

**Helvetica
Chimica
Acta**

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

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

TABLE OF CONTENTS

Volume 6 Issue 1 , Pages 3 - 1168 (1923)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060101

Article

Das chinesische Tannin. II. Mitteilung über Gerbstoffe (p 3-36)

P. Karrer, Harry R. Salomon, J. Peyer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060102

Über Komplexe mit Schwefeldioxyd. (26. Mitteilung über die Natur der Nebenvalenzen) (p 37-53)

Fritz Ephraim, Clara Aellig

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060103

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe II. Synthese des 3,4-Dioxyphenylethylamins (p 54-61)

E. Waser, H. Sommer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060104

Die Charakterisierung der Transformatorenöle (p 62-86)

Hans Stager

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060105

Sur la chloracetyl-p-anisidine et ses derives nitres (p 87-93)

Frederic Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060106

De l'action du nitrobenzene sur les derives sodique et potassique du carbazol (p 94-101)

Guillaume et Marcel de Montmollin

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060107

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. IV. Oxymethylen-phenylessigsäure-ester und Oxymethylen-benzylcyanid und Phenylhydroxylamin (p 102-110)

H. Rupe, J. Grünholz

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060108

Emilio Noelting 1851-1922 (p 110-128)

Frederic Reverdin, Ame Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060109

Sur la maltosane (p 129-133)

Ame Pietet, Andre Marfort

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060110

Traugott Sandmeyer's Forschungen und Erfindungen (p 134-186)

Hans Hagenbach

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060111

Die Einreihung der Radikale in das periodische System (p 186-191)

A. Rius Mirb

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060112

Über Isopropyl-malonsäurederivate und sterische Hinderung (p 192-198)

E. Preiswerk

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060113

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe. III. Hydrierung des Tyrosins (p 199-205)

E. Waser, E. Brauchil

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060114

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe IV. Über die Rotationsdispersion des Tyrosins und einiger seiner Derivate (p 206-214)

E. Waser

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060115

Über den Bernstein (p 214-225)

A. Tschirch, E. Aweng, C. de Jong, E. S. Hermann

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060116

Über Perchlorate von Wismut und Antimon (p 225-231)

Fr. Ficuter, Ernst Jenny

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060117

Berichtigung

Berichtigung über die Zusammensetzung der "Chelalbine" (p 232)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060118

Article

Untersuchungen über die qualitative Bestimmung der Peroxyde und Persalze (p 233-238)

A. Blankart

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060119

Über Fluorindinium-salze (p 239-248)

F. Kehrman, Peter Leuzinger

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060120

Recherches sur l'action des sels organo-magnesiens sur le chlorure de sulfuryle: Preparation des chlorures et bromures sulfoniques aliphatiques (p 249-257)

E. Cherbuliez, O. Schnauder

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060121

Contribution a la recherche de minimales quantites d'arsenic, II (p 258-259)

O. Billetep

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060122

Ein Ubergang von der Campholsaure zum Campher (p 259-263)

H. Rupe, A. Sulger

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060123

Beitrag zur rhythmischen Krystallisation (p 264-266)

Hans Kagi

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060124

Zur Kenntnis der Wagner'schen Umlagerung II. Über die Bildung des Santens (p 267-281)

L. Ruzicka, Fr. Liebl

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060125

Les proprietes basiques du groupe nitro (p 281-286)

Emile Cherbuliez

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060126

Über Ketene: XLII. Mitteilung. Über die Darstellung von Ketenen aus Malonsaure-anhydriden (p 287-290)

H. Staudinger, H. Schiubach, H. Schneider

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060127

Über Ketene: XLIII. Mitteilung. Über alkyl- und arylsubstituierte Ketoketene (p 291-303)

H. Staudinger, H. Schneider, H. Scotz, P. M. Strong

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060128

Über Ketene: XLIV. Mitteilung. Über anorganisch substituierte Ketene (p 304-315)

H. Staudinger, H. Schneider

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060129

Ketene: XLV. Mitteilung. Versuche zur Darstellung von Allenketen (p 316-321)

H. Staudinger, H. Schneider

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060130

Über Ketene: XLVI. Mitteilung. Versuche zur Darstellung von Diketenen (p 321-326)

H. Staudinger, W. Kreis

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060131

Versuche zur Darstellung von Ceriperchlorat (p 326-329)

Fr. Fichter, Ernst Jenny

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060132

Über die Zersetzung der Peroxyde der Bernsteinsäure, Fumarsäure und Benzoesäure in der Wärme und ihre Beziehung zum Verhalten der entsprechenden Salze bei der Elektrolyse (p 329-336)

Fr. Fichter, Albert Fritsch

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060133

Über das Verhalten von Calciumoxyd zu Wasser (p 337-369)

V. Kohlschütter, W. Feitknecht

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060134

Sur les sels quaternaires des imidazols (p 370-376)

Jean Sarasin

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060135

Nouvelles synthèses dans le groupe de l'imidazol (p 377-385)

Jean Sarasin

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060136

Die Schlammabildung bei Transformatorenölen (p 386-396)

Hans Stager

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060137

Polysaccharide XIX. Die Verbrennungswärmen der Kohlenhydrate (p 396-401)

P. Karrer, W. Fioroni

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060138

Polysaccharide XX. Zur Kenntniss polymerer Kohlenhydrate (p 402-409)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060139

3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl-dihydroacridin (p 409-411)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060140

Untersuchungen über die Konfiguration der Aminosäuren I (p 411-418)

P. Karrer, A. Schlosser

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060141

Untersuchungen über Derivate des β -Methylantrachinons. II. Mitteilung. Weitere Beiträge zur Synthese der Chrysophansäure (p 419-424)

R. Eder, C. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060142

Action de la lessive de potasse sur la chloracetyl-p-anisidine (p 424-428)

Frederic Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060143

Recherches physico - chimiques sur les proprietes et l'electrolyse des solutions d'azothydrates alcalins (p 429-435)

E. Briner, P. Winkler

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060144

Über gebromte Lactone aus Benzyliden-campholsäure (p 435-442)

H. Rupe, A. Sulger

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060145

Phosphotungstates • TuO_3 (p 443-449)

F. Kehrmann, R. Mellet

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060146

Das Verhalten der Alkalisalze der Cyclopropan-carbonsäure an der Anode, und die thermische Zersetzung der Butter-persäure (p 450-457)

Fr. Fictor, Hans Rebb

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060147

Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen II. Aminosäuren und Ketosäuren (p 458-467)

Ch. Granacher, M. Gerö, A. Ofner, A. Klopfenstein, E. Schlatter

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060148

Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen III. Derivate des Oxindols (p 467-482)

Ch. Granacher, A. Mahal

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060149

Höhere Terpenverbindungen VIII. Über die Konstitution des Nerolidols (Peruviol) (p 483-492)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060150

Höhere Terpenverbindungen IX. Über die Totalsynthese des d, l-Nerolidols und des Farnesols (p 492-502)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060151

Über die Zersetzung von Trichloressig-persäure (p 502-506)

Fr. Frichter, Albert Fritsch, Paul Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060152

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1922 (p 507-512)

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060153

Über die Titration von Silberion und Chlorion in Gegenwart von Schutzkolloiden (p 513-518)

W. D. Treadwell, S. Janett, M. Blumenthal

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060154

Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die Anhydride der Diphenylmalein, der Homophthal- und der Diphenylsäure (p 519-535)

A. Bistrzycki, Karl Flasser

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060155

Das Molekulargewicht von Benzaldehydkupfer und die Bildung von Benzaldehydkupfer-pyridin (p 535-538)

Fritz Sehaaf

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060156

Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracendiquinones (p 539-548)

Henri de Diesbach

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060157

Une preparation simple de l'acide pyromellithique (p 548-549)

Henri de Diesbach, Vietor Schmidt, Eugene Decker

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060158

Über den Einfluss des Alkalis auf die Titration einiger Metalle mit Ferrocyanid II (p 550-559)

W. D. Treadwell, D. Chervet

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060159

Theoretische Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung (p 559-561)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060160

Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsaure (2. Mitteilung) (p 562-593)

A. Jung

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060161

Über Additionsprodukte der Isatogene. (IV. Mitteilung über Isatogene) (p 594-604)

P. Ruggli, A. Bolliger, W. Leonhardt

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060162

Sur la constitution de quelques iminosulfures (p 605-617)

H. Rivier, J. Schalch

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060163

Sur l' α -1-glucosyl-2-glucose (p 617-621)

Ame Jaques Pietet

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060164

De l'action du chloral sur les glucosanes (p 621-627)

Ame Pietet, Frank H. Reichel

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060165

Sur la lignine et ses relations avec la houille (p 627-640)

Ame Pietet, Medeleine Gaulis

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060166

Über Oxydationen mit Fluor I (p 640-642)

Fr. Flechter, K. Humpert

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060167

Contribution l'etude du dosage du cuivre et de la separation de cet element d'avec le cadmium (p 642-647)

P. Wenger, N. Dürst

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060168

Recherches sur la formation de l'acide sulfurique par le procede des chambres (p 647-655)

E. Briner, M. Rossignol

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060169

Sur une methode d'analyse des phosphotungstates alcalins (p 656-661)

R. Mellet

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060170

Höhere Terpenverbindungen X. Isomerie-erscheinungen bei den Fichtenharzsauren der Abietinsauregruppe (p 662-673)

L. Ruzicka, H. Schinz

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060171

Eine neue gravimetrische Bestimmung der Salpetersaure (p 674-676)

H. Rupe, F. Becherer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060172

Höhere Terpenverbindungen XI. Zur Kenntnis der Dextro-pimarsaure und über die Einteilung der Fichtenharzsauren (p 677-691)

L. Ruzicka, Fr. Balas

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060173

Höhere Terpenverbindungen XII. Zur Kenntnis des Fichtelits und der Stereochemie hydrierter Phenanthrenderivate (p 692-697)

L. Ruzicka, Fr. Balas, H Schinz

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060174

Über Atomvolumen und Löslichkeit (p 698-707)

Robert Flatt

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060175

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1923 (p 708)

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060176

Rapport annuel sur l'activite la Societe suisse de Chimie en 1922 (p 709-710)

P. Dutoit

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060177

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1922 (p 710-712)

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060178

Über die Verbrennungswarmen von Benzoesaure, Naphtalin und Rohrzucker (p 713-729)

P. Schlapfer, W. Fioroni

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060179

Über Mikrobestimmungen des Magnesiums (p 729-733)

St. Gadiant

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060180

Zur konduktometrischen Titration von Alkaloiden (p 734-743)

W. D. Treadwell, S. Janett

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060181

Über das Verteilungsgleichgewicht von Chinin zwischen Wasser und Jher bei 0° C (p 744-749)

W. D. Treadwell, R. Gonset, A. Tripet

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060182

Über Kondensationsprodukte von Hemipinsaure-anhydrid mit einigen Phenolathern und ihre Überführung in Anthracenderivate (p 750-770)

A. Bistrzycki, K. Krauer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060183

Contribution a la recherche de minimes quantitas d'arsenic III (p 771-779)

O. Billeter, E. Marfurt

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060184

De la teneur normale en arsenic dans le corps humain (p 780-784)

O. Billeter, E. Marfurt

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060185

Sur la decahydro-isoquinoleine (p 785-799)

Louis Helfer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060186

Polysaccharide. XXI. Zur Kenntnis des Lichenins II (p 800-816)

P. Karrer, B. Joss, M. Staub

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060187

Zur Kenntnis des Lignins (p 817-822)

P. Karrer, B. Bodding-Wiger

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060188

Zur Kenntnis der Fettsaure-ester von polymeren Kohlenhydraten (p 822-826)

P. Karrer, Zorka Zega

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060189

Über Phenollösungen (p 826-833)

Karl Glenz

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060190

Höhere Terpenverbindungen XIII. Über die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Fichtenharzsauren (p 833-846)

L. Ruzicka, H. Schinz

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060191

Höhere Terpenverbindungen XIV. Zur Kenntnis des Selinens und der Sesquiterpenalkohole des Selleriesamenöls (p 846-855)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060192

Höhere Terpenverbindungen XV. Über die Sesquiterpenfraktionen des Ysop-öls, des Eucalyptus globulus-öls, des Gurjunbalsams und über das Guajol (p 855-865)

L. Ruzicka, S. Pontalti, Fr. Balas

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060193

Die catalitsche Reduction einiger Nitrile (p 865-880)

H. Rupe, E. Hodel

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060194

Die katalytische Reduktion des α - und β -Naphthonitriles (p 880-892)

H. Rupe, F. Becherer

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060195

Die Methylalkoholextraktion bei Mineralölen (p 893-900)

Hans Stager

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060196

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse (p 901-903)

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060197

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: Livres recus par la Reaction (p 904)

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060198

Über proteinogene Amino-alkohole und Choline III (p 905-919)

P. Karrer, E. Horfacher, F. Locher, M. Giesler

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.19230060199

Zur Kenntnis der Tripelsalze 27. Mitteilung über Nebervalenz-Verbindungen (p 920-930)

Fritz Ephraim

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601100

Über den Einfluss der Sulfogruppe auf die Farbe von Azofarbstoffen (p 931-935)

Walter Meuly

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601101

Studien über Arylazide. (Erste Mitteilung). Umwandlung p-methylierter Arylazide in Homologe des Hydrochinons bei Ab- und Anwesenheit von Phenol (p 935-941)

Eug. Bamberger, Jos. Brun

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601102

Studien über Arylazide. (Zweite Mitteilung). Umwandlung p-methylierter Arylazide in Iminochinole und Chinole (p 942-949)

Eug. Bamberger, Jos. Brun

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601103

Constitution de l'ether monométhylrique de la dinitro-hydroquinone de Weselsky et Benedict (p 949-951)

F. Kehrmann, Gerold Jequier

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601104

Quelques remarques sur l'action de l'acide nitrique sur le dérivé diacétyle de l'hydroquinone (p 952-954)

F. Kehrmann, Werner Klopfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601105

Note sur quelques matieres colorantes derives du dibiphenylene-ethene (p 955-956)

F. Kehrmann, Charles Buffat

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601106

Über die Konfiguration von Aminosäuren II (p 957-959)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601107

Versuche zur Photolyse der Kohlensäure (p 959-965)

Emil Baur, P. Büchi

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601108

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons. III. Mitteilung. Synthese des Frangula-Emodins (p 966-981)

R. Eder, C. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601109

Determination des formules de constitution des matieres colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption V (p 982-994)

F. Kehrmann, Maurice Sandoz

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601110

Über den Stocklack (p 994-1008)

A. Tschirch, F. Lüdy jun.

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601111

La reaction de la chryisine (p 1009-1011)

Jean Piccard, Edgard Oppenheim

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601112

Couleurs d'absorption de second ordre (p 1011-1019)

Jean Piccard, Fernand de Montmollin

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601113

Reaction qualitative des halogenes dans les corps organiques (p 1020)

Jean Piccard, Fernand de Montmollin

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601114

La formation du noir d'aniline, une reaction bimoleculaire (p 1021-1029)

Jean Piccard, Fernand de Montmollin

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601115

L'influence de l'acide oxalique sur la formation du noir d'aniline (p 1029-1032)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601116

Electroisomerie: La formule de constitution de l'acide hyposulfureux et le veritable acide thiosulfurique (Communication preliminaire) (p 1032-1036)

Jean Piccard, Edouard Thomas

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601117

La formule de constitution du peroxyde de baryum (p 1036-1038)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601118

La raecion de l'acide azothydrique (p 1039-1040)

Jean Piccard, Edouard Thomas

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601119

Ions colores et couleurs des sels (p 1040-1043)

Jean Piccard, Edouard Thomas

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601120

Metaux catalytiques (p 1044-1045)

Jean Piccard, Edouard Thomas

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601121

Remarques sur la solubilité du sulfure de cadmium (p 1046)

Jean Piccard, Edouard Thomas

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601122

Determination quantitative du fluor dans les composés organiques (p 1047-1048)

Jean Piccard, Charles Buffat

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601123

Die Rotationsdispersion einiger homologer Methylenampher-Derivate (p 1049-1071)

Hans Rupe, Carl Courvoisier

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601124

Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylenampher (p 1072-1076)

Hans Rupe, Margrit Schärer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601125

Höhere Terpenverbindungen XVI. Zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure und über den dehydrierenden Abbau in der Abietinsäurereihe (p 1077-1096)

L. Ruzicka, H. Schinz, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601126

Höhere Terpenverbindungen XVII. Über die gelinde Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Abietinsäure (p 1097-1108)

L. Ruzicka, Jules Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601127

Zur Kenntnis der Diketopiperazin-derivate (p 1108-1112)

P. Karrer, Ch. Granaher, A. Schlosser

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601128

Über Doppelhalogenide von Kobaltiaenen (p 1112-1132)

Fritz Ephraim, Paul Mosimann

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601129

Über die Disulfuration des Naphthalins (p 1133-1146)

Hans Eduard Fierz-David, Armin W. Hasler

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601130

Über die Naphthylamindisulfosäuren 2,5,7 und 2,6,8 (p 1146-1151)

Hans Eduard Fierz-David, Maurice Braunschweig

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601131

Eine titrimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Natriums (p 1152-1161)

Hans Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:42PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601132

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse (p 1162-1168)

Published Online: Oct 24 2004 8:43PM

DOI: 10.1002/hlca.192300601133

E. BRINER

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

FR. FICHTER

Präsident
Chemische Anstalt der Universität
Basel

P. KARRER

Chemisches Institut der
Universität
Zürich

A. PICTET

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

H. RUPE

Chemische Anstalt der Universität
Basel

W. D. TREADWELL

Chem. anal. Labor. der
Eldg. Techn. Hochschule
Zürich

Die *HELVETICA CHIMICA ACTA* sind Eigentum der Schweizerischen chemischen Gesellschaft; sie erscheinen jährlich in 6–8 Hefen 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 25 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder in der Schweiz beträgt Fr. 18.—, für ordentliche Mitglieder im Ausland Fr. 22.—. Mitglieder können alte Jahrgänge, soweit Vorrat, zum Preise von Fr. 18.— (Inland) bzw. Fr. 22.— (Ausland) und Einzelhefte à Fr. 4.— excl. Porto nachbeziehen. Alle Zahlungen und Bestellungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. G. Engi, Direktor der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel zu richten. (Postcheck-Konto V 3973).

Für *Nichtmitglieder* beträgt der laufende Abonnementspreis jährlich Fr. 30.— + Porto (Inland Fr. 1.10, Ausland Fr. 3.60). Nachlieferungen: ganze Jahrgänge Fr. 35.— + Porto, Einzelhefte Fr. 10.—. Bestellungen sind an die Verlagsbuchhandlung GEORG & Co. in Basel (Schweiz) zu richten.

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 25 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à 18 frs. pour la Suisse et 22 frs. pour l'étranger. Les membres peuvent se procurer les anciennes années du journal jusqu'à épuisement du stock à raison de frs. 18.— (Suisse) et frs. 22.— (Étranger), le prix de chaque fascicule séparé est de fr. 4.—, port non inclus. Tous les versements et commandes doivent être adressés au trésorier de la Société, Monsieur le Dr. G. Engi, Directeur de la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, à Bâle, (comptes de chèques postaux V 3973).

Pour les *non-membres* de la Société le prix annuel d'abonnement est de frs. 30.— port en plus (frs. 1.10 Suisse et frs. 3.60 Etranger). Les volumes publiés les années précédentes sont livrés au prix de frs. 35.— par année (port en plus) et de 10 frs. pour chaque fascicule séparé. Adresser les commandes à la Maison d'édition GEORG & Co. à Bâle (Suisse).

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 25 estratti.

La quota annuale per membri ordinari in Svizzera è Fr. 18.— e all'estero Fr. 22.—. I membri possono ritirare le edizioni delle annate precedenti, finché esistono, a Fr. 18.— nel paese e Fr. 22.— all'estero, nonchè singoli fascicoli a Fr. 4.— escluso le spese di porto. Ogni pagamento od ordinazione dev'essere diretto al cassiere dell'Associazione Signor Dr. G. Engi, direttore della Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Basilea, conto degli cheques postali V 3973.

Pei *non-soci* l'abbonamento per l'annata corrente costa Fr. 30.—, più porto (Fr. 1.10 nel paese e Fr. 3.60 all'estero), le consegne di intere annate precedenti Fr. 35.— più porto e Fr. 10.— ogni singolo fascicolo. Ordinanze sono da dirigersi alla libreria editoriale GEORG & Co. Basilea (Svizzera).

Das chinesische Tannin. II. Mitteilung über Gerbstoffe¹⁾

von

P. Karrer, Harry R. Salomon und J. Peyer.

(25. XI. 22.)

Das chinesische Tannin hat *E. Fischer* für eine Verbindung gehalten, die der Penta-(meta-digalloyl)-glucose sehr nahe steht. „Andererseits kann aber von einer sicheren Identifizierung (der beiden Substanzen) keine Rede sein²⁾.“ Die Auffassung von *Fischer* gibt daher keine Grundlage für die von anderer Seite³⁾ vertretene Ansicht, man dürfe die beiden Substanzen als praktisch identisch bezeichnen.

Schon die Einheitlichkeit des chinesischen Tannins ist bestritten. *L. F. Iljin*⁴⁾ hatte durch fraktionierte Fällung des Tannins mit Zinkacetat Fraktionen gefällt, die sich in ihrem Drehungsvermögen in Wasser weitgehend unterschieden. *E. Fischer* vermutet, dass im chinesischen Tannin eine Mischung nicht allein von Isomeren, sondern auch von Stoffen verschiedener empirischer Zusammensetzung vorliege⁵⁾. Wir selber neigten auf Grund von Beobachtungen, die wir bei der Darstellung der Galloyl-lävoglucosane machten, zur selben Auffassung⁶⁾. *K. Freudenberg* hält neuerdings das chinesische Tannin im grossen und ganzen für einen einheitlichen Stoff⁷⁾.

Andererseits kann nach den Erfahrungen, die wir bei der vorsichtigen Verseifung des acetylierten Trigalloyl-lävoglucosans gemacht haben, kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass alle die amorphen, synthetischen Gerbstoffe, die durch Verseifung ihrer Acetyl- oder Carbäthoxyverbindungen hergestellt worden sind, nicht ganz einheitlichen Charakter besitzen⁸⁾.

Dies trifft im besonderen auch für die synthetische Penta-(meta-digalloyl)-glucose zu. Schon der Umstand, dass diese sehr verschie-

¹⁾ I. Mitteilung Helv. 5, 108 (1922).

²⁾ *E. Fischer*, B. 52, 828 (1919).

³⁾ *K. Hoesch*, Biographie *Emil Fischer*, B. 54, Sonderheft S. 460 (1921).

⁴⁾ B. 47, 985 (1914).

⁵⁾ B. 52, 828 (1919).

⁶⁾ Helv. 5, 113 (1922).

⁷⁾ B. 55, 2815 (1922).

⁸⁾ *P. Karrer* und *Harry R. Salomon*, Helv. 5, 113 (1922). Wir bringen im Anhang die Krystallphotographien der verschiedenen Galloyl-lävoglucosane.

denes Drehungsvermögen besitzt, je nachdem, ob zur Verseifung ihres Acetates Alkali oder Salzsäure benutzt werden, muss in diesem Sinn gewertet werden¹⁾.

Eigene Arbeiten, die in den letzten anderthalb Jahren über das chinesische Tannin ausgeführt worden sind und über die wir im folgenden berichten, haben den Zweck verfolgt, drei Fragen einer Abklärung näher zu bringen:

1. Ist das Tannin einheitlich oder liegt eine Mischung vor?
2. Ist das chinesische Tannin nach dem Typus der Penta-(*m*-digalloyl)-glucose aufgebaut? 3. Wieviele Gallussäurereste treffen in der Molekel des chinesischen Tannins auf einen Glucoserest? Die letztere Frage lässt sich bekanntlich weder durch Elementaranalyse noch durch Zucker- bzw. Gallussäure-bestimmungen ganz exakt lösen, und sie ist in dieser Form überhaupt unzulässig, falls sich ergeben sollte, dass im chinesischen Tannin Verbindungen verschiedener Zusammensetzung enthalten sind.

