrahiert werden konnte, fanden wir in diesem Versuch kein weiteres Oxydationsprodukt; bei etwas anderen Bedingungen lässt sich noch Terephtalsäure aus der elektrolysierten Lösung isolieren.

Das Verhalten des p-Tolunitrils bei der elektrochemischen Oxydation an Bleidioxydanoden sticht völlig ab von demjenigen des Toluols; während dort die Seitenkette nur bis zum Aldehyd oxydiert wird, und gleichzeitig Hydroxylierung des Kerns eintritt, verläuft hier die Oxydation des Methyls anscheinend glatt bis zum Carboxyl,

¹⁾ Willkürliche, durch die Dimensionen des ersten Apparates bedingte und später festgehaltene Menge.

²⁾ B. 18, 1498 (1885).

und ohne Bildung hydroxylierter Körper. Wenn das Festhalten der Aldehydstufe veranlasst ist durch die Bildung von Aldehyd-peroxyden¹⁾, so wird die Fähigkeit zur Bildung solcher mitbedingt sein durch die Natur der Substituenten im Benzolkern. Man darf annehmen, dass die Cyangruppe die Bildung des Peroxyds erschwert, wodurch der normale Gang der Oxydation begünstigt wird. Von grosser Wichtigkeit ist aber auch die relative Stellung von Methyl und Cyan im Kern; sobald die p-Stelle zur Methylgruppe frei ist, so tritt dort eine Hydroxylgruppe ein, wodurch dem oxydativen Abbau Tür und Tor geöffnet wird.

Wir hatten schon mehrfach Gelegenheit, auf die Ähnlichkeit der Oxydationswirkung von Hydroperoxyd und seinen Verwandten²⁾ mit dem anodischen Sauerstoff aufmerksam zu machen; auch hier liegt ein derartiger Fall vor, indem *P. Kattwinkel* und *R. Wolfenstein*³⁾ bei der Oxydation von p-Tolunitril mit Kaliumpersulfatlösung unter anderem auch p-Cyanbenzoësäure in einer Ausbeute von 25,9 % erhielten.

b) Ermittlung der Bedingungen für die beste Ausbeute.

Eine grosse Zahl von Versuchen in den verschiedensten Richtungen⁴⁾ ergab uns schliesslich die günstigsten Bedingungen. Ein Diaphragma ist unentbehrlich; lässt man es weg, so sind Angriff und Ausbeute sehr gering.

Die Schwerlöslichkeit des p-Tolunitrils in der wässrigen Schwefelsäure ist ein Haupthindernis; sie wird bis zu einem gewissen Grade überwunden durch Temperaturerhöhung auf ca. 60°. So wurden von 9,85 gr Tolunitril in 180 cm³ n. Schwefelsäure mit einer anodischen Stromdichte von 0,0156 Amp./cm² in 48 Amp.-Stunden (gleich dem dreifachen der berechneten Strommenge) 7,70 gr verbraucht, und aus der Lösung konnten 2,45 gr p-Cyanbenzoësäure oder 25,33 % Stoffausbeute extrahiert werden.

Aber noch viel günstiger ist die Anwendung einer Mischung von 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure mit 80 cm³ Aceton, worin 9,85 gr p-Tolunitril gelöst werden, wobei dann während der Elektrolyse mit Wasser zu kühlen ist, um der Dunkelfärbung durch Angriff des Acetons zu begegnen. Die Stromdichte an der Anode war wieder 0,0156 Amp./cm²,

¹⁾ *Fr. Fichter* und *E. Uhl*, *Helv.* **3**, 22 (1920).

²⁾ *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, *B.* **47**, 2006 (1914).

³⁾ *B.* **34**, 2423 (1901); **37**, 3221 (1904).

⁴⁾ Deren Einzelheiten in der Diss. des Hrn. *G. Grisard* veröffentlicht werden.

die Strommenge das Vierfache der berechneten. Unter diesen Umständen werden von 9,85 gr p-Tolunitril 1,9 gr zurückgewonnen, und somit 7,95 gr angegriffen; erhalten werden 3,7 gr p-Cyanbenzoësäure oder 37,07 % Stoffausbeute, und ausserdem 0,85 gr Terephtalsäure oder 7,53 % Stoffausbeute, so dass sich die gesamte Stoffausbeute an Carbonsäuren auf 44,6 % beläuft. Dies ist unseres Wissens die höchste in der wissenschaftlichen Literatur verzeichnete Stoffausbeute bei der elektrochemischen Oxydation der Seitenkette eines aromatischen Stoffes zur Carbonsäure.

c) Oxydation an Platinanoden.

Als Anode diente ein Platindrahtnetz von 50 cm² Oberfläche, als Anolyt eine Emulsion von 9,85 gr Tolunitril in 100 cm³ n. Schwefelsäure mit einem rasch laufenden Glasrührer in einer Tonzelle. Die Temperatur wurde wieder auf 60⁰ gehalten und die Stromdichte von 0,0078 bis 0,07 Amp./cm² variiert. Die Versuche verliefen aber sehr viel ungünstiger als mit Bleidioxid; im günstigsten Fall, mit 0,07 Amp./cm², wurden von 9,85 gr p-Tolunitril in 24 Amp.-Stunden 1,35 gr verbraucht und 0,08 gr p-Cyanbenzoësäure gebildet, was einer Stoffausbeute von nur 4,7 % entspricht. Wir haben auf Grund dieses Versuchs bei den isomeren Tolunitrilen vom Platin ganz abgesehen.

d) Oxydation von p-Toluylsäure.

Der dürftige Ausfall des Versuchs an Platinanoden bewog uns dazu, eine ältere Untersuchung von *H. Labhardt* und *R. Zschoche*¹⁾ über die elektrochemische Oxydation der p-Toluylsäure nochmals aufzunehmen. Jene Autoren hatten nämlich mit Platinanoden gearbeitet, und man liest aus der Abhandlung die bittere Enttäuschung, dass, statt der erwarteten Bildung von Terephtalsäure, im wesentlichen nur tiefgreifende Zerstörung der organischen Substanz eingetreten war. In der Tat verläuft der Versuch mit Bleidioxidanoden viel günstiger. Auch hier ist die Anwendung von Aceton zur Erhöhung der Löslichkeit der p-Toluylsäure von Vorteil.

6,8 gr p-Toluylsäure, 80 cm³ Aceton und 50 cm³ n. Schwefelsäure wurden im Bleitopf durch die mit 5-n. Schwefelsäure beschickte Kathodentonzelle gerührt, von aussen mit Wasser gekühlt, und bei einer anodischen Stromdichte von 0,0156 Amp./cm² mit 24 Amp.-Stunden

¹⁾ Z. El. Ch. 8, 93 (1902).

(dem Dreifachen der berechneten Strommenge) oxydiert. Der (wegen des unvermeidlichen Angriffs des Acetons) braungefärbte Elektrolyt wurde auf den Wasserbad vom Aceton befreit und dann mit Äther extrahiert, wodurch die unveränderte p-Toluylsäure (1,6 gr) in Lösung ging. In der wässrigen Schicht fand sich ein weisser, in Wasser und Äther unlöslicher Niederschlag, der aus Terephtalsäure, verunreinigt mit etwas Bleisulfat, bestand; es wurden 0,9 gr davon erhalten, was einer Stoffausbeute von 14,19% entspricht. Ohne Acetonzusatz, aber mit höherer Temperatur (zur Erhöhung der Löslichkeit) arbeitend, erhielten wir unter sonst gleichen Bedingungen nur 5,7% Ausbeute an Terephtalsäure.

e) Oxydation von p-Xylol.

Auf Grund vorstehender Versuche kann man sagen, dass die Oxydation einer Methylseitenkette zu Carboxyl an Bleidioxidanoden besonders leicht gelingt, wenn die p-Stelle durch Cyan besetzt ist, und dass ein p-ständiges Carboxyl die Reaktion zwar auch noch gestattet, aber mit viel schlechterer Ausbeute. Es interessierte uns nun, in dieser Richtung auch die Wirkung einer p-ständigen Methylgruppe zu prüfen, oder also das p-Xylol an einer Bleidioxidanode zu oxydieren.

p-Xylol ist von *H. D. Law* und *F. M. Perkin*¹⁾ an der Platinanode zum p-Toluylaldehyd oxydiert worden mit 25 bis 35% Ausbeute; als Nebenprodukte werden Alkohole und „Harze“ genannt.

Fr. Fichter und *R. Stocker*²⁾ haben das p-Xylol an einer Bleidioxidanode oxydiert im Hinblick auf den Beweis der auch in diesem Fall eintretenden Kernhydroxylierung; um die entstehenden Phenole fassen zu können, verwendeten sie ein grosses Volumen Kohlenwasserstoff, in welchem die Oxydationsprodukte gelöst blieben, und eine zur Einführung von nur einem Sauerstoffatom genügende Strommenge; sie erhielten wenig p-Xylohydrochinon, etwas mehr eines indifferenten Anhydrierungsprodukts, p-Xylylendioxyd, und ausserdem p-Toluylaldehyd.

Um das eine Methyl bis zu Carboxyl oxydieren zu können, war es nach unseren bisherigen Erfahrungen nötig, die Löslichkeit des p-Xylols zu erhöhen und mehr Strom aufzuwenden; bei der Aufarbeitung haben wir nur die Produkte der Seitenkettenoxydation berücksichtigt.

¹⁾ Soc. **91**, 258 (1907).

²⁾ B. **47**, 2018 (1914).

Folgendes sind die günstigsten Versuchsbedingungen: 10,6 gr p-Xylol in 180 cm³ n. Schwefelsäure suspendiert, werden im Bleitopf mit 0,015 Amp./cm² bei 60° oxydiert, wobei die mit 5-n. Schwefelsäure beschickte Zelle mit der Kathode als Rührer wirkt. Es wurden 16 Amp.-Stunden, d. h. die zur Oxydation bis zu p-Toluylsäure berechnete Strommenge, durchgesandt. 9,7 gr p-Xylol wurden verbraucht, und 2,85 gr p-Toluylaldehyd (25,94%) neben 0,80 gr (6,45%) p-Toluylsäure erhalten. Es entstand also wie an Platinanoden der Aldehyd als Hauptprodukt; zählt man die Stoffausbeute an Aldehyd und Säure zusammen, so ergab das p-Xylol 32,39% Stoffausbeute an Produkten der Seitenkettenoxydation, gegen 44,6% beim p-Tolunitril; die p-Toluylsäure mit nur 14,2% Ausbeute an Terephtalsäure fällt gegenüber diesen Zahlen stark ab. Stellt man dagegen die maximalen Stoffausbeuten an Carbonsäure aus Methylderivat zusammen, so ist die Reihenfolge p-Tolunitril mit 37% p-Cyanbenzoësäure, p-Toluylsäure mit 14,2% Terephtalsäure und p-Xylol mit 6,45% p-Toluylsäure. Das Cyan hat also, nicht nur unter den hier genannten, sondern von allen bisher geprüften Substituenten den günstigsten Einfluss auf eine normale Seitenkettenoxydation bis zur Carboxylgruppe; denn *J. Sebor*¹⁾ erhielt aus der p-Toluolsulfosäure, einem Material, das durch seine unbegrenzte Wasserlöslichkeit einen grossen Vorsprung vor den von uns untersuchten Stoffen besitzt, im günstigsten Fall nur 34,3% Stoffausbeute an p-Sulfobenzoësäure.

3. o-Tolunitril.

a) Oxydation von o-Tolunitril an Bleidioxydanoden.

Nachdem die ersten elektrolytischen Versuche ergeben hatten, dass das o-Tolunitril ungemein leicht der Verseifung zu o-Toluylsäure anheimfällt, wurde diesem Übelstand durch eine energische Kühlung begegnet. Gleichzeitig fanden wir, dass nur mit niedriger Stromdichte gearbeitet werden darf.

5,85 gr (0,05 Mol.) o-Tolunitril wurden im Bleitopf durch eine rotierende Kathodenzelle in 170 cm³ n. Schwefelsäure suspendiert und mit einer anodischen Stromdichte von 0,0078 Amp./cm² oxydiert; die Strommenge war 24 Amp.-Stunden und betrug somit das Dreifache der für die Oxydation von Methyl zu Carboxyl berechneten. Zur Kühlung enthielt der Anodenraum eine wasserdurchflossene Glas-

¹⁾ Z. El. Ch. **9**, 370 (1903).

schlange, und ausserdem war der Bleitopf von Eis umgeben. 5,35 gr des angewendeten o-Tolunitrils waren verbraucht; an Produkten liess sich aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat etwas Phtalsäure fällen, während das Filtrat an Äther 0,42 gr o-Cyanbenzoësäure abgab, was einer Ausbeute von nur 6,25 % entspricht. Die o-Cyanbenzoësäure wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete weisse Nadeln, die in Wasser und Benzol schwer löslich sind und bei 183° schmelzen. *Hoogewerff* und *van Dorp*¹⁾ geben als Smp. 180—190° an; die o-Cyanbenzoësäure verwandelt sich beim Schmelzen in Phtalimid.

0,013115 gr Subst. gaben 1,26 cm³ N₂ (27°, 717 mm)

C₈H₅O₂N Ber. N 9,53 %

Gef. „ 9,92 %

Die beim p-Tolunitril zu erzielende Verbesserung in der Ausbeute durch Anwendung von Aceton-Schwefelsäuremischungen als Elektrolyt erwies sich hier als ungünstig, weil die unvermeidlichen, aus dem Aceton bzw. aus dessen Angriff stammenden dunklen Nebenprodukte die Krystallisation der o-Cyanbenzoësäure völlig verhinderten.

Lässt man aber beim Arbeiten in wässriger Schwefelsäure die Temperatur steigen, um die Löslichkeit des o-Tolunitrils zu steigern und damit die Ausbeute zu verbessern, so erhält man nur ein Gemisch von o-Toluylsäure und Phtalsäure.

b) Oxydation von o-Toluylsäure.

Die bei der elektrochemischen Oxydation des o-Tolunitrils stets in kleinen Mengen auftretende Phtalsäure entsteht über o-Toluylsäure, denn diese gibt, bei etwa 60° elektrochemisch oxydiert, Phtalsäure, aber im günstigsten Versuch, 6,8 gr o-Toluylsäure in einer Mischung von 100 cm³ Aceton und 80 cm³ 2-n. Schwefelsäure (Stromdichte an der Anode 0,0156 Amp./cm², Strommenge 48 Amp.-Stunden) nur 5,07 % Stoffausbeute. Wir isolierten die Phtalsäure auf Grund der Unlöslichkeit ihres Bleisalzes und wiesen sie durch Umwandlung in ihr Anhydrid und durch die Fluoresceïnprobe nach.

Die niedrige Ausbeute ist leicht verständlich, da gleichzeitig ein völliger Abbau bis zu Kohlendioxyd und Wasser stattfindet. Bei einem messenden Versuch erhielten wir aus 1,36 gr o-Toluylsäure nach 7,49 Amp.-Stunden noch 1,11 gr zurück, und die verschwundenen

¹⁾ B. 25, Ref. 910 (1892).

0,25 gr gaben 0,4444 gr statt 0,6466 gr CO_2 ; der Abbau zu Kohlendioxyd ist also zu 68,71 % der betreffenden Menge erfolgt.

Dieser Befund erklärt gleichzeitig die bescheidenen Ausbeuten bei der elektrochemischen Oxydation des o-Tolunitrils; zweifellos bilden die freien p-Stellen im Kern die Einfallspforte für Hydroxylgruppen, und die entstandenen Phenole fallen dann leicht dem oxydativen Abbau anheim. Was an Material erhalten bleibt, geht in o-Cyanbenzoësäure über; der günstige Einfluss des Cyans auf den normalen Verlauf der Oxydation ist also vorhanden. Aber als weitere Störung tritt die starke Verseifung des Nitrils hervor, die vielleicht, ähnlich wie bei der zuerst von *Radziszewsky*¹⁾ durchgeführten Umwandlung von Benzonitril in Benzamid mit Wasserstoffperoxyd, durch die Oxydationswirkung des anodischen Sauerstoffs begünstigt wird. Ist sie erfolgt, so hat naturgemäss der gute Einfluss des Cyans ein Ende.

4. m-Tolunitril.

Dass es nicht die unbehinderte Möglichkeit zur Kernhydroxylierung allein ist, die beim o-Tolunitril so ungünstige Ergebnisse zeitigt, beweist das Verhalten des m-Tolunitrils. Wir geben hier, ohne lange Schilderung der verschiedenen Versuche, welche zu diesem besten Schlussresultat führten, nur die günstigsten Bedingungen an.

5,85 gr m-Tolunitril (0,05 Mol.) werden, gelöst in einer Mischung von 100 cm³ Aceton und 80 cm³ 2-n. Schwefelsäure, im Bleitopf mit guter Wasserkühlung und unter Verwendung der Kathodenzelle als Rührer elektrolysiert mit 0,0078 Amp./cm² anodischer Stromdichte und mit 20 (statt ber. 8) Amp.-Stunden.

Das Aceton wurde im Wasserbad vertrieben, dann das unveränderte m-Tolunitril (0,45 gr) durch Destillation mit Wasserdampf verjagt und endlich die reichlich gebildeten, durch die hohe Temperatur zusammengeballten Harze (1,4 gr) abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde mit Äther die entstandene m-Cyanbenzoësäure extrahiert: sie war aber stets dunkel gefärbt, denn insofern unterscheiden sich die Versuche mit m-Tolunitril sehr unvorteilhaft von denen mit o- und p-Tolunitril, dass hier eine starke Harzbildung und Dunkelfärbung eintritt, die bei Anwendung der Mischung von Aceton und Schwefelsäure noch störender in Erscheinung tritt. Nur durch Entfärbung mit Tierkohle erhielten

¹⁾ B. 18, 355 (1885).

wir die m-Cyanbenzoësäure aus heissem Wasser schliesslich als feines weisses Pulver vom Smp. 217°. Die Ausbeute betrug 1,9 gr oder 28,05%.

0,011105 gr Subst. gaben 1,05 cm³ N₂ (27°, 717 mm)

C₈H₅O₂N Ber. N 9,53 %
Gef. „ 9,77 %.

Durch Erhöhung der Stromdichte lässt sich die Ausbeute noch etwas steigern, doch ist das Material dann noch dunkler gefärbt und noch schwerer zu reinigen.

Das von *P. Kattwinkel* und *R. Wolfenstein*¹⁾ mit Kaliumpersulfat durchgeführte chemische Parallelexperiment ergab nur 10% m-Cyanbenzoësäure; als Hauptprodukt wurde ein hochmolekularer, phenolartiger amorpher Körper gebildet. Etwas ähnliches sind vermutlich die bei der Elektrolyse entstandenen Harze; um Polymerisation des m-Cyanbenzylalkohols durch Säure an der Anode handelt es sich offenbar nicht, denn das Harz ist stickstofffrei.

Für das Vorhandensein von Aldehyd fanden wir keinerlei Anhaltspunkte; das Cyan begünstigt also auch in der m-Stellung den normalen Verlauf der Oxydation der Methylseitenkette zum Carboxyl.

5. Benzylcyanid.

Die Stellung des Cyans im Benzylcyanid macht die Wasserstoffatome der Methylengruppe reaktionsfähig; das ist gefährlich gegenüber einem so energischen Oxydationsmittel wie dem anodischen Sauerstoff. In der Tat hat es sich gezeigt, dass unter allen von uns geprüften Versuchsbedingungen stets Spaltung der Molekel und Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure erfolgt.

Da nun schon *T. Slawik*²⁾ bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Phenylelessigsäure unter den Bedingungen der *Kolbe*'schen Synthese neben andern Produkten Benzylalkohol und Benzaldehyd erhalten hatte und dieser Befund später von *J. Petersen*³⁾ bestätigt wurde, so erhob sich die Frage, ob das Benzylcyanid in unserem Versuche zuerst zu Phenylelessigsäure verseift werde.

11,7 gr Benzylcyanid (0,1 Mol.) wurden in 175 cm³ n. Schwefelsäure suspendiert und mit 0,0156 Amp./cm² anodischer Stromdichte und 18 Amp.-Stunden elektrolysiert, während die rotierende Kathodentonzelle die Rührung besorgte. Unverbraucht blieben 5,2 gr, verbraucht wurden also 6,5 gr Benzylcyanid, die bei der Verseifung 0,9453 gr Ammoniak liefern könnten. Die Destillation der vereinigten Anoden- und Kathodenlösung mit Alkali ergab 0,2086 gr Ammoniak, oder 22% der erwarteten Menge. Da aber nur 0,7 gr Benzoësäure (10,3% Stoffausbeute) und 0,05 gr Benzaldehyd (0,85% Stoffausbeute) gefasst wurden, so lässt sich aus diesem Versuch kein Schluss für oder

¹⁾ B. 37, 3225 (1904).

²⁾ B. 7, 1051 (1874).

³⁾ Jahrb. d. Elektrochemie 4, 348 (1897).

gegen die Annahme einer vorherigen Verseifung ziehen. Bei einem andern Versuch, bei 60°, wurden 7,7 gr Benzylcyanid verbraucht, und 1,9 gr Benzoësäure (23,67 %), 0,08 gr Benzaldehyd (1,14 %) und 0,2016 gr Ammoniak (17,99 %) erhalten. Hier liegen nun die Verhältnisse gerade umgekehrt wie beim vorhergehenden Versuch: die Menge der stickstofffreien Oxydationsprodukte beträgt mehr, als was dem Ammoniak entspricht. Die Folgerung liegt nahe, dass Ammoniakausbeute und Benzoësäurebildung in keinem Zusammenhang stehen, oder dass die Oxydation auch im Benzylcyanid sofort an der Methylengruppe angreift und dadurch das Cyan abgespalten wird.

An Platinanoden ist die oxydative Zerstörung des Benzylcyanids noch stärker als an Bleidioxydanoden; es waren wieder Benzaldehyd und Benzoësäure entstanden.

Es ergibt sich somit, dass am Benzylcyanid der Einfluss des Cyans auf die elektrochemische Oxydation nicht untersucht werden kann, weil eben unverzüglich Spaltung der Molekel eintritt. Man erhält übrigens an Bleidioxydanoden auch aus Phenyllessigsäure dieselben Produkte wie aus Benzylcyanid, oder wie aus Phenyllessigsäure an Platinanoden.

6. Zusammenfassung.

a) Benzonitril wird durch elektrochemische Oxydation weitgehend abgebaut; daneben tritt Hydroxylierung des Benzolkerns ein unter Bildung des Nitrils der Hydrochinoncarbonsäure und von Brenzcatechin.

b) p-Tolunitril wird elektrochemisch an Bleidioxydanoden ausnehmend glatt zu p-Cyanbenzoësäure oxydiert; die Gesamtausbeute an dieser und an Terephtalsäure beläuft sich im günstigsten Fall bis auf 44,6 %.

c) p-Toluylsäure wird an Bleidioxydanoden in Aceton-Schwefelsäuremischung mit über 14 % Ausbeute zu Terephtalsäure oxydiert.

d) p-Xylol liefert an Bleidioxydanoden in der Wärme und mit Stromüberschuss als Hauptprodukt p-Toluylaldehyd, daneben p-Toluylsäure; aus b, c und d lässt sich ableiten, dass das Cyan die Bildung von Carboxyl aus Methyl ganz besonders begünstigt.

e) o-Tolunitril liefert an Bleidioxydanoden bei starker Kühlung bis zu 6,25 % o-Cyanbenzoësäure; daneben findet weitgehender Abbau und, sobald nicht genügend gekühlt ist, Verseifung zu o-Toluylsäure und Oxydation dieser letzteren zu Phtalsäure statt.

f) o-Toluylsäure liefert an Bleidioxydanoden in Aceton-Schwefelsäuremischung bis zu 5 % Phtalsäure; daneben tritt starker Abbau ein.

g) m-Tolunitril gibt in Aceton-Schwefelsäuremischung an Bleidioxidanoden bis zu 28% m-Cyanbenzoesäure; daneben entstehen, mehr als bei den Isomeren, dunkle harzige Produkte.

h) Benzylcyanid erleidet unter allen Bedingungen der elektrochemischen Oxydation Angriff und Spaltung an der Methylengruppe; die einzigen Produkte sind Benzaldehyd und Benzoesäure, wie aus Phenyllessigsäure.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1921.

Sur les dérivés nitrés de l'hydroquinone

par

F. Kehrman, M. Sandoz et Raoul Monnier.

(7. 10. 21.)

La théorie laisse prévoir la formation de six corps différents lors de la nitration de l'hydroquinone, pourtant la mononitrohydroquinone¹⁾ et une dinitrohydroquinone²⁾ sont seules connues.

La seconde de ces substances s'obtient par nitration de la diacétylhydroquinone, la première a été préparée par une méthode toute différente, notamment en oxydant de l'orthonitrophénol par le persulfate d'ammonium.

Nous avons cherché à obtenir de nouveaux résultats en faisant varier les conditions, sous lesquelles s'effectuait l'expérience; l'observation de l'un d'entre nous, qui remarqua que la monobenzoylhydroquinone se nitre au lieu de se nitroser, lorsqu'on la dissout dans le nitrite d'amyle, nous encouragea à entreprendre cette étude.

Un examen du corps nitré ainsi formé révèle son identité avec l'éther monobenzoylé de la nitrohydroquinone préparée par *Elbs*. Cela nous a conduits à observer, comment se comportaient les éthers benzoylés de l'hydroquinone, lorsqu'on les nitre, et nous avons obtenu les résultats suivants.

¹⁾ *K. Elbs*, J. pr. [2] **48**, 179 (1893).

²⁾ *R. Nietzki*, A. **215**, 143 (1882).

La monobenzoylhydroquinone, dissoute dans l'acide acétique glacial et traitée à la température ordinaire par une molécule d'acide nitrique, se transforme presque complètement en dérivé mononitré, identique à celui, que l'on obtient par l'action du nitrite d'amyle. En saponifiant ce dérivé on retrouve la mononitrohydroquinone préparée par *Elbs*.

En procédant de manière toute semblable à la nitration, mais en doublant ou triplant la proportion d'acide azotique, l'on obtient, par introduction d'un second groupe nitro, le dérivé benzoylé, correspondant à la dinitro-1,5-hydroquinone-3,6, isolée et décrite par *Nietzki*.

En dissolvant la monobenzoylhydroquinone directement dans l'acide nitrique refroidi, un troisième groupe nitro pénètre au bout d'un certain temps dans la molécule, mais cette fois-ci il ne s'attache pas au noyau de l'hydroquinone mais se fixe au noyau benzénique du reste benzoylé.

Enfin un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique fumant ne livre comme produit de réaction défini, après avoir été neutralisé par du carbonate de potassium, que du nitrilate de potassium.

Ayant obtenu ces résultats, il nous a semblé intéressant de voir, quels produits de nitration livrerait la dibenzoylhydroquinone semblablement traitée.

Nietzki, qui étudia la nitration de la di-acétylhydroquinone n'obtint jamais un dérivé mononitré, mais toujours un dérivé dinitré. Ce corps livrait par saponification la dinitrohydroquinone.

Nous ne pouvons que confirmer cette constatation. En effet nous n'avons pas réussi à préparer un dérivé mononitré par cette voie et nous n'avons pas eu plus de succès, en partant de la dibenzoylhydroquinone.

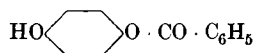
Par contre nous avons obtenu la mononitro-dibenzoylhydroquinone en benzoylant la mononitro-benzoylhydroquinone déjà mentionnée.

En dissolvant la dibenzoylhydroquinone dans l'acide nitrique concentré froid, et en diluant ce mélange par de l'eau glacée après quelque temps, l'on obtient comme principal produit de réaction un corps tétranitré qui fournit, lorsqu'on le saponifie, la dinitrohydroquinone connue. Les deux groupes nitro supplémentaires sont donc entrés dans les restes benzoylés.

Enfin, la mononitro-dibenzoylhydroquinone livre au contact de l'acide nitrique un dérivé trinitré, chez lequel les deux nouveaux groupes nitro se fixent également aux radicaux benzoylés.

PARTIE EXPERIMENTALE.

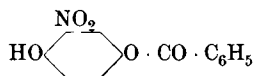
Benzoyl-hydroquinone.



1 gr. d'hydroquinone est dissous dans une solution aqueuse de 1,52 gr. de bicarbonate de sodium et additionné de 1,27 gr. de chlorure de benzoyle. Le tout est agité énergiquement, jusqu'à ce que le vif dégagement d'anhydride carbonique, qui commence aussitôt, soit terminé. Le précipité est agité pendant quelque temps avec une solution de bicarbonate de sodium saturée à froid, afin d'éliminer l'acide benzoïque et l'hydroquinone non transformée, puis filtré, lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'eau bouillante.

Longues aiguilles blanches, soyeuses, fondant à 163—164°, avec décomposition, peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool, acide acétique glacial, éther etc.

Benzoyl-nitro-hydroquinone.



L'on obtient ce corps, en nitrant la substance précédente en solution acétique avec une molécule d'acide nitrique, en ayant soin d'ajouter ce dernier par portions, à mesure que la réaction se poursuit, ou bien encore en la traitant par du nitrite d'amyle.

1° A une solution saturée à froid de benzoylhydroquinone dans de l'acide acétique glacial, on ajoute $\frac{3}{4}$ de la quantité calculée d'acide nitrique concentré. Après un séjour de 24 à 48 heures dans un endroit froid on observe une abondante cristallisation du dérivé nitré. L'on filtre, lave avec de petites quantités d'acide acétique glacial, puis avec de l'eau.

Aux eaux-mères réunies, on ajoute le dernier quart d'acide nitrique, filtre après 48 heures, lave avec de l'eau et réunit le produit au premier. Le tout est purifié par une cristallisation dans l'alcool chaud.

2° On abandonne dans un endroit frais une solution saturée à froid de monobenzoylhydroquinone dans du nitrite d'amyle, filtre après quelques jours, et recristallise dans l'alcool.

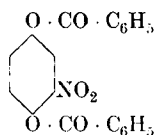
0,2338 gr. subst. ont donné 13 cm³ N₂ humide (20°, 726 mm)

Calculé pour C₁₃H₉NO₅ N 5,40%

Trouvé „ 5,66%

Belles aiguilles jaune d'or, qui fondent sans décomposition à 95—96° et sont insolubles dans l'eau froide, facilement solubles dans les dissolvants organiques ordinaires, solubles en orange-foncé dans les alcalis dilués avec formation de phénate. Chauffées en présence d'un excès d'alcali, ces dernières solutions deviennent rapidement violettes à la suite de la saponification du groupe $O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (voir plus loin) et se décomposent assez vite en brunissant.

Dibenzoyl-nitro-hydroquinone.



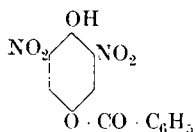
On l'obtient facilement par benzylation de la substance précédente, en la chauffant au bain-marie avec une molécule de carbonate de sodium et un excès de chlorure de benzoyle. Quand la masse s'est décolorée, on la chauffe à l'ébullition avec beaucoup d'eau, pour détruire l'excès du chlorure de benzoyle, filtre, et traite sur le filtre avec une solution aqueuse d'acétate de soude, afin d'éliminer complètement l'acide benzoïque. Après lavage convenable à l'eau, on purifie par cristallisation dans l'alcool. Belles aiguilles blanches et soyeuses, insolubles dans l'eau, moins solubles que le corps précédent dans les solvants organiques usuels. Point de fusion 139—140° sans décomposition. Pour l'analyse, le corps a été séché à 100°.

0,0959 gr. subst. ont donné 0,2329 gr. CO_2 et 0,0338 gr. H_2O

Calculé pour $C_{20}H_{13}NO_6$ C 66.11 H 3.58%

Trouvé „ 66.23 „ 3.91%

Benzoyl-dinitro-hydroquinone.



Une solution du dérivé mononitré dans l'acide acétique glacial, à laquelle on a ajouté un léger excès d'acide nitrique concentré, dépose en quelques jours une abondante cristallisation de ce corps, que l'on filtre, lave à l'acide acétique et recristallise dans l'alcool. Fines aiguilles jaune citron, presque insolubles dans l'eau, assez solubles dans les

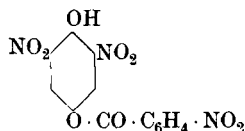
dissolvants organiques usuels. Point de fusion 150—151°. La solution alcaline primitivement rouge orange devient rapidement violette par suite du départ du groupe benzoyle. La dinitrohydroquinone ainsi formée est identique à celle qui avait été obtenue antérieurement par *Nietzki* (voir plus loin).

0,3157 gr. subst. séchée à 100° ont donné 25 cm³ N₂ humide (14°, 714 mm)

Calculé pour C₁₃H₅N₂O₇ N 9,21%

Trouvé „ 9,07%

Nitrobenzoyl-dinitrohydroquinone.



Lorsqu'on dissout la benzoyl-nitrohydroquinone, ou bien son dérivé nitré précédemment décrit, dans de l'acide nitrique concentré en refroidissant avec de la glace et que l'on verse le tout après quelques minutes dans beaucoup d'eau glacée, l'on obtient un précipité jaune clair, qui après cristallisation dans l'alcool se convertit en longues aiguilles jaune paille. L'analyse a montré qu'un troisième groupe nitro est entré dans la molécule.