Bei den Untersuchungen über chinesisches Tannin ist von den meisten Bearbeitern ein sog. gereinigtes Tannin verwendet worden, wie man es durch Reinigung über das Kaliumsalz²⁾, nach der Essigesterreinigung³⁾ oder durch Ausschütteln der Verunreinigungen mit Äther, erhält. Hierbei werden aber sehr erhebliche Anteile des ursprünglichen Tanninextraktes abgetrennt (bis zu 40%) und es ist fraglich, ob man berechtigt ist, das gereinigte Präparat als „chinesisches Tannin“, und die abgetrennten Anteile als Verunreinigung zu bezeichnen. Schliesslich ist dies eine Sache der Übereinkunft und des Sprachgebrauches; man kann sich damit einverstanden erklären, wenn in jedem Fall angegeben wird, welche Reinigung das verwendete Tannin durchgemacht hat, so dass über die zur Untersuchung benützte Tanninfraktion Klarheit besteht.

Wenn das chinesische Tannin eine grössere Reihe ähnlich gebauter Verbindungen enthält, wird deren Trennung nur durch sehr häufige Fraktionierung einigermassen gelingen. Wir haben versucht, eine solche durch oft wiederholte fraktionierte Fällung des Tannins mit Aluminiumhydroxyd zu erreichen. Das Aluminiumhydroxyd, das man in kleiner Menge in die wässrige Tanninlösung einträgt, löst sich zu-

¹⁾ B. 52, 827 (1919). Vgl. auch die ähnlich lautenden Angaben von *Fischer* und *Freudenberg* über die sog. Pentagalloyl-glucose, B. 45, 930 (1912); 47, 2503 (1914), die ebenfalls keinen Anspruch auf Einheitlichkeit machen kann.

²⁾ *Berzelius*, Jahresber. 7, 250 (1827); *E. Fischer* und *K. Freudenberg*, B. 45, 920 (1912); *Fischer* und *Bergmann*, B. 51, 311 (1918); 52, 830 (1919).

³⁾ Soc. 99, 1819 (1911); B. 45, 919 (1912); 47, 2493 (1914).

nächst — wie weiter unten eingehend geschildert werden wird — darin auf; nach kurzer Zeit fällt dann ein Niederschlag aus, der aus einer Verbindung des Tannins mit Tonerde besteht. Ob darin ein Adsorbat oder eine chemische Verbindung vorliegt, lassen wir dahingestellt¹⁾.

Zur Fraktionierung dienten in 4 Versuchsreihen vier verschiedene Tanninpräparate: zwei hatten wir mit Aceton selbst aus den chinesischen Zackengallen extrahiert, das eine davon über die Essigester-methode gereinigt, das andere ungereinigt fraktioniert. Ein drittes und viertes waren Handelspräparate (acidum tannicum levissimum puriss.); sie kamen ohne weitere „Reinigung“ zur Fraktionierung.

An den einzelnen Tanninpräparaten wurden je ca. 80 Fraktionierungen durchgeführt. Die Tannin-Aluminiumhydroxyd-niederschläge zersetzt man mit der gerade dazu notwendigen Menge von Schwefelsäure oder Salzsäure in der Kälte, und zieht das freigemachte Tannin schnell mit Essigester aus. Den Essigesterextrakt bringt man im Vakuum zur Trockene, vertreibt die letzten Essigesterreste durch Abdampfen des Trockenrückstandes mit Wasser, trocknet das Tannin und polarisiert in Wasser oder Pyridin. Fraktionen mit annähernd gleich hohen Drehungen werden hierauf wieder vereinigt und von neuem durch portionenweises Eintragen von Aluminiumhydroxyd in die wässrige Lösung, fraktioniert.

Die sehr häufige Fraktionierung ist mühsam, aber sie hat zum Ziel geführt; eine Entmischung des chinesischen Tannins in Substanzen mit verschiedenen Eigenschaften ist wenigstens bis zu einem gewissen Grad gelungen.

Wir geben im folgenden ein Beispiel einer solchen Fraktionierung in Tabellenform, möchten aber noch einige Bemerkungen vorausschicken. Die Entmischung des Tannins wurde zunächst polarimetrisch durch Bestimmung der Drehung in Wasser verfolgt. Die zuerst gefällten Tanninanteile drehen schwächer als die späteren Fraktionen; die höchstdrehenden Präparate, die wir bisher gewinnen konnten, zeigten $[\alpha]_D = +158^\circ$ in Wasser. — Nun sind wir auch der Auf-

¹⁾ Am wahrscheinlichsten scheint es uns, dass Tannin und Aluminiumhydroxyd zunächst zu einer komplexen Tannin-Aluminiumsäure zusammentreten. Diese könnte jenen Komplexsäuren analog gebaut sein, die *Boeseken* aus Phenolen mit benachbarten Hydroxylgruppen (Brenzkatechin, Pyrogallol) und Borsäure erhalten hat. Die komplexe Tannin-Aluminiumsäure dürfte hierauf eine partielle Hydrolyse erleiden, wobei sich der schwerlösliche Tannin-tonerde-niederschlag bildet. — Diese Vermutung geben wir indessen unter ausdrücklichem Vorbehalt.

fassung von *E. Fischer*¹⁾ und *K. Freudenberg*²⁾, dass die Drehung des Tannins in Wasser stark beeinflusst wird vom Dispersitätsgrad und von geringfügigen Beimengungen; sie sind aber wahrscheinlich nicht die alleinige Ursache der Verschiedenheit. Denn entscheidend ist, dass unsere genügend weit fraktionierten Tanninpräparate auch in organischen Lösungsmitteln stark verschiedene spezifische Drehung aufweisen, und beim Abbau — wie nachher gezeigt werden soll — gewisse Unterschiede erkennen lassen.

Wir bemerken ausdrücklich, dass wir bei der Zerlegung des Tannins in Fraktionen, zwischen Tannin, das wir selbst aus Zackengallen unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln extrahierten, und guten käuflichen Tanninpräparaten, keinen Unterschied wahrnehmen konnten. Aus käuflichem und aus selbst extrahiertem Tannin wurden sehr tiefdrehende, und sehr hochdrehende Fraktionen isoliert. $[\alpha]_D$ war für die Höchstdrehenden ca. + 150 bis 158° in Wasser, + 50° bis 51° in Pyridin. Die niedrigst drehenden Fraktionen zeigten eine spez. Drehung von ca. + 30 bis 40° in Wasser, + 40 bis 41° in Pyridin.

Einige Fraktionen aus einer Fraktionierung von 250 gr Tannin

I. Fraktionierung:

1. Fraktion 70 gr $[\alpha]_D = + 40^\circ$ (Durch Ausfrieren aus dem ersten Tannin-tonerdeniederschlag gewonnen.)
2. Fraktion 24 gr $[\alpha]_D = + 73^\circ$ (In der Kälte nicht ausgeschiedener Anteil aus dem ersten Tannin-tonerdeniederschlag.)
3. Fraktion 16 gr $[\alpha]_D = + 68^\circ$ (Durch Ausfrieren des Tannins der zweiten Fällung erhalten.)
4. Fraktion 11 gr $[\alpha]_D = + 82^\circ$ (In der Kälte nicht ausgeschiedener Anteil aus dem zweiten Tannin-tonerdeniederschlag.)
5. Fraktion 38 gr $[\alpha]_D = + 84^\circ$
6. Fraktion 14 gr $[\alpha]_D = + 105^\circ$
7. Fraktion 12 gr $[\alpha]_D = + 127^\circ$

Unterfraktionierung von Fraktion I.

8. Fraktion 17 gr $[\alpha]_D = + 30^\circ$ in Wasser + 13,05° in Alkohol.
(Diese Fraktion wurde durch wiederholtes Ausfrieren aus dem Tannin des ersten Niederschlages erhalten.)
9. Fraktion 18 gr $[\alpha]_D = + 65^\circ$ in Wasser.
(Die Fraktion stellt den nicht ausgefrorenen Anteil des Tannins der ersten Fällung dar.)
10. Fraktion 25 gr $[\alpha]_D = + 79^\circ$ in Wasser.
11. Fraktion 5 gr $[\alpha]_D = + 95,6^\circ$ in Wasser.

¹⁾ B. 52, 827 (1919).

²⁾ B. 55, 2813 (1922).

Unterfraktionierung der Fraktionen 3 + 9 (34 gr).

- 12. Fraktion 6,3 gr $[\alpha]_D = + 52^\circ$ in H_2O
- 13. Fraktion 5,5 gr $[\alpha]_D = + 54^\circ$ in H_2O
- 14. Fraktion 3,7 gr $[\alpha]_D = + 59^\circ$ in H_2O
- 15. Fraktion 8,6 gr $[\alpha]_D = + 73^\circ$ in H_2O
- 16. Fraktion 4,2 gr $[\alpha]_D = + 98^\circ$ in H_2O
- 17. Fraktion 2,3 gr $[\alpha]_D = + 123^\circ$ in H_2O

Unterfraktionierung von 46 gr Tannin, Fraktionen mit Drehung zwischen 75 bis 78°.

- Fraktion a) 6,4 gr $[\alpha]_D = + 66^\circ$ in H_2O
- b) 8,8 gr $[\alpha]_D = + 70^\circ$ in H_2O
- c) 9,3 gr $[\alpha]_D = + 78,5^\circ$ in H_2O
- d) 6,6 gr $[\alpha]_D = + 80^\circ$ in H_2O
- e) 7,0 gr $[\alpha]_D = + 83^\circ$ in H_2O
- f) 4,3 gr $[\alpha]_D = + 96^\circ$ in H_2O

Unterfraktionierung von 70 gr Tannin aus Fraktionen mit der Drehung zwischen 81 bis 85°.

- Fraktion a) 18 gr $[\alpha]_D = + 66,9^\circ$
- b) 9 gr $[\alpha]_D = + 70,7^\circ$
- c) 15 gr $[\alpha]_D = + 82^\circ$
- d) 10 gr $[\alpha]_D = + 92^\circ$
- e) 7,5 gr $[\alpha]_D = + 110^\circ$
- f) 4,5 gr $[\alpha]_D = + 132^\circ$
- g) 1,5 gr $[\alpha]_D = + 147^\circ$

Unterfraktionierung von 23 gr Tannin, Fraktionen mit der Drehung zwischen 105 bis 110°.

- Fraktion a) 3,25 gr $[\alpha]_D = + 88^\circ$
- b) 6,25 gr $[\alpha]_D = + 98^\circ$
- c) 6,5 gr $[\alpha]_D = + 118^\circ$
- d) 3,5 gr $[\alpha]_D = + 135^\circ$

Unterfraktionierung von 16 gr Tannin bestehend aus Fraktionen mit der Drehung + 118 bis + 127°.

- Fraktion a) 4,5 gr $[\alpha]_D = + 107^\circ$
- b) 3,5 gr $[\alpha]_D = + 130^\circ$
- c) 3,5 gr $[\alpha]_D = + 141^\circ$
- d) 2,25 gr $[\alpha]_D = + 157^\circ$

Unterfraktionierung von 12 gr Tannin, bestehend aus Fraktionen der Drehung + 120 bis + 130°.

- Fraktion a) 2 gr $[\alpha]_D = + 102^\circ$
- b) 5,8 gr $[\alpha]_D = + 131^\circ$
- c) 2,5 gr $[\alpha]_D = + 140^\circ$

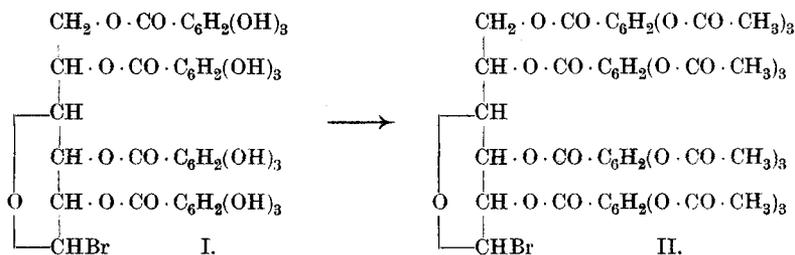
Nach ca. 80 Fraktionierungen waren aus den 250 gr als Ausgangsmaterial verwendeten Tannins übrig:

13 gr $[\alpha]_D$ in Wasser ca.	30° $[\alpha]_D$ in Pyridin	40,6°; in Alkohol $[\alpha]_D = + 13,8$
22 gr $[\alpha]_D$ „ „ „	54° $[\alpha]_D$ „ „ „	44,9°
33 gr $[\alpha]_D$ „ „ „	70° $[\alpha]_D$ „ „ „	46,7°
17 gr $[\alpha]_D$ „ „ „	80° $[\alpha]_D$ „ „ „	47,4°
15 gr $[\alpha]_D$ „ „ „	108° $[\alpha]_D$ „ „ „	49,2°
8 gr $[\alpha]_D$ „ „ „	138° $[\alpha]_D$ „ „ „	49,8°
9 gr $[\alpha]_D$ „ „ „	147° $[\alpha]_D$ „ „ „	
2 gr $[\alpha]_D$ „ „ „	157° $[\alpha]_D$ „ „ „	51,5°; in Alkohol $[\alpha]_D = + 27,0$

Nachdem durch die Fraktionierung des chinesischen Tannins dessen Inhomogenität nachgewiesen worden war, suchten wir die chemische Natur der Fraktionen aufzuklären.

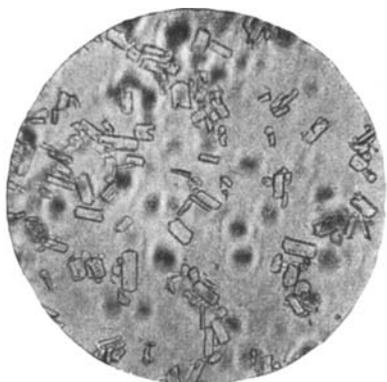
Man hat schon verschiedentlich versucht, Zwischenprodukte beim Tanninabbau zu isolieren, ohne hierbei bisher ein positives Ergebnis zu erzielen¹⁾. Die bisher für die Hydrolyse des Tannins benutzten Reagenzien haben zu Mischungen verschiedener Abbaustufen geführt, deren Entwirrung unüberwindliche Schwierigkeiten im Wege standen. Ein neuer Weg, den wir eingeschlagen haben, hat hier den gewünschten Erfolg gebracht.

Es hat sich gezeigt, dass bei der mehrtägigen Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf Tannin und ähnliche Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur innert 8 bis 10 Tagen nur die depsidartig gebundenen und die am Acetal-hydroxyl der Glucose haftenden Gallussäurereste abgespalten werden, und eine Verseifung der die Alkoholgruppen der Glucose veresternden Gallussäuremolekel in nachweisbarer Menge nicht stattfindet²⁾. Aus unseren Fraktionen des chinesischen Tannins, deren Drehung in Wasser über ca. +80° lagen, erhielten wir so eine Tetragalloyl-1-brom-glucose, der wir die wahrscheinlichste Formel I zuweisen. Sie wurde, weil schlecht zu reinigen, in späteren Versuchen immer in ihr Acetylderivat, die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose II, verwandelt. Auch diese Verbindung krystallisiert nicht; aber sie lässt sich dank ihren angenehmen Löslichkeitsverhältnissen leicht von allen anderen etwa in Frage kommenden Beimengungen abtrennen und ihre Analyse, die infolge des Bromgehaltes charakteristische Werte liefert, bestätigt ihre Reinheit:

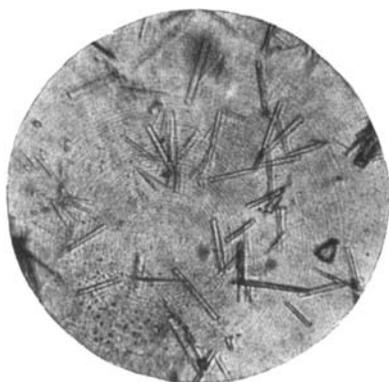


¹⁾ *E. Fischer*, B. **46**, 3276 (1913).

²⁾ Auch nach zweimonatiger Einwirkung der Eisessig-Bromwasserstoffmischung ist die Spaltung, wie nachher gezeigt werden wird, nur sehr wenig weiter gegangen.



α - Trigalloyl - lävoglucosan



β - Trigalloyl - lävoglucosan

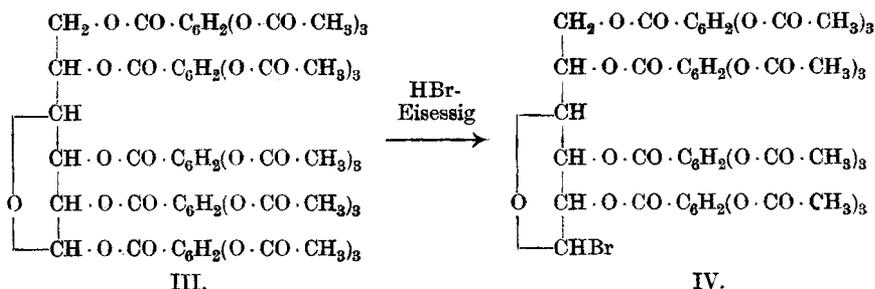


Digalloyl - lävoglucosan

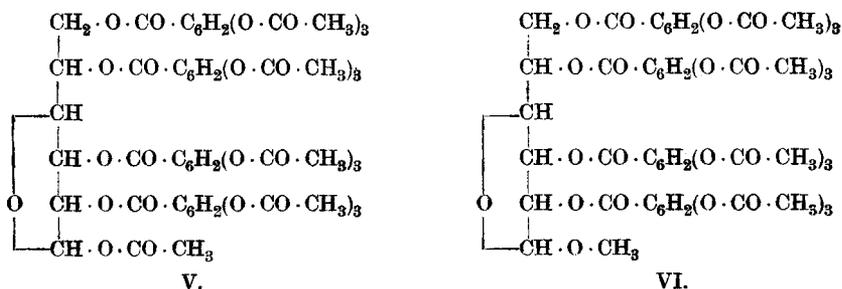


Monogalloyl-lävoglucosan

Die aus den hochdrehenden Fraktionen des chinesischen Tannins auf diese Weise gewonnene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-brom-glucose ist identisch mit einem Präparat, das man aus der synthetischen, der Struktur nach bekannten¹⁾, Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose durch analoge Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff gewinnt:



Sowohl die aus Tannin gewonnene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose als auch die aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose erhaltene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose gehen, mit Natrium-acetat und Essigsäure-anhydrid erwärmt, in Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetyl-glucose V über. *Beide Präparate sind identisch.*



Und endlich gaben beide Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-brom-glucose-präparate, dasjenige aus Tannin und jenes aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose, beim Umsatz mit Methylalkohol und Silbercarbonat identische Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucoside VI.

Die folgende Tabelle enthält die Belege für die Identität der aus dem Naturprodukt und dem synthetischen Material auf dieselbe Art gewonnenen Substanzen:

¹⁾ Die γ -Oxydform der Glucose vorausgesetzt.

	Erhalten aus hochdrehenden Fraktionen von chines. Tannin	Erhalten aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose
Tetra-(triacetyl-galloyl)- 1-brom-glucose	$[\alpha]_D = + 59,5^{\circ}$ (Aceton) Bromgehalt: 6,1%; Ber. 5,9%	$[\alpha]_D = + 58,83^{\circ}$ (Aceton) Bromgehalt: 6,0%; Ber. 5,9%
Tetra-(triacetyl-galloyl)- 1-acetyl-glucose	$[\alpha]_D = + 44,3^{\circ}$ (Aceton) $[\alpha]_D = + 36,26^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid) Gef. C 53,92 H 4,24 COCH ₃ 41,95 % Ber. „ 53,97 „ 4,05 „ 41,9 % Sintert von ca. 110° ab, schmilzt zwischen 130—135°	$[\alpha]_D = + 44,6^{\circ}$ (Aceton) $[\alpha]_D = + 36,47^{\circ}$ (Acetylen-tetrachlorid) Gef. C 54,17 H 3,82 COCH ₃ 41,9 % Ber. „ 53,97 „ 4,05 „ 41,9 % Sintert von ca. 114° ab, schmilzt zwischen 130—135°
Tetra-(triacetyl-galloyl)- methyl-glucosid	$[\alpha]_D = + 31,8^{\circ}$ (Aceton) (OCH ₃) Ber. 2,37 % Gef. 2,27 %	$[\alpha]_D = + 31,5^{\circ}$ (Aceton) (OCH ₃) Ber. 2,37 % Gef. 2,54 %
„Tetra-galloylglucose“ ¹⁾ durch Verseifung aus Tetra-(triacetyl-galloyl)- 1-acetyl-glucose	$[\alpha]_D = + 50,98^{\circ}$ (Alkohol)	$[\alpha]_D = + 49,80^{\circ}$ (Alkohol)

¹⁾ Betrefts Einheitlichkeit dieser Verbindung vergl. die Ausführungen weiter unten.

Alle diese Substanzen lassen sich Dank ihrer Schwerlöslichkeit in einzelnen Solventien gut reinigen; sie sehen, mit Ausnahme der Tetra-galloyl-glucose, welche die hellbräunliche Farbe der Tannine besitzt, weiss aus; aber sie sind amorph, und es fehlt ihnen daher ein Kriterium der Einheitlichkeit; es bleibt möglich, dass sie trotz der Reinigung noch minimale Beimengungen anderer Stoffe enthalten. Diese könnten indessen einen Zweifel an der chemischen Natur dieser Verbindungen nicht aufkommen lassen; die vorzüglich stimmenden Analysen mit den charakteristischen Brom-, Methoxyl- und Acetylwerten lassen eine andere Deutung nicht zu. Die restlose Übereinstimmung in den Eigenschaften zwischen den aus Tannin gewonnenen Abbauprodukten und den aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose erhaltenen Körpern, die weiter geht, als man sie an amorphen Substanzen hat erwarten dürfen, zwingt zu der Folgerung, dass hier identische Substanzen vorliegen.

Schliesslich ist der Ring der Beweisführung in betreff der Konstitution dieser Verbindungen durch die Beobachtung geschlossen worden, dass *die aus Tannin und aus synthetischer Penta-triacetyl-galloyl-glucose erhaltenen Präparate von Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid fast genau die gleiche spez. Drehung besitzen wie Tetra-(triacetyl-galloyl)- β -methylglucosid, das wir uns aus krystallisiertem β -Methylglucosid und Triacetyl-gallussäure-chlorid bereiteten¹⁾*, und über dessen Konstitution und Konfiguration ein Zweifel daher nicht bestehen kann.

$[\alpha]_D$ in Aceton betrug für

Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid aus Tannin	+ 31,8°
„ „ „ „ „ „ „ „ Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose	+ 31,5°
Tetra-(triacetyl-galloyl)- β -methylglucosid aus β -Methylglucosid	+ 32,9°

Das Tetra-(triacetyl-galloyl)- α -methylglucosid (aus α -Methylglucosid und Triacetyl-gallussäure-chlorid bereitet) zeigt in Aceton die spez. Drehung + 42,3°.

Die aus Tannin und aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose über die Bromverbindung erhaltenen Penta-(triacetyl-galloyl)-methylglucoside sind somit Derivate der β -Glucose und daher als Penta-(triacetyl-galloyl)- β -methylglucoside zu bezeichnen. Über die

¹⁾ Die Synthese des Tetra-(triacetyl-galloyl)- α -methylglucosids und des Tetra-(triacetyl-galloyl)- β -methylglucosids aus α - bzw. β -Methylglucosid und Triacetyl-gallussäure-chlorid hat Herr cand. phil. Max Staub ausgeführt.

Zugehörigkeit der 1-Brom-tetra-(triacetyl-galloyl)-glucose und der 1-Acetyl-tetra-(triacetyl-galloyl)-glucose zur α bzw. β -Glucose-Reihe kann dagegen nichts Sicheres ausgesagt werden; wahrscheinlich ist es, dass auch sie β -Formen sind oder in ihnen die β -Formen wenigstens überwiegen.

Wir glauben damit bewiesen zu haben, dass den hochdrehenden Tanninfraktionen eine Tetra-galloyl-glucose bzw. Penta-galloyl-glucose zugrunde liegt¹⁾ (dass die Acetalhydroxylgruppe der Glucose im chinesischen Tannin galloyliert auftritt, ist nicht zu bezweifeln). Die weiteren, noch in der Tanninmolekel auftretenden Gallussäurereste müssen depsidartig in die Penta-galloyl-glucose eingreifen. Hierzu steht eine grosse Variationsmöglichkeit offen, die nach *K. Freudenberg*²⁾ in 2 Grenztypen ihre natürlichen Grenzen findet. Da nun unsere hochdrehenden Tanninfraktionen (etwa mit den Drehungswerten 85 bis 158^o in Wasser) bei den eben geschilderten Abbaureaktionen dieselben Derivate der Tetra-galloyl-glucose ergeben, so kann ihre Verschiedenheit, die sich in der Drehung, in ihrer verschiedenen leichten Fällbarkeit durch Aluminiumhydroxyd äussert, nur durch folgende zwei Ursachen bedingt sein:

a) durch sterische Verschiedenheit am Kohlenstoffatom 1 (der Glucose, α und β -Formen);

b) durch verschiedene Zahl oder verschiedene Anordnung der Gallussäurereste, die mit der Pentagalloyl-glucose, dem Grundkörper, depsidartig verbunden sind.

Unsere niedrig drehenden Tanninfraktionen, ebenso das ungeereinigte Tannin levissimum purissimum *Merck*, führten dagegen beim Abbau mit Eisessig-Bromwasserstoff zu Tetra-triacetyl-galloyl-brom-glucose-präparaten, die sich von den aus synthetischer Penta-galloyl-glucose erhaltenen in der Drehung nicht unwesentlich unterschieden. Besonders instruktiv sind die Drehungswerte für die aus den verschiedenen Tanninfraktionen gewonnenen Präparate von Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetyl-glucose:

Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetyl-glucose (Formel V) aus:

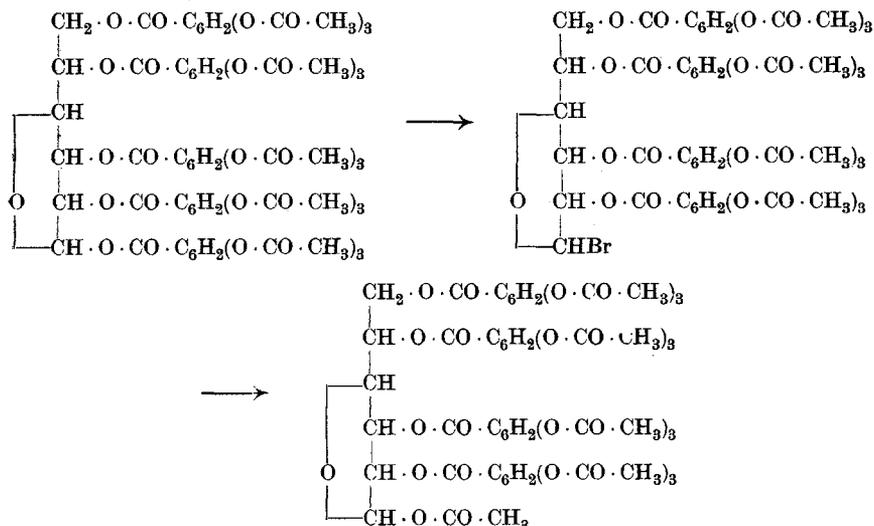
¹⁾ Die zur Diskussion gestellte Tanninformel von *M. Nierenstein* (Poly-digalloyl-leuko-digallussäure-anhydrid. *Soc. Chem. Industry* **41**, 29 (1922) kann daher nicht aufrecht erhalten werden.

²⁾ Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe 1920, S. 101.

un- fraktioniertem gereinigtem Tannin, <i>Merck</i>	Fraktion [α] _D = + 30 ^{o 1)}	Fraktion [α] _D = + 85-87 ^{o 1)}	Fraktion [α] _D = + 130-135 ^{o 1)}	Fraktion [α] _D = + 145-147 ^{o 1)}	Synthetischer Penta-(tri- acetyl-galloyl)- glucose
+ 32,67 ^{o 2)}	+ 27,37 ^{o 2)}	+ 43,89 ^{o 2)}	+ 44,30 ^{o 2)}	+ 44,18 ^{o 2)}	+ 44,67 ^{o 2)}

Welcher Art die Beimengungen bzw. Verunreinigungen sind, welche in unseren tief drehenden Tanninfraktionen und im unfraktionierten Tannin vorkommen, lassen wir dahingestellt. Sie müssen die Ursache der beobachteten Differenzen sein. Es ist nicht gesagt, dass sie tanninähnlicher Natur zu sein brauchen, man kann auch an größere Verunreinigungen denken.

Die Verwandlung der synthetischen Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose über die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose in die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose



verläuft annähernd quantitativ. So entstanden unter den Bedingungen, unter denen wir jeweilen gearbeitet haben, aus 7,42 gr Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose 6,17 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose, während die Theorie 6,30 gr verlangt. Der Verlust beträgt nur 2%.

1) in Wasser.

2) in Aceton.

Die Ausbeute an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetyl-glucose, die man unter analogen äusseren Bedingungen aus unseren Tanninfraktionen isolieren kann, muss daher auch über die durchschnittliche Menge von Gallussäure Auskunft geben können, die in den Tanninmolekeln, aus denen die einzelnen Fraktionen zusammengesetzt sind, vorkommt.

Denn man kann theoretisch im Maximum an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetyl-glucose erhalten:

aus 10 gr einer Dekagalloyl-glucose	7,8 gr
aus 10 gr einer Nona-galloyl-glucose	8,6 gr
aus 10 gr einer Okta-galloyl-glucose	9,5 gr
aus 10 gr einer Heptagalloyl-glucose	10,7 gr

Diese Differenzen sind gross genug, um ein klares Bild von der Menge der gebundenen Gallussäurereste im Tannin zu vermitteln¹⁾. Sie sind viel bedeutender als jene, die durch Elementaranalyse an solchen verschieden weit galloylierten Glucosen nachgewiesen werden können. Da die Überführung der synthetischen Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose in Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose gelehrt hat, dass hierbei nur ein Verlust von 2% eintritt, so ist auch bei der Übertragung dieser Reaktion auf die Tanninfraktionen keine grössere Korrektur an der Ausbeutebestimmung anzubringen.

Wir erhielten nun

aus 10 gr Tannin, Fraktion $[\alpha]_D = + 30^0$ ²⁾	7,86 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose.
aus 10 gr „ „ $[\alpha]_D = + 85^0$ ²⁾	8,74 gr „
aus 10 gr „ „ $[\alpha]_D = + 130 - 135^0$ ²⁾	8,9 gr „
aus 10 gr „ „ $[\alpha]_D = + 145 - 147^0$ ²⁾	8,83 gr „
aus 10 gr Tannin, Fraktion $[\alpha]_D = + 105^0$ (aus einem anderen, selbstextrahierten Tannin stammend)	9,2 gr „

¹⁾ Entstehen aus 10 gr einer Tanninfraktion mehr wie 7,8 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose, so ist eindeutig bestimmt, dass in dieser Tanninfraktion weniger wie 10 Gallussäurereste auf 1 Mol. Traubenzucker treffen. Das Angenehme der Methode liegt darin, dass ein geringerer Gallussäuregehalt des Tannins sich in einer Erhöhung der Ausbeute an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose äussert; allfällige Verluste bei der Isolierung der Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose — sie betragen, wie erwähnt, ca. 2% — können daher immer nur zu viel, nie zu wenig Gallussäure im Tannin anzeigen.

²⁾ in Wasser.

aus 10 gr selbstextrahiertem ungereinigtem Tannin	8,3 gr	Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose.
aus 10 gr desselben nach der Essigester- methode gereinigten, selbstextrahierten Tannins	9,2 gr	„
aus 10 gr käuflichem, sehr stark Gallussäure- haltigem Tannin, das nach der Essigester- methode von Gallussäure befreit worden ist	9,9 gr	„

Diese Ausbeuten an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose zeigen, dass in den höher drehenden Tanninfraktionen durchschnittlich ungefähr 8 bis 9 Gallussäurereste auf 1 Mol. Glucose treffen. Wir stellen uns dies nicht so vor, dass die Fraktionen eine einheitliche Nona-galloyl-glucose enthalten, viel eher denken wir an eine Mischung von verschiedenen Deka-, Nona- und Okta-galloyl-glucosen mit dem durchschnittlichen Gallussäuregehalt von 8 bis 9 Gallussäureresten auf 1 Mol. Traubenzucker.

Die Tanninfraktion $[\alpha]_D = +30$ (in Wasser) sowie das unfraktionierte Tannin liefern ziemlich viel weniger Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose. Dies kann zwei Gründe haben: entweder enthalten diese Substanzen noch Verunreinigungen, die sich unter den gewählten Bedingungen nicht in Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose überführen lassen, oder die Menge der depsidartig gebundenen Gallussäurereste ist in ihnen etwas grösser, so dass durchschnittlich gegen 10 Gallussäuremolekel auf 1 Mol. Glucose treffen. Wir lassen die Frage offen, neigen aber der ersteren Auffassung zu.

Das ungereinigte, unfraktionierte, mit Aceton aus Zackengallen extrahierte Tannin lieferte eine Ausbeute an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose, die zwischen denjenigen liegt, die man aus den niedrigst drehenden und den höchst drehenden Tanninfraktionen erhält. Sie weist auf Verunreinigungen oder auf einen mittleren Gallussäuregehalt von 9—10 Gallussäuremolekeln pro Glucoserest hin. Wird das Tannin nach der Essigester-methode gereinigt, so steigt, wie oben angegeben ist, die Ausbeute an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose ungefähr auf denselben Betrag an, wie er aus den mittleren und höher drehenden Tanninfraktionen erhalten worden ist. In diesem gereinigten Tannin entspricht der mittlere Gallussäuregehalt daher einer Mischung von Nona-galloyl-glucose und Octa-galloyl-glucose.

Zur weiteren Prüfung unserer Methode haben wir schliesslich noch aus einem käuflichen, sehr stark gallussäurehaltigen Tannin nach dem Abtrennen der Gallussäure die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose hergestellt, und ihre Menge quantitativ bestimmt. Wir

erhielten aus 10 gr von diesem (im Hochvakuum getrockneten) Tannin 9,9 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose. Es müssen somit in diesem Tannin durchschnittlich nur noch 7—8 Gallussäurereste mit einer Traubenzuckermolekel verbunden gewesen sein, was sehr erklärlich ist, da das Präparat, wie bereits erwähnt, viel freie Gallussäure enthalten hat.

E. Fischer und *K. Freudenberg*¹⁾, und *E. Fischer* und *M. Bergmann*²⁾ hatten die relativen Mengen von Gallussäure und Glucose, die im Tannin enthalten sind, durch quantitative Gallussäure- und Glucose-bestimmungen zu ermitteln gesucht, wobei die durch blinde Versuche bestimmten, recht erheblichen durchschnittlichen Verluste in Rechnung gestellt worden sind. Es sind so im Tannin nachgewiesen worden:

Gallussäure	98,6%
Glucose	11,4%
Total	110,0%

(Die Erhöhung über 100% rührt von der Wasseraufnahme her, die bei der Hydrolyse des Tannins eintritt.)

Nun liegen die relativen Gewichtsmengen von Gallussäure und Glucose in verschieden weit galloylierten Glucosen so nahe beisammen, dass Gallussäure- und Glucose-bestimmungen kein ganz eindeutiges Bild vermitteln können.

Es müssen sich theoretisch bilden:

bei der Hydrolyse einer	Deka-galloyl-glucose	100,0%	Gallussäure,	10,6%	Glucose
„ „ „ „	Nona-galloyl-glucose	98,9%	„	11,6%	„
„ „ „ „	Okta-galloyl-glucose	97,4%	„	13,0%	„

Die von *Fischer* bei der Hydrolyse des chinesischen Tannins erhaltenen Ausbeuten an Gallussäure und Glucose passen noch besser auf eine Nona-galloyl-glucose, als auf eine Dekagalloyl-glucose (Pentadigalloyl-glucose).

Herr *K. Freudenberg* teilt uns indessen freundlichst mit, dass diese Bestimmungsmethode für Gallussäure und Glucose nicht so genaue Werte liefert, dass sich mit ihrer Hilfe kleinere Verschiebungen in Gallussäure- und Glucosegehalt mit Sicherheit nachweisen lassen würden.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, die bei der Untersuchung des chinesischen Tannins benutzten Methoden auf das türkische Tannin zu übertragen.

¹⁾ B. 45, 924 (1912).

²⁾ B. 51, 1772 (1918).

Schlussbetrachtung.

1. Durch sehr häufige fraktionierte Fällung mit Aluminiumhydroxyd gelingt es, das chinesische Tannin in Fraktionen zu zerlegen, die sich nicht nur durch ihr Drehungsvermögen in Wasser, sondern auch durch dasjenige in organischen Lösungsmitteln voneinander unterscheiden und durch Aluminiumhydroxyd verschieden leicht gefällt werden.

2. Eisessig-Bromwasserstoff erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur aus den höher drehenden Tanninfraktionen Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose, die identisch ist mit der aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose auf gleiche Weise erhaltenen Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose. Auch die aus den beiden Bromverbindungen gewonnenen Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucosen und Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucoside haben sich als identisch erwiesen. Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass den höherdrehenden Tanninfraktionen vollkommen galloylierte Glucose, Penta-galloyl-glucose, zugrunde liegt. Die einzelnen (höher drehenden) Tanninfraktionen können sich voneinander nur unterscheiden durch verschiedene Zahl oder Anordnung der depsidartig gebundenen Gallussäurereste, oder durch die Konfiguration am Kohlenstoffatom 1 der Glucose.

Die niedrig drehende Tanninfraktion, ebenso das unfraktionierte Tannin, geben Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose- und Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose-präparate, die in ihrem Drehungsvermögen von den analogen Verbindungen, die aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose erhalten worden sind, abweichen. Sie dürften daher irgendwelche Beimengungen anderer Natur enthalten.

3. Die Ausbeute an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetyl-glucose, die man aus den höher drehenden Tanninfraktionen gewinnt, führt zum Schluss, dass im Tannin dieser Fraktionen durchschnittlich ungefähr 9 oder 8 bis 9 Gallussäurereste auf 1 Mol. Zucker treffen. Wir sind der Meinung, dass dieser Wert einen Durchschnittswert bedeutet und dass die Fraktionen auch Dekä-, Okta-, Galloyl-glucosen usw. enthalten werden.

Die niedrig drehenden Fraktionen enthalten vielleicht etwas mehr depsidartig gebundene Gallussäure (neben Verunreinigungen); ihre etwas niedrigere Drehung auch in organischen Lösungsmitteln, ihre etwas leichtere Fällbarkeit durch Aluminiumhydroxyd lassen sich möglicherweise aus einer vergrößerten Molekel, deren Vergröße-

rungen auf der Vermehrung der optisch inaktiven Gallussäure beruht, verstehen.

4. Das chinesische Tannin halten wir für eine Mischung zahlreicher, sehr ähnlich zusammengesetzter Verbindungen (galloylierter Glucosen); die Durchmischung vieler ähnlicher Komponenten ist die Ursache des amorphen Charakters und der Kolloidlöslichkeit des Tannins; die reinen Stoffe müssten in Wasser schwer löslich sein, die Mischung bildet übersättigte (kolloide) Lösungen. Die Verhältnisse liegen hier analog wie beim Eiweiss. Der lebende Organismus benutzt häufig die Durchmischung ähnlich gebauter, an sich unlöslicher Verbindungen, um letzteren die Fähigkeit zu verleihen, kolloide Lösungen zu bilden.

Experimenteller Teil.

Beispiel der Zerlegung von chinesischem Tannin in Fraktionen.

Wird chinesisches Tannin (levissimum puriss. Merck) in ca. 20proz. wässriger Lösung unter gutem Rühren mit in Wasser fein zerteiltem frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd¹⁾ versetzt, so geht anfangs alles Hydroxyd in Lösung und auch nach längerem Stehen im Eisschrank ist die Lösung vollkommen klar. So können z. B. zu einer Lösung von 250 gr lufttrockenem Tannin in 1 Liter H₂O 2 Portionen Al(OH)₃, von denen jede aus 10 gr krystall. Sulfat der Formel Al₂(SO₄)₃ + 18 H₂O gefällt worden ist, zugesetzt werden, ohne dass eine bleibende Fällung eintritt. Erst beim Zusatz der dritten, aus 10 gr Al₂(SO₄)₃ + 18 H₂O erhaltenen Portion Aluminiumhydroxyd beginnt die Ausscheidung eines hellbräunlichen Niederschlages, der bei zweistündigem Rühren und nachherigem Aufbewahren im Eisschrank (2 bis 12 Stunden) noch bedeutend zunimmt.

Diese Erscheinung, dass eine gewisse Menge Aluminiumhydroxyd in einer Tanninlösung aufgelöst wird, bevor sich ein Niederschlag bildet, konnten wir bei allen weiteren Fraktionierungen beobachten. Ist die Tanninlösung einmal mit Aluminiumhydroxyd gesättigt, so

¹⁾ Das Aluminiumhydroxyd wird aus kryst. reinem Al₂(SO₄)₃ + 18 H₂O hergestellt: zur 10proz. wässrigen Lösung dieses Salzes fügt man tropfenweise unter Rühren so viel Ammoniakflüssigkeit, dass die Reaktion eben nicht alkalisch wird. (Die dafür nötige Menge von Ammoniak wird in einem besonderen Versuch ermittelt.) Man filtriert das Aluminiumhydroxyd ab, wäscht es mit Wasser gut aus und verwendet es frisch.

bewirkt ein kleiner Überschuss daran das Auftreten des Tannin-Tonerde-niederschlages.

Nach dem Abtrennen des ersten Tannin-Tonerde-niederschlages wird in die Tanninlösung eine neue Menge von Aluminiumhydroxyd eingetragen, die aus 4 gr $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$ bereitet worden ist. Man rührt 2 Stunden, lässt einige Stunden stehen, trennt den zweiten Niederschlag ab, und erzeugt in der klaren Tanninlösung durch neue Zugabe von Aluminiumhydroxyd eine dritte Fällung. Diese Operation wird so oft wiederholt, als noch Tannin in der Lösung vorhanden ist. So wurden bei dieser ersten Durchfraktionierung 5 Fraktionen erhalten (ihre Zahl richtet sich selbstverständlich nach der Menge der jeweiligen zugesetzten Tonerde).

Die 5 Tannin-Tonerde-niederschläge sehen nicht gleichartig aus; der erste ist am dunkelsten und hat etwas schmierige Beschaffenheit; er enthält die Hauptmenge der Verunreinigungen. Die folgenden Niederschläge sind viel heller und körnig, die letzten sehen farblos aus.

Jeder Tannin-Tonerde-niederschlag wird nun mit der eben notwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure in der Kälte zersetzt und das freigemachte Tannin durch mehrmaliges Ausschütteln mit Essigester ausgezogen. Die Essigesterlösung wäscht man wiederholt mit Wasser, trocknet sie, und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Man gewinnt so zunächst 5 Tanninfraktionen, von denen kleine Proben für die Polarisierungen mit Wasser abgedampft und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet werden:

1. Fraktion	Ausbeute	94 gr	$[\alpha]_D$	in Wasser	?
2. „	„	27 gr	$[\alpha]_D$	„	?
3. „	„	38 gr	$[\alpha]_D$	„	84^{01})
4. „	„	14 gr	$[\alpha]_D$	„	105^{01})
5. „	„	12 gr	$[\alpha]_D$	„	127^{01})

Fraktion 1 und 2 liessen sich dadurch weiter zerlegen, dass man sie in ca. der zehnfachen Menge Wasser aufnahm und diese Lösung über Nacht in den Eisschrank stellte. Dabei setzte sich am Boden des Gefässes eine ziemlich konsistente salbenartige Masse ab. Von dieser wurde die überstehende Flüssigkeit abgossen; letztere scheidet beim weiteren Stehen im Eisschrank nichts mehr aus. Der wachsähnliche Niederschlag taut bei gewöhnlicher Temperatur zu einer

¹⁾ Die Bestimmungen der spez. Drehungen in Wasser sind immer in ca. 1proz. Lösung ausgeführt worden. Die spez. Drehungen unserer gereinigten Fraktionen sind unabhängig von der Konzentration.

dicklichen Flüssigkeit auf. Man verdünnt diese erneut mit Wasser, und stellt die Lösung in die Kälte, worauf der Niederschlag sich von neuem zu Boden setzt¹⁾. Die überstehenden Flüssigkeiten dampft man für sich im Vakuum ein, der Niederschlag wird ebenfalls getrocknet. So gewinnt man aus Fraktion 1 die Unterfraktionen 1a und 1b, aus Fraktion 2 Unterfraktionen 2a und 2b.

Fraktion 1	{	1a Ausbeute 70 gr (schwerlöslich) $[\alpha]_D$ in Wasser ca. 40° (trüb)
		1b „ 24 gr (leichtlöslich) $[\alpha]_D$ „ „ „ 73°
Fraktion 2	{	2a „ 16 gr (schwerlöslich) $[\alpha]_D$ „ „ „ 68°
		2b „ 11 gr (leichtlöslich) $[\alpha]_D$ „ „ „ 82°

Jetzt wird Fraktion 1a durch fraktionierte Fällung mit Aluminiumhydroxyd erneut in 3 Unterfraktionen geteilt. Selbstverständlich müssen entsprechend kleinere Mengen $\text{Al}(\text{OH})_3$ verwendet werden. Man gewinnt so

eine Fraktion von 36 gr, aus der durch Ausfrieren 17 gr mit der Drehung $[\alpha]_D = + 30^\circ$ (Wasser) isoliert werden können.

eine Fraktion von 18 gr $[\alpha]_D = + 65,5^\circ$ (Wasser)

eine Fraktion von 5 gr $[\alpha]_D = + 95,6^\circ$ (Wasser).

Nun vereinigt man Fraktionen mit ungefähr derselben spez. Drehung, z. B. solche mit $[\alpha]_D = 81-85^\circ$ und teilt diese durch fraktionierte Fällung mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ in neue Fraktionen auf.

Beispiel: Zerlegung von 72 gr Tannin, gesammelt aus verschiedenen Fraktionen mit den spez. Drehungen 81 bis 85:

Fraktion a	18 gr	$[\alpha]_D$ in Wasser	66,9°
„	b 9 gr	$[\alpha]_D$ „ „	70,7°
„	c 15 gr	$[\alpha]_D$ „ „	82,0°
„	d 10 gr	$[\alpha]_D$ „ „	92,0°
„	e 7,5 gr	$[\alpha]_D$ „ „	110,0°
„	f 4,5 gr	$[\alpha]_D$ „ „	132,0°
„	g 1,5 gr	$[\alpha]_D$ „ „	147,0° ²⁾

Auf diesem Wege muss man nun systematisch weiterschreiten, Fraktionen niederer Drehung immer erneut durch fraktionierte Fällung

1) Wir haben uns davon überzeugt, dass die aus den niedrigen Fraktionen bei 0° sich bildende Abscheidung nicht durch die Konzentration der Lösung bedingt ist. Ähnlich konz. Lösungen von unserm unfraktionierten Tannin zeigten unter denselben Versuchsbedingungen zwar Trübung, aber keine Abscheidung. Die höher drehenden Tanninfraktionen blieben unter diesen Verhältnissen auch bei 0° ganz klar.

2) Nicht immer verlief die Entmischung so schnell. Häufig musste man öfter fraktionieren, um Fraktionen mit so hohen spez. Drehungen zu erhalten.

entmischen. Nach ca. 80 Fraktionierungen waren aus den 250 gr als Ausgangsmaterial verwendeten Tannin übrig:

13 gr [α] _D in Wasser ca.	30°, [α] _D in Pyridin	40,6°, in Alkohol [α] _D = + 13,8
22 gr [α] _D „ „ „	54°, [α] _D „ „	44,9°
33 gr [α] _D „ „ „	70°, [α] _D „ „	46,7°
17 gr [α] _D „ „ „	80°, [α] _D „ „	47,4°
15 gr [α] _D „ „ „	108°, [α] _D „ „	49,2°
8 gr [α] _D „ „ „	138°, [α] _D „ „	49,8°
9 gr [α] _D „ „ „	147°, [α] _D „ „	?
2 gr [α] _D „ „ „	157°, [α] _D „ „	51,5°, in Alkohol [α] _D = + 27,0

Nicht nur die verschiedenen Drehungswerte in Wasser, sondern namentlich auch diejenigen in Pyridin zeigen, dass eine Entmischung erreicht ist¹⁾. Natürlich ist diese bei weitem keine vollkommene und es ist nicht einmal sicher, ob man mit den hochdrehenden Fraktionen nahe oder weit vom Ziel, d. h. von einem einheitlichen Körper entfernt ist.