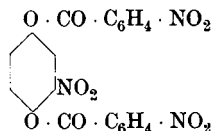
0,2485 gr. subst. séchée à 100° ont donné 26,5 cm³ N₂ humide (15°, 715,5 mm)

Calculé pour C₁₃H₇N₃O₉ N 12,03%

Trouvé „ 11,77%

Le produit insoluble dans l'eau, assez difficilement soluble dans l'alcool, fournit un sel sodique rouge brique. Point de fusion 161—162° sans décomposition. Fournit par saponification la dinitrohydroquinone de *Nietzki* et de l'acide nitrobenzoïque, ce qui prouve, que le troisième groupe nitro est entré dans le groupe benzoyle.

Di(nitrobenzoyl)-nitrohydroquinone



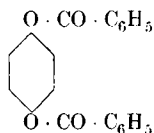
Elle s'obtient par nitration de la dibenzoyl-nitrohydroquinone déjà décrite au moyen d'acide nitrique très concentré à basse température.

Après 12 heures on précipite par l'eau glacée et recristallise deux fois dans l'acide acétique glacial. Petits cristaux blancs, lourds, fondant à 214 à 215°, insolubles dans l'eau, à peine solubles à froid dans l'alcool et l'acide acétique, assez solubles à chaud dans ce dernier dissolvant. La saponification a fourni de la mononitrohydroquinone.

0,2550 gr. subst. séchée à 100° ont donné 20,6 cm³ N₂ humide (13°, 716 mm)

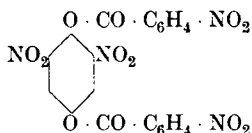
Calculé pour C ₂₀ H ₁₁ N ₃ O ₁₀	N 9,27%
Trouvé	„ 9,08%

Dibenzoyl-hydroquinone.



Elle s'obtient facilement en chauffant un mélange équimoléculaire de carbonate de soude et d'hydroquinone avec un excès de chlorure de benzoyle pendant une heure au bain-marie. Le produit est extrait plusieurs fois à l'eau chaude, afin d'éliminer les parties solubles et cristallisé dans du benzène. Aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool, mieux dans l'acide acétique glacial et le benzène. Point de fusion 180—181°.

Di(nitrobenzoyl)-dinitro-hydroquinone.



Nous avons obtenu ce corps, en introduisant l'hydroquinone dibenzoylée dans l'acide nitrique concentré froid, en laissant réagir quelques minutes et en précipitant ensuite par l'eau froide.

Le précipité est filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans du benzène. Fines aiguilles jaune pâle, fondant à 158—159° sans décomposition, très peu solubles dans l'alcool, plus facilement dans le benzène.

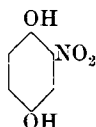
0,2426 gr. subst. séchée à 100° ont donné 26,4 cm³ N₂ humide (19°, 716 mm)

Calculé pour C ₂₀ H ₁₀ N ₄ O ₁₂	N 11,25%
Trouvé	„ 11,39%

Le corps est insoluble dans les alcalis à froid; chauffé avec de la soude caustique il se transforme en dinitrohydroquinone, identique à celle de *Nietzki*, et acide nitrobenzoïque.

Il est assez étrange de voir, qu'ici *deux* groupes NO₂ entrent facilement dans le noyau hydroquinonique, tandis que le noyau hydroquinonique mononitré de la dibenzoyl-mono-nitrohydroquinone refuse, *ceteris paribus*, l'entrée d'un deuxième groupe NO₂.

Nitro-hydroquinone.



On triture la benzoyl-mononitrohydroquinone avec une solution de carbonate de soude, saturée à froid. Le sel sodique se dépose à l'état d'une poudre cristalline rouge orange; on filtre et dissout les cristaux dans de l'eau chaude. A la solution portée à l'ébullition on ajoute avec précaution quelques gouttes de soude caustique en quantité suffisante, pour parfaire la saponification (ce qui se trahit par l'apparition d'une couleur violette intense). Dès qu'une nouvelle goutte de soude caustique ne modifie plus la nuance, on acidule avec de l'acide acétique et épuise par l'éther. Les extraits étherés réunis sont lavés plusieurs fois avec une solution aqueuse d'acétate de soude, puis avec de l'eau. On évapore l'éther, reprend le résidu jaune orange par l'eau et élimine les restes d'acide benzoïque en l'entraînant par un courant de vapeur d'eau. Finalement on concentre la solution au bain-marie jusqu'à l'apparition de cristaux et laisse refroidir. Après quelques heures on obtient une forte cristallisation de cristaux compacts et brillants, rappelant par leur couleur le bichromate de potasse cristallisé. Ces cristaux fondaient à 133—134°, exactement comme la nitrohydroquinone, obtenue par *Elbs* en oxydant de l'ortho-nitrophénol avec du persulfate d'ammonium. Nous avons, en effet, identifié facilement notre substance avec celle de *Elbs*, que nous avons préparé selon les données de cet auteur. Pourtant nous avons constaté, qu'aucune trace de nitrohydroquinone ne se forme pendant les deux jours de repos de la solution d'orthonitrophénol et de persulfate d'ammonium. L'oxydation n'a lieu qu'à l'ébullition pendant qu'on chasse à la vapeur d'eau l'orthonitrophénol non entré en réaction.

La nitrohydroquinone est assez soluble dans de l'eau froide, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther, moins dans le benzène et encore moins dans la ligroïne.

Elle donne deux séries de sels avec les bases. Les mono-sels, avec un équivalent d'alcali, sont rouges, tirant sur l'orange, les disels avec

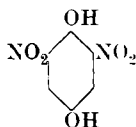
deux équivalents franchement violets. La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune. Les propriétés de nos deux échantillons, préparés par les deux procédés, se confondent absolument.

0,4238 gr. subst. séchée à 100° ont donné 35,4 cm³ N₂ humide (8°, 722 mm)

Calculé pour C₆H₂NO₄ N 9,03 %

Trouvé „ 9,31 %

2,6-Dinitro-hydroquinone.



La saponification de la benzoyl-dinitrohydroquinone s'opère comme précédemment, avec cette seule différence, que l'on doit éviter de traiter sa solution étherée avec l'acétate de soude. La solution aqueuse convenablement concentrée dépose de longues aiguilles jaunes, contenant de l'eau de cristallisation; conservées quelque temps à l'air libre, elles la perdent et deviennent opaques et d'un jaune plus clair. La substance fond à 134—135° sans décomposition, tandis que *Nietzki* indique 135—136° pour sa dinitrohydroquinone obtenu par nitration de l'hydroquinone diacétylée. Une comparaison minutieuse des propriétés a démontré du reste l'absolue identité des deux dérivés dinitrés.

La théorie fait prévoir, qu'à la dinitration de la monobenzoylhydroquinone les deux groupes nitro se placent tous les deux en *ortho* par rapport à l'hydroxyle libre, par conséquent en *méta* l'un par rapport à l'autre, ce qui nous autorise à lui attribuer la formule ci-dessus.

La saponification des autres dérivés nitrés des deux hydroquinones benzoylées nous a fourni soit le mono, soit le di-nitro dérivé précédemment décrits et aucun autre dérivé nitré nouveau.

En faisant abstraction des dérivés nitrés des éthers méthyliques, éthyliques et butyliques de l'hydroquinone, la mono- et la méta-dinitrohydroquinone sont jusqu'à présent les seuls dérivés nitrés connus.

Les dinitro dérivés 2,3- et 2,5-, les dérivés trinitrés et tétranitrés demeurent inconnus.

Le travail sera continué.

Lausanne, Laboratoire organique de l'Université,
le 4 octobre 1921

Zur Naturgeschichte des blauen Oxydationsproduktes aus Diphenylamin

von

F. Kehrmann und St. Micewicz.

(7. X. 21.)

Herr *A. V. Blom*¹⁾ hat kürzlich die Ansicht ausgesprochen, dass die Deutung der Farbstoffbildung beim Diphenylamin in Salpeterschwefelsäure noch ein umstrittenes Problem darstelle. Er hat sich offenbar durch das von *Wieland*²⁾ sehr geschickt geleitete Rückzugsgefecht über den wahren Ausgang der Schlacht täuschen lassen.

Wir³⁾ haben jedoch mit ziemlicher Sicherheit ermittelt, dass die Blaufärbung durch die Bildung von Imonium-Salzen des Diphenyl-benzidins verursacht wird, und werden übrigens bald nochmals auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Bei dieser Gelegenheit mag ein geschichtlicher Irrtum berichtigt werden, der uns bei unserer ersten Veröffentlichung passiert ist. Wir haben dort die Entdeckung der Blaufärbung des Diphenylamins durch Oxydationsmittel den Herren *Merz* und *Weith*⁴⁾ zugeschrieben; jedoch hat, wie wir nachträglich fanden, bereits *A. W. Hofmann*⁵⁾, der Entdecker des Diphenylamins, diese Reaktion beobachtet. Er schreibt darüber folgendes:

„Mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, färbt sich das Diphenylamin, sowie seine Salze, alsbald prachtvoll blau . . .“ Und etwas weiter unten: „Der Körper, welchem diese blaue Farbe angehört, bildet sich auch bei der Einwirkung anderer oxydierender Agentien“.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität,
5. Oktober 1921.

¹⁾ Helv. **4**, 625 (1921).

⁴⁾ B. **5**, 283 (1872).

²⁾ B. **46**, 3296 u. 3304 (1913).

⁵⁾ A. **132**, 165 (1864).

³⁾ B. **45**, 2641 (1912).

Zur Photochemie des Thallochlorids II

von

Carl Renz.

(12. X. 21.)

Der erste Teil meiner Untersuchungsergebnisse über die Photochemie des Thallochlorids ist 1919 in diesen Akten erschienen¹⁾. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei ausdrücklich hierauf verwiesen.

Die Arbeiten wurden inzwischen weitergeführt, wobei z. T. die entsprechenden Reaktionen des Silberchlorids als Richtschnur dienten.

Diese Fortsetzung behandelt in erster Linie die Darstellung von synthetischen Thallophotochloriden und enthält nähere Beweise für die Photochloridnatur des belichteten Thallochlorids, sowie weitere Angaben über die inneren Umsetzungen beim Lichtreaktionsverlauf.

1. Synthetische Thallophotochloride.

Während zur Gewinnung künstlicher Photochloride des Silbers eine ganze Reihe von Darstellungsmöglichkeiten zur Verfügung stehen, gelang es bis jetzt nur auf einem, rein chemischen Wege, das synthetische Photochlorid des Thalliums zu erzeugen.

In einer gesättigten kochenden Lösung von Thallochlorid in Wasser wird Ferrosulfat gelöst und dann zu der heissen, klaren Lösung ein Überschuss von Ammoniak (25%) zugesetzt. Nach dem Erkalten und Absitzen des entstandenen schwarzen Niederschlags, der ein Gemisch von Thallophotochlorid mit Eisenhydroxyden darstellt, wird die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag unter öfterem und raschem Wechsel mit Salzsäure behandelt, bis alle Eisenverbindungen herausgelöst sind.

Das nach dem Extrahieren der Eisenverbindungen zurückbleibende Thallophotochlorid ist schiefergrau und hält sich auch so ohne nennenswerte Aufhellung beim Erhitzen mit Salzsäure (38%). Nach dem Kochen

¹⁾ Carl Renz, Zur Photochemie des Thallochlorids. Helv. 2, 704 (1919).

setzt sich aus der Salzsäure beim Stehen etwas schwarzer Staub ab, jedenfalls metallisches Thallium, da ein geringer Teil des Thallophotochlorids infolge der Löslichkeit des Thallochlorids in heisser Salzsäure zerstört wird. Die gleiche Erscheinung zeigt sich auch bei den natürlichen Thallophotochloriden.

Durch Schütteln des schiefergrauen Produktes mit einem Gemisch von Salpetersäure und einer organischen Oxysäure (vergl. S. 953—55) kann ohne Zerstörung des Photochlorids noch etwas Thallium entzogen werden. Aus der nach kurzer Berührung mit dem Photochlorid abgegossenen Salpetersäuremischung fällt Kaliumchlorid wieder Thallochlorid.

Vor dem Wechsel zwischen Salzsäure und Salpetersäure ist das Thallophotochlorid jeweils mit Ammoniak durchzuwaschen, um eine Oxydation des Thallochlorids durch sonst entstehendes Königswasser zu verhüten.

Durch Reaktion von Cuprochlorid auf Thallonitrat konnte, im Gegensatz zum Silber, kein synthetisches Thallophotochlorid erhalten werden, ebensowenig durch Erwärmen von frischgefälltem Thallochlorid mit Natriumhypophosphitlösung. In letzterem Fall bleibt das Thallochlorid weiss und geht in Lösung. Das sich beim Erkalten wieder auscheidende weisse Thallochlorid wird erst beim Belichten unter der Natriumhypophosphitlösung schwarz.

Zur Vollständigkeit sei noch auf die genebelten Thallochloride von *R. Lorenz* hingewiesen¹⁾. Die künstlich genebelten Halogenide des Silbers, Thalliums und Bleis²⁾ sind mit den natürlichen Photohalogeniden zu vergleichen.

Beim Belichten der synthetischen Thallophotochloride unter farbigen Gläsern wurden keine entsprechenden Färbungen erzielt. In blauem Licht wird das Photochlorid unter Ammoniak dunkler, in salzsäurehaltigem Medium bleicht es aus, d. h. es wird gelblich hellgrau (Entstehung intermediärer Thallo-Thallichloride). Hinter rotem Glas bleibt es unverändert.

¹⁾ *R. Lorenz* und *W. Eitel*, Über Thalliumnebel in Thalliumchlorid und -bromid. *Z. an. Ch.* **91**, 61—65 (1915).

²⁾ Über die Photochloride des Bleis vergl. *Carl Renz*, Zur Photochemie der Bleiverbindungen. *Z. an. Ch.* **116**, 62—70 (1921). Hierzu ist noch nachzutragen, dass sich Mischungen von Bleichlorid und Bleihydroxyd (dargestellt durch Schütteln von PbCl_2 und Pb(OH)_2 mit Wasser) bzw. partiell mit Salzsäure zersetztes Bleihydroxyd im Licht ebenfalls schwärzen.

2. Belichtung von Thallochlorid in saurem Medium.

Die Thallophotochloridbildung unterbleibt, wie ich schon in meiner ersten Abhandlung näher ausführte, unter Mineralsäuren. Salpetersäure oxydiert das Thallochlorid auch ohne Lichtwirkung zu gelben intermediären Thallo-Thallichloriden (vergl. S. 959). Unter verdünnter Schwefelsäure belichtet, wird das Thallochlorid nach längerer Exposition an der Belichtungsfläche gelb, ebenso unter salzsäurehaltigem Wasser infolge Entstehung intermediärer Thallo-Thallichloride; in Grenzfällen wurden auch Zwitterfärbungen beobachtet, d. h. eine Mischfärbung teils gelb, teils infolge partiell eintretender Photochloridbildung grau.

Unter starker Salzsäure (38%) bleibt das Thallochlorid während monatelanger Insolation weiss und äusserlich unverändert. Nach sehr langer Exposition scheiden sich aus der Lösung gelbe Krystalle von regulärem Thallo-Thallichlorid ab und setzen sich ohne Rücksicht auf die Belichtungsfläche auf oder neben dem weissen Bodenkörper ab. Dies lässt darauf schliessen, dass sich trotz der äusserlichen Unveränderlichkeit des Thallochlorids ein photochemischer Prozess abspielt. Eine inzwischen erschienene interessante Arbeit von *E. Baur*¹⁾ über Versuche zur Photolyse des Wassers, auf die verwiesen sei, gibt über diese Verhältnisse noch nähere Aufschlüsse.

Bei Belichtung des Thallochlorids unter Salzsäure, die gewisse organische Substanzen enthält, entstehen jedoch Thallophotochloride. So schwärzt sich das Thallochlorid bei Belichtung unter Salzsäure mit Glycerin-(Chlorhydrin-) oder Pyridinzusatz, aber merklich langsamer, als unter reinem Glycerin und Pyridin, unter denen es rasch tiefschwarz wird²⁾.

Wird das Thallochlorid mit der Salzsäure-Pyridinlösung (1 Vol. 38% HCl + 1 Vol. Pyridin bis $\frac{2}{3}$ Vol. 38% HCl auf $\frac{1}{3}$ Vol. Pyridin) vor der Exposition erhitzt, so geht das Thallochlorid teilweise in Lösung und scheidet sich beim Erkalten über der Grundmasse wieder ab. Bei der Belichtung schwärzt sich zunächst nur der ungelöst gebliebene Teil des Thallochlorids, die aus der Lösung wieder abgeschiedene Oberschicht bleibt weiss, es scheint demnach bei der letzteren eine Verbindung des Thallochlorids mit Pyridinchlorhydrat vorzuliegen. Erst nach längerer Bestrahlung schwärzen sich auch die aus der Lösung ausgeschiedenen Thallochloride.

¹⁾ *Emil Baur* und *A. Rebmann*, *Helv.* **4**, 256 (1921).

²⁾ Vergl. den ersten Teil dieser Untersuchungen, *Helv.* **2**, 713ff. (1919).

Das Silberchlorid-Pyridinchlorhydrat ist ebenfalls gegen Licht sehr beständig¹⁾.

Aus dem gleichen Grunde bleibt wohl auch die Berührungsschicht mit der darüberstehenden Flüssigkeit bei der Belichtung von Thallochlorid unter Ammoniak, Pyridin, Chinolin u. a. während der Schwärzung des Bodenkörpers unverändert weiss²⁾.

Aber nicht nur der Zusatz flüssiger organischer Stoffe, sondern auch fester Substanzen löst bei der Belichtung unter Salzsäure die Thallophotochloridbildung aus.

So schwärzt sich Thallochlorid unter Salzsäure, die z. B. Phenylhydrazinchlorhydrat oder Thiosinamin enthält, wenn auch wesentlich langsamer, als unter den reinen organischen Körpern bzw. ihren Lösungen. Ähnlich, aber schwächer wirkt eine Beigabe von Acetanilid etc.

In Lösungen nicht flüchtiger Mineralsäuren, wie unter wässriger Borsäurelösung, färbt sich das Thallochlorid allmählich grau.

Ferner wurde das photochemische Verhalten des Thallochlorids unter organischen Säuren untersucht.

Unter Eisessig bleibt das Thallochlorid anfangs weiss und wird nach längerer Belichtung zuerst blassgelb, später graut es aber auch an (Zwitterfärbung).

Unter Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure (konz. wässrige Lösungen) färbt sich das Thallochlorid in der Sonne *sofort grau und schwarz* und wird bei öfterem Umschütteln während der Bestrahlung in kurzer Zeit im Ganzen schwarz. Ebenso wie die freien Säuren wirken ihre Salze.

Unter einer konz. wässrigen Lösung von neutralem weinsaurem Kalium, an's Sonnenlicht gebracht, wird das Thallochlorid augenblicklich grau und schwarz, desgleichen unter wässrigen Lösungen von weinsaurem Ammonium, citronensaurem Kalium, neutralem oxalsaurem Kalium etc.

Wird die im Licht schwarz gewordene Thallochloridmasse nach Abguss der Weinsäure mit Wasser gekocht, so scheidet sich beim Erkalten das in Lösung gegangene Thallochlorid in normal weissen Flocken

¹⁾ Carl Renz, Verbindungen von Chlorsilber mit organischen Basen, B. 35, 1954 (1902). Bei Belichtung von Silberchlorid unter Chinolin krystallisieren aus dem Chinolin farblose, lichtbeständige Nadeln von Silberchlorid-Chinolin ($\text{AgCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$) aus, dessen Chlorhydrat $\text{AgCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{NHCl}$ ich schon früher dargestellt und analysiert hatte. Durch das Ausrystallisieren dieses Doppelsalzes backt die Silberchloridmasse, die sich sonst normal färbt, fest zusammen.

²⁾ Helv. 2, 715—716 (1919).

über dem schwarzen Bodenkörper ab, während bei den unter Wasser oder trocken belichteten Thallophotochloriden unter gleichen Verhältnissen daneben auch gelbes intermediäres Thallo-Thallichlorid vorhanden ist. Bei der Belichtung unter Weinsäure etc. bildet sich daher infolge ihrer reduzierenden Eigenschaften nur das Photochlorid, ohne die sonst daneben entstehenden Thallo-Thallichloride.

Besonders wichtig ist das Verhalten dieser mit Weinsäure etc. durchbelichteten Präparate gegenüber Salpetersäure, da hierdurch die Photochloridnatur des lichtgeschwärzten Thallochlorids klar zum Ausdruck kommt.

Wird nach dem Durchbelichten zu der Oxalsäure-Citronensäure-Weinsäure oder neutralen Kaliumtartratlösung Salpetersäure (1,38) unter Umschütteln zugefügt, so erfolgt je nachdem überhaupt keine nennenswerte oder unter geringer Wasserstoffentwicklung nur leichte Aufhellung der tief schwarzen Thallophotochloridmasse bis zu schiefergrau. Beim Stehen scheiden sich aus der Lösung nach und nach irisierende hellgelbe Blättchen von intermediären Thallo-Thallichloriden aus und lagern sich auf dem schwarzen Bodenkörper ab; die dunkle Färbung des Thallophotochlorids bleibt aber zunächst konstant und hält sich auch beim Erhitzen, nur verringert sich allmählich die Masse unter vermehrter Ausscheidung des Thallo-Thallichlorids aus der Lösung. Nach längerer Zeit wird die ganze Masse sukzessive gelb, doch bleibt die ursprüngliche Schwarzfärbung auch noch unter der gelben Rindenschicht bestehen und an einem dunklen Schimmer (graugrün) erkennbar.

Die reduzierende Wirkung der organischen Oxysäuren und ihrer Salze hemmt sonach die sonst sogleich einsetzende Oxydation des Thallochlorids durch die Salpetersäure. Gießt man daher die Salpetersäure-organ. Oxysäure-Mischung unmittelbar nach erfolgter Aufhellung ab und wäscht mit Wasser und Ammoniak aus, so kann man ein schiefergraues Thallophotochlorid erhalten, das den synthetischen Produkten im Aussehen und Verhalten vollkommen entspricht. Es erscheint jedoch nicht sicher erwiesen, dass es hierbei neben dem Photochlorid noch freies Thallium gibt. Ebenso wie beim Silberchlorid wird ein Lösungs- oder Oxydationsmittel aus reichem Photochlorid rascher das Metall herauslösen, als aus armem Photochlorid.

Auch bei längerer Berührung mit lufthaltigem Wasser werden die schwarzen Thallophotochloride etwas aufgehellt.

Unter alkoholischen Lösungen der Oxysäuren (Weinsäure, Citronensäure) wird das Thallochlorid im Sonnenlicht ebenfalls alsbald grau und

schwarz, die Oberschicht des Bodenkörpers gegen die Flüssigkeit bleibt aber heller und beim Stehen im Dunkeln erfolgt von oben nach unten eine starke Aufhellung. Diese Aufhellung beruht jedenfalls auf einer Oxydation durch Luftsauerstoff. Auch unter absolutem Alkohol wird das Thallochlorid bei der Belichtung nur schiefergrau¹⁾.

Das Thallochlorid zeigt jedoch nicht nur unter den Lösungen vieler Oxysäuren und ihrer Salze, sondern auch unter wasserlöslichen aromatischen Säuren und substituierten organischen Säuren (z. B. durch Amino- und Sulfogruppen) bzw. ihrer Salze einen hohen Grad der Lichtempfindlichkeit. Eine auffallend schnelle und kräftige Schwärzung erfährt das Thallochlorid unter Mandelsäure (konz. Lösung in Wasser).

Ferner schwärzt es sich beispielsweise unter wässrigen Lösungen:

- von Asparaginsäure und asparaginsaurem Natrium (bald grau und schwarz),
- von Salicylsäure (nach einiger Zeit grau und schwarz, Oberrand hell),
- von sulfanilsaurem Natrium (wird grau und tiefschwarz, aber etwas verlangsamt),
- von anissaurem Natrium (wird bald grau, dann langsamer tiefschwarz, Ober-
rand bleibt weiss),
- von Protocatechusäure (langsam grau, dunkelgrau und schwarz, Oberschicht
hell),
- von Opiansäure (nach kürzerer Zeit rehbraun und schwarz, oberer Rand weiss).

Thallobromid erlangt unter den Lösungen der Oxysäuren bzw. ihrer Salze dieselbe stark erhöhte Empfindlichkeit, wie Thallochlorid. Unter einer Lösung von citronensaurem Kalium wird das Thallobromid binnen kurzem grau und schwarz, während das Thallojodid auch hierunter weitaus unempfindlicher bleibt und nach längerer Belichtungs-
dauer nur graugrün wird.

3. *Belichtung des Thallochlorids in alkalischem Medium.*

Thallochlorid wird im Sonnenlicht unter Kalilauge oder Soda-
lösung, sowie auch unter Rubidiumhydroxydlösung rasch schwarz
und später braunschwarz, und zwar bei öfterem Umschütteln
während der Belichtungszeit durch und durch. Die Endfärbung ist
daher die gleiche, wie bei sehr langer Belichtung unter Wasser und
vielen neutralen Salzlösungen.

Die braunschwarze Mischfärbung rührt von beigemengtem braunem
Thallihydroxyd her, das sich durch unmittelbare Zersetzung der
beim Belichtungsvorgang mitentstehenden Thallo-Thallichloride durch

¹⁾ Helv. 2, 713 (1919).

Kaliumhydroxyd bezw. Natriumcarbonat bildet. Gewöhnliches Thallo-Thallichlorid wird durch Ammoniak, Alkalihydroxyde und Alkali-carbonate in Thallihydroxyd und Thallochlorid gespalten.

Tatsächlich wird die bei der Durchbelichtung des Thallochlorids unter Kalilauge bezw. Sodalösung erhaltene braunschwarze Masse nach Abguss der Belichtungsflüssigkeit, mit Eisessig erhitzt, dunkelgrau oder schiefergrau; der Eisessig nimmt die Braunfärbung, indem er das Thallihydroxyd herauslöst. Aus dem Eisessigfiltrat fällt Kaliumhydroxyd wieder braunes Thallihydroxyd.

Die braunschwarze Mischfarbe der im Licht unter Alkalien, aber auch trocken oder unter Wasser etc. gewonnenen Thallophotochloride ist daher nur eine vermittelte Färbungserscheinung. Alle diese vom Thallihydroxyd durch Erhitzen mit Eisessig gereinigten Thallophotochloride sind ebenfalls je nach dem Grad der Durchbelichtung mehr oder minder dunkelgrau oder schiefergrau, wie die auf rein chemischem Wege oder unter organischen Oxysäuren erhaltenen Thallophotochloride.

Die früher beschriebene¹⁾ Aufhellung der schwarzbraunen (unter Wasser, neutralen Salzlösungen oder trocken durchbelichteten) Thallophotochloride beim Erhitzen mit Salzsäure zu grau, beruht daher ebenfalls auf einer Extraktion von Thallihydroxyd, das durch teilweise Zerlegung der beim Belichtungsvorgang mitgebildeten intermediären Thallo-Thallichloride nebenher entstanden ist²⁾.

4. *Belichtung von Thallochlorid unter verschiedenen anorganischen Salzlösungen.*

Wie ich schon im ersten Teil meiner Untersuchungen über das Thallochlorid ausführte, färben sich die Thallochloride auch unter den zu ihrer Fällung benützten Salzlösungen, so beim Ausfällen des Thallochlorids aus den verschiedenen löslichen Thallosalzen mit sämtlichen Alkalichloriden, Ammoniumchlorid, Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid.

Thallochlorid schwärzt sich ferner unter den wässrigen Lösungen von Natriumhypophosphit, Natriumselenit (rasch grau und tief-schwarz), Nickelchlorid, Kobaltochlorid (stärker, wie unter NiCl_2), Stannochlorid (mehr braungrau und schwarzbraun), Ferro-

¹⁾ Helv. 2, 708 (1919).

²⁾ Das im Licht abgespaltene Thallium löst sich etwas in Wasser zu Thallohydroxyd oder geht durch die Luftfeuchtigkeit in Thalliumoxydul bezw. Thallocarbonat über, die wie die entsprechenden Alkaliverbindungen wirken würden.

sulfat (bald grau und schwarz), normalem Natriummolybdat (bald rehbraun, schwarzbraun), Natriumwolframat (bald rehbraun, dunkelgraubraun, schwarz), dagegen unterbleibt die Photochloridbildung unter Bleinitrat, Uranyl nitrat, Natriummetavanadat, Mercurinitrat oder Mercurichlorid.

Ferrichlorid hemmt ebenfalls, vermutlich wegen Oxydation des Thallochlorids; später graut das Letztere jedoch an. Kaliumchloratlösung wirkt stark verzögernd (nach langer Belichtung nur graubraun).

Wird Thallonitrat, dem eine geringe Menge Bleinitrat beige setzt ist, mit Kaliumchlorid gefällt, so bleibt das ausgeschiedene und ausgewaschene Bleichlorid-haltige Thallochlorid unter Wasser besonnt weiss.

Ein geringer Bleichloridgehalt genügt, um die Lichtempfindlichkeit des Thallochlorids auszuschalten, selbst Spuren beeinträchtigen den photochemischen Effekt in hohem Grade.

Solche retardierend wirkende Beimengungen erklären auch die öfters beobachtete stark differenzierte Lichtempfindlichkeit von Thallochloriden verschiedener Herkunft.

Die Herabsetzung der Empfindlichkeit macht sich namentlich bei der Belichtung unter Wasser bemerkbar, weniger unter Ammoniak und den anderen sensibilisatorisch wirkenden Stoffen.

Thallochlorid, gefällt aus Thallonitrat, dem etwas Silbernitrat beigegeben ist, verändert sich, unter Wasser belichtet, zunächst etwa in der Farbenskala des Silberchlorids. Die Schlussfärbung ist dunkelbraun.

5. Belichtung von Thallochlorid unter weiteren organischen Substanzen.

In meiner ersten Abhandlung habe ich bereits eine ganze Reihe derartiger Lichtreaktionen angegeben. Es seien noch einige weitere Beispiele nachgetragen.

Thallochlorid wird unter Formalin und Aceton nach kurzer Belichtung grau und schwarz (auch unter Aceton mit Acetanilid).

Ebenso schwärzt sich Thallochlorid unter wässrigen Lösungen von Traubenzucker, Mannit, 50-proz. Phenol (nach einiger Zeit rehbraun und schwarz, nur geringe Sensibilisierung), Resorcin, Phenylglykokoll, Guanidinhydrochlorid (nur dunkelgrau), Thiosinamin (bald rehbraun, schwarzbraun und schwarz).

Unter Chinolin geht der Farbenwechsel rasch über braunrot zu schwarz (Oberand hell), unter Phenylhydrazin erfolgt sofortige tiefe Schwärzung.

Unter Benzaldehyd und Furfurol endet die Färbung mit dunkelgrau. Vanillin in wässriger Lösung übt keine merkliche sensibilisatorische Wirkung aus (Färbung wie unter Wasser), während unter Zimtaldehyd überhaupt keine Veränderung vor sich geht (Thallochlorid bleibt weiss, auch nach langer Besonnung).

Dagegen erweisen sich manche Alkaloide wieder als kräftige Sensibilisatoren. So wird das Thallochlorid unter Atropin (konz. wässrige Lösung) sogleich grau und schwarz (im Dunkeln von obenher geringe Aufhellung).

Mit organischen Farbstoffen, wie Eosin, gefärbtes Thallochlorid bleicht im Licht aus und wird dann grau.

6. *Rein chemische Untersuchungen mit Thallochlorid.*

Für eine Verwendung der Thallohalogenide in der Photographie sind Fixirmittel von Wichtigkeit. Die Wasserlöslichkeit des Thallochlorids ist nicht gross und nur in der Hitze von Belang. Ebenso wenig kommt Ammoniak als Fixierlösung in Frage. In 33-proz. Acthylamin ist Thallochlorid nur in ganz geringem Grade löslich.

Wird festes Thallochlorid mit konz. wässrigen Lösungen von Natriumthiosulfat oder Thiocarbamid durchgeschüttelt, so bilden sich sofort weisse voluminöse Komplexe, die das Reagenzglas vollständig verstopfen.

Mit konz. wässriger Thiosinaminlösung entsteht keine unlösliche Komplexverbindung, es geht vielmehr ein erheblicher Teil des Thallochlorids in Lösung, das übrige löst sich beim Erhitzen. Beim Erkalten scheidet sich nichts mehr ab, dagegen fällt Salzsäure wieder weisses Thallochlorid aus, das sich, wie bereits bemerkt, unter der Fällungslösung im Licht schwärzt.

Beträchtlicher ist die Löslichkeit des Thallochlorids, wie schon erwähnt, auch in wässriger Natriumhypophosphit- und Mercurinitratlösung, namentlich beim Erwärmen.

Aus der Mercurinitratlösung scheiden sich beim Erkalten lange, weisse, lichtbeständige Nadeln aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisieren lassen, indem sie relativ leicht löslich sind, jedenfalls viel leichter, als gewöhnliches Thallochlorid.

Die Analyse ergab, dass es sich bei diesem ausgezeichnet krystallisierenden Thallochloridsalz um eine komplexe Verbindung mit Quecksilber handelt, vermutlich nach Art der Thalliumchlorobromide. Ebenso verhält sich das Thallobromid.

Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Thallochlorid sind noch einige Beobachtungen anzufügen.

Thallochlorid geht unter Salpetersäure (1,38) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Gelbfärbung in intermediäre Thallo-Thallichloride über. Die Umwandlung erfolgt anfangs unter Entwicklung von Stickoxyd bzw. braunem Dioxyd, während die Salpetersäure tief smaragdgrün wird (Salpetrigsäureanhydrid).

Bei längerem Stehen geht entweder alles in Lösung oder es bleiben gelbe Rückstände von intermediären Thallo-Thallichloriden, bisweilen auch weisse Krystalle ($\text{TlCl} \cdot \text{TlCl}_3$), die durch Wasser ihre krystalline Struktur verlieren und hellgelb und amorph werden. (Spaltung in TlCl_3 und Tl_2Cl_3).

Nach *R. J. Meyer* ist dieses letztere Chlorid keine einheitliche Verbindung, sondern eine Lösung von TlCl in TlCl_3 .

Dass teils alles in Lösung geht, teils trotz langer Berührung, auch mit erneuerter Salpetersäure, Rückstände bleiben, rührt wohl von der ursprünglichen Beschaffenheit des angewandten Thallochlorids her, da das zunächst käsige ausfallende Thallochlorid beim Stehen feinkörnig, dichter und krystallin wird. Diese Strukturänderungen beeinflussen auch, wie schon früher hervorgehoben, das photochemische Verhalten des Thallochlorids.

Thallobromid reagiert mit Salpetersäure unter Bildung roter intermediärer Thallo-Thallibromide.

Zusammenfassung.

1. Durchbelichtete Thallochloride von schwarzbrauner Farbe enthalten infolge Photolyse als primäres Reaktionsprodukt mehr oder minder reiche, graue bis schiefergraue Thallophotochloride, daneben gelbe intermediäre Thallo-Thallichloride nach dem allgemeinen Schema: $6 \text{ TlCl} + \text{Licht} = \text{Photochlorid} + \text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ und ausserdem durch Nebenreaktionen entstandenes Thallihydroxyd.

2. Diese Phasen charakterisieren den Lichtprozess in den Fällen, wo die Farbenskala graubraun-dunkelgraubraun-schwarzbraun durchlaufen wird, d. h. in erster Linie bei der Belichtung des Thallochlorids in trockenem Zustand, unter Wasser und zahlreichen neutralen Salzlösungen.

3. Bei Belichtung von Thallochlorid in reduzierendem Medium, wie unter organischen Oxysäuren etc., tritt nur die erste Phase ein (Photochlorid).

4. Die zweite Phase wird übersprungen in Alkalien und Alkali-carbonaten durch unmittelbare chemische Zersetzung der entstehenden höhervalenten Thalliumchloride.

5. Die erste und dritte Phase unterbleiben unter Salzsäure ohne Zusätze gewisser organischer Substanzen.

6. Ebenso wie beim Silber können auch beim Thallium auf rein chemischem Wege synthetische schiefergraue Thallophotochloride dargestellt werden, die den natürlichen Produkten im Aussehen und Verhalten vollständig entsprechen.

Nachdem somit die photochemischen Vorgänge bei der Belichtung der Thallohalogenide nach den Hauptrichtungen hin durchforscht sind, werde ich die praktische Verwendungsmöglichkeit der Thalliumverbindungen für die Photographie studieren, zumal die Empfindlichkeit der Thallohalogenide durch eine ganze Reihe nicht nur flüssiger, sondern auch fester Sensibilisatoren auf eine hohe Stufe gesteigert werden kann. Unter den flüssigen, bezw. gasförmigen Sensibilisatoren wären in erster Linie Ammoniak und Aethylamin zu nennen, unter den festen eine Reihe organischer Säuren (Oxysäuren etc.) und ihre Salze.

Ich möchte den Abschluss dieses Teils der experimentellen Untersuchungen nicht vorübergehen lassen, ohne auch an dieser Stelle Herrn Prof. *E. Baur* in Zürich für das vielseitige Interesse, das er diesen Arbeiten entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Lugano, Laboratorium des Verfassers.

Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren

von

Carl Renz.

(12. X. 21.)

Titandioxyd, Cerdioxyd¹⁾, Niobpentoxyd und Tantalpentoxyd sind an sich lichtbeständige Körper, erlangen aber in geeignetem Medium teilweise eine sehr erhebliche Lichtempfindlichkeit.

Bei diesen Lichtreaktionen handelt es sich um Reduktionen. Die Wirkung des Lichts ist hier umso augenfälliger, als die betreffenden Oxyde bis jetzt nur in reduzierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen in niedrigere Oxydationsstufen übergeführt werden konnten.

I. Titandioxyd und Cerdioxyd.

a) *Titandioxyd.*

Weisses Titandioxyd, TiO_2 , wird unter Glycerin²⁾ bei der Insolation an der Belichtungsfläche rasch blaugrau und dann dunkelblaugrau. Es ist hierzu nicht einmal direktes Sonnenlicht nötig, es liegt also eine sehr sensible Lichtreaktion vor.

Am belichteten Bodenkörper bilden sich nach einiger Zeit Gasbläschen, jedenfalls Kohlendioxyd. Bei längerem Stehen im Dunkeln blässt die Färbung wieder etwas ab.

Die gleiche Erscheinung zeigt sich unter Glycerin mit einer Beigabe von Kaliumhydroxyd, während ein Salzsäurezusatz (Chlorhydrine) zunächst den sichtbaren Lichteffect verringert. In letzterem Falle geht aber Titan infolge der Reduktion als Titantrichlorid in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich lila. Nach längerer Belichtung fällt Ammoniak aus der violetten Lösung schwarzes Titanhydroxyd ($Ti(OH)_3$).

¹⁾ Hinsichtlich des Cerdioxyds verweise ich auch auf *Carl Renz*, Lichtreaktionen mit Cerdioxyd. Z. an. Ch. **110**, 104—106 (1920).

²⁾ Glycerin geht im Licht an sich in Glycerose (Dioxyaceton) über.

Unter reiner Salzsäure (38%) tritt überhaupt keine oder anfangs höchstens eine ganz leichte Graufärbung des Bodenkörpers ein, die Salzsäure wird jedoch gelb. Nach längerer Exposition fällt Ammoniak aus der Salzsäure reichlich Titansäure. Unter der ausfallenden Titansäure bleibt am Boden des Reagierglases eine bräunlichlila Flüssigkeitsschicht, aus der sich noch etwas dunkles Titanhydroxyd abscheidet, überdeckt von der Hauptmasse der Titansäure. Kalilauge fällt Titansäure von Graulilaton. In der Salzsäure ist daher Titan im drei- und vierwertigen Zustand, und zwar z. T. als Titanchlorwasserstoffsäure enthalten, indem sich das in reduziertem Stadium gelöste Titan grösstenteils wieder oxydiert.

Ebenso wie unter Glycerin färbt sich Titandioxyd im Licht unter konz. wässrigen Lösungen von Mannit, Quercit und Traubenzucker; besonders unter Mannit- und Traubenzuckerlösungen setzt die intensive Blaugraufärbung alsbald ein.

Ferner eignen sich zur Hervorrufung der Lichtreduktion abs. alkoholische Lösungen von Weinsäure, Zitronensäure oder Mandelsäure, unter denen das Titandioxyd an der Belichtungsstelle sogleich blaugrau zu werden beginnt. Namentlich unter alkoholischer Mandelsäure und Zitronensäure wird die dunkelblaugraue Endfärbung, wie unter Glycerin, erreicht. Über Nacht stellt sich jeweils von oben her eine mehr oder minder starke Aufhellung (Oxydation) ein, besonders unter alkoholischer Zitronensäure. Unter wässrigen Weinsäurelösungen tritt die Färbung weniger kräftig hervor und geht unter Bildung von Gasperlen (Kohlendioxyd) nur bis blaugrau, desgleichen unter alkoholischer Opiansäure. Protocatechusäurelösungen sind unbrauchbar, sie werden mit Titandioxyd schon im Dunkeln orangerot.

In geringerem Grade verändert sich Titandioxyd unter flüssigen Kohlenwasserstoffen, z. B. unter Xylol (blaugrau, im Dunkeln Rückbildung), sowie unter Benzaldehyd (bald, aber nur blaugrau), noch schwächer unter Cuminol (leicht blaugrau), Zimtaldehyd und Furfurol (nur Grauschimmer) und gar nicht unter alkoholischem Vanillin. Stannochloridlösung wirkt im Licht ebenfalls reduzierend. Versuche mit Pyridin verliefen resultatlos, dagegen bewähren sich manche Alkaloide, wie Atropin (in alkoholischer Lösung), wiederum als ausgezeichnete Förderungsmittel der Lichtreduktion. Titandioxyd färbt sich unter alkoholischem Atropin, selbst bei bedecktem Himmel, rasch blaugrau und in der Sonne dunkelblaugrau, die vom Licht abgekehrte Rückseite bleibt weiss (im Dunkeln von obenher Rückgang der Färbung).

Unter Phenylhydrazin wird das Titandioxyd an der besonnten Stelle schnell blaugrau und dunkelt bei längerer Bestrahlung weiter nach, über Nacht verfärbt es sich jeweils wieder. Die Sonnenwärme spielt bei der Reduktion kaum mit, da das Phenylhydrazin in der Hitze unter leichter Grautönung nur wenig auf Titandioxyd einwirkt.

Vom Titan existieren ausser dem Dioxyd noch ein schwarzes Titanmonoxyd, TiO , das in reinem Zustand zurzeit nicht mit Sicherheit bekannt ist, und ein ebenfalls schwarzes Titansesquioxyd, Ti_2O_3 .

Entsprechend dem Titandioxyd verhalten sich seine Hydrate (Titansäure) gegenüber der Lichtwirkung.

Titansäure wird, unter Glycerin exponiert, binnen kurzem blaugrau, dunkelblaugrau und blauschwarz. Unter Mannit- und Traubenzuckerlösungen entwickelt sich gleicherweise die blaugraue und unter Mannit auch dunkelblaugraue Färbung. Durch anschliessende Dunkelreaktion erfolgt ebenfalls eine Aufhellung.

Trocken belichtet bleibt die Titansäure, wie ihr Anhydrid, unverändert. Allerdings handelt es sich in beiden Fällen wohl nur um eine scheinbare Unempfindlichkeit, die Wirkung kommt eben wegen der unmittelbaren Reoxydation nicht zum Ausdruck.

b) *Cerdioxyd.*

Cerdioxyd, CeO_2 , färbt sich unter Glycerin nach kürzerer Belichtung grau und graulila — je nach der Herkunft bald heller, bald dunkler — und bleibt dann bei längerer Besonnung stationär. Unter Mannitlösung ist der Lichteffect noch geringer.

Am schnellsten und kräftigsten verändert sich das Cerdioxyd unter Benzaldehyd, unter dem an der belichteten Fläche in kurzer Zeit die Graulilafärbung erscheint. Dasselbe, wenn auch etwas schwächere Ergebnis veranlasst Zimtaldehyd, während Cuminol sich als noch weniger wirksam erweist.

Mit Phenylhydrazin tritt auch in der Hitze Graufärbung ein, die sich dann im Licht noch verstärkt.

Bei der Belichtung des Cerdioxyds unter Salzsäure (38%) bemerkt man gleichfalls einen Grauschimmer; am bestrahlten Teil des Bodenkörpers bilden sich Gasbläschen, jedenfalls Sauerstoff, während die Salzsäure gelb wird. Nach einiger Zeit hört die Bläschenentwicklung auf; die Salzsäure blasst im Dunkeln wieder ab. Kalilauge fällt aus der Salzsäure Cerohydroxyd, Ammoniak ebenfalls; bisweilen zeigt sich hier, wie beim Titandioxyd, zunächst unter dem ausfallenden Cerohydroxyd eine bräunlichlila Flüssigkeitsschicht.

Es sind daher in der Salzsäure neben Cero- auch in geringem Grade Cerionen vorhanden infolge Oxydation des im Licht gelösten Cerchlorids.

II. Erdsäureanhydride.

Analog dem Titandioxyd und Cerdioxyd reagiert das Pentoxyd des Niobs (Niobsäureanhydrid) im Sonnenlicht bei Gegenwart verschiedener organischer Medien.

Weisses Niobpentoxyd, Nb_2O_5 , färbt sich unter Glycerin nach kurzer Exposition zunächst grau, dann dunkelgraublau und schliesslich tief schwarzblau (stahlblau); es wird hier also unter gleichen Vorbedingungen eine weit intensivere Färbung erreicht, als beim Cerdioxyd und auch beim Titandioxyd. Die Farbenänderung, die im Dunkeln andauert, beschränkt sich ausschliesslich auf den vom Licht getroffenen Teil des Bodenkörpers. Der Lichteffect erfolgt auch unter Glycerin mit einem Zusatz von Kaliumhydroxyd oder Salzsäure.

Unter konz. wässrigen Lösungen von Mannit, Querzit und Traubenzucker beginnt an der Belichtungsfläche ebenfalls bald die Grautönung, die dann zu dunkelgraublau und schwarzblau weiter-schreitet, besonders ausgesprochen unter Mannitlösung, weniger unter Traubenzucker. Die obere Berührungsschicht des Bodenkörpers mit der Flüssigkeit bleibt hierbei anfangs heller, über Nacht geht jeweils auch die Färbung der Grundmasse von oben nach unten zurück, jedenfalls weil der Luftsauerstoff von diesen Flüssigkeiten weniger abgehalten wird, wie von Glycerin.

In gleicher Art fördern eine Reihe organischer Säuren in abs. alkoholischer Lösung die Lichtreaktion. Das Niobpentoxyd wird unter alkoholischen Lösungen von Zitronensäure, Weinsäure und Mandelsäure nach kürzerer Belichtung grau, dunkelgraublau und schwarzblau, und zwar nur einseitig an der Insolationsfläche. Der obere Rand des Bodenkörpers färbt sich hierbei zuletzt, ebenso geht die Färbung von oben her über Nacht jeweils mehr oder minder zurück. Unter alkoholischer Zitronensäure wurde eine besonders tief schwarze Endfärbung mit Blaureflex erzielt, unter alkoholischer Mandelsäure hebt sich die blaue Nuancierung schärfer hervor.

Unter wässriger Weinsäurelösung wird die Färbung weniger kräftig und mehr grau, auch erfolgt hier im Dunkeln eine stärkere Aufhellung. Das Gleiche gilt für die Bestrahlung unter Benzaldehyd (grau und dunkelgraublau), Zimtaldehyd (nur lichtgraublau), Cuminol, Furfurol (unter den beiden letzteren Flüssigkeiten nur Graufärbung), sowie unter Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin wird das Niobpentoxyd nur leicht grau, es dunkelt dann im Sonnenlicht sofort entsprechend nach; die Rückseite bleibt jedoch hiervon unberührt,

das Licht leistet daher auch hier die Hauptarbeit bei der Reduktion. Pyridin und alkoholisches Vanillin sind, wie beim Titandioxyd, wirkungslos, ebenso alkoholische Atropinlösung, letztere jedoch im Gegensatz zum Titandioxyd.

Unter Salzsäure (38%) belichtet, erfährt das Niobpentoxyd keine sichtbare Änderung. Die Salzsäure färbt sich nach und nach gelb; Ammoniak und Alkalien fällen hieraus weisse Niobsäure, und zwar nach längerer Besonnung in relativ reichlicher Menge. Die Löslichkeit wird auch in diesem Falle durch die Lichtreduktion bedingt; in der Salzsäure ist jedenfalls infolge Oxydation der sich bildenden Chlorverbindung Niobpentachlorid oder auch Nioboxychlorid enthalten. Je nach Umständen färbt sich die Salzsäure bezw. der Niederschlag bei der Neutralisation mit Ammoniak auch braunlila, ein Zeichen, dass sie noch niedrigervalentes Niob enthält.

Ähnlich ihrem Anhydrid erweist sich auch die Niobsäure als lichtempfindlich, nur neigt der Farbenton mehr zu lilabraun (unter Glycerin).

Im Gegensatz hierzu zeigt sich das Tantalpentoxyd, Ta_2O_5 , unverhältnismässig weniger empfindlich.

Unter Glycerin geht die weisse Farbe dieses Erdsäureanhydrids erst nach längerer Belichtung allmählich in leichtes Grau über, ebenso unter Phenylhydrazin.

Niobhaltiges Tantalsäureanhydrid reagiert dagegen wie Niobpentoxyd, wenn auch nicht das ganz tief schwarzblaue Endresultat erreicht wird.

Da sich die beiden in der Regel zusammen vorkommenden Erdsäuren nur schwierig vollständig von einander trennen lassen, dürfte das Tantalpentoxyd überhaupt im Licht unveränderlich sein und die beobachtete Grautönung an sonst reinem Tantalpentoxyd durch Niobspuren verursacht werden. Die Lichtreaktion wäre sonach ein zweckdienliches Mittel, um die beiden Erdsäuren zu unterscheiden.

Das Niobpentoxyd lässt sich auch auf chemischem Wege weitgehender reduzieren, als das Tantalpentoxyd; es bildet zwei, vielleicht sogar drei niedrigere Oxydationsstufen: das Niobtetroxyd, Nb_2O_4 , ein schwarzes Pulver mit bläulichen Reflexen, und das bläulichschwarze Niobtrioxyd, Nb_2O_3 , während man vom Tantal, abgesehen vom Pentoxyd, nur ein dunkles Tantaltetroxyd, Ta_2O_4 kennt.

Die Lichtreduktion führt daher beim Niobpentoxyd jedenfalls zunächst zum Niobtetroxyd, wenn auch unter besonders wirksamen Medien (wie Glycerin, alkoholischer Zitronensäure) eine noch weitergehende Reduktion bis zum Niobtrioxyd stattfinden könnte.

III. Ergebnisse und Vergleiche.

Meine Lichtversuche haben daher ergeben, dass vor allem das Titandioxyd und Niobpentoxyd, aber auch das Cerdioxyd unter verschiedenen organischen Flüssigkeiten und reduzierenden Lösungen eine z. T. sehr beträchtliche Lichtempfindlichkeit besitzen, indem sie zu gefärbten, niedrigeren Oxydationsprodukten reduziert werden.

Am besten eignet sich für diese Lichtreduktionen im allgemeinen das Glycerin, das eine Reoxydation zurückhält, indem es den Zutritt der Luft erschwert. Dass es sich tatsächlich um Reduktionserscheinungen handelt, geht daraus hervor, dass sich die nach der Belichtung ausgewaschenen Oxyde meist schon beim Trocknen an der Luft aufhellen und beim Erhitzen wieder die ursprünglichen Dioxyde bezw. Pentoxyde liefern. Ebenso tritt auch unter den meisten der benützten Stoffe schon im Dunkeln wieder eine Rückbildung ein.

Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass die Photoreduktion bis zum Metall führt, da die entsprechenden Lichtreaktionen bei dem Zwischenglied der Titan-Cerreihe, dem Zirkonium, das keine niedrigeren Oxyde bildet, ausbleiben.

Dagegen kämen beim Niobpentoxyd akzessorische Bestandteile als Faktor des photochemischen Prozesses in Betracht, und zwar in erster Linie Beimengungen von Zinnsäure, Wolframsäure, Zirkonerde und Titansäure bezw. ihrer Anhydride. Bekanntlich ist die vollständige Trennung der Erdsäuren hiervon, namentlich vom Titan, nur schwer zu erreichen.

Zinndioxyd wird nach längerer Belichtung unter Glycerin nur leicht grau (unter Mannitlösung noch weniger ausgesprochen) und erleidet somit nur eine geringe Reduktion. Die Lichtempfindlichkeit des Zinndioxyds ist daher weitaus schwächer, als die des Niobpentoxyds.

Wolframsäure (wasserfrei) wechselt im Sonnenlicht unter Glycerin ebenfalls ihre Farbe und geht in grünstichiges Blau über, bleibt aber auch nach langer Insolation immer wesentlich heller, als ein gleicherweise belichtetes Niobpentoxyd. Trocken bestrahlt ist die Wolframsäure keiner Farbenänderung unterworfen; mit Phenylhydrazin erhitzt geht sie unter lebhafter Reaktion in blau und schwarz über, hellt sich aber beim Stehen, auch im Licht, zu dunkelblau mit Grünstich auf.

Zirkoniumdioxyd ändert sich bei der Besonnung unter Glycerin und beim Belichten oder Erhitzen mit Phenylhydrazin in keiner bemerkbaren Art. Eine möglicherweise ganz schwache Graufärbung nach längerer Exposition kann hier ausser Betracht fallen.

Es bleibt also noch das Titandioxyd, dessen Lichtreaktionen und die dabei hervorgetretenen Unterschiede gegenüber dem Niobpentoxyd in den vorstehenden Abschnitten beschrieben wurden.

Die Färbungsnüance des Niobpentoxyds ist aber immer mehr grau und die Schlussfärbung, die mit der Farbe der auf chemischem Wege erhaltenen niedrigeren Nioboxyde übereinstimmt, wesentlich dunkler.

In Anbetracht der Stärke der Lichtwirkung und der Tiefe des Farbtones handelt es sich daher beim Niobpentoxyd zweifellos um eine Eigenreduktion.

Zum Vergleich wurde aus der Erdsäurenreihe noch das Vanadinpentoxyd (Vanadinsäureanhydrid) in den Kreis der Untersuchung einbezogen.

Das braune Vanadinpentoxyd, Vd_2O_5 , dunkelt unter Glycerin und namentlich unter Benzaldehyd nach kurzer Belichtungsdauer an der dem Licht zugewandten Seite zu schwarz. Unter Zimtaldehyd und Cuminol (schwächer wie unter Zimtaldehyd) geht die Schwärzung ebenfalls vor sich, aber langsamer, ebenso unter wässriger Mannitlösung. Es findet hierbei eine Reduktion zu niederen Vanadinoxyden statt, die schwarz gefärbt sind, jedenfalls zunächst zu Vanadintetroxyd.

Beachtenswert ist noch das Verhalten des Vanadinpentoxyds im Licht unter abs. alkoholischen Lösungen von Zitronensäure, Weinsäure oder Mandelsäure. Nach kurzer Zeit entsteht vom belichteten Bodenkörper aus eine lebhafte Gasentwicklung (Kohlendioxyd), die Säurelösungen werden grün, die Weinsäure und Zitronensäure später blau.

Unter Mandelsäure schwärzt sich dagegen der Bodenkörper, unter der Zitronensäure zeigt sich eine vorübergehende Schwärzung nur während der Bildung der Gasperlen.

Vanadinpentoxyd und Vanadintetroxyd geben beim Stehen mit alkoholischer Zitronensäure auch im Dunkeln allmählich gleichgefärbte Lösungen, das Licht befördert jedoch auch hier die Reaktion.

Das Endglied der Titan-Cerreihe, das Thoriumdioxyd, ThO_2 , wurde ebenfalls auf seine Lichtempfindlichkeit unter Glycerin geprüft. Es erleidet hierunter im Sonnenlicht keine nennenswerte Veränderung, auch beim Belichten oder Erhitzen mit Phenylhydrazin tritt keine merkliche Reduktion ein. Nach längerer Belichtung unter Glycerin erscheint beim Thoriumdioxyd allerdings ein leichter Graulilaschimmer; aber hier ist die Erscheinung derart schwach, dass sie eher, wie beim Tantalpentoxyd, von einer Verunreinigung herrühren dürfte.

Die Untersuchung wurde ausserdem auf die eigentlichen seltenen Erden ausgedehnt, und zwar auf diejenigen Glieder der seltenen Erden-

gruppe, die neben dem allgemeinen dreiwertigen Oxydtypus noch höhere Oxyde liefern.

Braunes Praseodymhaltiges Neodymoxyd wurde unter Glycerin längere Zeit ohne Erfolg belichtet, desgleichen unter Phenylhydrazin. Dagegen verschwindet die Braunfärbung beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und geht in lichtblaugrau über. Es findet also mit dem Farbenwechsel jedenfalls eine Reduktion der dunkeln Praseodymperoxyde zu gelbem Praseodymoxyd (Pr_2O_3) statt, sodass die lichtblaue Farbe des Neodymoxyds zum Vorschein kommt, die in den gewöhnlichen unreduzierten Gemischen, selbst wenn ihr Praseodymgehalt nur gering ist, durch die ausserordentliche Färbekraft des schwarzen Praseodymperoxyds verdeckt wird.

Anhängend sei noch erwähnt, dass auch verschiedene andere, ausserhalb der behandelten Gruppen stehende Oxyde unter den betreffenden organischen Flüssigkeiten eine hohe Lichtempfindlichkeit bekommen können.

So färbt sich z. B. Wismutoxyd, Bi_2O_3 , unter Glycerin oder Benzaldehyd dem Sonnenlicht ausgesetzt, an der Belichtungsfläche alsbald grau und tief schwarz. Auch unter alkoholischer Weinsäure erfolgt die Schwärzung. Hierbei findet jedenfalls eine Reduktion zu Wismutoxydul, eventuell sogar zum Metall statt.

Antimonoxyde sind unter gleichen Verhältnissen ebenfalls lichtveränderlich. Antimontrioxyd wird unter Glycerin nach einiger Zeit graubraun und dunkelgraubraun.

Die Arbeiten wurden in der Tessiner Sommersonne in Reagiergläsern und Gefässen aus geschmolzenem Bergkrystall (Quarzglas) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Titandioxyd, Cerdioxyd, Niobpentoxyd, sowie einige weitere untersuchte Oxyde liefern im Licht bei Gegenwart eines geeigneten organischen Akzeptors dunkel gefärbte Reduktionsprodukte.

Lugano, Laboratorium des Verfassers.

Kernkondensationen von Thiophenoläthern I

von

A. Bistrzycki und Franz Kuba.

(16. X. 21.)

Die Phenole und ihre Alkyläther sind bekanntlich bereits zu sehr zahlreichen Kernkondensationen mit gutem Erfolge verwendet worden. Für die Thiophenole und ihre Äther gilt das Gleiche nicht. Wir haben in der Literatur keine Angaben über eine Kernkondensation eines Thiophenols auffinden können und nur zwei Mitteilungen über solche Reaktionen von Thiophenoläthern:

Schon vor langer Zeit liessen *Auwers* und *Beger*¹⁾ Acylchloride auf Thiophenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und erhielten Alkylmercapto-ketone, z. B.



Zwanzig Jahre später kondensierten *Zincke* und *Ebel*²⁾ Phthalsäure-anhydrid mit m-Oxy-thioanisol zu Bis-(methylmercapto)-3,6-fluoran³⁾.

Was die Thiophenole selbst anbetrifft, so dürften sie sich aus zwei Gründen zu Kernkondensationen wenig eignen. Einmal gehen sie ausserordentlich leicht (z. B. oft schon durch kalte, konz. Schwefelsäure) in Disulfide über, die, soweit bekannt, nur geringe oder gar keine Neigung zu Paarungsreaktionen besitzen. In andern Fällen reagiert aber das Wasserstoffatom der Mercaptogruppe mit der zweiten Komponente des Reaktionsgemisches, indem wiederum die beabsichtigte Kernkondensation ausbleibt⁴⁾. Warum wurden aber die Thiophenoläther in dieser Hinsicht bisher vernachlässigt, bei denen die eben genannten Hinderungsgründe ausgeschlossen sind? Reagieren sie wider Erwarten nicht gleich den Phenoläthern, oder liefern sie schwer fassbare Produkte?

¹⁾ B. **27**, 1733 (1894).

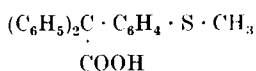
²⁾ B. **47**, 925 (1914).

³⁾ In der Originalabhandlung S. 932 als Disulfmethylfluorescein bezeichnet.

⁴⁾ Vgl. hierüber *J. Schmid*, Diss. S. 11 ff. Freiburg, Schweiz, 1921.

Um diese Fragen zu entscheiden, haben wir begonnen, Kondensationsversuche mit Thiophenoläthern anzustellen. Wenn wir zu solchen Versuchen zuerst die Benzilsäure herangezogen haben, so geschah dies nicht allein wegen der im hiesigen Laboratorium oft erprobten Leichtigkeit, mit der ihr tertiär-alkoholisches Hydroxyl reagiert, sondern auch vor allem deshalb, weil man hoffen durfte, auf diesem Wege zu dem interessanten p-Thiofuchson, $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:S$, zu gelangen, in derselben oder in ähnlicher Weise, wie *Biłrzycki* und *Herbst*¹⁾ aus Benzilsäure und Phenol das p-Fuchson selbst erhalten haben (s. u.).

p-Methylmercapto-triphenyllessigsäure.



Zu einer unter Rückfluss gelinde siedenden Lösung von 11,4 gr Benzilsäure (1 Mol.) und 7,5 gr Phenylmethyl-thioäther (Thio-anisol²⁾ ($1\frac{1}{4}$ Mol.) in 150 cm³ Benzol fügt man in Anteilen 16 gr (= 7,6 cm³) wasserfreies Zinntetrachlorid ($1\frac{1}{4}$ Mol.) hinzu und hält diese Mischung hierauf noch 35 bis 40 Minuten im Sieden. Die erst gelbliche Flüssigkeit färbt sich dabei schliesslich tief rotbraun. Man lässt sie erkalten und schüttelt sie zunächst mit ganz verdünnter Salzsäure durch, um die Hydratationsprodukte des Zinntetrachlorides zu entfernen. Hierauf wird die abgehobene Benzolschicht mit Wasser und endlich mehrmals mit warmer (50°) 5-proz. Sodalösung durchgeschüttelt. Letztere wird filtriert und mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei die gebildete Carbonsäure als schwach gelbliche, amorphe Masse ausfällt. Sie wird abgesaugt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen und aus Eisessig + Wasser oder Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt gewöhnlich 15,7 gr, ist also nahezu quantitativ. Doch kommt es auch vor, dass die Sodalösung der Benzolschicht die entstandene Carbonsäure nicht völlig entzieht. Hinterlassen einige cm³ beim Eindampfen einen nennenswerten Rückstand, so destilliert man das gesamte Benzol auf dem Wasserbade ab, löst die hinterbleibenden gelben Krusten in stark verdünnter, warmer Kalilauge, filtriert und fällt aus dem Filtrat den Rest der Carbonsäure mit Salzsäure aus.

¹⁾ B. **36**, 2335 (1903).

²⁾ Dieses wurde dargestellt nach der schönen Methode von *Taboury* (A. Ch. [8] **15**, 23 [1908]; vergl. C. **1908**, II, 1350), nämlich durch Einwirkung von Methyljodid auf Phenylthiomagnesiumbromid (aus Phenylmagnesiumbromid und Schwefel). Ausbeute 60% der theoretischen.

Die zwei- bis dreimal umkristallisierte Säure beginnt bei 204° zu erweichen, und schmilzt bei 208—210°. Sie bildet farblose, lanzettförmige Nadeln (aus Methyl- oder Äthylalkohol) oder mikroskopische, flache Prismen (aus Aceton). In der Siedehitze ist sie leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Methyl- oder Äthylalkohol, mässig in Benzol.

$C_{21}H_{18}O_2S$	Ber. C 75,44	H 5,43	S 9,58 % ¹⁾
	Gef. „ 75,21	„ 5,62	„ 9,74 %

Die Analysenzahlen entsprechen der erwarteten Methylmercapto-triphenylessigsäure. Dass der Benzilsäurerest in die Parastellung zur Gruppe $-SCH_3$ eingetreten ist, wurde zwar bisher nicht experimentell bewiesen, darf aber mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden (Vgl. weiter unten beim Methylmercapto-triphenylcarbinol).

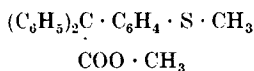
Das Silbersalz fällt aus einer Lösung der Säure in Ammoniak, dessen Überschuss durch Einleiten von Luft vertrieben worden ist, auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag.

$C_{21}H_{17}O_2SAg$	Ber. Ag 24,47 %
	Gef. „ 24,21 %

Versuche zur Entmethylierung der Methylmercapto-triphenylessigsäure führten nicht zum Ziel. Mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) vier Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, blieb sie noch zum Teil unverändert. Bei achtstündigem Erhitzen auf 220° ergab sie eine ölige, fast schwarze Masse, die sich nicht näher charakterisieren liess.

Mit Aluminiumchlorid²⁾ und Schwefelkohlenstoff oder Benzol³⁾ gekocht, blieb die Säure unverändert. Wurde sie mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid ohne Lösungsmittel erhitzt, so konnte man zwar bisweilen von 120° an eine Abspaltung von Methylchlorid bemerken, aber auch in diesem Falle liess sich das hinterbleibende Produkt nicht fassen⁴⁾.

p-Methylmercapto-triphenylessigsäure-methylester.



In üblicher Weise mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methyliert, liefert die eben beschriebene Säure einen Methylester, der aus Eisessig + Wasser oder Methyl-

¹⁾ Die ausführlichen Analysenprotokolle, sowie sonstige Einzelheiten finden sich in der Dissertation von *F. Kuba*, Freiburg, Schweiz, 1915.

²⁾ *Hartmann* und *Gattermann*, B. 25, 353 (1892).

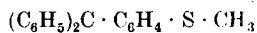
³⁾ *O. N. Witt*, B. 47, 2216 (1914).

⁴⁾ Vergl. die analogen Erfahrungen von *Auwers* und *Arndt* über die Schwierigkeit der Entmethylierung gewisser Thiophenoläther, B. 42, 537 ff. (1909).

alkohol + Wasser in farblosen, zu Drusen vereinigten Prismen vom Smp. 141–142,5° krystallisiert. In der Hitze ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Methylalkohol, noch schwerer in Ligroin.

$C_{22}H_{20}O_2S$	Ber. C 75,86	H 5,54%
	Gef. „ 75,68	„ 5,64%

p-Methylmercapto-triphenylcarbinol.