In ihrer Löslichkeit sind die einzelnen Fraktionen mit Ausnahme der ersten, die sich beim Abkühlen der wässrigen Lösung halbfest abscheidet, sehr ähnlich. In Alkohol, Aceton, Pyridin lösen sie sich alle klar auf, in Äther wenig, in wasserfreiem Chloroform fast gar nicht. Wasser nimmt sie klar und leicht auf; wir haben allerdings bei der Durchfraktionierung gelegentlich auch Fraktionen isoliert, die in Wasser trübe Lösungen gaben. Es war dies besonders dann der Fall, wenn die Fraktionen sehr klein waren (ca. 1 bis 1,5 gr). Reine krystallisierte Verbindungen vom Gerbstofftypus sind bekanntlich in Wasser unlöslich; man muss fordern, dass auch die Bestandteile des Tannins, wenn sie ganz rein erhalten werden könnten, in Wasser wenig löslich wären. Ob jene unserer (kleinen) Tanninfraktionen, die in Wasser trübe Lösungen gaben, ziemlich weit entmischt, und aus diesem Grunde unvollkommen löslich waren, lassen wir dahingestellt. Bezeichnenderweise kann man eine solche Trübung oft verringern, wenn man der Lösung etwas unfraktioniertes Tannin hinzufügt.

Auch in der Acidität zeigen die verschiedenen Tanninfraktionen keine grob nachweisbaren Unterschiede. Zur Neutralisation von 1 gr Trockensubstanz sind 6 bis 6,5 cm³ 0,1-n Natriumhydroxyd erforderlich²⁾.

¹⁾ Siehe auch das etwas differenzierte Verhalten dieser Fraktionen beim Abbau.

²⁾ Vgl. *E. Fischer* und *K. Freudenberg*, *B.* **45**, 915 (1914).

Die Probe auf freie Gallussäure mit Kaliumcyanid verlief bei sämtlichen Fraktionen negativ¹⁾.

2. Beispiel einer Tanninfraktion.

Zur Fraktionierung dienten 1000 gr Acidum tannicum levissimum purissimum (*Merck*).

I. Fraktionierung ergab:

1. Fraktion 235 gr	6. Fraktion 70 gr
2. „ 255 gr	7. „ 35 gr
3. „ 20 gr	8. „ 22 gr $[\alpha]_D = + 105^{\circ} 2)$
4. „ 135 gr	9. „ 7 gr $[\alpha]_D = + 115^{\circ}$
5. „ 55 gr	

Fraktionierung von Fraktion 1 ergab

10. Fraktion 16 gr $[\alpha]_D = + 55,9^{\circ}$	13. Fraktion 30 gr $[\alpha]_D = + 87,8^{\circ}$
11. „ 47 gr $[\alpha]_D = + 60,8^{\circ}$	14. „ 13 gr $[\alpha]_D = + 107,0^{\circ}$
12. „ 41 gr $[\alpha]_D = + 77,8^{\circ}$	

Fraktionierung von Fraktion 2 ergab

15. Fraktion 62 gr $[\alpha]_D = + 63,0^{\circ}$	18. Fraktion 39 gr $[\alpha]_D = + 80,0^{\circ}$
16. „ 46 gr $[\alpha]_D = + 65,5^{\circ}$	19. „ 20 gr $[\alpha]_D = + 97,6^{\circ}$
17. „ 39 gr $[\alpha]_D = + 71,0^{\circ}$	20. „ 9 gr $[\alpha]_D = + 135,9^{\circ}$

Fraktionierung der Fraktion 4 ergab

21. Fraktion 28 gr $[\alpha]_D = + 64,1^{\circ}$	24. Fraktion 28 gr $[\alpha]_D = + 87,2^{\circ}$
22. „ 21 gr $[\alpha]_D = + 70,0^{\circ}$	25. „ 10 gr $[\alpha]_D = + 97,0^{\circ}$
23. „ 10 gr $[\alpha]_D = + 74,8^{\circ}$	26. „ 2 gr $[\alpha]_D = + ?$

Fraktionierung der Fraktion 5 ergab

27. Fraktion 13 gr $[\alpha]_D = + 76,5^{\circ}$	29. Fraktion 7 gr $[\alpha]_D = + 116,0^{\circ}$
28. „ 20 gr $[\alpha]_D = + 86,1^{\circ}$	

Weiterfraktionierung der Fraktionen 6 + 7 ergab

30. Fraktion 36 gr $[\alpha]_D = + 90,8^{\circ}$	32. Fraktion 16 gr $[\alpha]_D = + 114,4^{\circ}$
31. „ 29 gr $[\alpha]_D = + 102,3^{\circ}$	33. „ 9 gr $[\alpha]_D = + 138,4^{\circ}$

Weiterfraktionierung der Fraktionen 10 + 11 + 3.

34. Fraktion 32 gr $[\alpha]_D = \text{ca.} + 50^{\circ}$	36. Fraktion 23 gr $[\alpha]_D = + 65,1^{\circ}$
35. „ 30 gr $[\alpha]_D = + 56,6^{\circ}$	37. „ 10 gr $[\alpha]_D = + 96,1^{\circ}$

¹⁾ Enthält das zur Fraktionierung verwendete Tannin freie Gallussäure (was in vorliegendem Beispiel nicht der Fall war), so erscheint die Gallussäure hauptsächlich in der letzten Tannin-Tonerdefraktion. Man kann dann die Hauptmenge der Gallussäure Dank ihrer Schwerlöslichkeit in Essigester und Wasser direkt krystallisiert abtrennen. Die letzten Spuren gehen während der Weiterfraktionierung meist verloren.

²⁾ Alle Polarisationen sind, soweit nichts anderes bemerkt ist, in ca. 1proz. wässriger Lösung ausgeführt.

Weiterfraktionierung der Fraktionen 15 + 16 + 21.

38. Fraktion 55 gr $[\alpha]_D = + 54,1^0$ 40. Fraktion 22 gr $[\alpha]_D = + 73,8^0$
 39. „ 41 gr $[\alpha]_D = + 61,4^0$ 41. „ 7 gr $[\alpha]_D = + 104,0^0$
 $[\alpha]_D$ in Pyridin + 45^0 .

Weiterfraktionierung der Fraktionen 17 + 22 + 27.

42. Fraktion 16 gr $[\alpha]_D = + ?$ 44. Fraktion 17 gr $[\alpha]_D = + 69,3^0$
 43. „ 8 gr $[\alpha]_D = + 62,9^0$ 45. „ 15 gr $[\alpha]_D = + 88,7^0$

Weiterfraktionierung der Fraktionen 18 + 24 + 30.

46. Fraktion 20 gr $[\alpha]_D = + ?$ 49. Fraktion 17 gr $[\alpha]_D = + 100,5^0$
 47. „ 28 gr $[\alpha]_D = + 75^0$ 50. „ 7 gr $[\alpha]_D = + 132,8^0$
 48. „ 33 gr $[\alpha]_D = + 86,1^0$

Weiterfraktionierung der Fraktionen 19 + 25 + 31 + 37 + 49

51. Fraktion 37 gr $[\alpha]_D = + 88,5^0$ 53. Fraktion 14 gr $[\alpha]_D = + 132,5^0$
 52. „ 25 gr $[\alpha]_D = + 101,8^0$ 54. „ 1 gr $[\alpha]_D = + ?$

Weiterfraktionierung der Fraktionen 8 + 14 + 41

55. Fraktion 6 gr $[\alpha]_D = +$ 57. Fraktion 8 gr $[\alpha]_D = + 128,4^0$
 56. „ 14 gr $[\alpha]_D = + 107,5^0$ 58. „ 6 gr $[\alpha]_D = + 144,6^0$

Weiterfraktionierung der Fraktionen 7 + 20 + 26 + 29 + 32.

59. Fraktion 9 gr $[\alpha]_D = ?$ 61. Fraktion 12 gr $[\alpha]_D = + 138,3^0$
 60. „ 7 gr $[\alpha]_D = + 110,7^0$

Weiterfraktionierung der Fraktionen 33 + 50 + 53 + 57 + 61.

62. Fraktion 3 gr $[\alpha]_D = + 20,1^0$ in Alkohol
 63. „ 10 gr $[\alpha]_D = + 23,0^0$ in Alkohol
 64. „ 10 gr $[\alpha]_D = + 23,0^0$ in Alkohol + $125,0^0$ in Wasser
 65. „ 5 gr $[\alpha]_D =$ + $134,0^0$ „ „
 66. „ 6 gr $[\alpha]_D = + 23,7^0$ in Alkohol + $145,0^0$ „ „
 67. „ 2,5 gr $[\alpha]_D =$ $\left\{ \begin{array}{l} + 154,0^0 \text{ „ „ 1proz. Lösung} \\ + 155,0^0 \text{ „ „ } \frac{1}{2}\text{proz. „} \\ + 153,0^0 \text{ „ „ } \frac{1}{10}\text{proz. „} \end{array} \right.$

Weiterfraktionierung der Fraktionen 58 + 66.

68. Fraktion 4,5 gr $[\alpha]_D = ?$
 69. „ 3,0 gr $[\alpha]_D =$ + $145,7^0$ in Wasser (1-proz. und $\frac{1}{5}$ -proz. Lösung)
 70. „ 2,3 gr $[\alpha]_D = + 26,0^0$ in Alkohol + $158,3^0$ in Wasser.

Weiterfraktionierung der Fraktionen 62 + 63 + 64 + 65 + 59 + 60 + 56.

71. Fraktion 19 gr $[\alpha]_D = + 108,0^0$ 73. Fraktion 9 gr $[\alpha]_D = + 120,0^0$
 72. „ 19 gr $[\alpha]_D = + 108,0^0$ 74. „ 5 gr $[\alpha]_D = + 138,0^0$
 75. „ 2 gr $[\alpha]_D = + 148,0^0$
 $[\alpha]_D$ in Pyridin + $51,90$

3. Beispiel einer Tanninfraktionierung.

Zur Verwendung kamen 100 gr aus Zackengallen mit Aceton selbst extrahiertes Tannin, das wir zur Reinigung in Wasser gelöst, mit Soda neutral gestellt, und hernach mit Essigester dem Wasser wieder entzogen hatten. Bei dieser Reinigung gingen ca. 40% Tannin verloren.

Die I. Fraktionierung ergab:

1. Fraktion $[\alpha]_D = + 59,9^0$	4. Fraktion $[\alpha]_D = + 72,7^0$
2. „ $[\alpha]_D = + 66,3^0$	5. „ $[\alpha]_D = + 92,9^0$
3. „ $[\alpha]_D = + 72,1^0$	6. „ $[\alpha]_D = + 116,5^0$

Die Unterfraktionierung von Fraktion 1 ergab:

7. Fraktion $[\alpha]_D = + 50,5^0$
8. „ $[\alpha]_D = + 57,4^0$
9. „ $[\alpha]_D = + 79,4^0$

Die Unterfraktionierung von Fraktion 3 ergab:

10. Fraktion $[\alpha]_D = + 64,1^0$
11. „ $[\alpha]_D = + 69,3^0$

Die Unterfraktionierung von Fraktion 2 + 4 + 9 ergab:

12. Fraktion $[\alpha]_D = + 64,9^0$
13. „ $[\alpha]_D = + 74,7^0$
14. „ $[\alpha]_D = + 93,8^0$

Unterfraktionierung der Fraktionen 10 + 11 + 13:

15. Fraktion $[\alpha]_D = + 61,2^0$ $[\alpha]_D = + 45,0^0$ in Pyridin
16. „ $[\alpha]_D = + 63,9^0$
17. „ $[\alpha]_D = + 81,4^0$

Unterfraktionierung der Fraktionen 5 + 14 ergab:

18. Fraktion $[\alpha]_D = + ?$
19. „ $[\alpha]_D = + 85,1^0$
20. „ $[\alpha]_D = + 106,1^0$

Unterfraktionierung der Fraktion 6 ergab:

21. Fraktion $[\alpha]_D = + 102,9^0$ $[\alpha]_D$ in Pyridin = 49,0 ⁰
22. „ $[\alpha]_D = + 113,9^0$
23. „ $[\alpha]_D = + 149,8^0$ $[\alpha]_D$ in Pyridin = 50,1 ⁰

Unterfraktionierung der Fraktion 7:

Hier wurde die Unterfraktionierung so vorgenommen, dass man die nicht zu verdünnte wässrige Lösung einige Zeit im Eisschrank stehen liess. Dabei schied sich ein Teil des Tannins in halbfester Form ab. Von diesem Niederschlag wurde die Flüssigkeit abgossen, der Niederschlag nochmals in Wasser aufgenommen und wieder in

der Kälte ausgefroren. Hierauf löste man ihn von neuem in Wasser und entzog dieser Lösung das Tannin mit Essigester. Die (niedrigst drehende) Fraktion hatte die spez. Drehung:

$$[\alpha]_{\text{D}} \text{ in Wasser} = + 40,0^{\circ} \quad [\alpha]_{\text{D}} \text{ in Pyridin} = 40,9^{\circ}$$

Die Gegenüberstellung einiger so erhaltener Fraktionen gibt folgendes Bild:

eine Fraktion mit	$[\alpha]_{\text{D}} = + 40,0^{\circ}$	in Wasser,	$[\alpha]_{\text{D}} = + 40,9^{\circ}$	in Pyridin
„ „ „	$[\alpha]_{\text{D}} = + 61,2^{\circ}$	„ „	$[\alpha]_{\text{D}} = + 45,0^{\circ}$	„ „
„ „ „	$[\alpha]_{\text{D}} = + 102,9^{\circ}$	„ „	$[\alpha]_{\text{D}} = + 49,0^{\circ}$	„ „
„ „ „	$[\alpha]_{\text{D}} = + 149,8^{\circ}$	„ „	$[\alpha]_{\text{D}} = + 50,1^{\circ}$	„ „

Abbau des unfraktionierten chinesischen Tannins.

a) Spaltung mit Eisessig-Bromwasserstoff.

10 gr bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes, fein gesiebtes¹⁾, unfraktioniertes, aber nach der Essigestermethode gereinigtes, chinesisches Tannin werden in einer starkwandigen Flasche mit 40 cm³ Eisessig-Bromwasserstofflösung übergossen. Die Flasche wird durch ein Calciumchloridrohr verschlossen und 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es ist zweckmässig, an dem Kork, der zum Verschluss der Flasche dient, einen Glasstab als Rührer anzubringen, damit das bald in eine zähe Masse übergehende Tannin häufig umgerührt, von dem Gefässboden losgekratzt und möglichst gut zerteilt werden kann²⁾. Die anfänglich helle Lösung färbt sich langsam dunkler. Nach ungefähr 48 Stunden lässt ein Tropfen der Lösung, unter das Mikroskop gebracht, die ersten Gallussäurekrystalle erkennen; daneben ist noch viel Tannin vorhanden. Im Laufe der nächsten Tage nimmt die Menge der Gallussäure langsam zu; die zähe, am Boden des Gefässes befindliche Masse wird leichter verteilbar, und am 4. Tage ist unter dem Mikroskop nur noch sehr wenig tanninartige Substanz und viel Gallussäure in schön ausgebildeten Krystallen sichtbar.

Nach achttägigem Stehen (täglich einige male umrühren) wird die Flüssigkeit mit 10 cm³ Eisessig verdünnt, die auskrystallisierte Gallussäure auf der Nutsche abgesaugt und so lange mit kleinen Mengen von Eisessig nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Ausbeute an

¹⁾ Für glatten Umsatz ist die Verwendung von feingesiebttem Tannin unerlässlich.

²⁾ Es ist zweckmässig, in einem Versuch nicht mehr als 10 gr Tannin auf einmal zu verarbeiten, da bei Verwendung grösserer Mengen die am Boden befindliche, zähe Tanninmasse nicht ganz leicht zu zerteilen ist. Will man grössere Mengen Tannin spalten, so ist dessen Verteilung auf mehrere Flaschen vorzuziehen.

wasserfreier Gallussäure 3,5 gr; sie wird durch Umkrystallisieren aus Wasser in derben, etwas dunkeln Krystallen erhalten¹⁾).

In die Eisessig-Bromwasserstofflösung wird nach dem Absaugen der Gallussäure unter Kühlung vorsichtig Acetylbromid eingetroppt; man hört damit erst auf, wenn eine Probe der Flüssigkeit, auf Eis gegossen, einen Niederschlag gibt, der, in Aceton gelöst, mit Ferri-chlorid keine Färbung mehr zeigt. Dann ist die Acetylierung der in Lösung vorhanden gewesenen Tetra-galloyl-1-bromglucose beendet. Nun lässt man die Flüssigkeit noch kurze Zeit stehen und tropft sie nachher vorsichtig auf fein zerstoßenes Eis. Hierbei ist jede lokale Erwärmung streng zu vermeiden. Der voluminöse Niederschlag wird schnell abgesogen, mit viel eiskaltem Wasser gewaschen, auf Ton gut abgepresst und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es sieht leicht rötlich aus, ist leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, äusserst wenig in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in kaltem Äther. Zur Reinigung wurde in Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung in eiskaltem Äther eingetroppt. Dabei wird die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose (Formel II) als amorphe, fast weisse Verbindung erhalten.

0,2986 gr gaben 0,03800 gr AgBr.

$C_{58}H_{51}O_{34}Br(1355)$ Ber. Br. 5,9% Gef. Br 5,41%.

Der Bromgehalt ist etwas tief; aus den gereinigten, höher drehenden Tanninfraktionen wird die Substanz in reinerer Form isoliert (siehe unten).

b) Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose aus unfraktioniertem Tannin.

¹⁾ Die abgesogene Eisessig-Bromwasserstofflösung scheidet bei weiterem Stehen innert 2 Tagen noch 0,25 gr Gallussäure ab. Wir glauben, dass diese letztere Abscheidung durch das langsame Auskrystallisieren der Gallussäure bedingt ist, später krystallisiert auch bei längerem Stehen der Flüssigkeit keine neue Gallussäure mehr aus, auch nicht nach Zusatz neuer Mengen Eisessig-Bromwasserstoff.

Um nachzuweisen, dass bei der Behandlung des Tannins mit Eisessig-Bromwasserstoff die Spaltung nach 8 Tagen praktisch zum Stillstand gekommen ist, haben wir 10 gr fraktioniertes Tannin mit $[\alpha]_D = + 30^{\circ}$ (H_2O) 2 Monate lang mit Eisessig-Bromwasserstoff stehen lassen. Die nach dieser Zeit auskrystallisierte Menge wasserfreier Gallussäure betrug 4,0 gr, also nur etwa 0,2 gr mehr als nach der oben beschriebenen achttägigen Spaltung, und diese Differenz ist vielleicht noch auf vollständigere Krystallisation zurückzuführen. Bei der Verarbeitung dieses Ansatzes auf Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose (siehe später) wurden 7,3 gr gewonnen, bei der nur achttägigen Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf dieselbe Tanninfraktion, wurden, wie weiter unten beschrieben wird, 7,8 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose isoliert. Es kann daher auch unter der 2 Monate währenden Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff auf Tannin nur sehr wenig über die Tetra-galloyl-glucosestufe hinaus gespalten worden sein.

Die aus 10 gr Tannin in der eben beschriebenen Weise gewonnene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose wurde mit 100 gr Essigsäureanhydrid und 10 gr wasserfreiem Natriumacetat eine halbe Stunde auf dem Wasserbad auf 100° erhitzt. Die anfangs ziemlich dunkle Lösung wird bald hellgelb. Natriumbromid fällt aus. Die Lösung wird jetzt in Eiswasser gegossen, wobei zunächst ein Öl ausfällt, das beim Verreiben bald in eine körnige Substanz übergeht. Nach ca. 12 Stunden wird diese abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie ist bromfrei. Zur Reinigung löst man sie in Chloroform, tropft die Lösung in viel Alkohol, der auf -15° gekühlt ist, ein, saugt die nun wieder ausgefallene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose ab und wäscht sie mit etwas Alkohol und Äther nach. Ausbeute an Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose 8,3 gr.

Die Verbindung ist löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und in Äther, was ihre nahezu quantitative Isolierung ermöglicht.

Zur Analyse haben wir die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose aus siedendem absolutem Alkohol umgelöst; hierbei ist längeres Kochen zu vermeiden. Man erhält sie rein weiss. Der Smp. ist unscharf: bei 110° fängt die Substanz an zu sintern, bei 130—135° ist sie geschmolzen.

Acetylbestimmung. 0,3634 gr im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 90° getrocknete Substanz wurden mit der fünffachen Menge doppelt normaler Natronlauge übergossen und einige Stunden stehen gelassen. Die klare Lösung versetzte man dann mit einem Überschuss von reiner Phosphorsäure, verdünnte mit Wasser und destillierte unter Nachgiessen von Wasser so lange ab, als das Destillat noch sauer reagierte. (Zu starkes Eindampfen des Destillationsrückstandes ist zu vermeiden.) Das Destillat erforderte zur Neutralisation 0,14182 gr NaOH.

$C_{34}H_{22}O_{15}(CH_3CO)_{13}$ (1334) Ber. (CH_3CO) 41,90% Gef. (CH_3CO) 41,95%.

Analyse: 0,00826 gr Subst. gaben 0,016435 gr CO_2 und 0,00294 gr H_2O

0,005245 gr Subst. gaben 0,010368 gr CO_2 und 0,00200 gr H_2O

$C_{60}H_{54}O_{35}$ Ber. C 53,97 H 4,05%

(1334) Gef. „ 54,26; 53,92 „ 3,95%; 4,24%.

Polarisation in trockenem Aceton:

0,1058 gr Subst. Gesamtgew. der Lösung 8,8954 gr;

$$d = 0,7978; \alpha_D^{22} = + 0,310^\circ$$

$$[\alpha]_D^{22} = + \frac{0,31^\circ \cdot 8,8954}{1 \cdot 0,7978 \cdot 0,1058} = + 32,67^\circ$$

¹⁾ Die Drehung ist niedriger als diejenige der Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose, welche man aus den höheren Tanninfraktionen und aus der synthetischen Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose gewinnt. In dem vorliegenden Präparat muss daher noch eine Beimengung enthalten sein, die sich durch die Analyse allein nicht nachweisen lässt.

c) Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid aus unfraktioniertem Tannin.

Die vorbeschriebene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose wird mit wasserfreiem Methylalkohol und Silbercarbonat eine halbe Stunde gekocht. Hierauf nutschts man heiss ab; die Lösung ist bromfrei, aber die positive Ferrichloridreaktion zeigt, dass die Gallussäurereste teilweise entacetyliert worden sind. Daher bringt man das methylalkoholische Filtrat im Vakuum zur Trockene und behandelt hierauf den Rückstand zwecks Re-acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid. Er löst sich in dieser Mischung unter schwacher Erwärmung zu einer ziemlich dunkeln Flüssigkeit schnell auf. Nach 24 Stunden giesst man diese in Wasser. Das ausgefallene Öl erstarrt bald. Die nunmehr pulverige Substanz wird abgenutscht, mit essigsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung lösten wir sie in Chloroform, und tropften diese Lösung in eisgekühlten Alkohol. Hierbei fällt das Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid in sehr schwach gelblich gefärbten Flocken aus. Durch schnelles Umlösen aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, wurde das Analysenpräparat gewonnen.