OH

Übergießt man die *p*-Methylmercapto-triphenylelessigsäure mit reiner Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84), so geht sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Kohlenoxyd mit tief kirschroter Farbe in Lösung. Zur quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Kohlenoxyds wurde die Versuchsanordnung von *Bistrzycki* und *v.Siemiradzki*¹⁾ benutzt und die Mischung erwärmt. Die Abspaltung war bei 80° völlig beendet. Schwefeldioxyd trat dabei nicht auf.

$C_{21}H_{18}O_2S - CO$	Ber. CO 8,38%
	Gef. „ 7,56 und 7,97%

Die Entcarbonylierung war also nahezu quantitativ.

Zur präparativen Darstellung des hierbei entstandenen Carbinols wurden 10 gr der Säure mit 60 cm³ (nicht mehr!) 95-proz. Schwefelsäure sechs bis acht Stunden bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Umschwenken stehen gelassen. Dann wurde die schwefelsaure Lösung in 1,5 bis 2 Liter Wasser gegossen und das amorph ausfallende, gelblich gefärbte Carbinol nach gutem Auswaschen mit Wasser aus 70–80-proz. Essigsäure oder aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelblich gefärbte Prismen in einer Ausbeute von 6,6 gr = 72% der Theorie. Auch bei mehrmaliger Krystallisation verschwindet ihre Färbung nicht völlig. Sie schmelzen konstant, nach kurz vorhergehendem Erweichen, bei 65 bis 67°, ganz klar erst bei 68°.

$C_{20}H_{18}OS$	Ber. C 78,38	H 5,92	S 10,47%
	Gef. „ 78,14	„ 6,09	„ 10,30%

In Benzol, Aceton oder Schwefelkohlenstoff löst sich das Carbinol schon in der Kälte leicht, ebenso in siedendem Ligroin. Von konz. Schwefelsäure wird es mit rotvioletter Farbe aufgenommen, die einen Stich ins Bräunliche aufweist. Dieselbe Farbe tritt auf, wenn man die kalte Lösung des Carbinols in Eisessig mit rauchender Salzsäure ver-

¹⁾ B. 39, 53 (1906).

setzt, oder die Lösung in reinem Eisessig erhitzt. Wird letztere Lösung mit Wasser verdünnt, so schlägt die Farbe in ein schwaches Gelb um, und schliesslich scheidet sich das Carbinol unverändert wieder aus.

Während der Niederschrift der vorliegenden Abhandlung, deren Ergebnisse (abgesehen von wenigen Zusätzen) bereits 1915 in der zitierten Dissertation des einen von uns niedergelegt worden sind, erschien eine interessante vorläufige Mitteilung von *K. Brand* und *Stallmann*¹⁾, welche durch Einwirkung der aus dem Methyläther des o-Brom-thiophenols (nach *Grignard*) erhaltenen Magnesiumverbindung auf Benzophenon zu dem Orthoisomeren unseres p-Methylmercapto-triphenylcarbinols gelangt sind. Es schmilzt bei 96° und gibt, in Eisessig gelöst, auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine gelbstichig grüne Färbung, ist also sicher von unserm Carbinol verschieden, dessen Auffassung als Paraverbindung dadurch gestützt wird. Die genannten Forscher erwähnen, dass das Paraisomere (von *Dr. Vogt*) auf anderm Wege erhalten wurde, über den später berichtet werden soll, und dass es mit Eisessig-Schwefelsäure eine rotviolette Lösung liefert, was mit unserm Befunde übereinstimmt.

p-Methylmercapto-triphenylmethan.



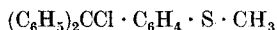
Reduktion des Carbinols mit Zinkstaub und Eisessig führt bei mehrstündigem Kochen des Gemisches (bis zur Entfärbung) zu dem entsprechenden Methan, das sich beim Eingiessen der Lösung in Wasser als gelbliche, amorphe Masse ausscheidet. Es krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig, in denen es in der Hitze leicht löslich ist, in zu Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln vom Smp. 68—69°. Sie sind in Benzol schon in der Kälte, in Ligroin in der Hitze leicht löslich.

$C_{20}H_{18}S$	Ber. C 82,75	H 6,21	S 11,03 %
	Gef. „ 82,69	„ 6,57	„ 10,94 %

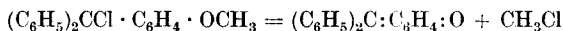
Der reine, mehrfach krystallisierte Methankörper gibt beim Übergiessen mit konz. Schwefelsäure keine Färbung. Erst bei längerem Schütteln mit der Säure oder beim Erwärmen tritt eine intensive Rotfärbung auf, vielleicht infolge einer teilweisen Oxydation zum Carbinol.

¹⁾ B. 54, 1578 (Juliheft 1921).

p-Methylmercapto-triphenyl-chlormethan.



Das *p*-Fuchson ist bekanntlich zuerst durch Erhitzen des dem *p*-Methoxytriphenylcarbinol entsprechenden Chlorides erhalten worden¹⁾:



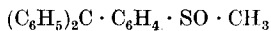
Um den analogen Versuch mit dem obigen Methylmercaptocarbinol anstellen zu können, wurde dieses zunächst in das zugehörige Chlorid übergeführt, indem in eine Lösung von 5 gr des reinen und gut getrockneten Carbinols in 80 cm³ abs. Äther 1 1/2 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Dabei färbte sich die Lösung rot und erwärmte sich, indem der Äther langsam abdestillierte und das Chlorid sich als rhombische, nur schwach gefärbte Täfelchen vom Smp. 88,5—89,5⁰ abschied.

C ₂₀ H ₁₇ SCl	Ber. C 73,96	H 5,24	S 9,88	Cl 10,92%
	Gef. „ 74,49	„ 5,43	„ 9,83	„ 10,73; 10,69%

Nun wurde das Chlorid in einem Strome von sorgfältigst getrocknetem Kohlendioxyd erhitzt. Dabei trat bei etwa 160⁰ starke Gasentwicklung ein, die bis 260⁰ andauerte. Statt der erwarteten blossen Methylchlorid-Abspaltung fand aber eine tiefer gehende Zersetzung statt, was sich aus der Bildung von Salzsäuregas schliessen liess. Der Rückstand, eine braunschwarze, klebrige Masse, konnte nicht charakterisiert werden, da er zwar in wasserfreien Lösungsmitteln, wie Benzol, löslich war, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Mehrere Wiederholungen dieses Versuches ergaben leider keine günstigeren Resultate, sodass, wenigstens vorläufig, auf die Gewinnung der Thiofuchsons auf diesem Wege verzichtet werden musste.

p-(Methylsulfoxyd)-triphenylelessigsäure²⁾.



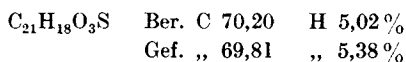
Die nun unternommenen Versuche, die *p*-Methylmercapto-triphenylelessigsäure zu bromieren, hatten den Zweck, die erwartete bromierte Säure in ein Bromcarbinol und dieses dann in ein Bromthiofuchson zu verwandeln, das leichter fassbar sein konnte als die nicht bromierte Verbindung. Es zeigte sich indessen, dass das Brom in Benzol

¹⁾ *Bistrzycki* und *Herbst*, B. 36, 2335 (1903); vergl. *Graf Rostworowski*, Diss. S. 36. Freiburg, Schweiz, 1911.

²⁾ Oder 4-Methansulfinyl-triphenylelessigsäure nach der Nomenklatur in *Stelzner's* Literaturregister 1910—1911, S. XVI.

oder Eisessig nicht auf den Kern des Thio-anisolrestes wirkte, sondern allem Anscheine nach sich an das Schwefelatom addierte. Das entstehende Bromid wurde nicht näher untersucht; es gibt sein Brom sehr leicht vollständig ab, z. B. beim Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol.

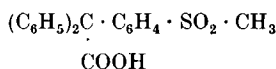
Nascierendes Brom in wässriger Lösung oxydiert die Methylmercaptosäure zu einem Sulfoxyd: 2 gr der Säure werden in 20 cm³ 10-proz. Kalilauge gelöst und mit einer unter Kühlung bereiteten Lösung von 4 gr Brom in 30 cm³ der gleichen Kalilauge versetzt. Die Mischung wird mit Wasser auf 500 cm³ verdünnt, filtriert und auf 80° erwärmt. Setzt man nun tropfenweise einen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure hinzu, so fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Prismen krystallisiert. Sie zersetzen sich bei 130° und sind bromfrei.



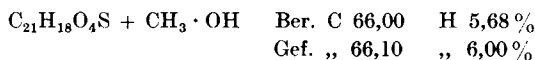
Dass in der Tat ein Sulfoxyd vorliegt, ergibt sich daraus, dass es in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat leicht zu einem Sulfon oxydierbar ist.

Nach vierjährigem Aufbewahren dieses Sulfoxydes war sein Zersetzungspunkt auf 219—220° gestiegen, aus welchem Grunde, konnten wir bisher nicht ermitteln.

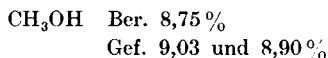
p-Methylsulfon-triphenylessigsäure¹⁾.



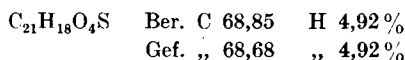
Das eben erwähnte Sulfon lässt sich aus der *p*-Methylmercapto-triphenylessigsäure direkt leicht erhalten, wenn man eine Lösung von 8 gr derselben in 100 cm³ n. Kalilauge unter andauerndem Erhitzen auf dem Wasserbade ganz allmählich mit einer 3-proz. Lösung von Kaliumpermanganat so lange (1½ bis 2 Stunden) versetzt, als dieses noch reduziert wird. Der schliesslich vorhandene kleine Überschuss von Permanganat wird durch Zugabe von etwas Kaliumformiat reduziert und das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat in der Hitze abfiltriert. Wird das noch heisse Filtrat mit Essigsäure angesäuert, so fällt das Sulfon in mikroskopischen Prismen aus. Diese sind in der Hitze ziemlich leicht löslich in Aceton, mässig in Äthylalkohol, ziemlich schwer in Methylalkohol, und sehr schwer in Benzol. Die Verbindung krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen rechteckigen Tafeln, die eine Molekel Alkohol enthalten. An der Luft getrocknet und im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzen sie sich unter starker Gasentwicklung bei 140°.



Bei längerem Erhitzen auf 120° wird der Methylalkohol vollständig abgegeben.



Analyse der alkoholfreien Substanz:



¹⁾ Nach *Stelzner*: *p*-Methansulfonyl-triphenylessigsäure.

Schnell erhitzt, zersetzt sich die alkoholfreie Verbindung bei etwa 160°, langsam erhitzt, erst wesentlich höher. Sie spaltet nämlich dabei allmählich Kohlendioxyd ab. Als eine Probe im Luftstrom auf 225° (Badtemperatur) erhitzt wurde, war die Abspaltung von Kohlendioxyd vollständig.

$C_{21}H_{18}O_4S - CO_2$	Ber. CO_2 12,02%
	Gef. „ 12,42%

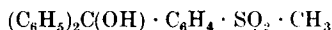
Mit konz. Schwefelsäure übergossen, gibt die Sulfonylcarbonsäure unter Orangefärbung und Aufschäumen Kohlenoxyd ab. Bei der quantitativen Bestimmung des letzteren (vergl oben) wurde die Mischung gelinde erwärmt.

$C_{21}H_{18}O_4S - CO$	Ber. CO 7,68%
	Gef. „ 7,46%

Wie man sieht, erschwert die Anwesenheit der Methylsulfonylgruppe die Entcarboxylierung keineswegs, erleichtert sie sogar in gewissem Grade. Die Triphenylacessigsäure selbst¹⁾ wird nämlich bei Zimmertemperatur nicht (oder nur sehr langsam) entcarboxyliert. Die $SO_2 \cdot OH$ -Gruppe dagegen pflegt die Entcarboxylierungs-Fähigkeit von Tri-arylacessigsäuren bedeutend zu beeinträchtigen, wie *Bistrzycki* und *v. Siemiradzki*²⁾ bereits bemerkt haben.

p-Methylsulfonyl-triphenylcarbinol

(p-Methansulfonyl-triphenylcarbinol).



Zur präparativen Darstellung dieses Carbinols werden 5 gr der (methylalkoholhaltigen) Sulfonylcarbonsäure mit 50 cm³ konz. Schwefelsäure übergossen und unter häufigem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen. Dann erwärmt man die tief orangefarbene Mischung auf 40–50°, wobei die letzten Reste von Kohlenoxyd entweichen. Beim Eingießen der erkalteten Lösung in ein bis zwei Liter Wasser schied sich das entstandene Sulfonylcarbinol als gelbliche, amorphe Masse aus, die mit warmer, verdünnter Sodalösung verrieben und hierauf mit Wasser ausgewaschen wurde. Das Carbinol krystallisiert aus Äthyl- oder Methylalkohol, in denen es in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in flachen, zugespitzten Prismen. Es ist leicht löslich in heissem Aceton, ziemlich schwer in Benzol. Aus allen diesen Lösungsmitteln wird es hell schwefelgelb gefärbt erhalten. Doch verschwindet diese Färbung, wenn man es mit Zink und Alkali in alkoholischer Lösung einige Minuten kocht. Reduktion findet dabei nicht statt. Das dreimal krystallisierte (nicht entfärbte) Produkt schmolz scharf bei 132°.

$C_{20}H_{18}O_3S$	Ber. C 71,00	H 5,33%
	Gef. „ 70,91	„ 5,46%

¹⁾ *Bistrzycki* und *Gyrr*, B. **38**, 839, Anm. 2, und 1822 (1905).

²⁾ B. **39**, 62 (1906).

Nachdem die Verbindung einige Monate aufbewahrt worden war, wies sie den Smp. 178—179° auf, der weiterhin konstant blieb. Als die höher schmelzende Form nochmals aus Aceton + Wasser krystallisiert wurde, ging anfangs der Schmelzpunkt wieder auf 132° zurück. Nach vierjähriger Unterbrechung (durch den Weltkrieg) haben wir diese Versuche wiederholt. Nunmehr erhielten wir sofort Krystalle vom Smp. 178—179°, die beim Umkrystallisieren aus Aceton + Wasser, oder auch aus Benzol (mikroskopische, wetzsteinförmige Blättchen) sich nicht mehr in die bei 132° schmelzende Form verwandelten. Wurde die im Röhrchen wieder erstarrte Substanz nochmals erhitzt, so schmolz sie abermals bei 178—179°.

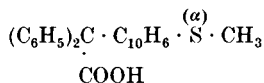
0,1760 gr Subst. gaben 0,4610 gr CO₂ und 0,0892 gr H₂O

C ₂₀ H ₁₆ O ₃ S	Ber. C 71,00	H 5,33 %
	Gef. „ 70,79	„ 5,63 %

Ob hier Stereoisomerie im Sinne *Hinsbergs*¹⁾ vorliegt, oder vielleicht Polymorphie, wie bei der *cis*-Zimtsäure, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Die orangegelbe Lösung des Carbinols in konz. Schwefelsäure ist weit weniger intensiv gefärbt als die kirschrote Lösung des entsprechenden Methylmercaptocarbinols. Sehr auffällig ist, dass ersteres — im Gegensatz zu letzterem — selbst bei 30-stündigem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, oder mit Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung nicht oder kaum reduziert wird. Doch sind Carbinole, die diesen Reduktionsmitteln mehr oder weniger trotzen, bereits bekannt²⁾.

(α-Methylmercapto-naphthyl)-diphenyl-essigsäure



In der gleichen Weise wie der Methyläther des Thiophenols (s. o.) lässt sich auch der Methyläther des *α*-Thionaphtols³⁾ mit Benzilsäure in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid paaren.

Schüttelt man das erkaltete Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure aus, so fällt, schon dabei ein voluminöser Niederschlag aus, oft aber auch erst dann, wenn man versucht, die entstandene Carbonsäure der Benzolschicht mittels verdünnter Soda-

¹⁾ J. pr. [2] **93**, 302; **94**, 176 (1916); vergl. *Bistrzycki* und *Brenken*, *Helv.* **3**, 453 und 454 (1920).

²⁾ Vergl. *Tschitschibabin*, *B.* **44**, 441 (1911).

³⁾ Vergl. *Taboury*, l. c.

lösung zu entziehen. In beiden Fällen besteht der Niederschlag aus der freien tertiären Säure, die auf diese Weise fast vollständig abgeschieden wird. Sie wird abgesaugt, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus Aceton + Wasser krystallisiert: Zu Drusen vereinigte, rhombenförmige Blättchen, die bei etwa 204° unter starker Entwicklung von Kohlendioxyd schmelzen, nach Verfärbung und Erweichung. Ausbeute nahezu quantitativ.

$C_{20}H_{20}O_2S$	Ber. C 78,13	H 5,20	S 8,33 %
	Gef. „ 77,82	„ 5,45	„ 8,09 %

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in Aceton, schwer in Eisessig und noch schwerer in Alkohol oder Benzol. Auch ihre Alkalisalze sind selbst in der Hitze verhältnismässig schwer löslich, doch wird die Säure von heisser, etwa 1½-proz. Sodalösung aufgenommen. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Übergiesst man die Carbonsäure mit konz. Schwefelsäure, so bleibt letztere zunächst ungefärbt. Beim Erwärmen löst sich die Substanz mit schmutzig olivgrüner Färbung, während, wie oben erwähnt, die Farbe der schwefelsauren Lösung bei dem entsprechenden Produkt aus Thionisol kirschrot ist. Wahrscheinlich beruht dieser Unterschied auf einer verschiedenen Konstitution beider Verbindungen, indem der Benzilsäurerest gegenüber der Methylmercaptogruppe des Thionaphtholäthers nicht in die Stellung 4, sondern in 2 eingetreten ist. Dafür spricht die erwähnte Grünfärbung des o-Methylmercapto-triphenylcarbinols mit Eisessig-Schwefelsäure.

Der Methylester der vorstehenden Säure wurde durch Erwärmen ihrer Lösung in sehr verdünnter (etwa 0,08-proz.) Kalilauge mit Dimethylsulfat erhalten. (In normaler Kalilauge wäre die Säure kaum löslich.) Er krystallisiert aus Aceton + Wasser in farblosen Nadeln vom Smp. 185–186°. In der Hitze leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Methylalkohol oder Ligroin.

$C_{25}H_{20}O_2S$	Ber. C 78,13	H 5,20 %
	Gef. C 77,86	„ 5,47 %

Um durch Entcarbonylierung der vorstehenden Säure das entsprechende Carbinol zu erhalten, wurde sie mit 96-proz. Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Es trat zwar Grünfärbung und Gasentwicklung auf, allein das beim Eingiessen der Lösung in Wasser ausfallende Produkt war vollständig löslich in stark verdünnter Sodalösung und erwies sich zum grössten Teil als unveränderte Säure.

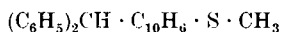
Als die Entcarbonylierung mit etwa 94-proz. Schwefelsäure quantitativ wiederholt wurde, wurden nur 2,9 % statt der berechneten 7,3 % Kohlenoxyd erhalten. Dabei wurde auch das Auftreten von Schwefeldioxyd von Anfang an beobachtet. Auch als der Versuch zur

Gewinnung des Carbinols in der Wärme wiederholt wurde, bildete sich dieses nicht, ebensowenig bei Verwendung von Schwefelsäure-Eisessig¹⁾.

Nun wurde statt der gewöhnlichen konz. Schwefelsäure absolute angewandt. Überraschenderweise färbte sich das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur nicht mehr grün, sondern rotbraun und beim Erwärmen auf etwa 50° blauviolett. Erst von etwa 60° an trat Schwefeldioxyd auf. Bei einem entsprechenden präparativen Versuche wurde die Mischung nicht erwärmt, sondern nach dem Aufhören der Kohlenoxydentwicklung, d. h. nach etwa einer Stunde, in Wasser gegossen. Der dabei ausgeschiedene gallertartige Niederschlag bestand aber wiederum nicht aus dem gewünschten Carbinol, da er in heissem Wasser ziemlich löslich war. Vermutlich lag in ihm eine Sulfosäure vor.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenoxyds ergab in diesem Falle wesentlich mehr, nämlich 6% statt 7,3%. Das entwickelte Gas ging fast völlig bei Zimmertemperatur über, doch wurde die Mischung noch bis auf 80° erwärmt.

(α-Methylmercapto-naphthyl)-diphenylmethan.



Wird die vorliegende Säure in einem Schwefelsäurebad auf 200—225° bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt, so hinterbleibt eine dunkel gefärbte Masse. Diese wurde mit warmer, sehr verdünnter Sodalösung verrieben und durch Kochen ihrer Acetonlösung mit Tierkohle entfärbt. Auf Zusatz von Wasser zu der filtrierten Lösung krystallisierten dann Prismen vom Smp. 157—158° aus. Die Analyse erwies, dass das erwartete Methanderivat durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden war.

$C_{24}H_{20}S$	Ber. C 84,71	H 5,88 %
	Gef. „ 84,42	„ 6,07 %

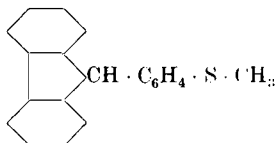
Die Verbindung ist schon in der Kälte leicht löslich in Chloroform, in der Hitze leicht auch in Benzol, mässig in Aceton, sehr wenig in Methylalkohol.

Auch Diphenylthio-äther vermag sich mit Benzilsäure in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid zu kondensieren. Doch haben wir das in schlechter Ausbeute erhaltene Produkt bisher

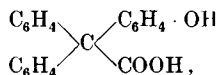
¹⁾ Graf *Rostworowski*, Diss. S. 81, Freiburg (Schweiz) 1911.

noch nicht krystallisieren können. Es soll später näher untersucht werden. Dagegen gelang es leicht, auch die der Benzilsäure analoge Diphenylenglykolsäure mit Thio-anisol zu paaren.

9-(4'-Methylmercapto-phenyl)-fluoren.



Wird die Kondensation der Diphenylenglykolsäure mit Phenylmethylthio-äther in der gleichen Weise durchgeführt, wie die mit Benzilsäure (s. o.), so färbt sich die benzolische Lösung bei halbstündigem Kochen braunschwarz; die entstandene Säure lässt sich der (zunächst mit verd. Salzsäure durchgeschüttelten) Lösung durch Ausschütteln mit warmer (50°), 5-proz. Soda entziehen. Beim Übersättigen der filtrierten alkalischen Lösung mit Essigsäure fällt die tertiäre Säure als schwach rosa gefärbte Masse aus. Wird sie aus kochendem Alkohol + Wasser krystallisiert, so geht sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das entsprechende Methanderivat über, das sich in langen Nadeln ausscheidet. Diese ausserordentlich leichte Abgabe von Kohlendioxyd überrascht nicht, wenn man sich erinnert, dass die analog gebaute 9-(4'-Oxyphenyl)-fluoren-9-carbonsäure¹⁾,



(aus Diphenylenglykolsäure und Phenol) beim Kochen mit Sodalösung oder Essigsäure-anhydrid gleichfalls Kohlendioxyd abspaltet.

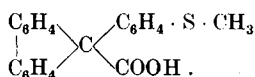
Der vorliegende Methankörper schmilzt schon bei 126–128°, indem er sich fuchsinrot färbt. Er ist bei Siedetemperatur in Benzol oder Aceton leicht löslich, weniger in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, während er von Chloroform schon in der Kälte leicht aufgenommen wird. Mit kalter konz. Schwefelsäure übergossen, geht er mit sehr schwach blauer Färbung in Lösung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}$	Ber. C	83,33	H	5,55	S	11,13%
	Gef. „	83,14	„	5,72	„	10,91%

Auch in diesem Falle ist die angenommene Stellung der Gruppe $\cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ in 4' nicht bewiesen.

¹⁾ *Bistrzycki* und *v. Weber*, **B.** 43, 2498 (1910).

9-(4'-Methylmercapto-phenyl)-fluoren-9-carbonsäure,



Um diese Carbonsäure in reinem Zustande ohne Krystallisation zu fassen, darf man sich nicht des Zinntetrachlorides, wie eben angegeben, bedienen, sondern muss folgendermassen verfahren: 2,3 gr Diphenylglykolsäure und 1,4 gr Phenylmethyl-thioäther werden in 15 cm³ Eisessig unter Erwärmen gelöst und zu dieser Lösung tropfenweise unter Kühlung und tüchtigem Umschütteln 1,5 cm³ konz. Schwefelsäure gegeben, indem die Temperatur dauernd auf 40 bis höchstens 45° gehalten wird.

Bald beginnt die entstandene Säure in grossen, fast farblosen Blättchen auszufallen. Nach fünf- bis sechs-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird sie auf einem gehärteten Filter rasch durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit warmem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie ist dann rein.

C ₂₁ H ₁₆ O ₂ S	Ber. C 75,90	H 4,82%
	Gef. „ 75,91	„ 5,07%

Die Verbindung schmilzt unter starker Zersetzung bei etwa 170°. Dieser Punkt kann, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, um einige Grade schwanken. Die Säure ist in der Hitze leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Chloroform, noch weniger in Ligroin. Mit konz. Schwefelsäure auf 70° erwärmt, geht sie mit indigblauer Farbe unter Kohlenoxydabspaltung in Lösung. Giesst man die erkaltete Lösung in Wasser, so fällt nichts aus, was auf die Bildung von Sulfosäuren hinweist. Die tertiäre Säure aus Diphenylglykolsäure und Anisol¹⁾ lieferte unter den gleichen Bedingungen ebenfalls kein Carbinol.

Die letztbeschriebene Arbeitsweise (Anwendung von Eisessig-Schwefelsäure bei 40—45°) gestattet auch die Vereinigung von Benzilsäure mit freiem Thiophenol. Über das Produkt dieser Reaktion, dessen Konstitution wir noch nicht mit Bestimmtheit angeben können, werden wir später berichten.

Freiburg i. Uechtland, I. Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ *Bistrzycki* und *v. Weber*, B. **43**, 2504 (1910).

Formeln für die Löslichkeit von einigen Salzen in wässrigem Aethylalkohol und Wasser

von

W. D. Treadwell.

(17. X. 21.)

Die chemische Analyse nützt häufig die Löslichkeitsverminderung aus, die durch Zusatz von Alkohol in einer wässrigen Lösung erzielt wird. Wie *Bodländer*¹⁾ gezeigt hat, spielt der Alkohol hierbei gelegentlich nur die Rolle eines Verdünnungsmittels, dem keinerlei chemische Wirkung zukommt. In diesen Fällen besitzt der von *Bodländer* empirisch gefundene Quotient $W: \sqrt[3]{S}$, worin W die Konzentration des Wassers in der Lösung und S die Konzentration des Salzes darstellt, einen ziemlich gut konstanten Wert. Diese Beziehung, welche nur den Anspruch erhebt, eine erste Näherung zu sein, setzt die Dichte der Salzlösung als bekannt voraus. *Bodländer* bezeichnet daher die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Löslichkeit von Salzen in Alkohol-Wassergemischen, welche nur die Zusammensetzung des Lösungsmittels und die Menge des gelösten Salzes angeben, nicht aber die Dichte der entstehenden Lösung, als unzureichend für die Prüfung seiner Formel. Er führte darum zu deren Prüfung besondere Löslichkeitsbestimmungen aus, wobei die Dichte der entstehenden Lösung jeweils bestimmt wurde.

Für praktische Zwecke wäre indessen eine Formel vorzuziehen, welche ohne die Dichte der entstehenden Lösung auskommt, selbst wenn der Sollwert hierbei nur in erster Näherung erreicht würde, etwa genau genug, um bei präparativen und qualitativen Trennungen die Wirksamkeit eines Alkoholzusatzes hinreichend exakt voraus zu bestimmen.

Unabhängig von *Bodländer* wurde versucht, die Löslichkeitsverminderung im einfachsten Fall durch die Annahme darzustellen, dass nur

¹⁾ Z. ph. Ch. 7, 308 (1891).

Tabelle II.

$KClO_3$ bei $40^\circ C$. $L_0 = 13,7$; $k = 0,88$.
Beobachtungen von Taylor¹⁾.

Gewichts- prozent Alkohol	Volum- prozent Alkohol	C_w^2	gelöstes $KClO_3$ ber.	gelöstes $KClO_3$ gef.
90	93,2	0,0046	0,055	0,12
80	85,5	0,027	0,33	0,34
70	77,0	0,053	0,64	0,79
60	67,7	0,104	1,26	1,48
50	57,8	0,178	2,15	2,47
40	47,5	0,276	3,30	3,53
30	36,0	0,410	4,95	4,89
20	24,5	0,570	6,85	6,84
10	12,6	0,764	9,20	9,70
5	6,2	0,880	11,55	11,70

Es ist bemerkenswert, dass die Tabellen I und II mit demselben Faktor $k = 0,88$ berechnet sind, während L_0 in Tabelle II um 36%, grösser ist. Der Temperatureinfluss zeigt sich also lediglich in einer Änderung der Grösse L_0 . In der Tat vermag die aufgestellte Formel die von Gérardin²⁾ beobachteten Löslichkeiten bei Zimmertemperatur ziemlich richtig darzustellen:

Tabelle III.

$KClO_3$ bei Zimmertemp. $k = 0,88$.

Temp.	Gewichts- prozent Alkohol	Volum- prozent Alkohol	C_w^2	L_0	gelöstes $KClO_3$ ber.	gelöstes $KClO_3$ gef.
13	5,2	5,2	0,899	5,6	4,4	4,9
21	„	„	„	7,3	5,8	6,3
14	15,4	15,6	0,712	5,8	3,6	3,2
14,5	45	52,6	0,225	5,9	1,7	1,1
12	65	72,5	0,076	5,4	0,36	0,46

Ähnliche Verhältnisse durften beim Kaliumnitrat erwartet werden.

¹⁾ l. c.

²⁾ A. Ch. [4] 5, 149 (1865); Landolt-Börnstein 586 (1905).

Tabelle IV.

KNO_3 bei $17,7^\circ C$. $L_0 = 27,6$; $k = 0,655$.
Beobachtungen von *Bodländer*¹⁾.

Gewichts- prozent Alkohol	Volum- prozent Alkohol	c_w^2	gelöstes KNO_3 ber.	gelöstes KNO_3 gef.
9,8	12,1	0,773	(14,2)	16,7
25,1	30,3	0,486	8,9	8,65
40,9	48,3	0,267	4,9	4,48
47,2	55,0	0,203	3,7	3,70
57,8	65,6	0,118	2,2	2,20
71,4	78,3	0,047	0,86	0,96
83,3	88,3	0,014	0,26	0,23

Auch die ältern Beobachtungen von *Schiff*²⁾ werden durch dieselbe Formel ziemlich gut dargestellt.

Es zeigt sich aber, dass die Formel rasch versagt für Temperaturen, die von $17,7^\circ C$ merklich abweichen. Bei höherem Alkoholgehalt der Lösung bleibt die Formel noch am längsten gültig. *Gérardins*³⁾ Beobachtungen in 65-gewichtsprozentigem Alkohol zwischen 12 und $57^\circ C$ lassen sich dagegen wieder gut darstellen, allerdings mit Verwendung des etwas grösseren Faktors $k = 0,927$, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle V.

KNO_3 ; $t = 12-57^\circ C$; $k = 0,927$.

Temp.	Gewichts- prozent Alkohol	Volum- prozent Alkohol	c_w^2	L_0	gelöstes KNO_3 ber.	gelöstes KNO_3 gef.
12	65	72,5	0,076	23,03	1,62	1,61
33	„	„	„	51,3	3,61	3,62
57	„	„	„	101,6	7,16	6,97

Die Beobachtungen von *Bathrick*⁴⁾ bei 30° und 40° und wechselnden Wasser-Alkoholgemischen lassen sich dagegen nur in einem mittleren Gebiet von Alkoholgehalten zwischen 25 und 55 Gewichtsprozenten

¹⁾ Z. ph. Ch. **7**, 316 (1891); *Landolt-Börnstein* 587 (1905).

²⁾ A. **118**, 365 (1861); *Landolt-Börnstein* 586 (1905).

³⁾ l. c.

⁴⁾ J. phys. Chem. **1**, 160 (1896); *Landolt-Börnstein* 586 (1905).

nach der Gleichung 1) berechnen. Der Umstand, dass ein Teil der Beobachtungen sich recht gut darstellen lässt, auf der andern Seite aber wieder recht unregelmässige Abweichungen auftreten, deutet vielleicht darauf hin, dass die Beobachtungen *Bathricks* zum Teil durch Fehler entstellt sind. Eine Nachprüfung der Löslichkeit von Kaliumnitrat in Alkohol-Wassergemischen soll daher demnächst in Angriff genommen werden.

Auch die Löslichkeit des Kaliumchlorids lässt sich als Funktion des Alkohol-Wassergemisches bei gegebener Temperatur recht gut mit der Formel 1) darstellen:

Tabelle VI.

KCl bei 14,5° C. $L_0 = 33$; $k = 0,93$.
Beobachtungen von *Bodländer*¹⁾.

Gewichts- prozent Alkohol	Volum- prozent Alkohol	C_w^2	gelöstes KCl ber.	gelöstes KCl gef.
81,5	86,7	0,018	0,54	0,36
54,5	62,3	0,142	4,4	4,28
44,6	52,2	0,229	7,0	7,0
26,6	32,2	0,460	14,5	14,5
22,7	27,8	0,521	15,0	15,6
17,1	21,0	0,624	19,0	19,0
11,6	14,2	0,731	22,6	22,6
5,6	7,0	0,865	26,6	27,7
3,15	3,2	0,937	28,7	30,3

Mit demselben Faktor $k = 0,93$ lassen sich auch die ältern Beobachtungen von *Schiff*²⁾, die sich auf eine konstante Temperatur von 15° C beziehen, ebenfalls recht gut wiedergeben. Die Versuche von *Bathrick*³⁾, welche sich auf 30° C beziehen, lassen sich dagegen nicht mehr mit einem konstanten Faktor k darstellen. Für die Alkoholgemische von 9—25 Gewichtsprozent Alkohol gilt der Faktor $k = 0,96$. Dann folgt zwischen 34 und 43% Alkohol ein Übergangsgebiet mit dem Faktor $k = 1,08$. Von 56—86% Alkohol gilt dann recht genau der Faktor $k = 1,2$. Hier zeigt sich also, in Gegensatz zu den früheren Beispielen, eine deutliche spezifische Wirkung des Alkohols.

Bei 40° C findet man dasselbe Verhalten. Die respektiven Faktoren zeigen aber eine deutliche Erhöhung. Für Alkoholgehalte von 5—25%

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

³⁾ l. c.

ist $k = 1,05$; für Alkoholgehalte von 34—43% ist $k = 1,23$ und für Alkoholgehalte von 55 — 86% steigt k auf 1,412. Innerhalb dieser Intervalle beobachtet man jedoch eine bemerkenswerte Konstanz des Faktors k . Dieses Verhalten lässt wohl darauf schliessen, dass sich der Alkohol an der Auflösung des Kaliumchlorids beteiligt. So würde das Ansteigen des Faktors k mit zunehmendem Alkoholgehalt verständlich.

Ähnliche Verhältnisse findet man beim Kochsalz. In viel stärkerem Mass noch tritt der spezifische Einfluss des Alkohols beim Ammoniumsulfat hervor. Bei den Gemischen mit 47 Gewichtsprozent Alkohol und mehr sinkt der Wert von k auf etwa $\frac{1}{10}$ herab. Analog, wenn auch nicht so ausgeprägt, findet sich dieses Verhalten beim Kaliumsulfat.

Als Beispiel eines wasserhaltigen Salzes sei Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ angeführt.

Tabelle VII.

$\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 15°C . $L_0 = 34,5$; $k = 1,07$.

Gewichts- prozent Alkohol	Volum- prozent Alkohol	c_w^2	$\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ber.	$\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ gef.
10	12,4	0,767	(28,5)	31,1
20	24,5	0,575	21,1	21,9
30	36,2	0,407	15,0	14,7
40	47,3	0,278	10,3	10,2
60	67,7	0,104	3,8	3,5
80	85,5	0,021	0,78	0,5
97	98,1	0,0004	0,015	0,014

Die Übereinstimmung ist nicht befriedigend.

Die bemerkenswerte Unabhängigkeit der Grösse k von der Temperatur, die sich beim Kaliumchlorat gezeigt hat und die auch beim Kaliumnitrat wenigstens für ein beschränktes Gebiet von Alkohol-Wassermischungen erfüllt zu sein scheint, spricht zu Gunsten der Auffassung, dass in diesen Fällen der Alkohol die Rolle eines indifferenten Verdünnungsmittels spielt. Für solche Beispiele darf also Gleichung 1 dahin erweitert werden, dass man die Wasserlöslichkeit L_0 als Temperaturfunktion einführt.

Um diese so zu wählen, dass sie einen raschen Vergleich der einzelnen Löslichkeiten ermöglicht, schien es zweckmässig, sie aufzubauen auf eine passende Eigenschaft des Lösungsmittels. Als solche wurde das Ionenprodukt des reinen Wassers gewählt, und versucht, die Löslichkeit der

Salze im reinen Wasser darzustellen als möglichst einfache Exponentialfunktion des zur selben Temperatur gehörigen Ionenproduktes des Wassers. So wurde probiert, die Löslichkeit wiederzugeben durch eine Gleichung von der Form:

$$L_0 = a \cdot K^n \dots \dots \dots 2)$$

worin a und n empirische Konstanten und K den 10^{14} -fachen Betrag vom Ionenprodukt des Wassers darstellen.

Um dieses Verfahren anzuwenden, musste eine Wahl bezüglich der in der Literatur vorhandenen Werte von K getroffen werden. Aus den Leitfähigkeitsbeobachtungen von *Kohlrausch* und *Heydweiller*¹⁾ wurden durch graphische Interpolation die folgenden Werte erhalten, die hier lediglich als empirische Normalkurve zugrunde gelegt sei.

Tabelle VIII.

t	0	5	10	15	18	20	24,3
K	0,123	0,20	0,32	0,48	0,59	0,70	1,00
t	25	30	35	40	45	50	55
K	1,04	1,50	2,06	2,90	4,10	5,66	7,70

Die Löslichkeit eines Salzes bei $24,3^\circ \text{C}$ liefert jeweils den Wert der Konstanten a , da nach Tabelle 8 bei dieser Temperatur die Konstante K den Wert 1 annimmt. Gleichung 2) scheint vor allem für Salze, die in der wässrigen Lösung stark ionisiert sind, anwendbar zu sein. Gelegentlich zeigt sich ein linearer, mit der Temperatur ansteigender Gang der Konstanten n , dessen Berücksichtigung eine recht gute Darstellung der Beobachtungen ergibt, wie die folgenden Beispiele zeigen: Die beobachteten Löslichkeiten sind den Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen und geben die Gramme anhydriertes Salz an, die von 100 gr Wasser gelöst werden.

Tabelle IX.

KCO_3 ; $n = 0,482$; $a = 8,4$.

t	0	10	20	30	40	50
L_0 ber.	3,06	4,85	7,07	10,2	14,0	19,4
L_0 gef.	3,3	5,0	7,1	10,1	14,5	19,7

¹⁾ W. [4] 28, 512 (1909).

Die Löslichkeit L von Kaliumchlorat in *irgend welchen Wasser-Alkoholgemischen zwischen 12 und 40° C* ist also auf Grund der Tabellen I, II, III und IX darstellbar durch die Gleichung:

$$L = 8,4 \cdot K^{0,482} \cdot C_w^2 \cdot 0,88 - 7,4 \cdot K^{0,482} \cdot C_w^2$$

Es besteht aber kein Bedenken, die Gleichung auch bis auf 0° herunter anzuwenden.

Tabelle X.

KNO_3 ; $n = 0,494$; $a = 37,73$.

t	0	10	20	30	40	50
L_0 beob.	13,27	20,89	31,59	45,85	63,90	85,51
L_0 ber.	13,4	21,4	31,6	46,0	63,9	(88,9)

Tabelle XI.

$NaClO_3$; $n = 0,150$; $a = 104,3$.

t	10	20	30	40	50
L_0 beob.	88,2	99,0	111,3	123,5	135,2
L_0 ber.	87,9	98,9	110,9	122,4	135,3

Natriumnitrat zeigt ebenfalls einen wesentlich kleineren Wert, als das entsprechende Kaliumsalz. Offenbar unter dem Einfluss der recht hohen Salzkonzentration scheint n einen deutlich bemerkbaren Gang zu erhalten. Zwischen 0 und 20° C hat n den Wert 0,11, erhöht sich dann aber ziemlich rasch auf 1,26 und behält diesen Wert mit guter Konstanz zwischen 30 und 50° C. Einen ähnlichen Wert von n findet man auch beim Kaliumchlorid.

Tabelle XII.

KCl ; $n = 0,11$; $a = 35,57$.

t	0	10	20	30	40	50
L_0 beob.	28,5	31,23	34,31	37,28	40,12	42,86
L_0 ber.	28,25	31,43	34,2	37,2	40,0	43,1

Im Gegensatz zum Kaliumchlorid macht sich beim Kochsalz ein deutlicher linearer Gang des Exponenten n bemerkbar, dessen Berücksichtigung dann aber eine sehr genaue Darstellung der Beobachtungswerte ergibt:

Tabelle XIII.

$NaCl$; $n = 0,00374 + 0,000166 t$; $a = 35,91$.

t	0	10	20	30	40	50
L_0 beob.	35,63	35,69	35,82	36,03	36,32	36,67
L_0 ber.	35,63	35,69	35,82	36,04	36,31	36,67

Die Ähnlichkeit des Temperatureinflusses auf die Löslichkeit von Kaliumsulfat und Bleinitrat zeigt sich sehr deutlich in dem fast übereinstimmenden Wert von n für die genannten beiden Salze, wie die folgenden Tabellen zeigen:

Tabelle XIV.

K_2SO_4 ; $n = 0,2044$; $a = 11,91$.

t	0	10	20	30	40	50
L_0 beob.	7,35	9,22	11,11	12,07	14,76	16,50
L_0 ber.	7,78	9,45	11,07	12,94	14,77	17,02

Tabelle XV.

$Pb(NO_3)_2$; $n = 0,202$; $a = 55,9$.

t	0	10	20	30	40	50
L_0 beob.	36,5	44,4	52,3	60,7	69,4	78,7
L_0 ber.	36,6	44,4	52,0	60,6	69,3	79,3

Sehr befriedigend lässt sich die Löslichkeit von verschiedenen Thallosalzen nach Formel 2) darstellen. So gilt für Thallonitrat sehr genau $n = 0,537$; $a = 11,59$. Für Thallochlorid findet man $a = 0,392$; $n = 0,398$. Für Thallosulfat gilt $a = 5,42$; $n = 0,318$.

Dagegen lässt sich für das nichtionisierende Merkurichlorid kein konstantes n angeben. Dieses steigt ziemlich rasch und nicht genau linear mit der Temperatur an:

$$n_{10} = 0,150; n_{30} = 0,170; n_{40} = 0,191; n_{50} = 0,212; a = 7,83.$$

Von Interesse ist es auch, dass die Löslichkeit von Salzen mit Krystallwasser nach Gleichung 2) darstellbar ist. So erhält man z. B. für $FeSO_4 + 7H_2O$ mit den Konstanten $a = 29,25$; $n = 0,296$ vollkommene

Übereinstimmung mit den Beobachtungswerten von *F. Fraenckel*¹⁾. Aus seinen Beobachtungen findet man:

$$n_0 = 0,297; n_{10} = 0,297; n_{20} = 0,286; n_{30} = 298; n_{40} = 0,299; n_{50} = 0,292.$$

Mit Hilfe der *van t'Hoff*'schen Gleichung findet man leicht, dass n der latenten Fällungswärme des Salzes in erster Näherung proportional ist. Die latenten Fällungswärmen zweier Salze verhalten sich also wie die zugehörigen n -Werte.

Benützt man umgekehrt die beobachteten Löslichkeiten der besten angeführten Beispiele und berechnet damit den Wert von K zum Beispiel für 100° C, so erhält man Beträge, die um 70 herum liegen, sich also jedenfalls nicht allzuweit von dem wahrscheinlichsten Wert entfernen. *Kohlrausch* und *Heydweiller*²⁾ finden aus der Leitfähigkeit $K_{100} = 58,2$, während *Lorenz* und *Böhi*³⁾ aus der E. M. K. der Säurealkaliette den Wert 74 berechnen. Es dürfte sich daher lohnen, nach einem geeigneten Ausgleichverfahren die besten Werte für K aus den Löslichkeitskurven zu berechnen.

Zusammenfassung:

1. Am Beispiel des Kaliumchlorats ist gezeigt worden, dass die Verminderung der Löslichkeit eines Salzes in reinem Wasser durch Zusatz von Alkohol lediglich auf der verdünnenden Wirkung des Alkohols beruhen kann, derart, dass die lösende Wirkung vom Wasser allein ausgeübt wird, seine lösende Kraft aber proportional mit der Verdünnung durch den Alkohol abnimmt. Der Temperaturkoeffizient ist in diesem Fall derjenige der rein wässrigen Lösung.

2. Die Löslichkeit von stark dissozierenden Salzen in reinem Wasser lässt sich in zahlreichen Fällen als eine sehr einfache empirische Exponentialfunktion vom Ionenprodukt des Wassers bei der zugehörigen Temperatur darstellen.

Zürich, Chem.-anal. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ *Landolt-Börnstein*, 537 (1905).

²⁾ l. c.

³⁾ *Z. ph. Ch.* **66**, 733 (1909).

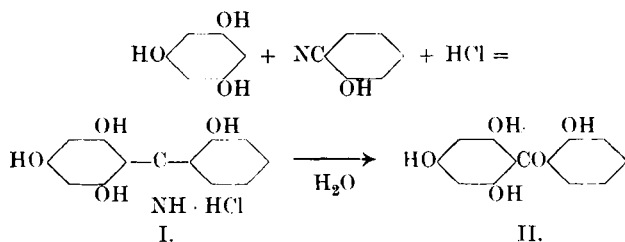
Über Oxycarbonylverbindungen. 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon

von

P. Karrer.

(29. X. 21.)

Das 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon (II) interessierte mich, weil es als naher Verwandter des Cotoïns zu betrachten ist. Die Synthese der Verbindung gelang unschwer durch Einwirkung von Salicylonitril auf Phloroglucin bei Gegenwart von trockenem Chlorwasserstoff; hierbei bildet sich zunächst das Chlorhydrat des 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon-ketimids (I), das relativ beständig ist, sich aus rauchender Salzsäure umkrystallisieren und rein darstellen lässt, und dessen Verseifung zum 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon führt:



Das 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon krystallisiert in goldgelben Blättchen; es ist in Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in den meisten anderen organischen Solventien. Es hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen allmählich unter Schwarzfärbung.

Seine Verwandtschaft mit dem Cotoïn liess daran denken, es als Antidiarrhoicum zu versuchen; an verschiedenen Stellen ausgeführte klinische Versuche ergaben, dass es ein in dieser Richtung sehr brauchbares Präparat darstellt. Per os genommen ist es auch in hohen Dosen ungiftig. Die pharmakologische Prüfung der Substanz, die Herr Privatdozent Dr. E. Lenz durchführte und die von ihm an anderer Stelle ausführlicher beschrieben wird, zeigte, dass das 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon auf die glatte Muskulatur und in sehr grossen Dosen auch auf das Herz lähmend wirkt.

An der Herstellung der Verbindung hat sich Herr F. Gruber beteiligt.

Experimentelles.

In eine absolut wasserfreie ätherische Lösung von 10 gr Phloroglucin und 9 gr Salicylsäurenitril leitet man nach Zugabe von 2 gr wasserfreiem, gepulvertem Zinkchlorid während mehreren Stunden einen trockenen Strom von Chlorwasserstoff ein. Es bildet sich zunächst ein Öl, das man durch wiederholtes Umschütteln des Kolbens im Äther wieder verteilt, wobei ständig Salzsäuregas durchgeleitet wird. Nachdem der Äther mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, überlässt man die Mischung während mehreren Tagen sich selbst. Es beginnt jetzt das Chlorhydrat des 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenonketimids auszukristallisieren. Um ein möglichst reines Präparat zu erhalten, ist es zweckmässig, die klare, über einem dicken Öl stehende Ätherschicht in einen neuen, trockenen Kolben abzugießen. Die Abscheidung der Krystalle aus der Ätherlösung geht jetzt ziemlich rasch vor sich; sie sind schon sehr rein. Auch das im ersten Kolben verbliebene Öl erstarrt allmählich krystallin; doch ist das daraus isolierbare 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon von dunklerer Farbe.

Das salzsaure Ketimid des 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenons lässt sich aus sehr konzentrierter heisser Salzsäure umkrystallisieren und wird so in weissen Nadeln erhalten. Nach dem Trocknen über Ätznatron im Vakuum ergab die Analyse einen Chlorgehalt von 12,31 %, während sich 12,59 % für die Verbindung berechnen.

Das 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon-ketimidchlorhydrat löst sich ziemlich leicht in Wasser auf. Wird diese wässrige Lösung während einiger Zeit verkocht oder auf dem Wasserbad auf 90° erhitzt, so krystallisiert das 2,4,6,2'-Tetra-oxy-benzophenon schon in der Hitze in gelben Blättchen aus; es ist bereits praktisch rein. Aus sehr viel heissem Alkohol lässt es sich umkrystallisieren und hat dann die oben angeführten Eigenschaften.

Analyse:

0,0600 gr Subst.	gaben 0,1389 gr CO ₂	und 0,0228 gr H ₂ O
0,1040 gr Subst.	gaben 0,2402 gr CO ₂	und 0,0390 gr H ₂ O
C ₁₃ H ₁₀ O ₅	Ber. C 63,41	H 4,08 %
	Gef. „ 63,18; 63,21	„ 4,25; 4,20 %

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XII¹⁾. Zur Kenntnis des Glykogens

von

P. Karrer.

(29. X. 21.)

Das Glykogen unterscheidet sich von der Stärke vornehmlich durch zwei Eigenschaften: durch die Nichtquellbarkeit in Wasser und durch die rotbraune Jodreaktion. Sonst sind im chemischen und physikalischen Verhalten zwischen beiden Substanzen keine belangreichen Unterschiede festgestellt worden. So lassen sich beide Kohlenhydrate durch diastatische Fermente in Maltose, durch Säurehydrolyse in Glucose überführen, und der *Bacillus macerans* verwandelt beide in die krystallisierten Amylosen, die auch annähernd in denselben quantitativen Verhältnissen aus Stärke wie aus Glykogen gewonnen werden können²⁾. Eine sehr nahe Verwandtschaft zwischen Stärke und Glykogen ist darum unverkennbar.

Die neuen Abwandlungen, die ich in letzter Zeit mit mehreren Mitarbeitern an der Stärke vorgenommen habe, und die dazu geführt haben, die Stärke als polymere Form des Maltose-anhydrids (Diamylose) aufzufassen, habe ich neuerdings mit *H. Hofmann* auch auf das Glykogen ausgedehnt³⁾. Hierbei ergab sich, dass sich das Glykogen sowohl bei der Methylierung als auch beim Umsatz mit Acetyl bromid in jeder Beziehung wie Stärke verhält. Schwierigkeiten bereitete die Beschaffung grosser Mengen von reinem Glykogen; alles Handelsglykogen ist sehr stark aschehaltig und die Entfernung der letzten Aschereste gelingt nicht leicht.

Die Methylierung des Glykogens wurde teils mit Dimethylsulfat und Barytwasser, teils mit Dimethylsulfat und Natronlauge ausgeführt. Wir hielten uns dabei an die Vorschriften zur Stärkemethylierung⁴⁾; die Reaktionsprodukte wurden ebenfalls in der dort beschriebenen

¹⁾ XI. Abhandlung Helv. **4**, 811 (1921).

²⁾ *H. Pringsheim* und *H. Lichtenstein*, B. **49**, 364 (1916).

³⁾ Vergleiche auch Helv. **4**, 263 (1921).

⁴⁾ *P. Karrer* und *C. Nägeli*, Helv. **4**, 185 ff. (1921).

Art isoliert. Unsere besten Methyloglykogenpräparate wiesen die unten stehenden Eigenschaften und Analysendaten auf; zum Vergleich seien auch die Eigenschaften der Methylostärke danebengestellt.

Methyloglykogen (mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hergestellt)	Methylostärke (mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hergestellt)
Methoxylgehalt 31,9% 32,05%	Methoxylgehalt 32,6% 31,4%
Aschegehalt I. Präparat 0,09%	Aschegehalt I. Präparat 0,4%
II. Präparat 0,4%	II. Präparat 1,6%
Analyse: C 49,72 H 6,8%	Analyse: C 49,25; 49,04 H 7,49; 7,3%
Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}(\text{CH}_3)_4$ C 50,5 H 7,3%	Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}(\text{CH}_3)_4$ C 50,5 H 7,3%
Mol.-Gew. in Wasser ?	Mol.-Gew. in Wasser 900–1200
$[\alpha]_D = 206^{01}$ (in Wasser)	$[\alpha]_D = 202^{01}$ (in Wasser)
Die wässrigen Methyloglykogenlösungen sind ultrafiltrierbar und hierauf optisch leer.	Die wässr. Methylostärkelösungen sind ultrafiltrierbar und hierauf optisch leer.
Unter der Wirkung des elektrischen Stromes konnte eine Wanderung des Methyloglykogens nicht deutlich konstatiert werden.	Unter der Wirkung des elektrischen Stromes konnte eine Wanderung der Methylostärke nicht deutlich konstatiert werden.
Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Bromoform, Phenol, Alkohol.	Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Bromoform, Phenol, Alkohol.

Im allgemeinen besteht somit eine bis in die Einzelheiten reichende Übereinstimmung zwischen den Eigenschaften der Methylostärke und denjenigen des Methyloglykogens.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Methyloglykogens fielen bei verschiedenen Präparaten ungleich aus, weshalb sie hier nicht näher geschildert werden. Der Grössenordnung nach sind sie ähnlich denjenigen der Methylostärke.

Bei der Einwirkung von Acetylbromid auf die Amylosen und auf die Stärke bildet sich unter geeigneten Bedingungen, wie ich früher zeigen konnte²⁾, genau ebensoviel Acetobrommaltose wie aus Maltose selbst; dies ist ein scharfer Beweis dafür, dass die Stärke einzig aus Maltoseresten (Anhydromaltose) aufgebaut ist. Das Glykogen verhält sich Acetylbromid gegenüber wie die Stärke; es lässt sich unter denselben Bedingungen, wie sie bei der Stärke Anwendung fanden, in Acetobrommaltose verwandeln³⁾.

¹⁾ Gelegentlich wurden auch etwas tiefere Werte beobachtet.

²⁾ Helv. 4, 186, 678 (1921).

³⁾ Helv. 4, 267 (1921).

Das Natriumhydroxyd-glykogen haben wir neuerdings nach derselben Methode wie die Natriumhydroxyd-amylosen und die Natriumhydroxyd-stärke hergestellt: 0,5 gr aschefreies Glykogen lösten wir in 4 cm³ 8,5-proz. Natronlauge¹⁾, gossen diese Lösung zur Fällung in absoluten Alkohol, wuschen den Niederschlag gut mit absolutem Alkohol aus, lösten ihn abermals in möglichst wenig Wasser und fällten das Natriumhydroxyd-glykogen durch abermaliges Eingiessen dieser Lösung in absoluten Alkohol nochmals aus. Es wurde jetzt abgenutscht, mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

Dieses Natriumhydroxyd-glykogen zeigte dann folgende Analysen:

0,00610 gr Subst. gaben 0,00875 gr CO₂ und 0,00327 gr H₂O

0,1183 gr Subst. verbrauchten 1,6 cm³ verdünnte H₂SO₄

(1 cm³ enthält 0,010797 gr H₂SO₄)

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)_x Ber. C 39,11 H 5,81 Na 6,31 %

Gef. „ 39,13 „ 5,99 „ 6,83 %

Das Natriumhydroxyd-glykogen hat daher die gleiche Zusammensetzung wie die Natriumhydroxyd-stärke.

Die beiden Polysaccharide erweisen sich also auch in dieser Hinsicht als gleichartig.

Früher schon habe ich die Auffassung vertreten, Glykogen unterscheidet sich von der Stärke lediglich durch den Grad bzw. die Art der Polymerisation des Maltose-anhydrids²⁾. Diese Möglichkeit besteht auch heute noch unverändert fort, wenn auch die gleichhohen Verbrennungswärmen von Glykogen und Stärke einen in der Grösse stark differierenden Polymerisationsgrad ausschliessen. Ich möchte nicht unterlassen, darauf zu verweisen, dass die äusseren Unterschiede zwischen Stärke und Glykogen auch durch andere Ursachen bedingt sein können, und die Gelegenheit benutzen, über die sog. Jodreaktion der Stärke einige Ausführungen zu machen.

Über die Jodreaktion der Stärke ist nach deren Entdeckung eine über Jahrzehnte sich erstreckende Kontroverse zwischen verschiedenen Forschern geführt worden. Die Auffassung von *Mylius*³⁾, *Rouvier*⁴⁾

¹⁾ In der früheren Abhandlung Polysaccharide IX., Helv. 4, 815, Zeile 21 steht irrtümlicher Weise, dass die Natriumhydroxyd-additionsverbindungen der Amylosen und der Stärke mit 4-proz. Natronlauge hergestellt worden sind. Die Versuche wurden mit 10-proz. Natronlauge ausgeführt, sodass es dort heissen muss: „in 3 cm³ 10-proz. Natronlauge gelöst“.

²⁾ Helv. 4, 267 (1921). Naturwissenschaften 1921, 399.

³⁾ H. 11, 306. B. 20, 688 (1887).

⁴⁾ C. R. 114, 128, 789, 1366 (1892); 117, 281, 461 (1893); 118, 743 (1894).

u. a., dass die Jodstärke als chemische Verbindung zwischen Jod und Stärke zu betrachten sei, ist durch *Küster*¹⁾, *Barger* und *Field*²⁾, und *Harrison*³⁾ endgültig widerlegt worden. Diese Autoren wiesen überzeugend nach, dass die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung bzw. eine feste Lösung von Jod in Stärke ist und sich ihre Bildung nach den Gesetzen der Adsorption vollzieht. Dabei hat *Küster* eine interessante Frage diskutiert, die heute neu beleuchtet werden kann. Wenn Jodstärke eine feste Lösung von Jod in Stärke darstellt — schloss *Küster* —, so kann die Stärke in der wässrigen Lösung, die sich mit Jod immer noch blau färbt, nicht echt gelöst sein; es muss eine Suspension vorliegen. Denn es ist nicht vorstellbar, dass die Jodmolekel sich in einer einzelnen Stärkemolekel auflösen könnte; hierzu sind Komplexe von Stärkemolekeln notwendig. Eine Unterstützung dieser Auffassung erblickte *Küster* im Verhalten der Cholsäure gegen Jod. Dieser Körper gibt nach *Mylius*⁴⁾ mit Jod blaue oder gelbbraune Verbindungen, die aber charakteristischerweise erst beim Auskrystallisieren entstehen; die Lösung der krystalloiden Cholsäure, die eine molare, echte ist, färbt sich mit Jod noch nicht; erst bei der Bildung von Molekularaggregaten (Krystallen) ist die Cholsäure imstande, Jod zu adsorbieren. — Nach *Küster* kann sich die sog. Stärkelösung somit nur darum mit Jod färben, weil sie keine echte Lösung, sondern ein Kolloid darstellt⁵⁾.

Das Verhalten der Amylosen, die, wie die Stärke, Polymere des Maltose-anhydrids sind, liefert für die Beurteilung der Jodstärke-reaktion weitere Gesichtspunkte. Die α -Tetramylose ($C_{12}H_{20}O_{10}$)₂ und die α -Oktamylose ($C_{12}H_{20}O_{10}$)₄ sind Krystalloide und geben echte Lösungen; diese färben sich mit Jod tiefblau, wie Stärke, aber erst — wie ich an anderer Stelle kurz ausführte⁶⁾, — wenn die Konzentration so hoch ist, dass die Amylosen bereits auszukrystallisieren beginnen, wenn sich also Molekelaggregate bilden; verdünnte Amylose-lösungen zeigen die Blaufärbung nicht. Die α -Amylosenkrystalle werden von Jod ebenfalls momentan gebläut; beim Auflösen der blauen Kry-

¹⁾ A. **283**, 360 (1894); B. **28**, 783 (1895).

²⁾ Soc. **101**, 1394 (1912).

³⁾ Z. Koll. Chem. **9**, 5 (1911); Proceed. Chem. Soc. **26**, 252 (1911).

⁴⁾ B. **20**, 683 (1887); **28**, 386 (1895).

⁵⁾ *Barger* und *Field* vertraten denselben Gesichtspunkt; sie wiesen darauf hin, dass nur Kolloide (Stärke, Saponin etc.) in „Lösung“ mit Jod sich blau färben, Krystalloide, wie Narcein und andere dagegen erst beim Auskrystallisieren, d. h. beim Entstehen von Molekularaggregaten blaue Jodadditionsprodukte bilden.

⁶⁾ Naturwissenschaften **1921**, 267 ff.; Helv. **4**, 682 (1921).

stalle in viel Wasser verschwindet die Farbe wieder. Dieses typische Verhalten der Amylosen demonstriert eindrucksvoll die Vorgänge bei der Jodstärke- und Jodamylosereaktion: es ist ein Hinweis für das Vorliegen von Adsorptionsverbindungen, ein Hinweis, dass der Kolloidzustand der Stärke die Ursache ist für die Beständigkeit der Jodstärke auch in Verdünnung, und schliesslich wird die Analogie von Stärke und α -Amylosen hierdurch erneut herausgehoben. ---

In den Pflanzen sind oft sog. Stärkearten angetroffen worden, die sich mit Jod violettrot bis braunrot färben; man hat diese verschiedentlich für besondere Stärkearten angesprochen. Heute darf die Ansicht ausgesprochen werden, dass diese Farbenunterschiede in der Jodreaktion von viel geringfügiger Bedeutung sind, als man bisher meist annahm. Einmal ist es wohlbekannt, dass eine in beginnender Hydrolyse sich befindende Stärke mit Jod violette oder rote Färbung gibt. Eine Vermengung der Stärke mit Abbauprodukten kann somit die Farbe der Jodreaktion beeinflussen. Dann weiss man heute, dass auch Salze wie Kaliumjodid, Säuren, einer Stärkelösung in bestimmter Menge zugesetzt, eine violette oder rote Jodreaktion veranlassen (*Burgstaller*¹), (*Harrison*²)). *Mylius*³) hat gezeigt, dass die analoge Jod-cholsäureverbindung blau oder braun sein kann, je nachdem, ob man in Wasser bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid (blau) oder in Alkohol (braun) arbeitet. Die braune Jod-cholsäure sollte lediglich Jod, die blaue noch etwas Kaliumjodid neben Jod enthalten. Die Farbe solcher Jodadsorptionsverbindungen wird demnach wesentlich durch Beimengungen der verschiedensten Art beeinflusst, eine Tatsache, die nicht auffällig erscheint, wenn man bedenkt, wie sehr die Farben der Kolloide mit der Teilchengrösse und anderen äusseren Bedingungen sich ändern können.

*Maquenne*⁴) und seine Schüler haben schon vor Jahren die Naturstärke in zwei Anteile zerlegt: in die sog. Amylosen⁵) und in das Amylopektin. Neuerdings hat *Samec*⁶) durch Elektrodialyse die Amylosen

¹) Ch. Z. **36**, 589 (1912).

²) Ch. Z. **34**, 1264 (1910).

³) B. **28**, 386 (1895).

⁴) C. R. **137**, 797, 1266 (1903); **138**, 49, 213, 375 (1904); **140**, 1303 (1905); **142**, 95, 124, 1059 (1906); Bl. [3] **29**, 1218 (1903); [3] **33**, 723 (1905); [3] **35**, I—XV (1906); A. Ch. [8] **9**, 179 (1906).

⁵) Nicht zu verwechseln mit den krystallisierten Amylosen.

⁶) Kolloidchem. Beihefte, **5**, 141 (1913); **6**, 231 (1914); **8**, 33 (1916); **10**, 304 (1919); **13**, 165, 272 (1921); C. R. **172**, 1079 (1921).

vom Amylopektin noch schärfer abtrennen können. Amylosen und Amylopektin unterscheiden sich voneinander vornehmlich in den folgenden Eigenschaften: die Amylosen werden durch Jod blau gefärbt und verkleistern nicht; Amylopektin färbt sich mit Jod weinrot und gibt, mit Wasser erhitzt, Kleisterbildung. — Amylosen wie Amylopektin geben genau dieselben Abbauprodukte, qualitativ wie quantitativ: Glucose bei der totalen Hydrolyse, Maltose bei fermentativem Abbau oder mit Acetylbromid, die krystallisierten Amylosen von *Schardinger* durch Einwirkung des *Bacillus macerans*¹⁾. Da die einheitliche chemische Zusammensetzung der Stärke heute auf verschiedenen Wegen nachgewiesen ist (Nachweis von 100 % vorgebildeter Maltose²⁾, Aufnahme der identischen *Roentgendigramme* verschiedener Stärkearten durch *O. R. Herzog* und *Jancke*³⁾), so können sich die *Maquenne*-schen Amylosen vom Amylopektin im chemischen Aufbau nicht wesentlich unterscheiden. Man könnte ihnen einen verschiedenartigen Polymerisationsgrad bzw. verschiedenartige Polymerisationsart zuschreiben. Mindestens ebenso wahrscheinlich ist aber eine andere Auffassung. Das Amylopektin enthält nach *Samec* immer etwas Phosphor, rund 0,175 % P_2O_5 . Da der Grundkörper der Stärke Maltose-anhydrid ist und ein sehr kleines Molekulargewicht hat, so können die 0,175 % P_2O_5 des Amylopektins nur von einer in geringer Menge vorhandenen phosphorhaltigen Beimengung herrühren; diese genügt aber anscheinend, die Eigenschaft der Stärke weitgehend zu verändern. (Auch durch künstliche Einführung von Phosphor in die Amylosen gelingt es, Produkte vom Charakter des Amylopektins zu synthetisieren. *Samec*, C. R. 173, 321 (1921); Phosphorgehalt ca. 2,19 % P_2O_5). Es ist darum möglich, dass die Unterschiede in der Jodreaktion und im Quellungsvermögen, welche Amylosen und Amylopektin aufweisen, lediglich solchen schwer abtrennbaren Beimengungen zuzuschreiben sind⁴⁾, werden doch Quellungserscheinungen durch Laugen, Säuren, Salze und andere Zusätze überaus stark beeinflusst. Charakteristischerweise ist das quantitative Verhältnis von Amylose und Amylopektin kein festes, sondern wird von jedem Autor wieder anders angegeben⁵⁾. Die Differenzen zwischen Stärke und Glykogen sind keine grösseren

¹⁾ B. 46, 2965 (1913).