0,00632 gr Subst. gaben 0,01263 gr CO₂ und 0,002446 gr H₂O

0,027710 gr Subst. gaben 0,00476 gr AgJ (OCH₃-Bestimmung)

C₅₈H₅₁O₃₃(OCH₃) (1306) Ber. C 54,21 H 4,13 OCH₃ 2,37%

Gef. „ 54,5 „ 4,30 „ 2,27%

Abbauprodukte der synthetischen Penta-(triacetyl-galloyl)glucose.

a) Spaltung mit Eisessig und Bromwasserstoff.

Die Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose wurde nach *E. Fischer* und *M. Bergmann* bereitet¹⁾. 10 gr getrocknete Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose wurden mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure 8 Tage aufbewahrt (Zimmertemperatur). Schon nach 24 Stunden ist, wenn man häufig schüttelt, vollständige Lösung eingetreten; Gallussäure scheidet sich nicht ab.

Vor der Aufarbeitung tropft man in diese Lösung unter guter Kühlung vorsichtig Acetylbromid und zwar so viel, dass eine Probe der Flüssigkeit, in Eiswasser gegossen, einen Niederschlag gibt, der mit verdünntem Aceton durch Ferrichlorid nicht mehr gefärbt wird. Diese Re-acetylierung dient dem Zweck, Acetylgruppen zu ersetzen, die durch den Bromwasserstoff aus den Gallussäureresten ev. abgespalten worden sind.

¹⁾ B. 51, 1760 (1918).

Hierauf giesst man die Flüssigkeit unter gutem Umrühren auf Eis und nutschts den Niederschlag so schnell wie möglich ab, wäscht mit reinem Wasser bis zum Verschwinden der Bromreaktion und trocknet die so erhaltene, rein weisse Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose im Vakuum. Hierauf löst man sie in etwas Chloroform und fällt die Substanz aus dieser Lösung durch Eintropfen in eiskalten Alkohol wieder aus. Sie wird abgesaugt, mit kaltem Alkohol und kaltem Äther gewaschen¹⁾.

0,3470 gr Subst. gaben 0,0493 gr AgBr
 $C_{58}H_{51}O_{33}Br$ Ber. Br 5,90% Gef. Br 6,05%.
 (1355)

0,1016 gr vakuumtrockene Substanz. Gesamtgew. der Lösung 9,208 gr (Aceton)

$$d = 0,798; \quad l = 1 \text{ dm}; \quad \alpha_D^{16} = + 0,518^\circ$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 0,518 \cdot 9,208}{1 \cdot 0,798 \cdot 0,1016} = + 58,83^\circ$$

Die oben beschriebene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose, die aus der Eisessig-Bromwasserstofflösung mit Eis ausgefällt und getrocknet worden war, erwärmt man eine Stunde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad. Darauf giesst man in Eiswasser. Es fällt ein Öl aus, das bald erstarrt. Man nutschts hierauf ab, trocknet die rohe Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose im Vakuum, löst sie nachher in wenig Chloroform und fällt sie durch Eintropfen dieser Lösung in eiskalten Alkohol wieder aus²⁾.

7,42 gr Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose lieferten 6,17 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose, d. h. 98% der Theorie³⁾.

Ein solches Präparat ist bereits sehr rein; die spez. Drehung ist fast dieselbe wie diejenige, welche man an einem nochmals aus siedendem Alkohol umgelösten Produkt beobachtet. Für die Analyse wurde die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose mit siedendem, absolutem Alkohol kurz ausgezogen. Sie schmilzt dabei zu einem Öl, das mehrmals mit neuem Alkohol ausgekocht wird. Um die Abspaltung von Acetylresten tunlichst zu vermeiden, ist ein längeres Kochen der

¹⁾ Wir haben uns überzeugt, dass unter diesen Verhältnissen Triacetyl-gallussäure, die bei der Spaltung von Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose entstehen kann, nicht ausfällt.

²⁾ Triacetyl-gallussäure fällt unter diesen Bedingungen nicht aus.

³⁾ Um festzustellen, wieviel Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose beim Umlösen aus Chloroform-Alkohol verloren geht, haben wir die erhaltenen 6,17 gr nochmals in Chloroform gelöst, und die Verbindung durch Eingiessen dieser Chloroformlösung in Alkohol wieder ausgefällt. Ausbeute 6,05 gr, d. h. der Verlust beträgt wieder nur 2%.

Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose mit Alkohol unstatthaft. Bei schnellem Abkühlen der Alkoholextrakte fällt die Verbindung rein weiss aus. Sie stellt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, ein weisses, amorphes Pulver dar. Sinterung beginnt bei 114°, die Schmelze tritt zwischen 130—135° ein. Das Präparat ist löslich in Aceton, Chloroform, Essigäther, schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, in Äther und Wasser.

0,00739 gr Subst. gaben 0,01468 gr CO₂ und 0,00254 gr H₂O
 0,3304 gr Subst. gaben bei der Acetylbestimmung eine Essigsäuremenge,
 die 0,1288 gr NaOH zur Neutralisation erforderte.

C₃₄H₁₈O₂₂(CH₃CO)₁₃ Ber. C 53,97 H 4,05 CH₃CO 41,92%
 Gef. „ 54,17 „ 3,90 „ 41,90%

Polarisation (Aceton):

0,1036 gr Subst. Gesamtgew. der Lösung 8,7864 gr (trockenes Aceton)

$$d = 0,7974; \quad l = 1 \text{ dm}; \quad \alpha_D^{22} = + 0,42^\circ$$

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+ 0,42 \cdot 8,7864}{1 \cdot 0,1036 \cdot 0,7974} = + 44,67^\circ$$

Polarisation in Acetylentetrachlorid:

0,1254 gr Subst. Gesamtgew. der Lösung 17,0741 gr (Acetylentetrachlorid)

$$d = 1,583; \quad l = 1 \text{ dm}; \quad \alpha_D^{22} = + 0,424^\circ$$

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{+ 0,424^\circ \cdot 17,0741}{1 \cdot 0,1254 \cdot 1,583} = + 36,47^\circ$$

c) Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid, aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose.

Der Ersatz des Broms in der aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose erhaltenen Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose durch Methoxyl geschieht in derselben Art, wie oben an einem analogen Beispiel beschrieben wurde. Man erhitzt die Bromverbindung mit absolutem Methylalkohol und Silbercarbonat während einer halben Stunde. Das anfänglich im heissen Alkohol geschmolzene Produkt geht allmählich in Lösung, wahrscheinlich weil partielle Verseifung der Acetylreste stattfindet. Nachdem eine halbe Stunde gekocht worden ist, filtriert man vom Silberbromid ab (Heisswassertrichter). Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus. Ohne Abtrennung desselben bringt man die Flüssigkeit im Vakuum zur Trockene, entwässert den Rückstand über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 60° und re-acetyliert ihn mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin.

Zu diesem Zweck werden 2,5 gr mit 10 cm³ frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid und demselben Volumen trockenem Pyridin über-gossen. Die Substanz geht bald in Lösung. Nach 24 Stunden giesst man diese in Wasser. Es fällt ein schnell erstarrendes Öl aus. Nach 8 Stunden wird abgenutscht, der Rückstand bis zum Verschwinden des Pyridingeruches mit sehr verdünnter, kalter Schwefelsäure, dann mit Wasser gut ausgewaschen und schliesslich im Vakuum getrocknet.

Hierauf löst man die Verbindung in Chloroform, tropft die Lösung unter Rühren in viel eiskalten Alkohol ein, und saugt den ausgefallenen, nur wenig gefärbten Niederschlag ab. Zur weiteren Reinigung wurde das so gewonnene Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid aus siedendem, absoluten Alkohol umgelöst. Auch hier ist längeres Kochen zu vermeiden. Die Verbindung ist nach dem Trocknen fast rein weiss; in Aceton, Chloroform und Essigester löst sie sich sehr leicht, in heissem Alkohol wenig, in kaltem nur spurenweise. Die Ferrichloridreaktion ist negativ, die Galloylreste sind somit vollkommen acetyliert.

0,02528 gr Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 0,00486 gr AgJ
 $C_{58}H_{51}O_{33}(OCH_3)$ (1306) Ber. OCH_3 2,37% Gef. OCH_3 2,54%

Polarisation:

0,1020 gr Subst. Gesamtgew. der Lösung 9,5026 gr (trockenes Aceton)

$$d = 0,798; \quad l = 1 \text{ dm}; \quad \alpha_D^{16} = + 0,27^\circ$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 0,27 \cdot 9,5026}{1 \cdot 0,798 \cdot 0,102} = + 31,52^\circ$$

d) Verseifung der Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose mit methylalkoholischer Salzsäure.

Obwohl wir nach unseren Erfahrungen nicht annehmen konnten, dass die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose sich glatt zur Tetra-galloyl-glucose würde verseifen lassen, setzten wir doch einen Versuch in dieser Richtung an.

5 gr aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose erhaltene Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose löst man in 50 cm³ Aceton auf, fügt 50 cm³ Methylalkohol und 7 cm³ Salzsäure ($d = 1,19$) hinzu und lässt 36 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wird mit der zur Neutralisation genau berechneten Menge von Natron-lauge versetzt, Methylalkohol und Aceton werden im Vakuum möglichst verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Eine geringe Menge schwer löslicher, brauner Substanz bleibt ungelöst. Von ihr wird abfiltriert, die Lösung mit Essigester ausgeschüttelt. Der Essigester hinterlässt beim Verdunsten im Vakuum eine bräunlich

aussehende, in Wasser leicht lösliche, tanninartige Masse. Da sie noch etwas Acetylreste enthält, wurde die Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure in genau gleicher Weise wiederholt.

Zur Reinigung wurde die wieder isolierte, tanninähnliche Substanz fraktioniert mit Aluminiumacetat, in anderen Versuchen mit Zinkacetat, gefällt. Hierbei kann man beobachten, dass die bei Zugabe von wenig Aluminiumacetat (bzw. Zinkacetat) entstehende Fällung sich beim Rühren wieder auflöst und eine bleibende Fällung erst eintritt, wenn ein gewisser Überschuss von Aluminiumacetat zugefügt worden ist. Die erste Fällung ist recht dunkel und klebrig, die Verunreinigungen werden zuerst niedergeschlagen. Die folgenden Fraktionen sind heller. Wenn so viel Aluminiumacetat (bzw. Zinkacetat) zugefügt ist, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nur noch hellgelb aussieht, so wird letztere mit Schwefelsäure angesäuert und mit Essigester extrahiert.

Der Essigesterextrakt hinterlässt nach dem Verdunsten im Vakuum eine hellgelbe, tanninähnliche, in Wasser leicht lösliche Substanz. Wir haben sie in Wasser gelöst, das Lösungsmittel im Vakuum verjagt und den Rückstand über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Verbindung dürfte in der Hauptsache aus Tetra-galloyl-glucose bestehen; wir halten sie indessen, wie alle durch solche Verseifungsprozesse erzeugten tanninähnlichen Stoffe, nicht für ganz einheitlich. Schon die dunkelfarbigsten Nebenprodukte, die sich bei der Verseifung bilden, zeigen, dass letztere keineswegs glatt verläuft.

Die spezifische Drehung unserer Tetra-galloyl-glucose beträgt in Alkohol $+49,8^{\circ}$. Sie ist gleich hoch wie jene, welche die Tetra-galloyl-glucose hat, die man auf analoge Art aus den höher drehenden Fraktionen des chinesischen Tannins gewinnt.

Die Elementaranalyse gab nur leidlich stimmende Werte:

$C_{34}H_{28}O_{22}$	Ber. C 51,78	H 3,55%
(788)	Gef. „ 52,24	„ 3,74%

Die Prüfung auf Acetylgruppen fiel negativ aus¹⁾.

Abbauprodukte der Fraktionen aus chinesischem Tannin.

Die Methoden, die zur Gewinnung von Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose, Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose, Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid und Tetra-galloyl-glucose aus den einzelnen

¹⁾ Die synthetische Tetra-galloyl-glucose gibt wie Herr *M. Nierenstein* festgestellt hat, positive Reaktion bei der neuen Tanninprobe mit Goldschlägerhaut; ebenso verhält sich nach eigener Prüfung das aus Tannin gewonnene Präparat.

Fraktionen des chinesischen Tannins dienten, sind genau die gleichen, die wir beim Abbau des unfraktionierten Tannins und der Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose gebraucht haben; wir haben sie an diesen Beispielen ausführlich geschildert, und beschränken uns daher im folgenden darauf, die Eigenschaften der Präparate anzugeben, die aus den verschiedenen Fraktionen isoliert worden sind, und deren Reinigung in der schon beschriebenen Art durchgeführt worden ist.

a) Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose aus chinesischem Tannin
Fraktion $[\alpha]_D = + 30^\circ$ in Wasser, $+ 40,6^\circ$ in Pyridin.

Aus 10 gr über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknetem Tannin dieser Fraktion sind 7,86 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose erhalten worden.

Polarisation:

0,1086 gr Subst.; Gesamtgewicht der Lösung (Aceton) 9,0976 gr;

$$d = 0,796; \quad l = 1 \text{ dm}; \quad \alpha_D^{18} = + 0,26^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0,26 \cdot 9 \cdot 0,976}{1 \cdot 0,1086 \cdot 0,796} = + 27,37^\circ$$

Das Präparat ist gelblich gefärbt.

b) Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose aus chinesischem Tannin,
Fraktion $[\alpha]_D = + 80^\circ$ in Wasser, $+ 47,4^\circ$ in Pyridin.

Aus 10 gr über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknetem Tannin dieser Fraktion sind 8,74 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose erhalten worden.

Polarisation:

0,1090 gr Subst.; Gesamtgew. der Acetonlösung 9,100 gr;

$$d = 0,795; \quad \alpha_D^{15} = + 0,417^\circ$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+ 0,417 \cdot 9,1000}{1 \cdot 0,109 \cdot 0,795} = + 43,78^\circ$$

Das Präparat sieht rein weiss aus.

c) Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose aus chinesischem Tannin,
Fraktion $[\alpha]_D = + 130\text{—}135^\circ$ in Wasser, $+ 49,5^\circ$ in Pyridin.

Aus 10 gr über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknetem Tannin dieser Fraktion sind 8,9 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose erhalten worden. Sintert von 110° ab, schmilzt zwischen $130\text{—}135^\circ$.

Polarisation:

0,1066 gr Subst.; Gesamtgew. der Lösung (Aceton) 9,0340 gr;

$$d = 0,798; \quad \alpha_D^{18} = + 0,416^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0,416 \cdot 9,034}{1 \cdot 0,1066 \cdot 0,798} = + 44,18^\circ$$

Das Präparat sieht rein weiss aus.

Die Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose, die aus derselben Tanninfraktion isoliert worden ist, hatte folgende Eigenschaften:

0,3316 gr bei 50° im Vakuum getrocknete Substanz ergaben 0,0481 gr AgBr
 $C_{58}H_{51}O_{33}Br$ Ber. Br 5,90 Gef. Br 6,15%
 (1355)

Polarisation:

0,1018 gr Subst.; Gesamtgew. der Lösung (Aceton) 9,1210 gr

$d = 0,798$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = + 0,530^\circ$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 0,530 \cdot 9,121}{1 \cdot 0,798 \cdot 0,1018} = + 59,5^\circ$$

Aus derselben Tanninfraktion hergestelltes Tetra-(triacetyl-galloyl)-methylglucosid hatte folgende Drehung:

0,0936 gr Subst.; Gesamtgew. der Acetonlösung 8,7978 gr;

$d = 0,798$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = + 0,27^\circ$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+ 0,27 \cdot 8,7978}{1 \cdot 0,0936 \cdot 0,798} = + 31,81^\circ$$

0,01815 gr Subst. gaben bei der Methoxylbestimmung 0,00345 gr AgJ

$C_{58}H_{51}O_{33}(OCH_3)$ Ber. (OCH_3) 2,37 Gef. 2,51%

Schliesslich wurde aus der Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-bromglucose vorliegender Fraktion mit Methylalkohol und Salzsäure auch die Tetra-galloyl-glucose nach dem schon beschriebenen Verfahren gewonnen. Betreffs der Einheitlichkeit dieser Verbindung gilt das oben Gesagte, d. h. eine Homögenität ist nicht nur nicht gewährleistet, sondern unwahrscheinlich. Aber in der spez. Drehung und in den übrigen Eigenschaften stimmt das Präparat gut überein mit jenem, das aus synthetischer Penta-(triacetyl-galloyl)-glucose erhalten worden ist.

Polarisation:

Die Substanz ist bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet worden.

0,1038 gr Subst.; Gesamtgew. der Lösung 9,1060 gr (absolut. Alkohol)

$d = 0,806$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = + 0,460^\circ$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+ 0,460 \cdot 9,106}{1 \cdot 0,806 \cdot 0,1038} = + 50,08^\circ$$

0,00581 gr Subst. gaben 0,011140 gr CO_2 und 0,00196 gr H_2O

$C_{34}H_{28}O_{22}$ Ber. C 51,78 H 3,55%

Gef. „ 52,30 „ 3,75%

Die Prüfung auf Acetylgruppen ergab negatives Resultat.

d) Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose aus chinesischem Tannin, Fraktion $[\alpha]_D = + 145^\circ$ bis 147° .

Aus 10 gr über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknetem Tannin dieser Fraktion sind 8,83 gr Tetra-(triacetyl-galloyl)-1-acetylglucose erhalten worden. Das Präparat ist rein weiss.

Polarisation in trockenem Aceton:

0,1120 gr Subst.; Gesamtgew. der Lösung 9,0690 gr;

$$d = 0,797; l = 1 \text{ dm}; \alpha_D^{15} = + 0,436^\circ$$

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+ 0,436^\circ \cdot 9,069}{1 \cdot 0,112 \cdot 0,797} = + 44,30^\circ$$

Polarisation in Acetyltetrachlorid:

0,1196 gr Subst.; Gesamtgew. der Lösung 16,8276 gr

$$d = 1,583; l = 1 \text{ dm}; \alpha_D^{18} = + 0,408^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 0,408 \cdot 16,8276}{1 \cdot 1,583 \cdot 0,1196} = + 36,26^\circ$$

Kondensation von α -Methylglucosid mit Triacetyl-galloylchlorid.

5 gr α -Methylglucosid (im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet), 36,4 gr Triacetyl-galloylchlorid (4½ Mol.), 18,2 gr Chinolin (mit Bariumoxyd erhitzt und über Bariumoxyd frisch destilliert, 5½ Mol.), und 75 gr Chloroform (über Phosphorpentoxyd destilliert), werden in gut verschlossener Flasche stark durchgeschüttelt. Das Reaktionsgemisch bleibt 48 Stunden stehen und wird ab und zu gut durchgeschüttelt. Die klare Lösung (unter Umständen ist Zusatz von Chloroform nötig) wird im Scheidetrichter zweimal mit sehr verdünnter Schwefelsäure und dann noch 3 mal mit Wasser gut durchgeschüttelt. Dann wird die getrocknete Chloroformlösung im Vakuum eingengt, und in einen halben Liter Alkohol einfließen gelassen. Der etwas schmierige, weisse Niederschlag wird unter Alkohol zerrieben. Man nutsch ab und wäscht mit kaltem Alkohol gründlich aus.

Zur Reinigung löst man aus siedendem absolutem Alkohol um. Dabei schmilzt die Substanz im heissen Alkohol. Man giesst vom ungelösten Teil ab und kocht wieder mit neuem Alkohol aus, bis alles gelöst ist. Das Produkt lässt man in einer Kältemischung ausfallen.

Polarisation in Aceton:

0,1226 gr Subst.; Gesamtgew. der Acetonlösung 9,443 gr

$$\text{Rohrlänge } 1 \text{ dm}; d = 0,7981; \alpha_D^{18,5} = + 0,439^\circ$$

$$[\alpha]_D^{18,5} = \frac{0,439 \times 9,443}{1 \times 0,7981 \times 0,1226} = + 42,36^\circ$$

Bestimmung der Acetylgruppen:

0,4654 gr mit 10 cm³ 5-n. NaOH verseift. Essigsäure unter Ersatz des Wassers abdestilliert. (Ansäuern mit H₃PO₄). 0,4654 gr Subst. verbrauchten 4,05 cm³ NaOH. (log. Titer Lauge = 0,61664 - 2)

Ber. 39,5% Acetyl. Gef. 38,72% Acetyl.

0,0975 gr Subst. gaben 0,1948 gr CO₂ und 0,0361 gr H₂O.

Ber. C 54,2 H 4,16%

Gef. „ 54,51 „ 4,14%

Methoxylbestimmung der einmal umgelösten Substanz:

0,07383 gr Substanz lieferten 0,01347 gr AgJ

Ber. Methoxyl 2,37% Gef. Methoxyl 2,41%

Kondensation von β-Methylglucosid mit Triacetyl-galloyl-chlorid.

2 gr β-Methylglucosid, 14,56 gr Triacetyl-galloyl-chlorid, 7,28 gr Chinolin, und 30 gr Chloroform werden genau so verarbeitet wie dies bei der Galloylierung des α-Methylglucosids beschrieben worden ist. Nach einmaligem Umfällen aus abs. Alkohol zeigte das Tetra-(triacetyl-galloyl)-β-methylglucosid beim Erhitzen folgendes Verhalten: bei 110° Beginn des Sinterns; bei 125—135° Tropfenbildung; erst bei 150 bis 160° alles geschmolzen.

Polarisation in Aceton:

0,1514 gr Subst.; 14,9498 gr Gesamtgewicht der Acetonlösung;

$d = 0,800$; Rohrlänge 1 dm; $\alpha_D^{19} = + 0,267$

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{0,267 \times 14,9498}{1 \times 0,8 \cdot 0,1514} = + 32,9^\circ$$

Das Tetra-(triacetyl-galloyl)-β-methylglucosid ist löslich in Aceton, Chloroform, schwer löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung, mit Ferrichlorid versetzt, zeigt keine Farbenänderung.

0,02076 gr Subst. gaben 0,04099 gr CO₂ und 0,00783 gr H₂O

0,03069 gr Subst. gaben 0,06050 gr CO₂ und 0,01183 gr H₂O

0,04275 gr Subst. gaben 0,00777 gr AgJ (Methoxylbest.)

Ber. C 54,21 H 4,13 OCH₃ 2,37%

Gef. „ 53,87; 53,78 „ 4,22; 4,31 „ 2,40%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Komplexe mit Schwefeldioxyd

(26. Mitteilung über die Natur der Nebenvalenzen)

von

Fritz Ephraim und Clara Aellig.

(28. XI. 22.)

Wasser, flüssiges Ammoniak und flüssiges Schwefeldioxyd begünstigen bekanntlich als Lösungsmittel die elektrolytische Dissoziation von Salzen ganz besonders. Die beiden ersten dieser Flüssigkeiten haben ausserdem die Fähigkeit, sich besonders reichlich als Neutralteile an Salze anzulagern, damit die Hydrate bzw. Ammoniakate bildend. Wenn diese Anlagerungsfähigkeit in Beziehung zur dissoziationserregenden Wirkung steht, so sollte man auch für Schwefeldioxyd bedeutende Additionskraft erwarten. Dass diese nicht besteht, ergibt sich schon aus der recht geringen Zahl bekannter SO_2 -Additionsprodukte. Von anorganischen Körpern sind nur die Jodide und Rhodanide von Alkalien und Erdalkalien zur Addition von SO_2 befähigt, sowie die Aluminiumhalogenide, die aber schlecht definierte Verbindungen ergeben¹⁾. Von organischen Körpern addieren einige komplizierte Verbindungen SO_2 in Nebenvalenz, nämlich Triarylcarbinole und Triarylmethyl²⁾, ferner Ketochloride³⁾ vom Typus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ausserdem gewisse Ketene und vielleicht wenige andere Verbindungen. Es besteht also ein weiter Abstand zwischen der Bildungsfähigkeit von Hydraten und Ammoniakaten einerseits, SO_2 -Additionsprodukten andererseits.

In der vorliegenden Untersuchung sollte nun ermittelt werden, ob dieser Abstand sich auch im Verhalten der SO_2 -Additionsprodukte kundgibt. *Ephraim* und *Kornblum* hatten bereits früher¹⁾ die SO_2 -Tensionen der Anlagerungsprodukte von SO_2 an Jodide und Rhodanide gemessen und dabei gefunden, dass diese Tensionen von der Natur

1) Literaturübersicht: *Ephraim* und *Kornblum*, B. **49**, 2007 (1916).