²⁾ Helv. 4, 678 (1921).

³⁾ B. 53, 2164 (1920).

⁴⁾ Eine ähnliche Auffassung vertritt namentlich *Fouard*, C. R. 146, 285 (1908); Bl. [4] 3, 836, 1170 (1908).

⁵⁾ *Maquenne* 80–85% Amylose; *Z. Gatin Gruzeweka* ca. 50%; *Samec* 17%.

als zwischen Amylosen und Amylopektin, den sog. zwei Bestandteilen der Stärke; sie beschränken sich ebenfalls auf Verschiedenheiten der Jodreaktion und der Quellung; man kann daher die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, dass auch beim Glykogen Beimengungen anderer Stoffe (Abbauprodukte, Aschebestandteile, das Glykogen ist amorph¹⁾) das Verhalten gegen Jod und Wasser bestimmen, und Stärke und Glykogen im übrigen identisch sind.

Herrn *Alex. P. Smirnof*f danke ich für seine Mithilfe bestens.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die elektrochemische Oxydation des Azobenzols

von

Fr. Fichter und Wolfgang Jaeck.

(30. X. 21.)

I. Einleitung.

Wenn in den Lehrbüchern der Elektrochemie die Rede ist von der Möglichkeit der Einführung von Hydroxylgruppen in den Benzolkern durch anodische Oxydation, so marschiert als klassisches Beispiel²⁾ für diese Reaktion stets eine Arbeit von *J. Heilpern*³⁾ auf, in welcher die Umwandlung von Azobenzol in Tetra-oxy-azobenzol⁴⁾ als anscheinend glatte Reaktion beschrieben wird. Ganz abgesehen davon, dass jene sehr knapp redigierte Abhandlung zu allerhand Einwänden heraus-

¹⁾ B. 53, 2164 (1920).

²⁾ Z. B. A. *Moser*, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, Halle 1910, S. 66 u. 69.

³⁾ Z. El. Ch. 4, 89–90 (1897).

⁴⁾ Der Körper hat, wie man sehen wird zu Unrecht, auch im *Beilstein'schen* Handbuch, III. Aufl., 4, 1363 (1899) Aufnahme gefunden.

fordert¹⁾, schien uns eine so glatte Hydroxylierung im Hinblick auf die Erfahrungen mit anderen, viel einfacheren Ausgangsmaterialien wenig wahrscheinlich, und wir unternahmen es darum, die Untersuchungen von *Heilpern* nachzuprüfen und zu vervollständigen.

Dabei zeigte es sich, dass man unter eng begrenzten Versuchsbedingungen ein Rohprodukt der Oxydation erhält, das äusserlich den Beschreibungen von *J. Heilpern* entspricht und das in der Tat im wesentlichen durch Hydroxylierung des Azobenzols entstanden ist; aber es ist nicht Tetra-oxy-azobenzol, ja es ist überhaupt keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch von teilweise hochmolekularen Stoffen, von denen wir bisher nur zwei sicher identifiziert haben. Das Azobenzol verhält sich bei der elektrochemischen Oxydation bis zu einem gewissen Grade wie das Benzol selbst oder wie das aus dem Benzol als erste Oxydationsstufe hervorgehende Phenol; die beiden hydroxylierten Azokörper, die wir erhielten, sind durchaus den aus Phenol erhaltenen Abkömmlingen vergleichbar.

2. Die Oxydationsmethode.

Durch umfassende, recht mühsame und durch die Kleinheit der zunächst erzielten Ausbeuten entmutigende Vorversuche²⁾ wurde festgestellt, dass gute Ausbeuten an kristallisierbaren Oxydationsprodukten nur erhalten werden, wenn als Lösungsmittel für das Azobenzol 89- bis 95-prozentige Schwefelsäure gewählt und wenn die Elektrolyse bei möglichst niedriger Temperatur und unter guter Kühlung durchgeführt wird. Versucht man, das Azobenzol durch Erhöhung der Temperatur in Ölform zu bringen und, zu feinen Tröpfchen zerrührt, zu elektrolysieren, so tritt Verharzung ein. Die Anwendung von verdünnter Schwefelsäure (70- bis 80-proz.), die ein grösseres Leitvermögen gewährleisten würde, führt zu starkem Abbau des Azobenzols; man kann dann im Elektrolyten Ammoniak und reichlich p-Aminophenol nachweisen, während der Stickstoffgehalt des alkalilöslichen, der Beschreibung von *Heilpern* immer noch einigermaßen entsprechenden Anteils sich nur um 3 und 4% herum bewegt (Tetra-oxy-azobenzol würde 11,7% N verlangen). Die als Lösungsmittel somit allein anwendbare konz. Schwefelsäure verlangt natürlich Platinanoden. Der grosse Widerstand dieser Säure bedingt leider eine Erwärmung der Anodenflüssigkeit, der um so

¹⁾ Die Hauptfragen, die Natur der Anoden und die Stromdichte sind gar nicht berührt; in der Tonzelle befindet sich als Anolyt eine Lösung von Azobenzol in konz. Schwefelsäure, ausserhalb derselben als Katholyt aber eine ziemlich konzentrierte Lösung von Ätzkali (!), oder chromsaurem Kalium (im letzteren Fall wird Chromat-ion in den Anolyten einwandern, was infolge des nun dazu kommenden rein chemischen Effekts unübersehbare Vieldeutigkeiten hervorruft); die aus dem Tetra-oxy-azobenzol isolierte Acetylverbindung wird im Text als Tetracetylverbindung bezeichnet, während die bei der Analyse angegebene Formel dem Kohlenstoffgehalt eines Triacetylderivats entspricht, aber mit einem Fehler in der Anzahl der Wasserstoffatome.

²⁾ Die Hr. *W. Jaeck* in seiner Dissertation genauer schildern wird.

schwerer begegnet werden kann, als die Verwendung eines Tondiaphragmas nicht zu umgehen ist. Das letztere bringt aber die weitere Schwierigkeit, dass die Lösung des Azobenzols in konz. Schwefelsäure in der Wandung der Tonzelle durch das Wasser der als Katholyt verwendeten verdünnten Schwefelsäure gefällt wird und dadurch das Diaphragma allmählich weniger durchlässig macht, was sich ebenfalls in Erwärmung äussert; man muss darum möglichst poröse Tonzellen aussuchen, erkennbar an der Menge des in der Zeiteinheit austropfenden Wassers.

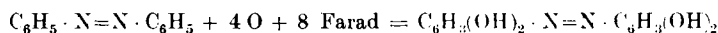
Die Anwendung von konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel zur elektrochemischen Oxydation organischer Verbindungen ist ungewöhnlich; sie vermag durch Sulfurierung und durch Harzbildung in vielen Fällen zu schaden. Beim Azobenzol ist sie vielleicht deshalb notwendig, weil die Oxydation am Azo-Stickstoff einsetzt, unter Bildung von Azoxybenzol. *H. Petrie*¹⁾ erhielt aus Azobenzol in essigsaurer Lösung mit Chromtrioxyd Azoxybenzol; *A. Angeli*²⁾ konnte dieselbe Reaktion mit Wasserstoffperoxyd durchführen, das sehr häufig ähnliche Wirkung aufweist wie der anodische Sauerstoff. Das Azoxybenzol aber lagert sich unter dem Einfluss konzentrierter warmer Schwefelsäure in p-Oxyazobenzol um, wie zuerst *O. Wallach* und *L. Belli*³⁾ nachwiesen.

Folgendes ist die Vorschrift, die uns die besten Ausbeuten lieferte:

Anolyt: 40 gr Azobenzol in 400 cm³ 92-proz. Schwefelsäure; Platinblechanode mit 0,19—0,20 Amp./cm²; Tonzelle.

Katholyt: 4-n. Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Eis vermischt, mit einer Bleischlange als Kathode; äussere Kühlung ein alle Stunden erneutes Eis-Kochsalzgemisch, so dass die Temperatur im Anodenraum 10° beträgt und 12° nie überschreitet.

Strommenge: Theoretisch berechnet sich für die Bildung des *Heilpern'schen* Tetra-oxy-azobenzols nach



auf 40 gr Azobenzol 2826 Amp.-Min.; angewandt wurden rund 3600, also das 1,27-fache. In Wirklichkeit entsteht allerdings kein Tetra-oxy-azobenzol, so dass obige Rechnung illusorisch wird. Wir können deshalb die angewandte Strommenge, die wohl nur wegen ungenügender Stromausnutzung so gross sein muss, nicht begründen; wir können nur feststellen, dass wir unter diesen Umständen die besten Ausbeuten erzielten, und dass der Erfolg von der genauen Innehaltung der aufgezählten Bedingungen, auch der Strommenge, abhängig ist.

3. Trennung der Oxydationsprodukte.

Der fertige Elektrolyt wird mit der vierfachen Menge Eis verdünnt, wodurch sowohl das unveränderte Azobenzol, als der grösste

¹⁾ B. 6, 557 (1873).

²⁾ Atti Accad. Lincei [5] 19, I. 793 (1910); [5] 22, I. 201 (1913).

³⁾ B. 13, 525 (1880); *Wallach* und *Kiepenheuer*. B. 14, 2677 (1881).•

Teil der Oxydationsprodukte ausfällt; der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat ist dunkelrot und wird mit Äther extrahiert (2—2,5 gr); man erhält dabei neben roten Stoffen auch stets etwas Phenol und Essigsäure.

Der Niederschlag wird mit 2-n. Natronlauge längere Zeit gründlich durchgerührt, wobei das unangegriffene Azobenzol (16,5 gr) zurückbleibt. Das alkalische, dunkelbraunrote Filtrat wird unverzüglich mit Salzsäure angesäuert (um es nicht der Wirkung des Luftsauerstoffs zu überlassen) und der voluminöse amorphe Niederschlag abgesaugt und ausgewaschen und bei 70—80° getrocknet, wodurch er ein metallglänzendes, grünliches Aussehen erhält (20 gr). Auch das salzsaure Filtrat ist noch stark gefärbt, und gibt beim Extrahieren mit Äther wieder etwas Substanz. Das Rohprodukt, eine dunkelgrün aussehende, glänzende amorphe Masse, wie es *Heilpern* beschreibt, wird im Soxhletapparat zuerst mit Äther (7 gr), dann mit Alkohol (5,8 gr) extrahiert; zurück bleiben 7,2 gr, die allerdings bei wiederholtem Pulvern und Extrahieren den Alkohol immer wieder färben.

Weder die mit Äther noch die mit Alkohol extrahierte Substanz ist einheitlicher Natur. Wir fanden es am vorteilhaftesten, die Gemische zur Trennung zu acetylieren. Dadurch entstehen im wesentlichen zwei Acetyl-derivate; das eine, stumpf rötlichgelbe Nadeln von bräunlichem Ton vom Smp. 193° (gibt in konz. Schwefelsäure ziegelrote oder satt orangegelbe Färbung), ist in Benzol leicht löslich, das andere, glänzende hellrote Nadeln vom Smp. 257° (gibt in konz. Schwefelsäure eine rein violette Färbung, in konz. Lösung rotviolett), krystallisiert manchmal schon aus dem Essigsäure-anhydrid aus und ist in Benzol schwerer löslich. Auf Grund der Differenz in der Löslichkeit lassen sich die Produkte durch fraktionierte Krystallisation trennen. Insgesamt wurden aus den 23,5 gr veränderten Azobenzols erhalten 6,16 gr (26%) des Acetyl-derivats vom Smp. 257° (aus dem Ätherextrakt und aus dem Alkoholextrakt) und 4,26 gr (18%) des Acetyl-derivats vom Smp. 193° (aus den Filtraten und aus den Alkohol-extrakten). Bei der Trennung der Acetyl-derivate hinterblieb noch ein Rest von fast 3 gr, von braunschwarzer Farbe, der nach wiederholtem Lösen in Alkali und Wiederfällen mit Säure ein schön braunes Pulver ergab, von sehr hoch liegendem Schmelzpunkt und äusserst geringer Reaktionsfähigkeit; die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot, die in Natronlauge dunkelbraunrot. Diesem Körper gleicht der grosse unlösliche Rückstand (30,6% des veränderten Azobenzols) mit dem Unterschiede, dass der in Alkohol lösliche braune Körper

noch 7,7%, der in Alkohol unlösliche nur 5,9—6,6% N enthält. Die Stickstoffgehalte sind niedriger als selbst der des allenfalls denkbaren Hexa-oxy-azobenzols (10,07% N); es handelt sich also um Stoffe oder Stoffgemische, die dem Azobenzol ferner stehen. Wir kommen weiter unten nochmals auf ihre vermutliche Entstehungsgeschichte zurück.

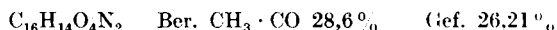
4. Di-acetyl-p,p'-dioxy-azobenzol.

Das Acetylderivat vom Smp. 193° ist ein offenbar noch durch hartnäckig anhaftende Begleiter verunreinigtes Präparat von Di-acetyl-p,p'-dioxy-azobenzol (p-Azophenylacetat). *Richard Willstätter* und *Max Benz*¹⁾ haben das p-Azophenol einem eingehenden Studium unterzogen und beschreiben zwei Acetylderivate: das durch saure Acetylierung gewonnene α -Derivat, gelbe Prismen und Nadeln vom Smp. 197—199°, und das durch Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Natronlauge gewonnene β -Derivat von etwas tieferer Färbung und vom Smp. 192°. Umkrystallisieren aus Eisessig liefert aus beiden Isomeren das reine α -Derivat. Der Schmelzpunkt unseres Präparates stieg beim Umkrystallisieren aus Eisessig bis auf 193,5°. Für die Analyse wurde bei 110° getrocknet.

- I. 0,1352 gr Subst. gaben 0,3212 gr CO₂ und 0,0605 gr H₂O
- II. 0,2111 gr Subst. gaben 0,5022 gr CO₂ und 0,0924 gr H₂O
- III. 0,1484 gr Subst. gaben 0,3521 gr CO₂ und 0,0659 gr H₂O
- IV. 0,1046 gr Subst. gaben 8,5 cm³ N₂ (21°, 735 mm)
- V. 0,1385 gr Subst. gaben 11,5 cm³ N₂ (22°, 734 mm)
- VI. 0,1284 gr Subst. gaben 10,1 cm³ N₂ (20°, 744)
- VII. 0,2806 gr Subst. in 10,4 gr Benzol gelöst, gaben eine Siedepunkts-
erhöhung von 0,190°.

C ₁₆ H ₁₄ O ₄ N ₂	Ber. C	64,41	H	4,73	N	9,4%	Mol.-Gew.	298,21
	Gef. „ I.	64,81	„	5,0	„	IV. 9,12%	„	VII. 282,5
	„ „ II.	64,90	„	4,89	„	V. 9,28%		
	„ „ III.	64,73	„	4,79	„	VI. 9,23%		

1,3345 gr Subst. wurden mit 20 cm³ n. NaOH verseift und mit überschüssiger H₃PO₄ versetzt und drei Stunden lang mit Wasserdampf destilliert; das Destillat verbrauchte 81,3 cm³ 0,1-n. NaOH.



Führt man die Verseifung des Acetylderivats vom Smp. 192—193,5° mit konz. Natronlauge durch, so krystallisiert beim Abkühlen das entstandene Natriumsalz mit oranger Farbe aus; in Wasser ist es leicht

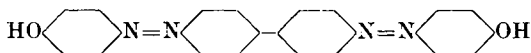
¹⁾ B. 40, 1582 (1907).

löslich; Säuren fallen aus der Lösung einen gelborangen oder gelbgrünen Niederschlag, der, aus Benzol umkrystallisiert, braune Kryställchen vom Smp. 204° bildete. Die älteren Autoren geben für p-Dioxy-azobenzol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (p-Azophenol) als Schmelzpunkt 200¹⁾ oder 204° (unter Zersetzung)²⁾ an; erst *Richard Willstätter* und *Max Benz*³⁾ haben die Verhältnisse dahin geklärt, dass zwei Isomere in je zwei Modifikationen vorliegen, die sich durch ihre Farben etwas unterscheiden (das β -Isomere vermag zudem Krystallwasser zu binden), und dass der Schmelzpunkt bei 215° liegt. So hoch konnten wir den Schmelzpunkt unseres Präparates nicht treiben; auch ist es wie das Acetylderivat vermutlich noch immer etwas verunreinigt.

Bei der Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure liess sich als einziges Spaltprodukt p-Aminophenol nachweisen.

Bekanntlich ist es *R. W. Willstätter* und *M. Benz*⁴⁾ gelungen, das p-Azophenol mit Silberoxyd in ätherischer Lösung zum entsprechenden Zweikern-chinon, dem Chinonazin $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} : \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{O}$ zu oxydieren. Wir haben gelegentlich Andeutungen vom Vorhandensein des Chinonazins, resp. des entsprechenden Chinhydrons im Elektrolyten gefunden, insofern als die mit Äther aus dem ersten Filtrat extrahierten Portionen rote Kryställchen vom Smp. 175° bis hinauf zu 186° (Chinhydron des Chinonazins Smp. 181–182°) lieferten, deren Smp. durch Reduktion mit wässriger schwefliger Säure bis auf 202° stieg, und die nach der Reduktion beim Acetylieren ebenfalls das Acetylderivat vom Smp. 193° lieferten.

5. Biphenyl-disazo-phenol.



Das höher schmelzende Acetylderivat, an dem wir den Smp. durch Umkrystallisieren und Reinigen schliesslich von 246° bis auf 257° gebracht hatten, dürfte wohl dem von *J. Heilpern* beschriebenen angeblichen Triacetyl-tetraoxy-azobenzol, rötlichgelbe Nadeln vom Smp. 240–242° entsprechen. Allerdings gibt er als Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure kirschrot an, während in Wirklichkeit ein schönes Violett auftritt; ausserdem ergibt seine Analyse Gehalte (58,02% C, 4,04% H und 7,85% N), die weit von der Wirklichkeit entfernt sind. Unser Acetylderivat vom Smp. 257° bildet schön glänzende, orangerote Krystalle. Es muss zur Analyse bei 110° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt werden.

¹⁾ *Bohn, Heumann*, B. **17**, 275 (1884).

²⁾ *Weselsky, Benedikt*, A. **196**, 340 (1879).

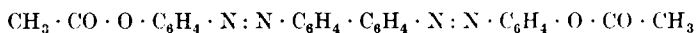
³⁾ B. **39**, 3492 (1906).

⁴⁾ B. **39**, 3482 (1906).

- I. 0,1479 gr Subst. gaben 0,3800 gr CO₂ und 0,0617 gr H₂O
 II. 0,1503 gr Subst. gaben 0,3885 gr „ und 0,0663 gr „
 III. 0,1208 gr Subst. gaben 12,1 cm³ N₂ (18°, 750 mm)
 IV. 0,1561 gr Subst. gaben in 30,217 gr Äthylenbromid 0,0875° Siedepunktserhöhung
 V. 0,1560 gr Subst. gaben in 30,00 gr Äthylenbromid 0,0825° Siedepunktserhöhung.

C ₂₈ H ₂₂ O ₄ N ₄	Ber. C	70,27	H	4,64	N	11,71%	Mol.-Gew.	478,36
	Gef. „	I. 70,09	„	4,67	„	III. 11,60%	„	IV. 392
	„	II. 70,51	„	4,51%	„	„	„	V. 405,8

Das Biphenyl-disazophenol-diacetat



wird beim Erwärmen mit Natronlauge leicht verseift und liefert dabei schön rote, glänzende Krystalle des Natriumsalzes, dessen dunkelrote wässrige Lösung mit Säuren einen gelblichgrünen Niederschlag ergibt, der nach dem Trocknen ein gelbgrünes, metallglänzendes Pulver bildete. Aus Nitrobenzol erhielten wir das Biphenyl-disazophenol in kleinen braungefärbten Nadeln vom Smp. 265°.

0,1385 gr Substanz gaben 17,8 cm³ N₂ (24°, 742 mm)

C ₂₄ H ₁₈ O ₂ N ₄	Ber. N	14,21%
	Gef. „	14,44%

Das Biphenyl-disazophenol hat schon zweimal in der Literatur Erwähnung gefunden, nämlich bei *Richard Meyer* und *Julius Schäfer*¹⁾ und bei *Richard Meyer* und *Joh. Meyer*²⁾, doch ohne Angabe von Schmelzpunkt oder Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure. Der Körper gibt mit konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure violette bis purpurrote Färbungen, mit heisser konz. Salzsäure ein rotstichiges Blau; er löst sich in Alkohol nur bei längerem Kochen und gibt daraus rote, grünschimmernde Krystalle; in verdünnter Natronlauge löst er sich leicht mit rotgelber Farbe.

Da uns bei einer reduzierenden Spaltung der Nachweis des Benzidins wegen Störung durch das sich leicht verändernde Aminophenol nicht gelang, haben wir zur grösseren Sicherheit das Biphenyl-disazophenol auch noch synthetisch aus diazotiertem Benzidin durch Kuppelung mit Phenol hergestellt und acetyliert; das Acetylderivat schmolz zunächst auch bei 246—248°, erst nach öfterem Umkrystallisieren aus absolutem Benzol stieg der Smp. auf 256°.

¹⁾ B. 27, 3360 (1894).

²⁾ B. 36, 2973 (1903); vergl. *Beilstein* IV, 1418: *Richter's Lexikon* II, 2099, woselbst der Name 4,4'-Di[4-oxypheylazo]-biphenyl.

6. Der Verlauf der elektrochemischen Oxydation des Azobenzols.

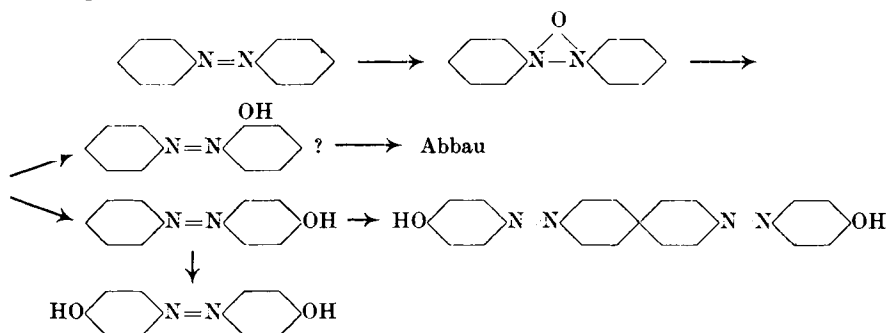
Man darf wohl annehmen, das erste Oxydationsprodukt sei Azoxybenzol¹⁾, und dieses lagere sich unter dem Einfluss der konz. Schwefelsäure in p-Oxy-azobenzol um. Diese Umlagerung verläuft nicht glatt; *E. Bamberger*²⁾ wies nach, dass daneben o-Oxyazobenzol entsteht, und *A. Lachmann*³⁾ fand noch amorphe Nebenprodukte und Sulfo-säuren. Derartige Ausweichreaktionen lassen voraussehen, dass sich auch die elektrochemische Oxydation nicht glatt vollzieht.

Aus p-Oxy-azobenzol entsteht durch Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe in die p-Stellung des zweiten Kerns das p,p'-Dioxy-azobenzol oder p-Azophenol, das als solches im Elektrolyten zu finden ist.

Durch einen anderen, am p-Oxy-azobenzol einsetzenden Oxydationsvorgang werden zwei Kerne miteinander verknüpft unter Bildung eines Biphenylabkömmlings. Ein verhältnismässig grosser Anteil des Materials fällt dieser dehydrierenden Synthese anheim, die der Bildung des p,p'-Diphenols bei der elektrochemischen Oxydation des Phenols⁴⁾ vollkommen vergleichbar ist.

Das p-Azophenol entgeht einer tiefergreifenden Einwirkung des anodischen Sauerstoffs vielleicht durch seine Fähigkeit, Chinonazin zu liefern; das Biphenyl-disazophenol ist durch sein hohes Molekulargewicht und die daraus folgende geringe Reaktionsfähigkeit geschützt.

Der genetische Zusammenhang der verschiedenen Produkte geht aus folgendem Schema hervor:



¹⁾ Ein direkter Versuch zur Isolierung von Azoxybenzol durch Arbeiten in einer Lösung von Azobenzol in Eisessig unter dem Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure ergab auch schon alkalilösliche Produkte; Azoxybenzol wurde nicht gefunden.

²⁾ B. **35**, 3192 (1900).

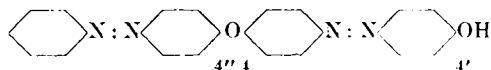
³⁾ Am. Soc. **24**, 1178 (1902).

⁴⁾ *Fr. Fichter et Emile Brunner*, Bl. [4] **19**, 281 (1916).

Die Natur der unlöslichen, amorphen stickstoffarmen Rückstände ist schwer zu ermitteln. *J. Heilpern* scheint sich viel versprochen zu haben von der Verwendbarkeit der Oxydationsprodukte als Farbstoffe. Das Biphenyl-disazophenol gehört zu den Benzidinfarbstoffen¹⁾; der in Alkohol lösliche braune amorphe Stoff enthält vielleicht Körper von ähnlicher Struktur. In der Tat lässt sich ein direktes Anfärben von Baumwolle konstatieren, doch ist die erzielte Nüance ebenso schwach als unansehnlich.

7. Anhang :

Synthese des 4'-Oxy-4,4''-bis-azobenzolyl-äthers²⁾



Wir waren längere Zeit im Unklaren über die Natur des hochschmelzenden Acetylderivats, denn die kleine vorhandene Menge gestattete uns nicht, einen quantitativen zuverlässigen Verseifungsversuch durchzuführen, und die Elementaranalysen gaben, solange wir mit Kupferoxyd verbrannten, oft zu hohe Kohlenstoffwerte. So zogen wir auch die in der Überschrift stehende Formel in Betracht, wonach der Körper ein Abkömmling des von *C. Häusermann* und *H. Teichmann*³⁾ dargestellten p-Diamino-phenyläthers wäre. Zur Entscheidung haben wir den 4'-Oxy-4,4''-bis-azobenzolyl-äther, der mit dem Biphenyl-disazophenol isomer ist, synthetisch dargestellt.

a) Das Kaliumsalz des p-Mono-oxy-azobenzols $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, dargestellt nach *A. Hantzsch* und *P. W. Robertson*⁴⁾, wurde in die vierfache Menge geschmolzenen p-Nitro-chlorbenzols eingetragen und damit 12 Stunden lang auf 240° erhitzt. So entstanden braune kleine Krystalle, leicht löslich in Benzol und Essigester, ziemlich schwer löslich in Alkohol, die bei 125° schmolzen. Der Stoff ist zu bezeichnen als Azobenzolyl-p-nitro-phenyläther, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; die Ausbeute beträgt 89%. Mit konz. Schwefelsäure gibt er eine braunrote Färbung.

0,2143 gr Subst. gaben 0,5317 gr CO_2 und 0,0843 gr H_2O

$C_{18}H_{13}O_3N_3$	Ber. C 67,69	H 4,10	N 13,17 %
	Gef. „ 67,69	„ 4,40	„ %

b) Der Azobenzolyl-p-nitro-phenyläther wird auf den Wasserbade in alkoholisch-wässriger (1:1) Lösung durch die doppelte Menge Natriumsulfid an der Nitrogruppe reduziert. Schon beim Erkalten der Lösung scheiden sich hellbraune glänzende Schuppen aus, die, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am besten aus verdünntem

¹⁾ Es geht aus alkalischer, Glaubersalzhaltiger Lösung auf Baumwolle mit roter Farbe, die schon durch das Kohlendioxyd der Luft fleckig wird und beim Behandeln mit verd. Essigsäure in Goldgelb umschlägt.

²⁾ Wir verdanken diesen Nomenklaturvorschlag mit Anwendung des neuen Radikalnamens „Azobenzolyl“ für die Gruppe $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4$ Hrn. Prof. Dr. *A. Bistrzycki*.

³⁾ B. **29**, 1449 (1896).

⁴⁾ B. **43**, 115 (1910).

Alkohol umkrystallisiert werden und bei 100—101° schmelzen. Dieser Azobenzolyl-p-amino-phenyläther ist nur eine schwache Base, löst sich aber in konz. Säuren mit starker Orangefärbung auf.

0,1289 gr Subst. gaben 0,3519 gr CO₂ und 0,0641 gr H₂O

0,2143 gr Subst. gaben 27,5 cm³ N₂ (21,5°, 741 mm)

C ₁₈ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 74,71	H 5,23	N 14,53 %
	Gef. „ 74,48	„ 5,56	„ 14,51 %

Bei längerem Kochen mit Natriumsulfid erhält man statt des Azokörpers den gelblichgrauen, bei 212° schmelzenden Hydrazokörper, der schon beim Trocknen an der Luft in den Azokörper übergeht.

c) Der Azobenzolyl-p-amino-phenyläther wurde in konz. warmer Salzsäure gelöst und dann in Eiswasser gegossen, wodurch sich die Base in sehr fein verteiltem Zustand ausschied, und hierauf zwischen 0 und 5° diazotiert. Nur ein kleiner Teil löst sich mit brauner Farbe auf, der grössere blieb ungelöst und bildete gelbbraunliche Flocken. Indes war alles diazotiert, denn die Suspension kuppelte mit grosser Leichtigkeit mit einer alkalischen Phenollösung unter Bildung eines braunen Niederschlags. Derselbe gab aus Eisessig kleine braune Kryställchen des 4'-Oxy-4,4''-bis-azobenzolyl-äthers vom Smp. 198°, der sich in Alkalien nur schwer unter Rotfärbung löst, und mit konz. Schwefelsäure keine violette, sondern eine kirschrote Färbung gibt. Zeigen schon diese Beobachtungen, dass der Körper durchaus verschieden ist von dem bei der elektrochemischen Oxydation des Azobenzols erhaltenen Isomeren vom Smp. 265°, so wird diese Tatsache zur Gewissheit erhoben durch die Darstellung des 4'-Acetoxy-4,4''-bis-azobenzolyl-äthers, der beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid leicht entsteht, aber zum Unterschied vom oben beschriebenen elektrochemischen Acetylderivat hellbraune, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Blättchen vom Smp. 183° bildet.

0,2150 gr Subst. gaben 25,1 cm³ N₂ (22,5°, 742 mm)

C ₂₆ H ₂₀ O ₃ N ₄	Ber. N 12,84 %	Gef. 13,16 %
---	----------------	--------------

Auch dieses Acetylderivat gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,
Oktober 1921.

Tabelle zur Berechnung von chemischen Analysen

berechnet von

W. D. Treadwell.

(Herausgegeben von der Schweizerischen Atomgewichtskommission.)

(3. XI. 21.)

Die folgende Tabelle ist im Auftrag der schweizerischen Atomgewichtskommission aufgestellt worden, unter Verwendung der von dieser Kommission vorgeschlagenen Atomgewichte.

Mit dem Einverständnis von Herrn Prof. *Thiel*, dem Herausgeber von *H. W. Küster's* „Logarithmischen Rechentafeln für Chemiker“, haben wir die dort in Tabelle IV gewählte Anordnung übernommen. Für sein Entgegenkommen sprechen wir Herrn Prof. *Thiel* an dieser Stelle unsern verbindlichen Dank aus.