2) *Schlenk*, *Weickel* und *Herzenstein*, A. **368**, 295 (1909); **372**, 21 (1910).

3) *Straus* und Mitarbeiter, B. **39**, 2977 (1906); **42**, 1804, 2168 (1909); A. **370**, 315 (1909), **374**, 40 (1910); J. pr. [2] **103**, 21 (1921).

des in den Verbindungen enthaltenen Metalles sehr viel weniger abhängig sind, als das bei Ammoniakaten der Fall ist. Z. B. betragen die Dissoziationstemperaturen von

NaJ, 4SO ₂	KJ, 4SO ₂	RbJ, 4SO ₂	CsJ, 4SO ₂
5°	6°	15,5°	17°

Gleiches liess sich nun bei einer Verbindungsklasse feststellen, auf deren Existenz uns Hr. Dr. M. Rohmer freundlichst aufmerksam machte. Nach einem Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning¹⁾ absorbieren Salze aliphatischer und aromatischer Säuren erhebliche Mengen von Schwefeldioxyd. Wir haben die in diesem Patent nicht näher beschriebenen Verbindungen genauer studiert und folgendes festgestellt:

Alkalisalze von Fettsäuren zeigen das Additionsvermögen in ausgeprägter Weise. Am geringsten ist dasselbe bei den Formiaten; in der Additionsfähigkeit der Acetate, Propionate, Butyrate und Valerianate besteht kein grosser Unterschied, immerhin scheinen die Acetate die am wenigsten stabilen Additionsprodukte zu bilden. — Die Lithiumverbindungen addieren nicht, die Natriumverbindungen besser, die Salze der schwereren Alkalien, die unter sich keinen grossen Unterschied zeigen, am besten. Erdalkalisalze addieren nicht oder wenig. Von den Formiaten enthält die

Na-	K-	Rb-	Cs-Verbindung
0	ca. 1/2	1	1 Mol. SO ₂ ,

alle andern Verbindungen enthalten je ein Mol. SO₂. Es ist möglich, dass bei Temperaturen unterhalb 0° noch höhere Additionsprodukte bestehen, doch lässt sich das nicht gut feststellen, da hier noch leicht Reste von flüssigem SO₂ zurückgehalten werden. Immerhin spricht dafür das Auftreten gelber oder orangefarbener Färbungen, die bei Verdunstung des SO₂ wieder verschwinden. Dass diese Färbungen aber auch andere Ursache haben können, wird unten gezeigt werden.

Die Addition von gasförmigem SO₂ erfolgt nur langsam und lässt sich schwer zu Ende führen. Besser erfolgt sie, wie schon in der erwähnten Patentschrift bemerkt, unter Verwendung flüssigen Schwefeldioxyds. Verdunstet man dessen Überschuss nach beendeter Einwirkung, so hinterbleibt ein Produkt, das meist im Anfang etwas mehr als 1 Mol. SO₂ auf 1 Mol. Salz enthält und diesen Überschuss

¹⁾ D. R. P. 212902 (1909).

erst nach längerem Stehen abgibt. *Besonders interessant ist hier das Verhalten der Natriumsalze:* ihre Additionsprodukte sind, mittels flüssigen Schwefeldioxyds dargestellt, bei Zimmertemperatur scheinbar haltbar. Bewahrt man sie jedoch genügend lange auf, — natürlich unter Verhinderung des Zutrittes der Aussenluft, — so verlieren sie dauernd SO_2 , ähnlich einem Kieselsäuregel, das bei Alterung seinen Wassergehalt dauernd vermindert. Schon früher hat *F. Ephraim*¹⁾ ein ähnliches Verhalten bei Schwermetallcarbonaten und -sulfiten festgestellt, wo es allerdings erst bei höheren Temperaturen bemerkt wird und es auch für *niedere Abbaustufen von Ammoniakaten* erwiesen. Deren Verhalten im Ammoniakgleichgewicht haben später *W. Biltz* und *Hüttig*²⁾ passend mit dem der *Zeolithe* im Wasserdampfgleichgewicht verglichen. Durch vorübergehende Unterschreitung der Versuchstemperatur lassen sich also bei diesen Additionsprodukten des SO_2 an Natriumsalze Zusammensetzungen gewinnen, die keinem Gleichgewichtszustand entsprechen und dennoch eine gewisse Stabilität besitzen. Im Laufe von Monaten geben sie den grössten Teil ihres SO_2 -Gehaltes wieder ab. Einzig das propionsaure Natrium verliert seinen SO_2 -Gehalt zwischen 14 und 18° wesentlich schneller. Ob demnach überhaupt Verbindungen der Natriumsalze mit SO_2 im Verhältnis 1 : 1 einen besonders ausgezeichneten Charakter haben, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden; es ist aber wahrscheinlich, weil die Zusammensetzung in allen Fällen einer derartigen Formel anfangs sehr nahe kommt und weil sie auch bei den Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalzen stets nahe erreicht wird. Bei diesen findet der Selbstabbau nicht oder nur in viel geringerem Masse statt. Die bei ihnen beobachteten Gewichtsverluste können wenigstens zum Teil auch auf Verlust durch Diffusion während der Vorbereitung zur Wägung (Herausnahme aus dem Quecksilberschluss und Aufsetzung von Gummikappen) beruhen.

Die SO_2 -Additionsprodukte der Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze zeigen auch bei *höheren Temperaturen* bemerkenswerte Beständigkeit. Erst bei 80° oder etwas darüber erfolgt schnellerer Gewichtsverlust. Da derselbe meist mit Bräunung der Substanz, zuweilen auch mit Schmelzung verbunden ist, so handelt es sich nicht um eine blosser Abgabe von SO_2 , sondern teilweise auch um anderweitige Reaktion. In manchen Fällen wurden erhebliche SO_2 -Mengen auch bei noch höheren Temperaturen zurückgehalten (vgl. die Be-

¹⁾ B. 52, 941 (1919).

²⁾ Z. an. Ch. 119, 126 (1921).

schreibung der Versuche). Die Formiatverbindungen erleiden bei höherem Erhitzen eine Zersetzung, die zur Abscheidung elementaren Schwefels führt; die anderen erleiden eine solche Zersetzung nicht.

Die Verbindungen sind bei Zimmertemperatur alle weiss oder wenig verfärbt. Nur die Formiate sind orange und ähneln in ihrer Farbe den SO_2 -Additionsprodukten an Alkalijodide. Sie erteilen auch dem flüssigen SO_2 eine Färbung. Von den anderen Salzen lösen sich besonders die Caesiumverbindungen merklich im flüssigen SO_2 , jedoch ohne Färbung. Einige von ihnen vermögen seinen Siedepunkt so heraufzusetzen, dass noch oberhalb 0° flüssige Phase vorhanden ist.

Die Aufnahmefähigkeit für SO_2 ist nicht an die fettsauren Alkalisalze gebunden. Wir fanden ganz ähnliche Verhältnisse bei den Benzoaten. Auch hier addierte das Natriumsalz schlechter als das Rubidium- und Kaliumsalz, von denen eine Verbindung 1 : 1 bis etwa 60° beständig ist. Die Aufnahmefähigkeit der organischen Alkalisalze für SO_2 dürfte recht allgemein sein. Die Gleichmässigkeit in Verhalten und Stabilität der SO_2 -Additionsprodukte der Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze erinnert an diejenige der Alkalijodid- SO_2 -Verbindungen.

Die käuflichen, konzentrierten Natriumbisulfitlösungen haben bekanntlich stets gelbe Farbe. Über den Ursprung dieser Gelbfärbung konnten wir in der Literatur keine Angaben finden. Gewiss haben viele Chemiker angenommen, dass sie einer Verunreinigung ihre Entstehung verdankt. Das ist aber nicht so; wahrscheinlich befindet sich in den höchstgesättigten Alkalibisulfitlösungen wirklich eine gelbe Verbindung, die bei der Verdünnung zerfällt oder sich umlagert, hohe Färbekraft besitzt, aber nur in geringer Menge in der Lösung vorhanden ist.

Wir versuchten, die oben beschriebenen Additionsprodukte von SO_2 an fettsaure Alkalisalze auch aus wässriger Lösung zu erhalten. Als wir zu diesem Zwecke die Lösungen der genannten Salze mit SO_2 sättigten, trat keine Ausfällung eines Komplexes ein, wohl aber färbten sich die konzentrierteren Lösungen schön gelb. Bei noch höherer Konzentration trat Ausfallen von farblosem Alkalibisulfit ein, wobei sich die Lösung wieder entfärbte. Aus den Benzoatlösungen fiel natürlich sehr bald Benzoësäure aus.

Da in diesen Lösungen mit einem Freiwerden von Fettsäure und Bildung von Alkalisulfit zu rechnen war, so führten wir zunächst ähn-

liche Versuche bei Abwesenheit von Fettsäure aus, d. h. wir sättigten Alkalihydroxydlösungen mit SO_2 , um das Aufnahmevermögen dieser Lösungen für SO_2 festzustellen. *Dabei trat nun auch bei Anwendung reinster Reagentien die erwähnte Gelbfärbung der Lösung auf*, gleichgültig ob wir Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd oder Ammoniumhydroxyd mit SO_2 sättigten. In weiterem Verfolg der Erscheinung fanden wir, dass ausser Lösungen von Alkalihydroxyden solche von Alkalicarbonaten, -sulfiten, -bisulfiten, -formiaten und -acetaten die gelbe Färbung beim Sättigen mit SO_2 ergaben, ebenso, wenn auch schwächer, Lösungen von Calciumhydroxyd und Zinkacetat. Nicht aber trat die Färbung auf bei den Lösungen von Alkalichloriden, -nitraten, -sulfaten, -bisulfaten, auch nicht bei den Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten (ausser vom Calcium), bei den Hydroxyden von Magnesium und Cadmium, sowie auch bei freier Schwefelsäure.

Die gelbe Farbe tritt nicht auf in Alkalihydroxydlösungen, die schwächer als halbnormal sind. Sie erreicht ihr Maximum bei fünf-fach normalen Lösungen und ist in diesen noch ganz haltbar. Bei sechsfach normalen Lösungen tritt nach einiger Zeit Auskrystallisation von Bisulfit ein, verbunden mit einer Aufhellung des Farbtones. Die Farbe ist bei Natrium-, Kalium- und Ammoniumsallösungen nicht sehr verschieden, bei den letztgenannten vielleicht am intensivsten. Sie ist derjenigen einer verdünnten Chromatlösung sehr ähnlich. Wir verglichen die optischen Spektren scheinbar gleichgefärbter Chromat- und Sulfitlösungen und fanden sie vollkommen identisch: Der kurz-wellige Teil des Spektrums wird in der konzentriertesten Sulfitlösung bei Schichtdicke von 3,3 cm bis etwa zur Mitte zwischen F- und G-Linie vollkommen ausgelöscht, dann erfolgt allmähliche Aufhellung, die von der F-Linie ab vollkommen ist. Die Auslöschung durch die Sulfitlösung erstreckt sich ein wenig weiter zum roten Ende hin, als die der für das Auge gleich gefärbten Chromatlösung, doch ist der Unterschied nur gering.

Dass die Gelbfärbung durch eine Verbindung hervorgerufen wird, die sich beim Verdünnen der Lösung verändert, ergab sich daraus, dass die gelbe Lösung bei der Verdünnung dem Beer'schen Gesetz nicht gehorcht. So zeigte eine Lösung des Kaliumsalzes bei fünffach normaler Konzentration des K. eine mehr als zehnfach so grosse Farbtintensität als bei einfach normaler Konzentration, während nach dem Beer'schen Gesetz nur die fünffache Intensität zu erwarten war. Genauerer hierüber vgl. bei der Beschreibung der Versuche.

Die gelbe Verbindung zu isolieren gelang nicht. Sicher ist, dass kein sehr grosser Überschuss von SO_2 über die Formel des Bisulfites durch Alkalilösungen aufgenommen werden kann. Wenn man annimmt, dass in konzentrierteren Lösungen das Lösungswasser selbst noch sein ursprüngliches, eigenes Lösungsvermögen für SO_2 besitzt, so beträgt die Aufnahme von SO_2 pro Mol. Hydroxyd bei Lösungen von zweifacher bis fünffacher Normalität ziemlich gleichmässig ungefähr 0,68 Mol., während die Bildung von Bisulfit 1 Mol. SO_2 erfordern würde. Wenn man umgekehrt annimmt, dass das Lösungswasser gar keine Aufnahmefähigkeit für SO_2 besitzt, so errechnet sich aus unseren Versuchen eine Aufnahme von ziemlich genau 1 Mol. SO_2 in fünffach normalen und 2 Mol. SO_2 in einfach normalen Hydroxydlösungen. Die Wahrheit liegt jedenfalls in der Mitte. Von Interesse ist dabei, dass, welche Rechnung man auch zugrunde legt, *gerade in den konzentriertesten (gelbsten) Lösungen der SO_2 -Gehalt die von der Bisulfitformel geforderte Menge höchstens ganz unwesentlich überschreitet.* Will man also annehmen, dass der gelbfärbende Körper in nicht zu kleinen Mengen in der Lösung vorhanden ist, so kann man das nur auf Grund der Anschauung, dass das Bisulfit in Lösung zum Teil in Sulfit und freies SO_2 gespalten ist, von welchem letzterem sich ein Teil an noch vorhandenes Bisulfit anlagert¹⁾. Diese Annahme kann zutreffen. Es wird aber schwer sein, ihre Richtigkeit zu prüfen, da die Verschiedenartigkeit der in einer solchen wässrigen Lösung vorhandenen Bestandteile, — man muss ja sogar auch mit unhydratisiertem SO_2 rechnen, ganz abgesehen von den vielen verschiedenen, denkbaren Ionenarten, — die Betrachtung des Gleichgewichtes und seine experimentelle Ermittlung sehr erschwert. Aus diesem Grunde können auch Verteilungsversuche, die wir unternahmen, um die Bildung eines Komplexkörpers zu ermitteln, keinen sicheren Anhalt geben. Sie wurden nach der Methode vorgenommen, die *Dawson* und *Mc. Crae*²⁾ für die Existenz von Ammoniakaten der Schwermetallsalze angewandt haben und führten zu einem ähnlichen Resultat wie die oben angeführten Absorptionsversuche, bei deren Berechnung angenommen

¹⁾ Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht auch die Erscheinung der Aufhellung der Lösung während der Auskrystallisation von Bisulfit. In der zuerst erhaltenen Lösung ist mehr des normalen Sulfites und mehr des Additionsproduktes von SO_2 an Bisulfit enthalten. Gleichen sich diese unter Bildung von Bisulfit aus, so krystallisiert letzteres aus (in sechsfach norm. Lösung oft erst im Laufe von Stunden), die Lösung verarmt dabei an Additionsprodukt und wird heller.

²⁾ Z. an. Ch. **26**, 94 (1901).

war, dass das Lösungswasser noch seine gesamte Lösungsfähigkeit für SO_2 behalten habe: in Lösungen von fünffacher bis zweifacher Normalität besass ein Mol. Alkalihydroxyd eine Aufnahmefähigkeit von ca. 0,8 Mol. SO_2 (statt 1 Mol. für die Bildung von Bisulfit). Aber wesentlich ist auch bei diesen Versuchen, dass die Komplexbildungsfähigkeit sich als jedenfalls nicht gross erwiesen hat.

Wenn wir dennoch auf die Gegenwart von Komplexen schliessen möchten, so geschieht dies deshalb, weil der Farbton dieser Lösungen ganz der gleiche ist, wie derjenige, der beim Behandeln von Alkalijodid- oder -rhodanidlösungen mit SO_2 entsteht. Letzterer ist aber sicher durch Komplexverbindungen hervorgerufen, denn diese lassen sich in festem Zustande isolieren. Nun zeigte aber ein Farbvergleich, dass bei gleicher Konzentration die gelbe Alkalisulfitlösung um etwa das 300fache heller war, als eine Lösung von KJ_4SO_2 . Nimmt man nun an, dass die komplexen Ionen in beiden Lösungen die gleiche Färbung haben und dass, — was sicher übertrieben ist —, in der KJ_4SO_2 -Lösung alle Molekeln komplex sind, so wäre in der Sulfitlösung nur jede dreihundertste Molekel komplex und es liesse sich wohl verstehen, weshalb diese geringe Menge nicht leicht durch die Mehraufnahme von SO_2 über Bisulfit hinaus beobachtbar ist.

Ausser durch Komplexbildung könnte die gelbe Farbe auch durch Bildung von Pseudosalz hervorgerufen sein. Dann wäre natürlich ein Plus von SO_2 überhaupt nicht erforderlich. Es muss der Zukunft vorbehalten bleiben, diese zweite Art der Deutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Experimenteller Teil.

Additionsverbindungen von SO_2 an fettsaure Salze.

Die Addition von gasförmigem SO_2 an fettsaure Salze verläuft langsam. Sie wurde in den früher¹⁾ beschriebenen Kölbchen ausgeführt. Dabei addierte ameisen-saures und essigsaures Kalium innerhalb weniger Stunden eine viertel bis eine halbe Molekel SO_2 , dann innerhalb weiterer 24 Stunden soviel SO_2 , dass die Gesamtmenge etwa $\frac{3}{4}$ Molekeln entsprach. Nunmehr kam die SO_2 -Aufnahme zum Stillstand. Unter Verwendung von flüssigem SO_2 wurden dagegen in kürzerer Zeit merklich grössere Mengen aufgenommen. Die folgenden Versuche wurden daher alle so angestellt, dass auf dem entwässerten fettsauren Salz ein Quantum SO_2 verflüssigt wurde und dass nach mehrstündiger Einwirkung der unverbunden gebliebene Rest des SO_2 durch Temperatursteigerung auf etwa 0° verdunstet wurde. Fortgehen von SO_2 bei weiterer Erwärmung wurde dadurch festgestellt, dass das Ansatzrohr des Kölbchens unter Quecksilber tauchte, in dem aufsteigende Blasen von SO_2 sichtbar wurden. Die Gewichtskontrolle erfolgte nach Aufsetzen von Kappen auf die Öffnungen der Kölbchen.

¹⁾ B. 52, 946 (1919).

Lithiumsalze.

Essigsäures Lithium blieb in flüssigem SO₂ völlig unverändert.

Natriumsalze.

Ameisensäures Natrium. — Eine Gewichtszunahme bei Behandlung mit flüssigem SO₂ konnte nicht festgestellt werden. Jedoch nahm das Salz unterhalb – 8° im flüssigen SO₂ einen Stich ins Bräunliche an, der aber nach Verdampfung des SO₂ wieder verschwunden war. Eine Veränderung war nicht festzustellen.

Essigsäures Natrium. — Das entwässerte Salz nahm etwas mehr als 1 Mol. SO₂ auf, das bei Zimmertemperatur nur sehr langsam entwich. Erst nach 3–4 Tagen war die Hälfte davon weggegangen, die zweite Hälfte entwich noch langsamer. Das nach drei Wochen noch verbleibende Mehrgewicht, das etwa einem Zehntel Mol. SO₂ entsprach, rührte wohl nicht von bloss addiertem SO₂ her, sondern von einer teilweisen Umsetzung unter der Wirkung geringer Feuchtigkeitsmengen oder von mässiger Sulfatbildung.

4,36 gr CH₃·CO₂Na hielten nach Digestion unter flüssigem SO₂, darauf folgender Erwärmung auf 3° und eintägigem Stehen bei dieser Temperatur 3,93 gr, d. i. 1,15 Mol. SO₂ zurück. Sie wurden dann auf 15°, nach 24 Stunden auf 18° erwärmt und enthielten dabei nach

1	2	3	4	14	20 Tagen-
3,84	2,72	1,19	0,89	0,51	0,49 gr SO ₂
1,12	0,80	0,35	0,26	0,15	0,14 Mol. SO ₂ pro Mol. Salz

Propionsäures Natrium. — Das äusserst hygroskopische Salz wurde im Kälbchen selbst im Heissluftbade unter Durchleiten von Wasserstoff bei 150° entwässert. Unter dem flüssigen SO₂ nahm es ein gequollenes Aussehen an, die Farbe blieb weiss. Nach Verdunstung des flüssigen SO₂ wurde es beim Schütteln wieder pulverig. Die Substanz addierte etwa 1,3 Mol. SO₂, verlor davon unterhalb 14° nur wenig, wurde aber bei 18° in wenigen Tagen ganz abgebaut. Bei zwei Versuchen hatten 1,45 bzw. 2,59 gr Salz addiert nach

Tagen	1	1½	2½	55	1½	2½	4½
bei	3°	11°	14°	ca. 19°	– 1°	10°	18°
gr SO ₂	1,24	1,15	0,86	0,09	2,38	2,27	0,11
Mol. SO ₂	1,28	1,19	0,89	0,09	1,37	1,31	0,06

Buttersäures Natrium. — Äusseres Verhalten des Additionsproduktes wie beim propionsäuren Natrium. Die Abgabe des SO₂ erfolgt aber hier nicht sprungweise wie bei diesem, sondern ganz allmählich wie beim essigsäuren Salz.

1,83 gr Salz enthielten nach Vertreibung des flüssigen SO₂ und eintägigem Stehen bei 0° 1,50 gr d. h. 1,42 Mol. SO₂. Sie enthielten bei weiterem Stehen bei 18° nach

1	3	7	9	11	13	15	18	22	27	34	Tagen
1,41	1,25	1,06	0,95	0,85	0,79	0,71	0,48	0,34	0,19	0,14	gr SO ₂
1,33	1,18	1,00	0,90	0,80	0,75	0,67	0,45	0,32	0,18	0,13	Mol. SO ₂

Valeriansaures Natrium. — Das Salz nahm 1 Mol. SO₂ auf, wovon die Hälfte in etwa drei Wochen bei 20° entwich. Beim Erwärmen lassen sich dann bei etwa 60° innerhalb weniger Stunden noch erhebliche Quantitäten austreiben, langsamer, aber merklich, entweicht schon bei 45° das Gas. Es scheint, als ob hier neben einer Verbindung mit 1 Mol. SO₂ eine solche mit ½ Mol. besteht.

Aus den zahlreichen Versuchen sei nur einer angeführt, bei dem 3,81 gr Salz bei 0° 2,10 gr d. i. 1,06 Mol. SO₂ zurückhielten. Diese Substanz enthielt bei 20° nach

2	3	6	12	20	Tagen
1,54	1,42	1,30	1,16	1,11	gr SO ₂
0,78	0,72	0,66	0,59	0,56	Mol. SO ₂

Nach zweistündigem Erwärmen auf 45° hatte sie 0,12 gr SO₂, entspr. 0,06 Mol. abgegeben, darauf nach dreistündigem Erwärmen auf 60° 0,37 entspr. 0,19 Mol.

Anhang: Benzoësaures Natrium. — Auch dies Salz erwies sich zur Aufnahme von SO₂ fähig, doch betrug dieselbe nicht mehr als ¾ Mol., von denen etwa ein halbes bei Zimmertemperatur langsam entwich. Der Rest war auch bei höherer Temperatur nicht völlig austreibbar. Es findet hier wahrscheinlich noch eine andersartige Reaktion als blosse Anlagerung von SO₂ statt.

Kaliumsalze.

Ameisensaures Kalium. — Addition von SO₂ erfolgt nur in geringem Umfang. Zwar wurden bei - 6° noch Gewichtszunahmen beobachtet, die mehr als einem Mol. SO₂ entsprachen, doch liess sich nicht entscheiden, ob es sich dabei nicht noch um flüssiges SO₂ handelte, dessen Siedepunkt durch Auflösen von Salz erhöht war. Schon bei - 2° entsprach der Gehalt an SO₂ nur etwa 0,7 Mol. Bei Zimmertemperatur sank er in 1-2 Tagen auf etwa 0,4 Mol. und blieb dann konstant. Beim Erhitzen auf 60° wurde nur wenig SO₂ abgegeben, bei 80° entwich noch etwa 0,2 Mol., so dass hier nur ein kleiner Rest von SO₂ noch zurückblieb. Formel und Abbau des Produktes sind also schlecht definiert. Bemerkenswert war, dass das über dem Salz verflüssigte SO₂ eine orangerote Färbung annahm; auch nach dem Verdunsten der sichtbaren Mengen von flüssigem SO₂ hinterblieb der Rückstand bei - 6° als Körper von bichromatähnlicher Färbung, die dann die Farbe geglühten Bleichromats annahm. Um 0° herum wurde er bräunlich, bei Zimmertemperatur wieder ganz weiss. Die Farbe erinnert an die der Additionsprodukte von Alkalijodiden an SO₂; vgl. hierzu auch das Rubidiumformiat.