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)
Ag	AgBr	0,5744	75924
	AgCl	0,7526	87657
	Ag ₂ S	0,8706	93982
Al	Al ₂ O ₃	0,5303	72455
As	As ₂ S ₃	0,6091	78470
	As ₂ S ₅	0,4832	68412
	(NH ₄ MgAsO ₄) ₂ · H ₂ O	0,3939	59533
	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,4827	68371
	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,6731	82810
As ₂ O ₃	As ₂ S ₃	0,8041	90533
	As ₂ S ₅	0,6379	80475
	(NH ₄ MgAsO ₄) ₂ · H ₂ O	0,5200	71596
	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,6373	80435
	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,8880	94843
As ₂ O ₅	As ₂ S ₃	0,9342	97042
	As ₂ S ₅	0,7410	86984

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)
As ₂ O ₅	(NH ₄ MgAsO ₄) ₂ · H ₂ O	0,6040	78 104
	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,7404	86 944
AsO ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇	1,0323	01 382
	As ₂ S ₃	0,9992	99 964
	As ₂ S ₅	0,7925	89 906
	(NH ₄ MgAsO ₄) ₂ · H ₂ O	0,6461	81 027
	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,7919	89 866
AsO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	1,1042	04 304
	As ₂ S ₃	1,1291	05 276
	As ₂ S ₅	0,8958	95 218
	(NH ₄ MgAsO ₄) ₂ · H ₂ O	0,7301	86 339
	Mg ₂ As ₂ O ₇	0,8950	95 178
	Mg ₂ P ₂ O ₇	1,2479	09 616
B	B ₂ O ₃	0,3123	49 460
BO ₃	B ₂ O ₃	1,6877	22 729
B ₄ O ₇	B ₂ O ₃	1,1146	04 712
Ba	BaCO ₃	0,6961	84 264
	BaCrO ₄	0,5422	73 418
	BaSO ₄	0,5885	76 976
	BaSiF ₆	0,4912	69 130
BaO	BaCO ₃	0,7771	89 048
	BaCrO ₄	0,6054	78 202
	BaSO ₄	0,6571	81 760
	BaSiF ₆	0,5484	73 914
Be	BeO	0,3625	55 934
Bi	Bi ₂ O ₃	0,8965	95 257
	BiOCl	0,8017	90 399
	BiPO ₄	0,6880	83 756
	Bi ₂ S ₃	0,8122	90 965
	BiOCl	0,8942	95 142
	BiPO ₄	0,7656	88 399
	Bi ₂ S ₃	0,9059	95 707
	Bi	1,1154	04 742
Br	AgBr	0,4256	62 896
	AgCl	0,5576	74 629

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)
C	CO ₂	0,2727	43573
CN	AgCN	0,1943	28836
CO ₃	CO ₂	1,3636	13470
CO ₂	CaCO ₃	0,4396	64306
	CaO	0,7844	89456
CO ₃	CO ₂	1,3636	13470
Ca	CaCO ₃	0,4004	60252
	CaO	0,7147	85409
	CaSO ₄	0,2943	46883
	CaF ₂	0,5133	71034
CaO	CaCO ₃	0,5603	74843
	CaSO ₄	0,4119	61474
	CaF ₂	0,7182	85625
	CO ₂	1,2743	10528
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Mg ₃ P ₂ O ₇	1,3932	14401
CaSO ₄	BaSO ₄	0,5831	76576
Cd	CdO	0,8754	94220
	CdSO ₄	0,5392	73172
CdO	Cd	1,1424	05780
	CdSO ₄	0,6159	78952
Ce	Ce ₂ O ₃	0,8539	93142
	CeO ₂	0,8143	91077
Cl	Ag	0,3287	51680
	AgCl	0,2474	39337
ClH	Ag	0,3380	52897
	AgCl	0,2544	40554
ClO ₃	AgCl	0,5823	76511
	KCl	1,1194	04897
	NaCl	1,4276	15462
ClO ₃ K	AgCl	0,8550	93198
	KCl	1,6438	21584
ClO ₃ Na	AgCl	0,7427	87082
	NaCl	1,8211	26033
ClO ₄	AgCl	0,6939	84128
	KCl	1,3340	12514

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)
ClO ₄ ClO ₄ K	NaCl	1,7013	23079
	AgCl	0,9667	98527
	KCl	1,8584	26913
ClO ₄ Na	AgCl	0,8543	93163
	NaCl	2,0948	32114
CN CNS	Ag	0,2411	38220
	AgCN	0,1943	28836
	AgCNS	0,3499	54399
	BaSO ₄	0,2488	39585
	CuCNS	0,4774	67888
Co CoO	CoSO ₄	0,3804	58019
	Co	1,2713	10426
	CoSO ₄	0,4836	68445
Cr Cr ₂ O ₃ CrO ₃ CrO ₄	BaCrO ₄	0,2052	31219
	Cr ₂ O ₃	0,6842	83519
	PbCrO ₄	0,1609	20653
	BaCrO ₄	0,2999	47700
	PbCrO ₄	0,2352	37134
	BaCrO ₄	0,3947	59619
	Cr ₂ O ₃	1,3160	11919
	PbCrO ₄	0,3094	49053
	BaCrO ₄	0,4578	66065
	Cr ₂ O ₃	1,5263	18365
	PbCrO ₄	0,3589	55499
	Cs	Cs ₂ SO ₄	0,7340
Cu CuO	CuO	0,7989	90250
	CuCNS	0,5226	71814
	Cu ₂ S	0,7986	90231
	Cu	1,2517	09750
	CuCNS	0,6541	81564
	Cu ₂ S	0,9996	99981
Er	Er ₂ O ₃	0,8746	94182
F	CaF ₂	0,4866	68719
	CaSO ₄	0,2791	44573
	SiF ₄	0,7287	86253

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)
Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994	84473
FeO	Fe	1,2865	10942
	Fe ₂ O ₃	0,8998	95145
Fe ₂ O ₃	Fe	1,4298	15527
FeS ₂	Fe ₂ O ₃	1,5028	17689
H	H ₂ O	0,1119	04884
HBr	AgBr	0,4309	63441
HCl	AgCl	0,2544	40557
HJ	AgJ	0,5448	73627
HNO ₃	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ · HNO ₃	0,1680	22522
	NH ₄ Cl	1,1779	07110
	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	0,2838	45306
	NO	2,1000	32221
	Pt	0,6457	81000
Hg	HgCl	0,8495	92917
	HgS	0,8620	93547
J	Ag	1,1765	07059
	AgCl	0,8855	94716
	AgJ	0,5405	73283
	PdJ ₂	0,7041	84763
K	KCl	0,5244	71967
	K ₂ SO ₄	0,4487	65198
	KClO ₄	0,2822	45056
	*K ₂ PtCl ₆	0,1603	20482
	Pt	0,4006	60273
KCl	K ₂ SO ₄	0,8557	93231
	KClO ₄	0,5381	73087
	*K ₂ PtCl ₆	0,3056	48516
	Pt	0,7639	88306
K ₂ O	KCl	0,6317	80051
	K ₂ SO ₄	0,5405	73283
	KClO ₄	0,3399	53141
	*K ₂ PtCl ₆	0,1931	28566
	Pt	0,4826	68357
K ₂ SO ₄	BaSO ₄	0,7465	87305
La	La ₂ O ₃	0,8527	93082

*) empirisch.

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)	
Li	LiCl	0,1637	21399	
	Li ₂ SO ₄	0,1262	10119	
Li ₂ O	LiCl	0,3524	54698	
	Li ₂ SO ₄	0,2718	43418	
Mg	MgO	0,6032	78044	
	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184	33923	
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,3621	55879	
	Mn	Mn ₃ O ₄	0,7203	85749
Mn ₂ P ₂ O ₇		0,3869	58761	
MnS		0,6314	80029	
MnSO ₄		0,3638	56083	
MnO		Mn ₃ O ₄	0,9301	96851
		Mn ₂ P ₂ O ₇	0,4998	69876
		MnS	0,8153	91131
		MnSO ₄	0,4697	67185
Mo	MoO ₃	0,6667	82391	
N	NH ₄ Cl	0,2619	41803	
	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	0,0631	79999	
	Pt	0,1436	15693	
NH ₃	NH ₄ Cl	0,3184	50229	
	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	0,0767	88488	
	Pt	0,1745	24182	
NH ₄	NH ₄ Cl	0,3372	52789	
	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	0,0813	90985	
	Pt	0,1848	26679	
NO ₃	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ · HNO ₃	0,1653	21821	
	NH ₄ Cl	1,1591	06410	
	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	0,2793	44606	
	NO	2,0664	31521	
	Pt	0,6353	80300	
N ₂ O ₅	C ₂₀ H ₁₆ N ₄ · HNO ₃	0,1440	15822	
	NH ₄ Cl	1,0095	00412	
	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	0,2432	38608	
	NO	1,7998	25522	
	Pt	0,5534	74302	
Na	NaCl	0,3934	59487	

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)
Na	Na_2SO_4	0,3238	51025
Na_2O	NaCl	0,5303	72450
	Na_2SO_4	0,4364	63989
Ni	NiO	0,7858	89529
	$\text{NiC}_8\text{N}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	0,2032	30784
NiO	Ni	1,2727	10471
	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	0,2586	41256
P	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,2787	44519
	$*(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	0,0164	21431
	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$	0,0173	23689
P_2O_5	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,6379	80477
	$*(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	0,0375	57438
	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$	0,0395	59647
PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0,8535	93118
	$*(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	0,0502	70079
	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{MoO}_3$	0,0528	72288
Pb	PbCrO_4	0,6411	80692
	PbO	0,9283	96770
	PbO_2	0,8662	93763
	PbS	0,8660	93750
	PbSO_4	0,6831	83456
PbO	PbCrO_4	0,6906	83922
	PbO_2	0,9331	96993
	PbS	0,9328	96980
	PbSO_4	0,7360	86686
PbS	PbSO_4	0,7890	89706
Rb	Rb_2SO_4	0,6403	80637
S	BaSO_4	0,1374	13787
SO_2	BaSO_4	0,2744	43842
SO_3	BaSO_4	0,3430	53524
SO_4	BaSO_4	0,4115	61436
SO_4H_2	BaSO_4	0,4201	62338
Sb	Sb_2O_4	0,7898	89749
	Sb_2S_3	0,7142	85382
	Sb_2S_5	0,5998	77800

*) empirisch.

Gesucht cherché	Gefunden trouvé	Faktor facteur	Log. (Mantissen) log. (mantisses)	
Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₄	0,9475	97656	
	Sb ₂ S ₃	0,8568	93289	
	Sb ₂ S ₅	0,7196	85707	
SeO ₂	Se	1,4040	14737	
SeO ₃	Se	1,6061	20576	
Si	SiO ₂	0,4693	67147	
SiO ₃	SiO ₂	1,2653	10221	
SiO ₄	SiO ₂	1,5307	18488	
Sn	SnO ₂	1,7877	89634	
SnO ₂	Sn	1,2696	10366	
Sr	SrCO ₃	0,5935	77341	
	SrSO ₄	0,4769	67846	
	Sr(NO ₃) ₂	0,4140	61701	
	SrO	SrCO ₃	0,7019	84627
		SrSO ₄	0,5641	75132
		Sr(NO ₃) ₂	0,4896	68980
TeO ₂	Te	1,2510	09725	
TeO ₃	Te	1,3765	13877	
Th	Th(NO ₃) ₄ · 4H ₂ O	0,4207	62392	
	ThO ₂	0,8790	94398	
Ti	TiO ₂	0,6005	77851	
U	U ₃ O ₈	0,8481	92844	
	UO ₂	0,8816	94525	
V	V ₂ O ₅	0,5614	74928	
W	WO ₃	0,7931	89933	
Y	Y ₂ O ₃	0,7871	89600	
Zn	ZnO	0,8034	90491	
	ZnS	0,6709	82664	
	ZnNH ₄ PO ₄	0,3664	56395	
	Zn ₂ P ₂ O ₇	0,4290	63248	
	ZnO	ZnS	0,8351	92173
		ZnNH ₄ PO ₄	0,4561	65904
		Zn ₂ P ₂ O ₇	0,5340	72756
Zr	ZrO ₂	0,7390	86864	

Zerfallsgeschwindigkeit mono- und disubstituierter Malonsäuren

von

August L. Bernoulli und Heinrich Jakobowicz.

(7. XI. 21.)

Die vorliegende Mitteilung¹⁾ schliesst unmittelbar an eine von dem einen von uns gemeinsam mit *W. Wege*²⁾ durchgeführte Untersuchung „Reaktionskinetische Studien an substituierten Malonsäuren“ an. Damals wurde gezeigt, dass sich alle untersuchten Malonsäuren in verdünnter wässriger Lösung durch echte monomolekulare Reaktion in die entsprechenden homologen Essigsäuren umsetzen. Nach den in Gegenwart von Essigsäure von *Josef Lindner*³⁾ an gewöhnlicher Malonsäure durchgeführten Bestimmungen blieb die Möglichkeit offen, dass die Reaktion nur eine pseudomonomolekulare sei, weil dort das eine Spaltprodukt, eben die Essigsäure, von Anfang an im Überschuss zugesetzt war. Damit war dann die Basis gegeben, um, wie das durch *Bernoulli* und *Wege* geschehen ist, bei mono- und disubstituierten Malonsäuren den Wirkungsgrad der verschiedenen Substituenten auf die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit k zu bestimmen, wobei die Reaktionszeit t in Minuten und die anfänglich vorhandene Menge $2a$ als cm^3 Bariumhydroxydlösung gemessen wurden und e die Basis der nat. Log. bedeutet,

$$k = \frac{\{\log(a - x) - \log a\}}{t \cdot \log e}$$

und ferner eine quantitative Stabilitätsreihe der Malonsäuren in wässriger Lösung zu ermitteln, bei einer konstanten Temperatur von 100° .

¹⁾ Bezüglich weiterer Einzelheiten vergl. die demnächst in Basel erscheinende Diss. von *Heinrich Jakobowicz*: „Über den Einfluss von Konstitution und Temperatur auf die Zerfallsgeschwindigkeit substituiertes Malonsäuren.“

²⁾ *Helv.* **2**, 511 (1919). — *W. Wege*, Diss. Berlin (1919).

³⁾ *M.* **28**, 1041 (1907).

Während *J. Lindner*¹⁾ die abgespaltene Kohlendioxydmenge gravimetrisch bestimmt hatte, verfolgten *Bernoulli* und *Wege* die fortschreitende Spaltung bei allen untersuchten Malonsäuren durch Titration abpipettierter Proben der Säurelösung mit 0,2-n. Bariumhydroxydlösung. Diese Arbeitsweise wurde auch für die vorliegende Arbeit beibehalten. Ordnet man die von *Bernoulli* und *Wege*²⁾ gemessenen Werte der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten nach fallenden *k*-Werten, so ergibt sich für die monosubstituierten Malonsäuren folgende Stabilitätsreihe:

Tabelle I.

Spezifische Reaktionsgeschwindigkeit *k* monosubstituierter Malonsäuren
(nach *Bernoulli* und *Wege*)

Substanz	Temperatur	<i>k</i> × 10 ⁴
Phenyl-malonsäure . .	88,5 ^o	26 230
Benzyl- „ . .	99,5 ^o	1970
Allyl- „ . .	99,5 ^o	1321
Malonsäure . .	99,4 ^o	755
Methyl- „ . .	99,6 ^o	598
Äthyl- „ . .	99,4 ^o	508

Aus diesem Befund haben *Bernoulli* und *Wege*³⁾ geschlossen, zumal alle untersuchten Malonsäuren nach ihren Messungen monomolekular in wässriger Lösung in die homologen Essigsäuren sich umsetzten, dass³⁾:

I. „Substituenten in den Malonsäuren mit einer oder mehreren Doppelbindungen die Zerfallsgeschwindigkeit steigern, während im Gegenteil die von Doppelbindungen freien Alkylgruppen (Methyl, Äthyl) die Zerfallsgeschwindigkeit stark herabsetzen.“

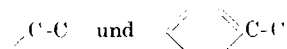
II. „Die beschleunigende Wirkung der Doppelbindungen steigert sich mit der Anzahl und ebenso mit wachsender Annäherung an die zentrale Methylengruppe der Malonsäure (Phenyl > Benzyl > Allyl)“. Dabei sind für den Benzolkern im Sinn der *Kekulé*'schen Auffassung drei Doppelbindungen vorausgesetzt. Dabei beachte man die geometrische

¹⁾ M. 28, 1041 (1907).

²⁾ l. c. 514 ff.

³⁾ l. c. 527.

Homologie zwischen Allylgruppe und Benzolkern, die sich in den Symbolen



aufs anschaulichste ausspricht.

Für die von *Bernoulli* und *Wege* untersuchten disubstituierten Malonsäuren¹⁾ ergaben sich folgende Werte der spezifischen Spaltungsgeschwindigkeit *k*:

Tabelle II.

Substanz	Temperatur	$k \times 10^4$
Malonsäure	99,4 °	755
Diallyl-malonsäure	99,5 °	649
Methyläthyl-malonsäure . .	88,2 °	322
Dimethyl-	99,4 °	297
Diäthyl-	99,6 °	281

Dass hier neben dem spezifischen Einfluss der chemischen Natur des Substituenten ein Symmetrieeffekt von ausschlaggebender Bedeutung wirksam sein muss, erkennt man zunächst beim Vergleich der unter sich isomeren Monoäthyl- und Dimethylmalonsäure.

Die vorliegende neue Arbeit stellte sich eine doppelte Aufgabe: Erstens sollte festgestellt werden, ob die in der früheren Untersuchung für die Temperatur von 100° konstatierte Reihenfolge der *k*-Werte der substituierten Säuren auch für andere Temperaturen gültig bleibt oder nicht. Zweitens wollten wir zahlenmässig feststellen, ob und in welchem Grade auch solche negative Substituenten, die keinen Kohlenstoff enthalten, bei Monosubstitution reaktionsbeschleunigend wirken. Wir wandten uns zunächst der experimentellen Durchführung der ersten Aufgabe zu.

I. Experimentelle Bestimmung der Temperaturkurven der spezifischen Zerfallsgeschwindigkeit bei einigen kohlenstoffhaltigen Substituenten der Malonsäure.

Die für unsere Untersuchungen verwendeten Präparate wurden teils von dem einen von uns dargestellt, teils wurden sie als Diäthyl-

¹⁾ l. c. 523.

ester von *Kahlbaum* bezogen. Der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel sind wir für die freundliche Überweisung von Estern halogenierter Malonsäuren zu grösstem Dank verpflichtet. Für die reine Malonsäure fanden wir folgende Werte, wobei wieder x die nach dem Zeitintervall t Stunden zerfallene Säuremenge und $2a$ die ursprünglich verbrauchten cm^3 Baryumhydroxyd bedeuten.

Tabelle III.
0,2-n. Malonsäure. ($2a = 36,88 \text{ cm}^3$)

	t	x	($a-x$)	k	
Versuch 1	4	4,84	13,60	0,0762	Temp. $\vartheta = 99,5^\circ$
Mittel $k = 0,0757$	6	6,74	11,70	0,0758	
	8	8,34	10,10	0,0752	
Versuch 2	4	3,24	15,20	0,0483	Temp. $\vartheta = 95,2^\circ$
Mittel $k = 0,0473$	6	4,58	13,86	0,0475	
	8	5,70	12,74	0,0462	
Versuch 3	4	1,99	16,45	0,0286	Temp. $\vartheta = 91,6^\circ$
Mittel $k = 0,0288$	6	2,88	15,56	0,0289	
	8	3,89	14,55	0,0296	
Versuch 4	4	1,19	17,25	0,0167	Temp. $\vartheta = 87,5^\circ$
Mittel $k = 0,0164$	6	1,72	16,72	0,0163	
	8	2,23	16,21	0,0161	
Versuch 5	4	0,32	18,12	0,00445	Temp. $\vartheta = 78,0^\circ$
Mittel $k = 0,0044$	6	0,48	17,96	0,00440	
	8	0,62	17,82	0,00436	
Versuch 6	4	0,07	18,37	0,00095	Temp. $\vartheta = 68,5^\circ$
Mittel $k = 0,0009$	6	0,10	18,34	0,00091	
	8	0,13	18,31	0,00088	
Versuch 7	4	0,02	18,42	0,00027	Temp. $\vartheta = 66,0^\circ$

Die aus diesen Versuchen folgenden Mittelwerte der Zerfallsgeschwindigkeit k sind zusammen mit den früher in unserm Laboratorium bestimmten Werten für Malonsäure in Fig. 2 in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Unser neuer Wert $k = 0,0757$ für $99,5^\circ$ bestätigt aufs beste den früher von *Bernoulli* und *Wege*¹⁾ gemessenen Wert $k = 0,0755$ bei $99,4^\circ$. Aus Versuch 7 folgt, dass bei

¹⁾ l. c. 514.

einer Temperatur von 66° die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null wird. Damit ist der strikte Beweis für das von *Bernoulli* und *Wege* bereits durch Extrapolation aus ihren Messungen bei etwas höhern Temperaturen abgeleitete Resultat geliefert¹⁾.

Von den in der frühern Arbeit bereits für jene eine Temperatur gemessenen disubstituierten Säuren haben wir für Diallyl- und für Diäthylmalonsäure die in Fig. 1 graphisch dargestellte Temperaturabhängigkeit festgestellt auf Grund der in den folgenden Tabellen 4 und 5 niedergelegten Analysendaten.

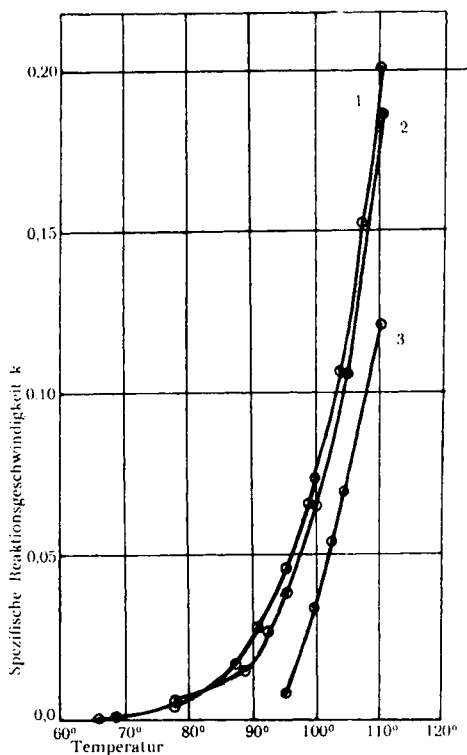


Fig. 1.

Temperaturkurven disubstituierter Malonsäuren.

1. Malonsäure. 2. Diallylmalonsäure. 3. Diäthylmalonsäure.

¹⁾ In der Temperaturkurve Fig. 1 der zitierten Arbeit von *Bernoulli* und *Wege* sind durch ein Versehen beim Zeichnen die Ordinaten für die Temperaturen 75° und 88° etwas zu hoch eingetragen worden. Die Werte der zugehörigen Tabelle sind richtig und werden durch unsere neuen Messungen bestätigt.

Tabelle IV.

0,2-n. Diallylmalonsäure. ($2a = 36,44 \text{ cm}^3$)

	t	x	$(a-x)$	k	Temp.	Mittelwert
Versuch 8	4	8,62	9,60	0,1602	110°	$k = 0,1892$
	6	12,54	5,68	0,1941		
	8	14,94	3,28	0,2143		
Versuch 9	4	6,16	12,06	0,1031	105°	$k = 0,1067$
	6	8,61	9,64	0,1065		
	8	10,70	7,52	0,1105		
Versuch 10	4	4,18	14,04	0,0651	98,8°	$k = 0,0677$
	6	6,11	12,11	0,0680		
	8	7,90	10,32	0,0780		
Versuch 11	4	1,81	16,41	0,0261	92,3°	$k = 0,0283$
	6	2,88	15,34	0,0286		
	8	3,91	14,31	0,0302		
Versuch 12	4	1,03	17,19	0,0145	89,0°	$k = 0,0162$
	6	1,69	16,53	0,0162		
	8	2,45	15,77	0,0180		
Versuch 13	4	0,48	17,74	0,0066	78,0°	$k = 0,0072$
	6	0,76	17,46	0,0071		
	8	1,10	17,12	0,0078		

Von monosubstituierten Malonsäuren kamen diesmal vor allem Äthyl- und Benzyl-malonsäure im Intervall von 80° bzw. 76° bis 110° zur Untersuchung. Bei Phenylmalonsäure haben wir uns diesmal wegen des extrem raschen Zerfalls vorerst auf den Temperaturbereich von 40° bis 76° beschränkt. Orientierende Messungen über diese Säure bei etwas höhern Temperaturen finden sich in der frühern Arbeit, jedoch mit dem ausdrücklichen Vermerk, dass damals das bei 66° verwendete Präparat infolge inkorrektcr Verseifung des Phenylmalonsäure-äthylesters bereits das Spaltungsprodukt Phenyllessigsäure enthielt. Um diesen Fehler sicher zu vermeiden, haben wir den Ester auf der Schüttelmaschine ohne äussere Erwärmung mit Kaliumhydroxyd verseift. Mit diesem Präparat erhielten wir im Gegensatz zu früher völlig konstante k -Werte, welche jedoch niedriger liegen als der früher für 66° am weniger reinen Präparat bestimmte Mittelwert $k = 0,343$.

Tabelle V.
Diäthylmalonsäure. (2a = 37,50 cm³)

	x	(a-x)	k	Temp.	Mittelwert
Versuch 14	4	7,30	11,60	0,1220	110° k 0,1225
	6	9,87	9,03	0,1231	
	8	11,65	7,25	0,1224	
Versuch 15	4	4,74	14,16	0,0722	105° k 0,0730
	6	6,71	12,19	0,0731	
	8	8,42	10,48	0,0737	
Versuch 16	4	3,75	15,15	0,0552	102° k 0,0555
	6	5,38	13,52	0,0558	
	8	6,84	12,06	0,0561	
Versuch 17	4	2,47	16,43	0,0350	99,7° k 0,0355
	6	3,63	15,27	0,0355	
	8	4,74	14,16	0,0361	
Versuch 18	4	0,68	18,22	0,0091	95,0° k 0,0091
	6	0,97	17,93	0,0088	
	8	1,38	17,52	0,0095	

Der Wert für Phenylmalonsäure bei 76° $k = 0,1332$ ist, wie sich aus den folgenden Tabellen 6 und 7 ergibt, sehr nahe zehnmal grösser als der entsprechende Wert für Benzylmalonsäure, also für diejenige Säure, welche in ihrer Zerfallsgeschwindigkeit der extrem reaktionsfähigen Phenylmalonsäure am nächsten kommt.

Tabelle VI.
Phenylmalonsäure. (2a = 36,90 cm³)

	t	x	(a-x)	k	Temp.	Mittelwert
Versuch 19	4	0,27	18,18	0,0036	40°	k 0,0039
	6	0,43	18,02	0,0039		
	8	0,60	17,65	0,0041		
Versuch 20	4	3,04	15,41	0,0450	52°	k 0,0459
	6	4,46	13,99	0,0461		
	8	5,74	12,71	0,0466		
Versuch 21	4	7,63	10,82	0,1334	76°	k 0,1332
	6	10,19	8,26	0,1340		
	8	12,04	6,41	0,1321		

Tabelle VII.

Benzylmalonsäure. (2a = 39,70 cm³)

	t	x	(a-x)	k	Temp.	Mittelwert
Versuch 22	4	1,31	18,54	0,0170	76 °	k = 0,0143
	6	1,60	18,25	0,0140		
	8	1,82	18,03	0,0120		
Versuch 23	4	3,54	16,31	0,0491	85,5 °	k = 0,0486
	6	5,64	14,84	0,0485		
	8	6,34	13,51	0,0481		
Versuch 24	4	5,85	14,00	0,0841	89,5 °	k = 0,0833
	6	7,82	12,03	0,0835		
	8	9,58	10,27	0,0823		
Versuch 25	4	7,33	12,52	0,1151	95,0 °	k = 0,1161
	6	10,01	9,84	0,1170		
	8	12,02	7,83	0,1162		
Versuch 26	1	4,60	15,25	0,2630	106,3 °	k = 0,2590
	3	10,62	9,23	0,2550		
Versuch 27	1	7,60	12,25	0,4820	110,0 °	k = 0,4765
	3	15,02	4,83	0,4710		

Tabelle VIII.

Äthylmalonsäure. (2a = 37,60 cm³)

	t	x	(a-x)	k	Temp.	Mittelwert
Versuch 28	4	0,35	18,45	0,0047	80,0 °	k = 0,0044
	6	0,49	18,31	0,0044		
	8	0,61	18,19	0,0041		
Versuch 29	4	0,88	17,92	0,0120	86,0 °	k = 0,0115
	6	1,26	17,54	0,0115		
	8	1,58	17,22	0,0110		
Versuch 30	4	2,38	16,42	0,0340	95,0 °	k = 0,0336
	6	3,42	15,38	0,0335		
	8	4,41	14,39	0,0334		
Versuch 31	4	4,24	14,56	0,0639	102,0 °	k = 0,0635
	6	5,95	12,85	0,0635		
	8	7,44	11,36	0,0630		
Versuch 32	4	4,91	13,89	0,0754	105,0 °	k = 0,0754
	6	6,85	11,95	0,0755		
	8	8,48	10,32	0,0750		
Versuch 33	4	7,00	11,80	0,1166	110,0 °	k = 0,1162
	6	9,32	9,48	0,1170		
	8	11,32	7,48	0,1150		

Durch Vergleich der Mittelwerte für k bei gleichen oder nahe benachbarten Temperaturen und noch deutlicher aus mit Hilfe derselben konstruierten Temperaturkurven Fig. 2 ergibt sich, dass die von *Bernoulli* und *Wege* für 100° festgestellte *Stabilitätsreihe der monosubstituierten Malonsäuren für jede beliebige Temperatur dieselbe bleibt*.

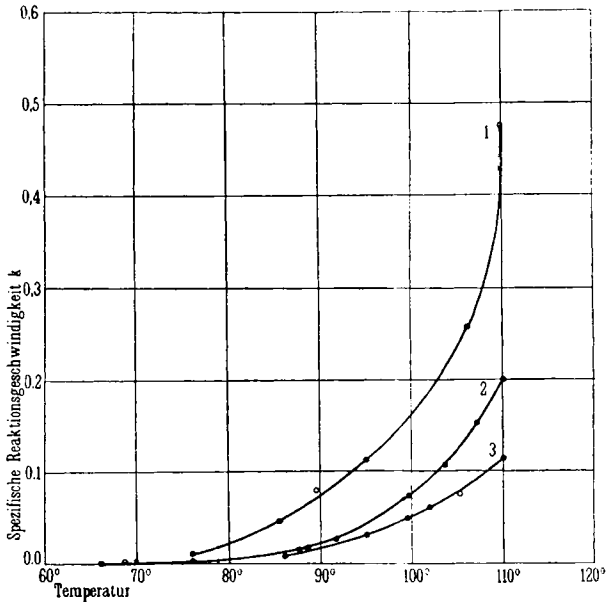


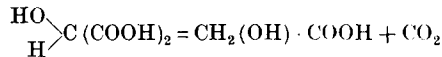
Fig. 2.

Temperaturkurven monosubstituierter Malonsäuren.

1. Benzylmalonsäure. 2. Malonsäure. 3. Äthylmalonsäure.

II. Quantitative Bestimmung des Einflusses von Hydroxyl, Chlor und Brom als Substituenten der Malonsäure.

Wir untersuchten zunächst die Wirkung der Hydroxylgruppe bei der Spaltung der Tartronsäure in Glykolsäure und Kohlendioxyd.



Die Tartronsäure wurde nach der Methode von *Bischoff*¹⁾ mit Bariumhydroxyd aus Brommalonester dargestellt. Eine 0,2-normale wässrige Lösung ergab auf Grund folgender Daten auch bei dieser Säure monomolekulare Umsetzung:

¹⁾ A. 239, 126 (1887).

Tabelle IX.
Tartronsäure. ($2a = 35,60 \text{ cm}^3$)

	t	x	$(a-x)$	k	Temp.	Mittelwert
Versuch 34	4	4,85	12,95	0,0796	99,5°	$k = 0,0800$
	6	6,81	10,99	0,0803		
	8	8,49	9,31	0,0850		
Versuch 35	4	5,13	12,67	0,0850	99,6°	$k = 0,0841$
	6	7,00	10,80	0,0832		
	8	8,72	9,08	0,0841		

Mit Rücksicht auf die Knappheit des Materials müssen wir unsere Zahlen für diese Säure als vorläufige bezeichnen. Doch ergibt sich mit aller Deutlichkeit, dass Tartronsäure als Oxymalonsäure, d. h. entstanden durch Vertretung eines Methylenwasserstoffs durch Hydroxyl, schneller zerfällt als Malonsäure. Somit wird durch die acidifizierende elektro-negative Hydroxylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich, aber nicht allzu stark, erhöht. *Es ergibt sich somit bezüglich der reaktionsbeschleunigenden bzw. verzögernden Wirkung die Reihe: Benzyl-, Allyl-, Hydroxyl-, Methylenwasserstoff-, Methyl-, Äthyl-*.

Gehen wir zu den halogensubstituierten Malonsäuren über, so war hier wegen des ausgesprochen elektronegativen Charakters von Chlor und Brom zum mindesten bei den monohalogen-substituierten Säuren eine intensive Steigerung der Zerfallsgeschwindigkeit zu erwarten. Monobrommalonsäure spaltet, wie wir feststellen konnten, auch in sehr verdünnten wässrigen Lösungen rasch Bromionen ab, so dass wir vorerst auf die genauere Untersuchung dieser Säure verzichten haben. Immerhin ergeben unsere Versuche, dass Brommalonsäure sehr rasch zerfällt, und zwar rascher als die Monochlormalonsäure. Für letztere, sowie für die von uns ferner untersuchte Dichlor- und Dibrommalonsäure erhielten wir dagegen in 0,2-norm. wässrigen Lösungen folgende quantitative Ergebnisse:

Tabelle X.

Substanz	Temperatur	Spez. Reaktionsgeschwindigkeit
Monochlormalonsäure	90,0°	$k = 0,1530$
»	99,7°	$k = 0,1855$
Dichlormalonsäure	90,0°	$k = 0,0502$
»	99,7°	$k = 0,0585$
Dibrommalonsäure	99,5°	$k = 0,0224$

Während also ein Chloratom stärker beschleunigt als z. B. die elektrisch ungesättigte Benzylgruppe, bewirken die zwei symmetrischen Chloratome der Dichlormalonsäure eine Bremsung bis auf etwa zwei Drittel des Werts für Malonsäure. Dass die mehr als doppelt so grossen Massen der zwei Bromatome durch Steigerung des Trägheitsmoments des Molekelkreisels noch ungleich mehr stabilisieren, kommt in unserm experimentellen Befund frappant zum Ausdruck.

Auf Grund der in den vorangehenden Tabellen und Kurventafeln niedergelegten Messungsergebnisse lassen sich folgende allgemeine Regeln über die Einwirkung der Substitution auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Malonsäuren ableiten (vgl. auch S. 1019 dieser Arbeit):

1. Aus Fig. 2 folgt, dass die von *Bernoulli* und *Wege*¹⁾ für die Temperatur von 100° aufgestellte *Stabilitätsreihe der monosubstituierten Malonsäuren* (im untersuchten Temperaturintervall) für jede beliebige Temperatur richtig bleibt.