Essigsäures Kalium. — Das Salz wird von flüssigem SO_2 nicht sichtbar gelöst, nimmt aber unter ihm teilweise eine citronengelbe Färbung an, die bei 0° wieder verschwunden ist und möglicherweise von einer SO_2 -reicheren Verbindung herrührt. Der Rückstand enthält bei 0° ziemlich genau ein Mol. SO_2 , verliert beim Stehen, ja selbst beim Erhitzen auf 70° nur wenig davon, gibt aber bei weiter steigender Temperatur SO_2 ab, ohne eine bestimmte Temperaturschwelle der Entwicklung zu zeigen. Selbst bei 175° ist noch nicht alles SO_2 ausgetrieben. Von zahlreichen Versuchen sei einer hier wiedergegeben:

3,24 gr Salz hielten bei 0° nach 12 Stunden noch 2,17 gr SO_2 , entsprechend 1,03 Mol. zurück. Nach Aufbewahrung bei Zimmertemperatur enthielten sie nach 13 Tagen noch 2,7 gr SO_2 , entspr. 0,98 Mol. Nach weiterem Aufheben unter allmählicher Temperatursteigerung innerhalb 9 Stunden auf 70° waren noch 1,99 gr SO_2 , entspr. 0,94 Mol. im Salz enthalten. Als dann die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 170° erhöht wurde, betrug der SO_2 -Gehalt nur noch 0,58 gr entspr. 0,28 Mol. Bei 170° trat sichtbare Zersetzung ein.

Propionsäures Kalium. — Die Erscheinungen sind hier die gleichen, wie beim essigsäuren Salz. Beim Verdunsten des SO_2 erscheinen an den Wandungen kleine Mengen farbloser Nadelchen, die offenbar in der Flüssigkeit gelöst waren. Bei 97° wird die Masse bräunlicher, bleibt jedoch noch trocken, gegen 200° wird sie feucht und grauschwarz. Es war jedoch schon bei 97° teilweise Zersetzung eingetreten, denn mit Wasser bildete sich eine schwarzbraune Lösung von widerwärtigem Geruch. — Ein Versuch bezüglich des Gewichtsverlustes bei gewöhnlicher Temperatur wurde über eine Zeit von $11\frac{1}{2}$ Monaten ausgedehnt; er zeigte, dass eine *dauernde Gewichtsabnahme* stattfindet. Die angewandte Substanz, die anfangs pro Mol. Salz 0,83 Mol. SO_2 enthielt, hatte bei Zimmertemperatur innerhalb der erwähnten Zeit 0,11 Mol. abgegeben. — Auch hier, wie in den folgenden Fällen, sei wieder nur einer der zahlreichen angestellten Versuche zahlenmässig wiedergegeben:

2,21 gr entwässertes Salz hielten nach Verdunstung des flüssigen SO_2 und Aufbewahrung während eines Tages bei -3° noch 1,25 gr SO_2 , entspr. 1,07 Mol. zurück. Nach Temperatursteigerung während eines Tages auf 8° betrug der SO_2 -Gehalt 1,26 gr, entspr. 1,00 Mol. Er sank dann sehr langsam bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Monaten auf 1,18 gr, entspr. 0,94 Mol. Diese Substanz enthielt nach allmählicher Temperatursteigerung auf 80° innerhalb 9 Stunden noch 1,15 gr SO_2 , entspr. 0,91 Mol. Bei weiterer Temperaturerhöhung wurde die Gasentwicklung stärker. Nach halbstündigem Erhitzen auf 97° war der SO_2 -Gehalt schon auf 1,01 gr, entspr. 0,80 Mol. gesunken; er betrug nach sechsständigem Aufenthalt bei dieser Temperatur noch 0,37 gr, entspr. 0,29 Mol., um dann nicht weiter zurückzugehen (vgl. jedoch das oben über stattgehabte Zersetzung Mitgeteilte).

Buttersäures Kalium. — Das Verhalten ist dem des propionsäuren Salzes völlig gleich. Die bei 80° eintretende Zersetzung war hier noch deutlicher sichtbar. Das Produkt mit 1 Mol. SO_2 zeigt bemerkenswerte Beständigkeit bis zu dieser Temperatur.

2,34 gr Salz addierten bei 0° 1,25 gr SO_2 , entspr. 1,04 Mol. Nach dreitägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur war der Gehalt auf 1,20 gr entspr. 1,00 Mol. SO_2 zurückgegangen. Innerhalb 19 Tagen sank er dann nur um 0,04 gr, entspr. 0,03 Mol. Bei 80° zeigte die Substanz noch keine wesentliche Gasentwicklung, wohl aber bei 97° .

Valeriansaures Kalium. — Die Erscheinungen sind die gleichen wie beim buttersauren Salz, doch scheint die Stabilität der SO_2 -Verbindung geringer; ihr Gewicht sank bei Zimmertemperatur noch etwas rascher als das der Propionat-Verbindung. Unterhalb 0° ist möglicherweise eine Verbindung mit noch mehr als 1 Mol. SO_2 beständig. Die Zersetzung wird hier bei 80° schon durchgreifend.

2,03 gr Salz enthielten nach

1	2	4	8	11	15	18	Tagen
1,71	1,02	0,97	0,94	0,92	0,90	0,88	gr SO_2
1,84	1,10	1,04	1,01	0,99	0,97	0,95	Mol. SO_2

Während des ersten Tages wurde bei 0° , dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Bei allmählicher Temperatursteigerung der 18 Tage aufbewahrten Substanz bis auf 80° enthielt sie nach 5 Stunden noch 0,82 gr SO_2 , entspr. 0,88 Mol.; dann trat schnellerer Gewichtsverlust ein.

Anhang: Benzoësaures Kalium. — Die Erscheinungen waren ähnlich wie bei den vorigen Salzen: Bei gewöhnlicher Temperatur enthielt die Verbindung 1 Mol. SO_2 , die sie sehr langsam abgab. Eine raschere Abgabe erfolgte gegen 60° , wo mindestens eine halbe Molekel SO_2 schnell entweicht.

4,04 gr wasserfreies Salz hatten bei -4° 12 Stunden nach Entweichen des verflüssigten SO_2 noch 1,65 gr SO_2 , d. h. 1,01 Mol. zurückbehalten. Bei zweitägigem Aufbewahren, während dessen die Temperatur auf 16° stieg, war das Gewicht des SO_2 auf 1,60, d. h. 0,99 Mol. zurückgegangen und verminderte sich dann innerhalb von 10 Tagen bei Zimmertemperatur auf 1,48 gr, d. h. 0,91 Mol. Als diese Restsubstanz auf 60° erhitzt wurde, enthielt sie nach 7 Stunden noch 0,74 gr, das sind 0,45 Mol. Langsames Entweichen findet aber auch bei tieferen Temperaturen statt. In einigen Fällen liess sich eine solche Substanz bei 60° leicht bis zum Gehalt von 0,2 Mol. SO_2 abbauen, einmal wurde ein höherer SO_2 -Gehalt bis etwa 160° zurückgehalten und entwich erst dann. Die Ursache für diese Verschiedenheit im Verhalten konnte nicht sicher festgestellt werden, möglicherweise spielt ein geringer Wassergehalt und die dadurch ermöglichte Umsetzung eine Rolle.

Beim Überschichten von Kaliumbenzoat mit flüssigem SO_2 bedeckte sich das Salz mit einer citronengelben Kruste, die unteren Partien blieben aber weiss. Als Benzoat und SO_2 in ein Rohr eingeschmolzen wurden, verschwand die gelbe Farbe, als das Rohr auf Zimmertemperatur erwärmt wurde.

Rubidiumsälze.

Ameisensaures Rubidium. — Über dem Salz, das im Kölbchen selbst bei 220° im Wasserstoffstrom entwässert worden war, wurde SO_2 verdichtet. Dasselbe nahm hier die gleiche orangerote Färbung an, die bereits beim ameisensauren Kalium beobachtet worden war und die bei den Salzen der höheren Fettsäuren nicht oder nur sehr viel schwächer auftritt. Nach Verdunsten des SO_2 hatte das Salz, das nicht in Lösung gegangen war und eine schwach gelbliche Farbe angenommen hatte, etwas mehr als 1 Mol. SO_2 zurückbehalten, nämlich bei einem Versuch bei 0° 1,14 Mol., bei einem zweiten bei 7° 1,04 Mol. Hiervon verlor es bei Zimmertemperatur so viel, dass der Gehalt noch etwa 0,9 Mol. betrug; er ging dann in einigen Tagen noch um einige hundertstel Molekel zurück, und blieb bei etwa 0,8 Mol. ziemlich konstant. Wurde nun

weiter erwärmt, so entwich zunächst nur wenig SO_2 , erst gegen 100° war die Entwicklung stärker, doch blieben noch wesentliche Mengen SO_2 zurück. Bei 120° färbte sich die Substanz gelblich und unter Entweichen von Kohlenoxyd erfolgte Ausscheidung von elementarem Schwefel, der mit Schwefelkohlenstoff ausziehbar war. Diese Reduktion des Schwefeldioxyds ist an die Gegenwart freier Säure gebunden. Erhitzt man Mischungen von Formiat und neutralem Sulfit auf 150° , so erfolgt keine Umsetzung, auch nicht bei Gegenwart von etwas Wasser; hat man aber vorher mit etwas Ameisensäure durchfeuchtet, so geht die Schwefelbildung bei 150° gut vor sich.

Die lebhaften Farberscheinungen bei Behandlung des Rubidiumformiates mit flüssigem SO_2 veranlassten uns zur Vornahme einiger weiterer Versuche. Es wurde Formiat mit flüssigem SO_2 in einem Glasrohr eingeschmolzen. Dabei färbte sich der untere Teil des festen Salzes orangerot, der obere gelb, als bei -18° opiert wurde. Das SO_2 war hierbei zunächst farblos, färbte sich aber, als im Laufe einiger Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt wurde, gelblich, und nahm später die gleiche gelbe Farbe an, wie die obere Partie des Bodenkörpers. Dessen unterer Teil erlitt allmählich Aufhellung, ging von orangerot in orangegelb über und nahm schliesslich die Farbe des oberen Teiles an. Wurde nach einiger Zeit wieder auf -18° abgekühlt, so trat die orangerote Färbung nicht wieder auf. Als nun das Gefäss einige Wochen bei Winterkälte sich selbst überlassen wurde, hatten Bodenkörper und Lösung die citronengelbe Farbe angenommen, die bei Additionsprodukten von SO_2 oft beobachtet wird. An den Wandungen waren kleine Mengen von gelben Kryställchen auskrystallisiert, die die Farbe, aber nicht die Form des Schwefels hatten. (Schwefel löst sich übrigens, wie wir feststellten, nicht in flüssigem SO_2 .) Nach weiteren vier Monaten war die flüssige Phase farblos geworden, der grösste Teil des Bodenkörpers, sowie die Kryställchen an den Wandungen waren jetzt citronengelb. Als nun im Sommer einmal die Zimmertemperatur über 28° stieg, trat ein Verfall der gelben Kryställchen ein. Sie wurden weiss. Es handelt sich bei ihnen also wahrscheinlich um einen Komplex, der, ähnlich wie Chlorhydrat, unter Druck bei höherer Temperatur beständiger ist als im offenen Gefäss, aber doch nicht unzersetzt über eine bestimmte Temperatur hinaus erwärmt werden kann.

Essigsäures Rubidium. — Beim Überschichten mit flüssigem SO_2 färbte sich dieses etwas gelblich, das Salz quoll auf und wurde gelb, ohne sich wesentlich zu lösen. Geringe Mengen gelöster Substanz krystallisierten beim Verdunsten des SO_2 an den Wandungen in Form farbloser Nadelchen. Oberhalb 100° bräunt sich die Substanz, bei höherer Temperatur findet völlige Zersetzung statt. Es ist möglich, dass auch die kurz unterhalb 100° beobachteten Gewichtsverluste schon von durchgreifender Zerstörung des Acetats herrühren. Von Zimmertemperatur bis 80° entspricht die Zusammensetzung sehr nahe einem Produkt mit 1 Mol. SO_2 .

5,75 gr wasserfreies Rubidiumacetat hatten nach eintägigem Aufbewahren bei 1° noch 2,81 gr d. i. 1,10 Mol. SO_2 zurückbehalten. Weiter drei Tage bei 18° aufbewahrt, enthielten sie noch 1,04 Mol. (2,66gr) und verloren dann in zwei Monaten nur 0,15 gr, das sind 0,08 Mol. Beim Erhitzen bis 80° entwichen weiterhin 0,11 gr, entspr. 0,04 Mol., der Körper enthielt also immer noch 0,94 Mol. SO_2 .

Propionsäures Rubidium. — Die äusseren Erscheinungen bei der SO_2 -Anlagerung waren die gleichen wie beim Acetat. Das Salz erleidet schon bei 80° allmählich durchgreifende Zersetzung. Bis zu dieser Temperatur ist das bei Zimmertemperatur stabile Additionsprodukt mit 1 Mol. SO_2 sehr beständig, bei niederen Temperaturen

kann die SO_2 -Aufnahme vorübergehend noch grösser werden. Als Beispiel diene folgender Versuch:

5,71 gr propionsaures Rubidium (sorgfältig entwässert) enthielten nach Vorbehandlung mit flüssigem SO_2 noch nach 2 Tagen bei 3° 3,68 gr SO_2 , d. h. 1,59 Mol. Nach sechsständigem Erwärmen auf 6° betrug der Gehalt noch 3,59 gr, d. i. 1,55 Mol. Er sank dann bei Zimmertemperatur nach weiteren

1	3	7	11	40	Tagen
2,63	2,39	2,31	2,28	2,22	gr SO_2
1,14	1,03	1,00	0,99	0,96	Mol. SO_2

Buttersaures und valeriansaures Rubidium. — Die Erscheinungen sind hier so ähnlich den am propionsauren Salz beschriebenen, dass auf genauere Angaben verzichtet werden kann. Auch hier wird bei tieferer Temperatur etwas mehr als 1 Mol. SO_2 zurückgehalten, nämlich beim buttersauren Salz bei 4° 1,27 Mol., beim valeriansauren bei 0° 1,38 Mol. Beide werden aber bei Zimmertemperatur in nicht langer Zeit soweit abgebaut, dass sie fast genau 1 Mol. SO_2 enthalten. Diese Verbindung ist dann über ein grösseres Temperaturintervall sehr beständig. Bei 80° ungefähr zersetzen sich beide Verbindungen unter Bräunung.

Benzoësaures Rubidium. — Unter Erscheinungen, die äusserlich den vorbeschriebenen glichen, hatte das Salz etwas mehr als 1 Mol. SO_2 aufgenommen. Bei 0° zeigte es nach 24 Stunden noch einen Gehalt von etwa 1,1 Mol., der bei Erwärmung auf Zimmertemperatur auf 1 Mol. zurückging und sich dann nur sehr langsam, wenn auch merklich, verringerte. Nach 4 Wochen waren etwa 0,1 Mol. SO_2 entwichen. Erwärmen bis gegen 60° bewirkte keine rasche Gasentwicklung, oberhalb 60° fiel der SO_2 -Gehalt schnell, ohne dass Schwarzwerden eintrat.

Caesiumsalze.

Ameisensaures Caesium. — Die Erscheinungen glichen hier vollständig den beim Rubidiumsalz beobachteten: orangerote Färbung des SO_2 bei tiefer Temperatur, Zurückhalten von etwas mehr als 1 Mol. SO_2 bei 0° , bei Zimmertemperatur Rückgang auf etwas weniger als 1 Mol. SO_2 innerhalb etwa einer Woche, und fast völliger Stillstand der SO_2 -Entwicklung auch beim Erwärmen bis über 80° bei einem Gehalt von etwa 0,9 Mol. SO_2 im Salz. Erst gegen 100° trat wieder Gewichtsverlust ein, wohl unter den gleichen Zersetzungserscheinungen, die beim Rubidiumsalz beschrieben wurden. Bei höheren Temperaturen wurde die Schwefelbildung sehr deutlich.

Essigsäures Caesium. — Das Salz hielt nach dem Verdunsten des verflüssigten SO_2 weit über eine Molekel SO_2 zurück. Siedepunkterhöhung des verflüssigten SO_2 durch gelöstes Caesiumsalz spielt hierbei jedenfalls eine Rolle, denn obgleich beim Verdunsten desselben nur wenige farblose Kryställchen sich an den Wandungen ausschieden, machte doch die Substanz erst einen völlig trockenen Eindruck, wenn der SO_2 -Gehalt (bei 12°) auf 1 Mol. gesunken war. War dieser Punkt erreicht, so erfolgte ein weiterer SO_2 -Verlust bei Zimmertemperatur äusserst langsam. Bei Anwendung von 3,95 gr

wasserfreiem essigsäuren Caesium enthielt der Rückstand nach Verdunstung des flüssigen SO₂ nach

½	1	5	8	16	20	27	Tagen	
bei 5°	10°	12°	Zimmer-Temperatur					
2,58	2,03	1,38	1,30	1,23	1,20	1,19	gr SO ₂	
1,95	1,54	1,05	0,98	0,93	0,91	0,90	Mol. SO ₂	

Bei nunmehrigem Erwärmen des Rückstandes, der ein wenig missfarben war, trat bis 60° kein sehr erheblicher Gewichtsverlust ein. Bei 80° erfolgte langsame, jedoch durchgreifende Zersetzung, indem der Körper feucht wurde und erheblich an Gewicht verlor.

Propionsäures Caesium. — Die Erscheinungen waren hier den am essigsäuren Salz beschriebenen durchaus ähnlich, zum Teil noch ausgesprochener. Die Siedepunkterhöhung des SO₂ durch Auflösung von Salz ging hier so weit, dass bei 1° noch grosse Mengen SO₂ in flüssigem Zustande verharreten. Bei 9° war dann, soweit man nach dem Anblick beurteilen konnte, alles verdampft und das Salz in farblosen Tafeln auskristallisiert, während der ungelöst gebliebene Anteil etwas missfarben aussah. Die Gewichtsverluste sind hier so ähnlich den beim Acetat beobachteten, dass auf Wiedergabe von Zahlen verzichtet werden kann. Bei 9° waren noch mehr als 1½ Mol. SO₂ im Salz enthalten, nach einwöchentlichem Stehen bei 12° war der Gehalt auf 1 Mol. gesunken. Durchgreifende Zersetzung trat hier oberhalb 80° ein.

Buttersäures Caesium. — Auch dieses verhielt sich ähnlich. Bei — 18° war das verflüssigte SO₂ bzw. die Lösung gelblich, der Bodenkörper weiss. Bei Zimmertemperatur blieben rund 1½ Mol. SO₂ im Salz zurück, die sich bei 25tägigem Stehen bis auf 0,98 Mol. verminderten. Zersetzung trat auch hier erst bei 60–80° ein unter vollkommener Verfärbung der Substanz.

Valeriansäures Caesium. — Die Erscheinungen waren die gleichen, doch sank der SO₂-Gehalt bei Zimmertemperatur merklich unter 1 Mol.; er blieb bei etwa 0,7 Mol. konstant, nachdem er anfangs bei 15° 1,60 Mol. betragen hatte. Das Verhalten in der Wärme war ähnlich dem der vorbeschriebenen Salze.

Anhang: **Benzoësaures Caesium.** — Die Lösung in flüssigem SO₂ war gelb bis citronengelb, der darin enthaltene Bodenkörper ein gelblicher Brei. Bei 17° kristallisierten der Wandung entlang glänzende, weisse Schüppchen aus, die sich bis 130° nicht veränderten, also vielleicht nicht aus dem Additionsprodukt bestanden. Bei 20° enthielt der Rückstand nach 6 Tagen ein Mol. SO₂, wovon er dann bei längerem Stehen kleine Mengen abgab. Schnelle Gewichtsverminderung erfolgte zwischen 75 und 78°.

Die Bariumsalze der Ameisen- und Essigsäure nahmen nur sehr wenig SO₂ auf, die Gewichtsvermehrung entsprach 0,05 bis höchstens 0,1 Mol. SO₂. Ebenso addierte benzoësaures Silber nur ganz wenig SO₂. Freie Benzoëssäure nahm nur in minimaler Menge (0,02 Mol.) Schwefeldioxyd auf, dagegen löste sich in Eisessig etwas mehr: 19,52 gr Eisessig nahmen 4,31 gr SO₂ bei Zimmertemperatur auf, aber diese Menge entspricht auch nur 0,21 Mol. SO₂, so dass eine Verbindung hier nicht entstanden ist.

Aufnahmefähigkeit wässriger Alkalihydroxydlösungen für SO₂-Gas.

Alle Sättigungsversuche wurden bei 25° ausgeführt. Die Flüssigkeiten befanden sich hierbei in Waschflaschen, durch die SO₂ geleitet wurde. Nachdem wurde eine geeignete Anzahl von cm³ entnommen und nach der jodometrischen Methode titriert. Bei den verdünnteren Lösungen mag der bei letzterer Operation unvermeidliche Luftzutritt einen merklichen Einfluss auf das Resultat gehabt haben, so dass die mit diesen erhaltenen Werte weniger zuverlässig sind als die mit den konzentrierteren. Im gleichen Thermostaten wurden jeweiligen Wasserproben mit SO₂ gesättigt. Der Mittelwert ihrer SO₂-Aufnahme betrug in 17 Versuchen, die neben der Sättigung der Lauge ausgeführt wurden, 8,48 gr SO₂ in 100 cm³ Wasser bei 25°.

Alle folgenden Daten sind Mittelwerte mehrerer Bestimmungen.

SO₂-Aufnahme durch NaOH-Lösung.

Na OH		1 cm ³ Lösung nahm auf		Mehraufnahme gegenüber Wasser		gr-Mol. SO ₂ pro gr-Mol. NaOH	
gr/cm ³	gr-Mol./Lit.	gr SO ₂	gr-Mol./Lit.	in gr/cm ³	in gr-Mol./Lit.	mit	ohne
						Abzug der SO ₂ -Lösl. in Wasser	
0,1858	4,64	0,2853	4,45	0,2006	3,14	0,68	0,96
0,1486	3,71	0,2455	3,83	0,1607	2,51	0,68	1,04
0,1103	2,76	0,2040	3,19	0,1192	1,86	0,68	1,16
0,0753	1,88	0,1536	2,40	0,0688	1,08	0,57	1,28
0,0370	0,93	0,1206	1,88	0,0358	0,56	0,61	2,02

SO₂-Aufnahme durch KOH-Lösung.

KOH		1 cm ³ Lösung nahm auf		Mehraufnahme gegenüber Wasser		gr-Mol. SO ₂ pro gr-Mol. KOH	
gr/cm ³	gr-Mol./Lit.	gr SO ₂	gr-Mol./Lit.	in gr/cm ³	in gr-Mol./Lit.	mit	ohne
						Abzug der SO ₂ -Lösl. in Wasser	
0,2559	4,46	0,2962	4,63	0,2114	3,30	0,72	1,01
0,2031	3,62	0,2518	3,93	0,1669	2,60	0,72	1,08
0,1547	2,76	0,2202	3,44	0,1354	2,11	0,76	1,24
0,1024	1,83	0,1718	2,68	0,0870	1,36	0,74	1,47
0,0524	0,94	0,1185	1,85	0,0337	0,52	0,56	1,97

Verteilung von SO₂ zwischen Alkalihydroxydlösung und Benzol.