2. Als *Monosubstituenten* wirken *Brom*, *Chlor* und *Hydroxyl* reaktionsbeschleunigend und zwar graduell verschieden in der angegebenen Reihenfolge abnehmend.

3. Nach Fig. 2 *divergieren die Temperaturkurven der monosubstituierten Säuren*, so dass also die Glieder dieser Stabilitätsreihe mit steigender Temperatur ohne ihre Plätze zu vertauschen auseinander-rücken.

4. *Im Gegensatz hierzu verlaufen nach Fig. 1 die Temperaturkurven der untersuchten disubstituierten Malonsäuren* (von ca. 80° an) *auffallend parallel unter sich und mit der Malonsäure selbst*.

Somit verrät sich die Malonsäure selbst als „symmetrisch disubstituiert“ mit zwei Methylenwasserstoffen durch ihre parallele Temperaturkurve (Fig. 1).

5. Zwei gleiche Substituenten setzen die Reaktionsgeschwindigkeit auch dann stark herab, wenn derselbe Substituent, in der Einzahl vorhanden, beschleunigend wirkt.

6. Disubstitution bremst um so stärker, je grösser die substituierte Masse, was besonders eklatant bei der Dibrommalonsäure hervortritt.

7. Die bei Disubstitution beobachtete, der Messung allein zugängliche Wirkung der Substitution ist somit die Resultante zweier verschiedener Komponenten und zwar ist eine spezifische Wirkung a),

¹⁾ l. c. 531.

die bei der Monosubstitution rein hervortritt zu unterscheiden von einem Symmetrieeffekt b), der vom elektrochemischen Charakter der Substituenten gar nicht, dagegen um so mehr von dessen Masse abhängt. *Bernoulli* und *Wege*¹⁾ haben diesen von ihnen an der Diallylmalonsäure zuerst aufgefundenen Effekt b) als wachsende dynamische Stabilisierung des Molekelkreisels gedeutet. Der Befund an den beiden Dihalogenmalonsäuren bestätigt diese Auffassung aufs Beste.

Basel, Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität.

Die Herstellung von Nitroanisol aus Nitrochlorbenzol

von

A. V. Blom.

(3. XI. 21.)

Erhitzt man o- oder p-Nitrochlorbenzol bei Gegenwart von freiem Alkali mit Methylalkohol, so wird das Chloratom gegen die Methoxygruppe ausgetauscht. Die Reaktion verläuft wie die Phenetolbildung, über deren Mechanismus wir früher²⁾ berichtet haben. Die dort geschilderte Untersuchungsmethode lässt sich auf die Anisolbildung ohne weiteres übertragen. Für alle Einzelheiten der Methodik und der Bezeichnungsweise wird auf jene Publikation verwiesen.

Eine Reihe von Vorversuchen liess erkennen, dass die Reduktionswirkung des Methylalkoholates auf die Nitrogruppe sich erst oberhalb 70° entfaltet, wie wir das bereits beim Äthylalkoholat festgestellt haben. Arbeitet man also unter gewöhnlichem Druck, so kann die Bildung von Azoxyverbindungen vernachlässigt werden, selbst wenn man das Reaktionsgemisch bis zum Sieden erhitzt.

¹⁾ l. c. 530.

²⁾ *Helv.* **4**, 297 (1921).

Experimentelle Daten.

15,75 gr Nitrochlorbenzol wurden in 155,5 cm³ warmem Methylalkohol, 5,62 gr reines Kaliumhydroxyd in 44,5 cm³ Wasser gelöst. Nach dem Vermischen beider Lösungen liess man rückfliessend kochen.

Totalvolumen 200 cm³,
 molare Konz. 0,50,
 Tittersumme 25,0 cm³

Von Zeit zu Zeit wurden 5 cm³-Proben heiss gezogen und sofort mit kaltem Wasser verdünnt. Die Titration mit 0,1-n. Salpetersäure unter Verwendung von Phenolphthalein-, Brillantgelb- resp. Kongopapier ergab die Titer: **Ph**, **Br** resp. **Ko**. Die genau neutralisierte Lösung diente, nach Zusatz von etwas Kaliumchromatlösung, zur Feststellung des Chlorgehaltes nach *Mohr* (**Ag**-titer).

Der Ph-titer wurde mit der Korrektionszahl = 2 versehen, die wir in einer früheren Abhandlung abgeleitet haben¹⁾.

Der Ag-titer ist von der Äther- und Phenolbildung allein abhängig. Der Ko-titer wird durch die Äther- und Azoxybildung beeinflusst. Der Ph-titer gibt ein Mass für die Summe aller drei Reaktionen. Kann man die Reduktionswirkung des Alkoholates vernachlässigen, so ist die Differenz der beiden Alkalinitätstiter proportional der Phenolkonzentration. Wir haben früher²⁾ die empirische Formel aufgestellt:

$$4,3[\text{Ko} - (\text{Ph} + 2)] = \% \text{ Nitrophenol.}$$

Versuch 1. p-Nitrochlorbenzol.

t	0,1-n. HNO ₃ cm ³			AgNO ₃ cm ³	Nitrophenol Azoxy		Prozentgehalt	
	Ph	Br	Ko		Ko-(Ph+2)	Ag+Ph+2	KCl (Ag)	KOH (Ko)
0	22,9	23,6	24,9	0,3	—	—	—	—
2	—	16,0	16,9	8,3	—	—	33	68
6	8,1	8,7	9,1	14,9	0	25,0	60	36
9	6,4	6,9	8,1	17,3	0	25,7	69	32
23	2,9	3,5	4,5	21,0	0,4	25,9	84	18
48	1,4	1,9	3,7	22,2	0,5	25,6	88	15

Ausbeute: p-Nitroanisol 86% + p-Nitrophenol 2%; kein Dichlorazoxybenzol.

Kontrolltitrierung der Endlauge: 93% KCl.

Anfängliche Tittersumme: (Ko + Ag) = 25,2 (statt 25).

Nitrophenol berechnet: 4,3 [Ko - (Ph + 2)] = 2,1%.

¹⁾ Helv. 4, 512 (1921).

²⁾ l. c. 513.

Versuche 2 und 3.
o-Nitrochlorbenzol.

t	0,1-n. HNO ₃ cm ³			AgNO ₃ cm ³	Nitrophenol Ko-(Ph+2)	Azoxy Ag+ Ph+2	Prozentgehalt	
	Ph	Br	Ko				KCl (Ag)	KOH (Ko)
0	23,4	24,2	25,1	0,2	—	—	—	—
3	19,6	19,9	20,7	4,6	—	26,2	19	83
8	13,7	15,3	16,0	9,4	0,3	25,1	38	64
23	7,1	7,8	9,3	14,8	0,2	23,9	59	37
32	5,5	6,7	8,4	—	0,9	—	—	33
51	3,6	4,6	6,8	18,8	1,2	24,4	75	27
95	0,9	2,2	5,1	20,0	2,2	22,9?	80	20

Ausbeute: o-Nitroanisol 84 % + o-Nitrophenol 3,6 %; kein Dichlorazoxybenzol.
Kontrolltitrierung der Endlage 86,4 % KCl.

Anfängliche Titersumme: (Ko + Ag) = 25,3 (statt 25).

t	0,1-n. HNO ₃ cm ³		AgNO ₃ cm ³	Nitrophenol Ko-(Ph+2)	Azoxy Ag+ Ph+2	Prozentgehalt	
	Ph	Ko				KCl (Ag)	KOH (Ko)
0	23,8	26,1	0,4	0,3	—	—	—
4	16,3	19,7	7,2	1,4	25,5	29	79
22	7,0	10,2	16,1	1,2	25,1	64	41
52	3,8	6,8	19,2	1,0	25,0	77	27
75	2,0	5,9	21,1	1,9	25,1	84	24
99	1,5	5,5	21,9	2,0	25,4	87	22

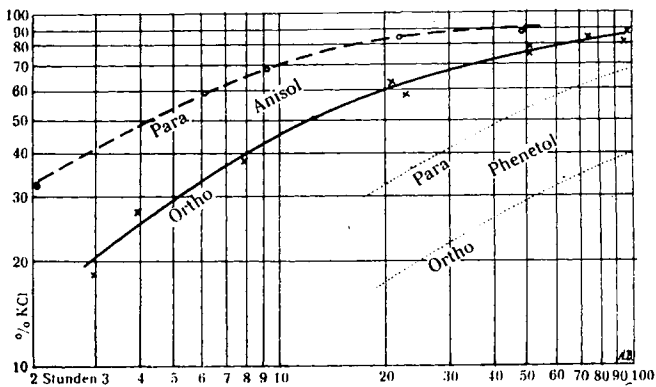


Fig. 1.

Die Messungsergebnisse lassen sich wiederum am besten in einem logarithmischen Koordinatensystem graphisch darstellen. Fig. 1 zeigt die Zunahme von Chlorionen im Reaktionsgemisch; die Abszissen entsprechen der Summe von jeweiligen vorhandenem Nitroanisol und Nitrophenol. Die Hälfte des angewandten p-Nitrochlorbenzols ist bereits nach vier Stunden umgesetzt, während die Orthoverbindung etwa 13 Stunden braucht. Die Äthylierung bei 70° unter ähnlichen Konzentrationsverhältnissen erfordert 44 resp. 155 Stunden.

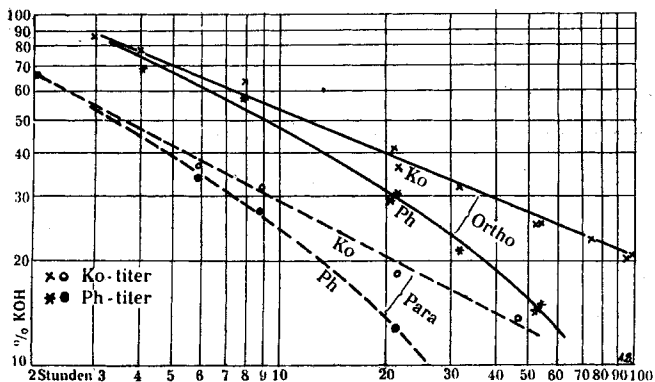


Fig. 2.

Fig. 2 stellt die Abnahme der Alkalinitätstiter dar. Der von je zwei zusammengehörigen Ko- und Ph-Kurven eingeschlossene Bezirk ist ein Mass für das gebildete Nitrophenol. Im logarithmischen Schaubild sind diese beiden Areale einander kongruent, woraus man schliessen darf, dass beide isomeren Nitrophenole demselben Bildungsgesetz unterliegen. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukt scheint vorzugsweise eine Zeitfunktion zu sein. Da bei der Paraverbindung das Gleichgewicht rascher erreicht wird (bei ca. 30 Stunden, gegen 100 Stunden beim Orthoderivat), so muss die Phenolbildung früher zum Stehen kommen. Der sterische Einfluss der Nitrogruppe ist für diese Nebenreaktion von geringer Bedeutung.

Aus den drei mitgeteilten Versuchen ergibt sich eine Bestätigung der früher¹⁾ berechneten Korrektionszahl für den Ph-titer. Die Nulltiterdifferenzen (Ko — Ph) betragen:

Versuch	(Ko — Ph)
1	2,0
2	1,7
3	2,3
Mitte	2,0

¹⁾ Helv. 4, 513 (1921).

Beim Versuch 2 sollte nach dem Verlauf der Titerkurven eine geringfügige Bildung von Dichlorazoxybenzol stattgefunden haben (Sinken der Titersumme). Beim Parallelversuch 3 sind die Titersummen dagegen konstant. Wir haben dieselbe Erscheinung bei den Äthylierungsversuchen auch häufig beobachtet, ohne eine sichere Erklärung dafür geben zu können.

Kinetik der Reaktionen.

Aus Fig. 1 können wir die ausgeglichenen Werte für gebildetes Kaliumchlorid ablesen; wir setzen die daraus berechneten Reaktionskonstanten II. und III. Ordnung daneben:

t	Paranitrochlorbenzol		Orthonitrochlorbenzol		
	% KCl	$10^4 \cdot k_2$	% KCl	$10^4 \cdot k_2$	$10^4 \cdot k_3$
5	54	23	29	8,2	0,10
10	70	23	45	8,2	0,11
15	77	22	53	7,5	0,12
20	83	24	60	7,5	0,15
50	91	20	76	6,3	0,16
100	92	12	86	6,1	0,25

Beim p-Nitrochlorbenzol findet somit eine Reaktion II. Ordnung statt ($k_2 = 23 \cdot 10^{-4}$), bis nach 20 Stunden über 80% umgesetzt sind. Die Orthoverbindung reagiert nicht nach einer bestimmten Ordnung. Wahrscheinlich ist die stärkere Phenolbildung schuld an der Anomalie.

Die entsprechenden Konstanten für die Phenetole findet man auf S. 317 dieses Jahrganges. Dort hat sich in der Tabelle ein Druckfehler eingeschlichen. In der vorletzten Spalte der Tabelle muss die Überschrift heißen: $10^4 \cdot k_3$ statt $10^4 \cdot k_2$.

Nach der Formel

$$X = \frac{10^4 \cdot k_2 \cdot t}{1 + 100 \cdot k_2 \cdot t} \quad \% \text{ KCl}$$

kann man beim p-Nitrochlorbenzol die Umsetzung für jeden beliebigen Zeitpunkt vorausberechnen. Für den Versuch 1 erhalten wir folgende Zusammenstellung:

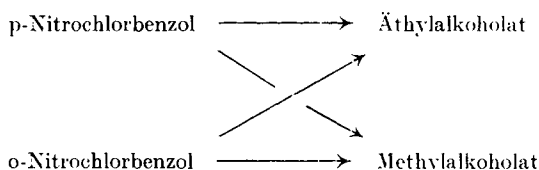
t	Umsetzung %	
	berechnet	gefunden
6	58	60
9	67	69
23	84	84
48	92	88

Die Übereinstimmung ist gut, wenn man die Versuchsfehlergrenzen berücksichtigt.

Für die Orthoverbindung lässt sich leider kein so einfaches mathematisches Modell des Vorganges aufstellen; man muss schon seine Zuflucht zur graphischen Interpolation nehmen.

Schluss.

Die Umsetzung der beiden reaktionsfähigen Nitrochlorbenzole mit Alkoholaten ist studiert worden. Die Komponenten waren



Die Methodik der Untersuchung bestand in einer Kombination von verschiedenen Titrations. Es gelang, die Bildungsgeschwindigkeit jedes einzelnen Reaktionsteilnehmers messend zu verfolgen.

Unterhalb 70° ist die Reduktionswirkung intermediär gebildeten Alkoholates gering; sie kann praktisch vernachlässigt werden. Die Zustandsdiagramme können dann durch die Fig. 3 und 4 wiedergegeben werden. Sie gelten für die molare Konzentration 0,50.

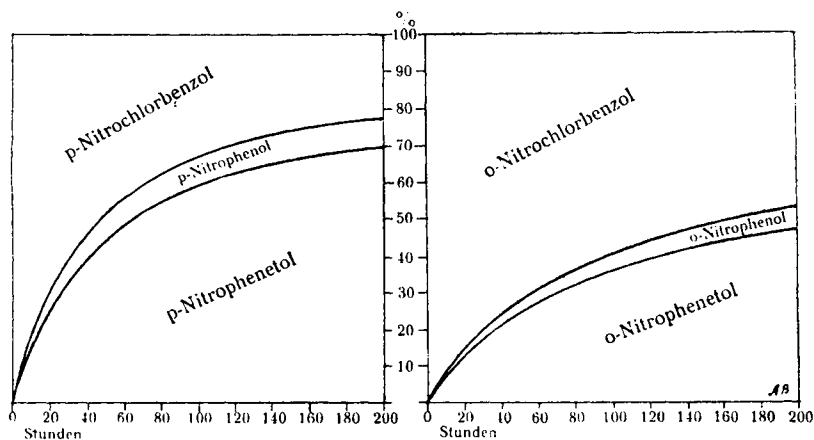


Fig. 3.

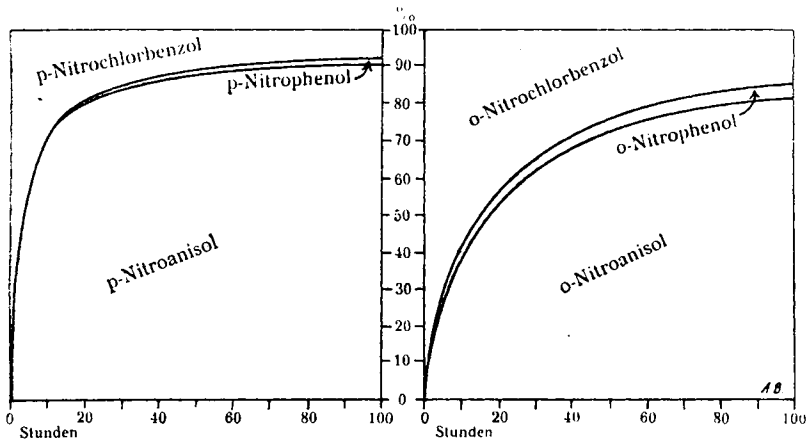


Fig. 4.

Die Ausbeuten an Nitrophenoläther und die Umsetzungsgeschwindigkeiten sind nicht bloss von Temperatur und Zeit, sondern auch von der Menge und der Zusammensetzung des Lösungsmediums abhängig. Beschleunigende Faktoren vergrössern die Ausbeute an Äther, sofern sie nicht gleichzeitig die Nebenreaktionen auch fördern. Günstig wirken in diesem Sinne hohe Alkoholkonzentration und ein Minimum an Lösungsmittel. Temperaturerhöhung über 70° und grosser Alkaliüberschuss wirken wegen der vermehrten Bildung von Dichlorazoxybenzol resp. Nitrophenol eher schädigend.

Die Verseifung bereits gebildeten Äthers kommt praktisch nicht zur Geltung. Das gesamte Alkali darf daher unbedenklich von Anfang an zugesetzt werden. Damit sind die günstigsten Bedingungen für diese Reaktionen festgelegt.

Södertälje, Oktober 1921.

Einige neue Derivate des Diphenylamins

von

A. V. Blom.

(3. XI. 21.)

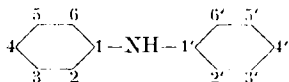
Die Einwirkung von Aminen auf 2,4-Dinitrochlorbenzol verläuft, vom kinetischen Standpunkte aus betrachtet, unter ähnlichen Bedingungen, wie die früher studierte¹⁾²⁾ Reaktion zwischen Alkoholaten und Mononitrochlorbenzolen. Es entsteht in beiden Fällen im Verlaufe der Kondensation Salzsäure, deren Chlorionen auf argentometrischem Wege messbar sind. Die Übertragung der früher mitgeteilten Untersuchungsmethode hing davon ab, ob sich die Kombination so weit bremsen liess, dass eine messende Verfolgung des Vorganges möglich wurde, ohne gleichzeitig den Charakter der Reaktion zu verändern.

Das ist nun leider bisher nicht gelungen. Im Verlauf der Untersuchung konnten jedoch einige Derivate des Diphenylamins isoliert werden, die meines Wissens noch nicht beschrieben sind. Es sei daher gestattet, deren kurze Charakteristik hier vorzulegen.

In nahezu quantitativer Ausbeute erhält man die Verbindungen nach der bekannten Methode von *Ullmann*: Äquimolekulare Mengen der Komponenten werden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem entwässertem Natriumacetat so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Umsetzung beendet ist. Das Kondensationsprodukt wird abgenutscht, mit warmem Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und umkrystallisiert.

Einige Derivate sind, ebenfalls nach der von *Ullmann* angegebenen Methode, mit Natriumsulfidlösung unter Anwendung von Alkohol als Verdünnungsmittel partiell reduziert worden.

Die Nomenklatur bezieht sich auf das Schema



2,4-Dinitro-4'-chlor-diphenylamin.

Aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin erhält man orangefarbene Nadelchen, die bei 166° schmelzen. Die Verbindung ist in der

¹⁾ *Blom*, *Helv.* **4**, 297 (1921).

²⁾ Vorstehende Abhandlung.

Wärme leicht löslich in Eisessig, Essigester und Chloroform. In Ligroin und in Alkohol löst sie sich sehr schwer.

0,1295 gr Subst. gaben 17,8 cm³ N₂ (24°, 716 mm)
 $C_{12}H_8O_4N_3Cl$ Ber. N 14,31%
 Gef. „ 14,42%

4-Nitro-2-amido-4'-chlordiphenylamin.

Krystallisiert aus Alkohol in braunvioletten Nadelchen vom Smp. 177°.

0,2064 gr Subst. gaben 30,5 cm³ N₂ (22°, 720 mm)
 $C_{12}H_{10}O_2N_3Cl$ Ber. N 15,94%
 Gef. „ 15,76%

2,4-Dinitro-4'-äthoxy-diphenylamin.

Das Kondensationsprodukt scheidet sich aus Alkohol in glänzenden roten Blättchen ab vom Smp. 119—120°.

0,1426 gr Subst. gaben 18,4 cm³ N₂ (19°, 719 mm)
 $C_{12}H_{13}O_5N_3$ Ber. N 13,86%
 Gef. „ 13,95%

4-Nitro-2-amido-4'-äthoxy-diphenylamin.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Form von braunen Blättchen, deren Smp. bei 153° liegt.

0,0728 gr Subst. gaben 10,8 cm³ N₂ (24°, 715 mm)
 $C_{14}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 15,4%
 Gef. „ 15,63%

2,4-Dinitro-4'-methoxy-diphenylamin.

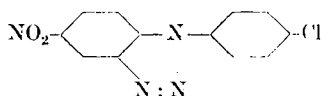
Aus Eisessig krystallisiert dieses Derivat in dunkelroten glänzenden Nadelchen. Der Smp. ist 140°.

0,1397 gr Subst. gaben 19,0 cm³ N₂ (20°, 718 mm)
 $C_{13}H_{11}O_5N_3$ Ber. N 14,53%
 Gef. „ 14,61%

In der Absicht, auf dem von Ullmann¹⁾ angegebenen Wege Carbazolderivate zu erhalten, sind einige Nitro-amidoverbindungen in Azimine übergeführt worden, indem sie mit Natriumnitrit und Salzsäure in Eisessiglösung bei 0° behandelt wurden. Der erste Ringschluss vollzog sich glatt. Die Abspaltung von Stickstoff glückte jedoch nicht; es konnten keine Carbazolderivate gefasst werden.

¹⁾ A. 291, 16 (1896); B. 31, 1697 (1898); A. 332, 82 (1904); B. 47, 380 (1914).

4-Nitro-4'-chlorphenyl-azimidobenzol.



Aus Essigester oder Toluol erhält man diesen Körper in der Form von kleinen bräunlichen Nadelchen; sie schmelzen bei 212—213°. In der Hitze sind sie leicht löslich in Benzol, Toluol oder Essigester, schwerer dagegen in Alkohol und fast unlöslich in Ligroin.

0,2900 gr Subst. gaben 54,4 cm³ N₂ (20°, 719,5 mm)

0,2110 gr Subst. gaben 0,1131 gr AgCl

C₁₂H₇O₂N₄Cl Ber. N 20,40 Cl 12,93 %
Gef. „ 20,24 „ 13,27 %

4-Acetamido-4'-chlorphenyl-azimidobenzol.

Mit Zinn und Salzsäure lässt sich das eben beschriebene Produkt reduzieren. Das Amin ist wenig luftbeständig; es lässt sich aber leicht acetylieren. Aus Eisessig erhält man die Acetylverbindung in silberglänzenden Nadelchen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

0,1588 gr Subst. gaben 0,0779 gr AgCl

C₁₄H₁₁ON₄Cl Ber. Cl 12,39 %

Gef. „ 12,14 %

4-Nitro-4'-äthoxyphenyl-azimidobenzol.

Dieser Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin hellbraune Nadelchen vom Smp. 145° bis 146°.

I 0,1270 gr Subst. gaben 23,3 cm³ N₂ (24°, 713,5 mm)

II 0,1249 gr Subst. gaben 22,8 cm³ N₂ (22,5°, 712 mm)

III 0,1000 gr Subst. gaben 18,2 cm³ N₂ (17°, 711 mm)

C₁₄H₁₂O₃N₄ Ber. N 19,71 %

Gef. „ I 19,39 II 19,40 III 20,04 %

Ferner wurde, leider erfolglos, versucht, das p,p'-Dichlorcarbazol über das Azimid zu synthetisieren. Als Zwischenprodukt erhielt man das

2-Nitro-4,4'-dichlor-diphenylamin.

20 gr p-Dichlornitrobenzol und 13 gr p-Chloranilin wurden in 100 cm³ Amylalkohol zum Sieden erhitzt. Innert fünf Stunden wurden 10 gr entwässertes Natriumacetat zugefügt, und dann wurde das Lösungsmittel mit Dampf abgetrieben. Der schmierige Rückstand liess sich nach dem Verreiben mit Äther aus Alkohol umkrystallisieren.

Die Ausbeute an reinem Diphenylaminderivat betrug 40%. Die rotbraunen glänzenden Nadelchen schmolzen bei 149—150°.

I	0,2367 gr Subst.	gaben 22,8 cm ³ N ₂	(24,5°, 714 mm)
II	0,1996 gr Subst.	gaben 18,4 cm ³ N ₂	(23,5°, 714,5 mm)
	C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₂ Cl ₂	Ber. N	9,9%
		Gef. „ I	10,0 II 9,8%

Södertälje, Oktober 1921.

Liste bibliographique

des travaux de chimie faits en Suisse

1921.

Mai.

90. *Baur (Emil)*. Über die Wasserelektrolyse und die Knallgaskette. Zürich. Elektroch. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 325.
91. *Baur (Emil)*. Über die Natrium-Sauerstoffkette. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **27**, 194.
92. *Baur (Emil)* und *Herzfeld (Eugen)*. Gärung ohne Hefe. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule und Chem. Lab. der med. Klinik der Univ. — Bio. Z. **117**, 96.
93. *Baur (Emil)*, *Treadwell (W. D.)* und *Trümpler (G.)*. Ausführungsformen von Brennstoffketten bei hoher Temperatur. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **27**, 199.
94. *Bistrzycki (A.)* und *Lecco (Alexander)*. Über das Benzoylen- und das Picolinoylenbenzimidazol. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **4**, 425.
95. *Blom (A. V.)*. Die Herstellung von Nitrophenetol aus Nitrochlorbenzol. Bern. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **4**, 297.
96. *Bürki (Fr.)* und *Schaaf (Fr.)*. Reaktionskinetische Studien über den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **4**, 418.
97. *Castan (Pierre)*. Sur la glucosane et ses dérivés. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
98. *Ephraïm (Fritz)*. Über die Löslichkeit von Salzen aromatischer Säuren und deren Ammoniakate. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **54**, 965.
99. *Ephraïm (Fritz)* und *Müller (Franz)*. Über die Natur der Nebenvalenzen. Stabilität komplexer Kationen bei wechselnder Grösse der Anionen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **54**, 973.
100. *Fierz (Hans Eduard)* und *Brütsch (Hans)*. Über die Purpursäuren. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 375.
101. *Fierz (Hans Eduard)* und *Schmid (Fritz)*. Über die erschöpfende Sulfuration des Naphtalins. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **4**, 381.
102. *Glauser (Th. R.)*. Über Verbrennungsanalysen mit Tellurdioxyd. Dornach. — Schw. Ch. Z. **1921**, 215, 225, 238 und Z. ang. Ch. **34**, 154, 157, 162.
103. *Heinen (Charles)*. Etudes sur la séparation des métaux alcalins. Thèse. Genève (Prof. Duparc et Wenger).

104. *Karrer (P.) und Widmer (Fr.)*. Die Konstitution der Cellobiose. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **4**, 295.
105. *Löwe (Hans)*. Die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids zu Saccharin. Diss. Basel. (Prof. Fichter).
106. *Piccard (Jean) et Dardel (Jean Henri)*. La théorie des sels d'ammonium et les combinaisons par coordination en chimie organique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 406.
107. *Pictet (Amé) et Castan (Pierre)*. Sur le chlorure d' α -glucosyle et sur un nouveau disaccharide (α -glucosido-glucose). Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 319.
108. *Pinkus (A.) et Schulthess (M. de)*. Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 288.
109. *Posternak (S.)*. Synthesis of Inosite Hexaphosphoric Acid. Chêne-Bougeries, Geneva. — *J. of. Biol. Chem.* **46**, 453.
110. *Prützker (J.)*. Über zwei interessante Butteruntersuchungen. Basel. *Ch. Z.* **45**, 485.
111. *Rupe (H.) und Diehl (W.)*. Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. Oxymethylen-campher und Phenylhydroxylamin. Basel. Anstalt für org. Ch. — *Helv.* **4**, 388.
112. *Rupe (H.), Kretzlow (Alfred) und Langbein (Karl)*. Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. Die Absorptionsspektren einiger optisch-aktiver Körper. Basel. Chem. Lab. der Univ. — *A.* **423**, 324.
113. *Stahrjoss (Knut)*. De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones. Lausanne, Lab. de ch. org. de l'Univ. et Genève, Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 273.
114. *Staub (H.)*. Über Fermentbildung. Basel. Lab. der med. Klinik der Univ. — *Helv.* **4**, 281.
115. *Staudinger (H.), Goldstein (H.) und Schlenker (E.)*. Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalsäure-imidchlorid-derivaten. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 342.
116. *Staudinger (H.), Schlenker (E.) und Goldstein (H.)*. Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalylchlorid. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 334.
117. *Tschirch (A.)*. Die Riechstoffe und das Riechen. Bern. — *Schw. Ap. Z.* **59**, 229, 241, 254, 265.
118. *Treadwell (W. D.)*. Über die elektrolytische Bestimmung des Goldes und seine Trennung von Kupfer, Palladium und Platin. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 364.
119. *Treadwell (W. D.)*. Die elektrometrische Titration der unterchlorigen Säure. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 396.
120. *Verda (A.) e Emma (U.)*. Contribuzioni allo studio dello stato di conservazione dei merluzzi secchi o baccalà. Lugano. — *Schw. Ap. Z.* **59**, 247, 258.
121. *Wenger (Paul) et Morel (Jules)*. Séparation de la silice, de l'étain, du titane et du zirconium par la méthode au carbonate de sodium. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — *Annales ch. anal.* **3**, 139. *A. P.*

Errata.

Helv. **4**, 815, Zeile 21 von oben statt „4-proz. reiner sodafreier Natronlauge“ lies „10-proz. reiner sodafreier Natronlauge“.

104. *Karrer (P.) und Widmer (Fr.)*. Die Konstitution der Cellobiose. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **4**, 295.
105. *Löwe (Hans)*. Die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids zu Saccharin. Diss. Basel. (Prof. Fichter).
106. *Piccard (Jean) et Dardel (Jean Henri)*. La théorie des sels d'ammonium et les combinaisons par coordination en chimie organique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 406.
107. *Pictet (Amé) et Castan (Pierre)*. Sur le chlorure d' α -glucosyle et sur un nouveau disaccharide (α -glucosido-glucose). Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 319.
108. *Pinkus (A.) et Schulthess (M. de)*. Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 288.
109. *Posternak (S.)*. Synthesis of Inosite Hexaphosphoric Acid. Chêne-Bougeries, Geneva. — *J. of. Biol. Chem.* **46**, 453.
110. *Pritzker (J.)*. Über zwei interessante Butteruntersuchungen. Basel. *Ch. Z.* **45**, 485.
111. *Rupe (H.) und Diehl (W.)*. Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. Oxymethylen-campher und Phenylhydroxylamin. Basel. Anstalt für org. Ch. — *Helv.* **4**, 388.
112. *Rupe (H.), Kretlow (Alfred) und Langbein (Karl)*. Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. Die Absorptionsspektren einiger optisch-aktiver Körper. Basel. Chem. Lab. der Univ. — *A.* **423**, 324.
113. *Stahrjoss (Knut)*. De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones. Lausanne, Lab. de ch. org. de l'Univ. et Genève, Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **4**, 273.
114. *Staub (H.)*. Über Fermentbildung. Basel. Lab. der med. Klinik der Univ. — *Helv.* **4**, 281.
115. *Staudinger (H.), Goldstein (H.) und Schlenker (E.)*. Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalsäure-imidchlorid-derivaten. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 342.
116. *Staudinger (H.), Schlenker (E.) und Goldstein (H.)*. Über die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Oxalylchlorid. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 334.
117. *Tschirch (A.)*. Die Riechstoffe und das Riechen. Bern. — *Schw. Ap. Z.* **59**, 229, 241, 254, 265.
118. *Treadwell (W. D.)*. Über die elektrolytische Bestimmung des Goldes und seine Trennung von Kupfer, Palladium und Platin. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 364.
119. *Treadwell (W. D.)*. Die elektrometrische Titration der unterchlorigen Säure. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **4**, 396.
120. *Verda (A.) e Emma (U.)*. Contribuzioni allo studio dello stato di conservazione dei merluzzi secchi o baccalà. Lugano. — *Schw. Ap. Z.* **59**, 247, 258.
121. *Wenger (Paul) et Morel (Jules)*. Séparation de la silice, de l'étain, du titane et du zirconium par la méthode au carbonate de sodium. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — *Annales ch. anal.* **3**, 139. *A. P.*

Errata.

Helv. **4**, 815, Zeile 21 von oben statt „4-proz. reiner sodafreier Natronlauge“ lies „10-proz. reiner sodafreier Natronlauge“.