In Anlehnung an eine Methode von Dawson und Mc. Crae¹⁾, welche die Komplexbildungsfähigkeit des Ammoniaks mit Salzen in wässriger Lösung bestimmten, wurden ungefähr fünffach, vierfach, dreifach, zweifach und einfach normale Lösungen von Alkalilauge, deren Gehalt an Hydroxyd titrimetrisch genau ermittelt wurde,

¹⁾ Z. an. Chem. 26, 102 (1901).

im Thermostaten bei 25° mit SO₂ gesättigt. In jeder dieser Lösungen wurde die beim Schütteln mit dem doppelten Volumen Benzol an dieses abgegebene SO₂-Menge bestimmt. Bezeichnet man mit

k den Verteilungskoeffizienten zwischen reinem Wasser und Benzol,

H die Konzentration des Hydroxyds,

SO₂₍₁₎ die Konzentration des SO₂ in der Lauge,

SO₂₍₂₎ die Konzentration des SO₂ im Benzol,

alles in Grammol. pro Liter, so ergibt

$$x = \frac{SO_{2(1)} - k \cdot SO_{2(2)}}{H}$$

die Anzahl Molekeln SO₂, die mit einem Alkalihydroxyd in Verbindung getreten sind.

Im Mittel von vier Versuchen wurde

$$k = \frac{SO_2 \text{ (Wasser)}}{SO_2 \text{ (Benzol)}}$$

zu 0,689 bestimmt.

Verteilung zwischen Kaliumhydroxydlösung und Benzol.

Hydroxyd gr Mol./Lit.	gr SO ₂ im cm ³ Hydroxyd	gr SO ₂ im cm ³ Benzol	SO ₂₍₁₎ gr Mol./Lit.	SO ₂₍₂₎ gr Mol./Lit.	Mol. SO ₂ auf 1 Mol. Hydroxyd
4,56	0,2530	0,0219	3,95	0,34	0,81
	0,2515	0,0223	3,93	0,35	0,81
3,62	0,2121	0,0261	3,31	0,41	0,84
	0,2136	0,0259	3,33	0,40	0,84
2,76	0,1638	0,0219	2,56	0,34	0,84
	0,1628	0,0203	2,54	0,32	0,84
1,83	0,1104	0,0212	1,72	0,33	0,81
	0,1088	0,0198	1,70	0,31	0,78
0,94	0,0654	0,0303	1,02	0,47	0,73
	0,0655	0,0325	1,02	0,51	0,71

Verteilung zwischen Natriumhydroxyd und Benzol

4,64	0,2526	0,0156	3,95	0,24	0,82
3,71	0,2095	0,0156	3,27	0,24	0,84
2,76	0,1606	0,0171	2,51	0,27	0,84
1,88	0,1080	0,0209	1,69	0,33	0,78
	0,1068	0,0212	1,67	0,33	0,77
0,93	0,0604	0,0286	0,94	0,45	0,68
	0,0592	0,0229	0,92	0,36	0,72

Prüfung des Zerfalls der gelben Sulfit-Komplexe bei Verdünnung auf Grund des Beer'schen Gesetzes.

Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Ammoniumhydroxyd wurden in Lösungen von fünf-, vier-, drei-, zwei- und einfacher Normalität im Thermostaten bei 25° mit SO₂ gesättigt und in einem Kolorimeter ihre Färbung verglichen. In der zweiten Spalte der folgenden Tabelle ist angegeben, wie gross die Schichtdicken gleichgefärbter Lösungen bei Zutreffen des Beer'schen Gesetzes hätten sein sollen, bezogen auf eine Schichtdicke der konzentriertesten Lösung von 10 cm. In der dritten bis sechsten Spalte sind die gefundenen Schichtdicken gleicher Farbstärke aufgezeichnet, verglichen mit einer je 10 cm langen Schicht der fünffach normalen Lösung.

Schichtdicke bei gleicher Farbintensität (cm)

Konz.	Bei Zutreffen des Beer'schen Satzes	Gef. bei NaOH	Gef. bei KOH	Gef. bei NH ₄ OH
5-n	10	10 10 10	10 10 10	10 10 10
4-n	12,5	14,8 14,1 13,8	16,4 15,1 14,3	13,9 12,8 13,8
3-n	16,6	19,1 19,0 19,3	24 23,9 23,4	25,4 22,6 27,7
2-n	25	30,6 30,0 33,5	40,8 42,4 43	52 37,2 50,9
1-n	50	84,4 82,1 87	>100 >100 >100	78,9 93,4 92,4

Die Abweichungen der drei Versuche von einander beim Ammoniumhydroxyd rt wahrscheinlich davon her, dass infolge der bei der Sättigung mit SO₂ auftretenden värmung kleine Mengen von Ammoniak verflüchtigt wurden. Das Nichtzutreffen Beer'schen Gesetzes ist auch hier unverkennbar.

Zusatz von Fremdsalzen vertieft die Farbe ein wenig, wie aus folgenden Zahlen vorgeht:

Schichtdicke bei gleicher Farbintensität (cm)

Konz.	Bei Zutreffen des Beer'schen Satzes	Gef. bei NaOH	Gef. bei KOH	Gef. bei KOH + K ₂ SO ₄
2-n	10	10	10	10
1,5-n	13,3	15,5	15,8	14,7
1-n	20	27	28,4	26,1
0,5-n	40	75	76,1	56,2

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe II. Synthese des 3,4-Dioxy-phenyläthylamins

von

E. Waser und H. Sommer.

(28. XI. 22.)

Das Dioxy-phenyläthylamin wurde bisher auf ziemlich parallel verlaufenden Wegen erhalten, die sich als mehr oder weniger gangbar erwiesen. *Mannich* und *Jacobsohn*¹⁾ gingen vom Eugenol aus, das sie durch Methylieren und Ozonisieren in Homoveratrumaldehyd verwandelten. Das Oxim dieses Aldehyds gab nach der Reduktion und Verseifung das gewünschte Dioxy-amin. *Rosenmund*, *Mannich* und *Jacobsohn*²⁾ liessen sich ein Verfahren schützen, das zur Darstellung des Homoveratrumaldehyds vom 3,4-Dimethoxy- ω -nitrostyrol ausgeht. *Barger* und *Ewins*³⁾ spalteten die beiden Methylgruppen des Homoveratrylamins ab und *Guggenheim*⁴⁾ endlich beschrieb die Bildung dieses dem Adrenalin nahestehenden Amins durch Decarboxylierung des Dioxy-phenylalanins.

Es ist leicht ersichtlich, dass bei allen bisher bekannten Verfahren Ausgangsmaterialien verwendet werden, welche die Brenzcatechin-gruppierung schon enthalten. Wir haben demgegenüber versucht, einen prinzipiell neuen Weg einzuschlagen, indem wir von einer Phenolbase, dem Tyramin, ausgingen und durch Einführung einer zweiten Hydroxylgruppe zum Dioxy-phenyläthylamin gelangten. Da das Tyramin durch Kohlendioxydabspaltung leicht und mit Ausbeuten über 80 Prozent der Theorie aus Tyrosin gewonnen werden kann, und die drei Stufen unseres Verfahrens recht glatt überwunden werden können, so scheint es uns angebracht, unsere Erfahrungen hierüber im Folgenden zu veröffentlichen.

Wir nitrierten das p-Oxy-phenyläthylamin direkt, und ohne es vorher mit besonderen, „schützenden“ Gruppen zu versehen, zum 3-Nitro-4-oxy-phenyläthylamin. (Ausbeute 88 Prozent der Theorie.)

¹⁾ *Mannich* und *Jacobsohn*, B. **43**, 189 (1909).

²⁾ *Rosenmund*, *Mannich* und *Jacobsohn*, D. R. P. 247 906, Kl. 12 q. 11./11./09.

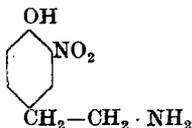
³⁾ *Barger* und *Ewins*, Soc. **97**, 2253 (1910).

⁴⁾ *M. Guggenheim*, H. **88**, 276 (1913). S. a. D. R. P. 275 443, Kl. 12 q. 7./9./13.

Als Nebenprodukt wurde aus den Nitrierungsmutterlaugen das Dinotyramin isoliert, dessen Umwandlung in Trioxy-phenyläthylamin wir später durchzuführen gedenken. Die Reduktion des Nitrokörpers zum 3-Amino-4-oxy-phenyläthylamin wurde durch Zinn und Salzsäure oder einfacher, besser und quantitativ durch Schütteln mit Platinschwarz und Wasserstoff erzielt. Die Einführung der Hydroxylgruppe anstelle der Aminogruppe vollzog sich ähnlich, wenn auch nicht ganz so leicht, wie dies in der ersten Mitteilung¹⁾ bei der Synthese des 3,4-Dioxy-phenylalanins beschrieben wurde. Man diazotiert am besten in schwefelsaurer Lösung mit Bariumnitrit und zersetzt die Diazolösung durch Einfließenlassen in eine siedende, konzentrierte Kupfersulfatlösung.

Experimenteller Teil.

3-Nitro-4-oxy-phenyl-äthylamin.



Zur Nitrierung wurde p-Oxy-phenyläthylamin verwendet, das durch Destillation oder Krystallisation gereinigt worden war. 1 Teil²⁾ der Base wurde in 7 Teilen Wasser suspendiert und unter Kühlung auf 0—5° 3,5 Teile Salpetersäure (spez. Gew. 1,35) unter Rühren tropfenweise zugegeben. Die braunrote, klare Lösung wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei schied sich das Nitrat des Nitro-oxy-phenyläthylamins in Form mikrokrystalliner, warziger Aggregate ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Aus der Mutterlauge konnten bei weiterem ein- bis zweitägigem Stehen noch kleine Mengen des Nitrats gewonnen werden. Das Nitrat wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und lieferte auf Zusatz von Ammoniak in kleinem Überschuss die freie Base.

Das Nitrotyramin bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, undeutliche Prismen und Blättchen von rhombischem Habitus, deren Farbe von Gelb bis Orange wechselt je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie erhalten wurden. Die Base schmilzt bei 217° (korr.) unter Schwärzung und Aufschäumen; sie löst sich in 200 Teilen kaltem und in 120 Teilen heissem Wasser. In Methyl- und Äthylalkohol ist

¹⁾ *E. Waser* und *M. Lewandowski*, *Helv.* **4**, 657 (1921).

²⁾ Wir nitrierten bis zu 30 gr Tyramin in einer Portion.

sie wenig löslich, in Äther und Benzol äusserst schwer oder gar nicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignen sich ausser Wasser noch Nitrobenzol und Amylalkohol. Mit *Millon'schem* Reagens und mit Ferrichlorid treten keine Färbungen auf.

0,007925 gr Subst. gaben 0,015343 gr CO₂ und 0,003750 gr H₂O

0,004255 gr Subst. gaben 0,570 cm³ N₂ (15°, 734 mm)

C₈H₁₀O₃N₂ Ber. C 52,72 H 5,53 N 15,39%
 Gef. „ 52,82 „ 5,30 „ 15,33%

Das Nitrat krystallisiert aus warmem Wasser in Form von stern- und rosettenartig angeordneten, gelben Nadelchen. Es schmilzt bei 208° (korr.) unter Aufschäumen und löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. Die Löslichkeit in Methylalkohol ist ähnlich wie in Wasser, in Alkohol und Aceton dagegen geringer.

0,006545 gr Subst. gaben 0,995 cm³ N₂ (17°, 730 mm).

C₈H₁₀O₃N₂ · HNO₃ Ber. N 17,14% Gef. 17,19%

Das Chlorhydrat bildet grosse, gelblichbraune Blätter, die sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 214,5° (korr.) ohne Zersetzung schmelzen.

0,1670 gr Subst. gaben 0,1077 gr AgCl

C₈H₁₀O₃N₂ · HCl Ber. Cl 16,22% Gef. 15,93%

Das Chloroplatinat krystallisiert aus Wasser in goldgelben Nadeln, die sich ohne zu schmelzen gegen 265° zersetzen. Es löst sich sehr wenig in kaltem, besser in heissem Wasser und ist unlöslich in Alkohol.

0,0864 gr Subst. gaben 0,0217 gr Pt

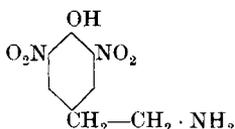
(C₈H₁₀O₃N₂)₂ · H₂PtCl₆ Ber. Pt 25,21% Gef. 25,12%

Das Pikrat wird aus heissem Wasser in mikrokrystallinen, stark gelben Prismen erhalten, die bei 204° unter Bräunung schmelzen.

0,00674 gr Subst. gaben 1,01 cm³ N₂ (17°, 729 mm)

C₈H₁₀O₃N₂ · C₆H₃O₇N₃ Ber. N 17,03% Gef. 16,92%

3,5-Dinitro-4-oxy-phenyläthylamin.



Wenn die Mutterlaugen des Nitrotyramin-nitrats der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden, so schieden sich gewöhnlich nach mehreren Wochen kleine Mengen eines zweiten Nitrokörpers aus.

Es zeigte sich, dass das Nitrat des 3,5-Dinitro-4-oxy-phenyläthylamins vorlag. Es wurde durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt und schied sich in hellgelben, gut ausgebildeten Prismen aus, die bei 163° (korr.) unter Schwärzung und Aufschäumen schmolzen.

Durch Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung wurde die freie Dinitrobase in Form eines feinkrystallinen, leuchtend orangefarbenen Pulvers ausgeschieden. Sie zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 290°.

0,004349 gr Subst. gaben 0,006705 gr CO₂ und 0,001560 gr H₂O

0,004463 gr Subst. gaben 0,720 cm³ N₂ (15°, 735 mm)

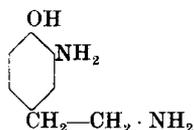
C₈H₉O₆N₃ Ber. C 42,28 H 3,99 N 18,50%

Gef. „ 42,06 „ 4,01 „ 18,49%

Das Pikrat wurde durch Zusammenbringen der Komponenten erhalten. Es ist stark gelb, mikrokristallin und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 196°.

Die Konstitution dieses Dinitrokörpers wurde durch Oxydation zur 3,5-Dinitro-4-oxybenzoësäure nachgewiesen. 0,2 gr Dinitro-tyramin wurden in anfänglich neutraler, wässriger Lösung bis zum Stehenbleiben der Farbe mit Kaliumpermanganat versetzt. Das überschüssige Permanganat wurde durch Ameisensäure zerstört, die Reaktionsflüssigkeit mit viel Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Sie hinterliess nach dem Abdampfen gelbe, längliche Blättchen, deren Schmelzpunkt anfänglich bei 236° lag und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 238° (unkorr.) stieg. Auch die Löslichkeit der Substanz in Wasser und Äther liess die Übereinstimmung mit der von *Salkowski*¹⁾, *Jackson* und *Ittner*²⁾ und von *Morgenstern*³⁾ beschriebenen 3,5-Dinitro-4-oxybenzoësäure erkennen.

3-Amino-4-oxy-phenyläthylamin.



Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Die Lösung von 22 gr Nitrotyramin in 35 gr Wasser und 100 gr konzentrierter Salzsäure wurde

¹⁾ *Salkowski*, A. **163**, 36 (1872); A. **367**, 348 (1909).

²⁾ *Jackson* und *Ittner*, Am. **19**, 33 (1897).

³⁾ *Morgenstern*, M. **31**, 287 (1910).

allmählich mit 45 gr Zinnfolie versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 2- bis 3-stündigem Erwärmen wurde vom unangegriffenen Zinn abfiltriert, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Die Zinnsulfidniederschläge wurden mit Wasser ausgekocht, die Waschwässer mit dem Filtrat vom Zinnsulfid vereinigt und im Vakuum eingedampft. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des so erhaltenen Chlorhydrats mit Ammoniak scheidet sich das freie Aminotyramin als weisser, sich an der Luft bald bräunender Niederschlag ab.

Reduktion mit Platin und Wasserstoff. Eine schwach salzsaure Lösung von Nitrotyramin absorbiert beim Schütteln mit Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur und unter schwachem Überdruck (20 bis 30 cm Wassersäule) sehr rasch die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff und liefert nach dem Aufarbeiten die berechnete Menge reines Aminotyramin-chlorhydrat.

Decarboxylierung von Aminotyrosin.

Erhitzt man Aminotyrosin in einem geeigneten Apparat im Vakuum auf 270 bis 300°, so erhält man unter Kohlendioxydentwicklung ebenfalls kleine Mengen von Aminotyramin; die Hauptmenge des Aminotyrosins wird allerdings unter starker Zersetzung zu kohligen Substanzen abgebaut.

Das 3-Amino-4-oxy-phenyläthylamin wurde meist in Form mikrokrySTALLINISCHER, farbloser Blättchen erhalten. Bei der Sublimation im Vakuum (3 mm Hg, 107 bis 117°) kann man makroskopische, unregelmässig begrenzte Blättchen erhalten, doch ist diese Operation mit Verlusten durch Zersetzung verbunden. Das Aminotyramin löst sich in 160 Teilen kaltem und in 50 Teilen siedendem Wasser und krystallisiert daraus mit 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol ist die Löslichkeit ähnlich wie in Wasser, in Holzgeist dagegen grösser. In Äther, Benzol, Chloroform, Aceton u. dgl. ist die Base unlöslich. In festem Zustande ist die Base beliebig lange haltbar, in gelöstem ist sie sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Base liegt bei 127°, die wasserfreie Base, die man durch mehrstündiges Erhitzen im siedenden Wasserbade über Phosphorpenoxyd im Vakuum erhält, schmilzt unscharf zwischen 145 und 147° (korr.).

Mit *Millon'schem* Reagens entsteht in der Kälte eine gelbe Färbung, in der Hitze trübt sich die Lösung und wird braun. Auf Zusatz von Ferrichlorid entsteht eine tief rotviolette Färbung. Diese Färbung wird auf Zusatz von Natronlauge, Soda oder Ammoniak

gelb, auf Zusatz von Natriumacetat braunrot. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, *Fehling'sche* Lösung in der Hitze reduziert. Eine mit Salzsäure schwach angesäuerte, mit wenig Natriumnitrit versetzte Lösung der Base gibt nach Zusatz von Alkali und wenig α -Naphthol eine dunkelbraunrote Färbung. Auch die Tyrosinase-reaktion tritt auf frischen Kartoffelscheiben ein, wenngleich sie nicht bis zum Schwarz führt, wie beim Tyrosin, sondern über ein starkes Gelb nur bis zu einem schönen *Van Dyk*-Braun.

I.	0,009979 gr Subst. gaben	0,020582 gr CO ₂ und	0,007436 gr H ₂ O
II.	0,003088 gr Subst. gaben	0,455 cm ³ N ₂ (18°, 729 mm)	
III.	0,211281 gr Subst. gaben	0,022401 gr H ₂ O	
IV.	0,004654 gr Subst. gaben	0,740 cm ³ N ₂ (15°, 734 mm)	
	C ₈ H ₁₂ ON ₂ · H ₂ O Ber.	C 56,43 H 8,29 N 16,46	H ₂ O 10,58%
		Gef. I „ 56,27 „ 8,34 II „ 16,58 III „ 10,60%	
	C ₈ H ₁₂ ON ₂ Ber.	N 18,42%	Gef. IV 18,21%

Das Dichlorhydrat bildet stern- und federförmig gruppierte Nadeln, die sich in Wasser äusserst leicht lösen und am besten aus Alkohol umkrystallisiert werden. Der Smp. liegt bei 305° (korr.) unter Schwärzung und Aufschäumen.

	0,039915 gr Subst. gaben	0,051166 gr AgCl
	C ₈ H ₁₂ ON ₂ · 2 HCl Ber.	Cl 31,51% Gef. 31,71%

Einem 9 kg schweren Hund wurden 0,180 gr Aminotyramin-Dichlorhydrat in wässriger, mit Soda neutralisierter Lösung in die Jugularvene eingespritzt. Es trat sofort eine starke Steigerung des arteriellen Blutdrucks (A. carotis) auf, die sehr rasch von einer bedrohlichen Senkung abgelöst wurde. Nach 5 Minuten hatte sich der Druck wieder ausgeglichen und es wurden nun nochmals 0,018 gr der gleichen Substanz eingespritzt. Die Folge war eine qualitativ gleichartige, quantitativ aber bedeutend schwächere Einwirkung auf den Blutdruck.

Das Aminotyramin liefert zwei Pikrate, die durch Zusatz von Pikrinsäure oder Aminotyramin in einander übergeführt werden können.

Das Monopikrat (aus berechneten Mengen der Komponenten oder aus dem Dipikrat durch Zusatz von Aminotyramin) krystallisiert in dunkelbraunen, spitzen Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich sind, sich auch in Alkohol lösen und bei 204,5° (korr.) unter Schwärzung und Aufschäumen schmelzen.

	0,011105 gr Subst. gaben	0,017871 gr CO ₂ und	0,003805 gr H ₂ O
	0,00327 gr Subst. gaben	0,532 cm ³ N ₂ (18°, 729 mm)	
	C ₈ H ₁₂ ON ₂ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ Ber.	C 44,09 H 3,97 N 18,38%	
		Gef. „ 43,90 „ 3,83 „ 18,31%	

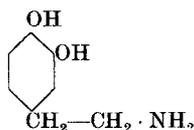
Das Dipikrat (aus berechneten Mengen der Komponenten oder auf Zusatz von Pikrinsäure zu Lösungen des Monopikrats) krystallisiert in hellbraungelben Blättchen von ähnlicher Löslichkeit, wie das Monopikrat. Es schmilzt bei 212° (korr.) unter Aufschäumen.

0,010561 gr Subst. gaben 0,015176 gr CO₂ und 0,002935 gr H₂O

C₈H₁₂ON₂ · (C₆H₃O₇N₃)₂ Ber. C 39,35 H 2,97%
 Gef. „ 39,20 „ 3,11%

Ein Chloroplatinat konnte nicht hergestellt werden.

3,4-Dioxy-phenyläthylamin.



Zur Diazotierung wurde das Aminotyramin-chlorhydrat mit Hilfe von Silbersulfat in das Sulfat übergeführt. Diese Operation ist mit Verlusten verbunden, weil das Silberion oxydierend auf die Substanz einwirkt. Man wird sie besser umgehen durch Behandeln des Chlorhydrats mit Ammoniak und Auflösen der freien Base in der berechneten Menge Schwefelsäure. Die Lösung des Sulfats wurde mit zwei Molekeln Schwefelsäure angesäuert und mit einer halben Molekel Bariumnitrit unter Kühlung auf 0° bis — 5° portionenweise versetzt. Die stark gelbe Diazolösung wurde ohne Filtration in dünnem Strahle in eine stark siedende, konzentrierte Kupfersulfatlösung (3 bis 4 Mol. CuSO₄ in der gleichen Gewichtsmenge Wasser) einlaufen gelassen. Wenn die lebhaft Stickstoffentwicklung aufgehört hat, kühlt man rasch ab, filtriert von etwa ausgeschiedenem Kupfersulfat und vom Bariumsulfat ab, fällt das übrige Kupferion mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat ausgefällt und das Bariumsulfat abfiltriert. Die letzten Operationen werden vorteilhaft unter Ausschluss des Luftsauerstoffs vorgenommen, da das entstehende Brenzcatechinderivat äusserst leicht oxydabel ist. Die Sulfid- und Sulfatniederschläge wurden stets mehrfach mit Wasser ausgekocht, die Waschwässer mit der Hauptlösung vereinigt, mit Salzsäure schwach angesäuert und im Vakuum unter Durchleiten von Kohlendioxyd oder Wasserstoff eingedampft. Dabei scheidet sich das Chlorhydrat des Dioxyphenyläthylamins krystallinisch aus.

Mehrere Versuche, die Diazolösung auf andere Weise zu verkochen, schlugen fehl. Beim Aufkochen der Diazolösung tritt zwar

Gasentwicklung auf, die Substanz wird aber weitgehend zersetzt und liefert nachher keine Brenzcatechinreaktionen mehr. Beim Eintropfen der Diazolösung in eine Lösung von 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, 4 Teilen Natriumsulfat und 3 Teilen Wasser bildete sich ein tieferer, nicht krystallisierender Körper, der schwefelhaltig war und ein Sulfurierungsprodukt zu sein schien.

Da das freie Dioxy-phenyläthylamin wegen seiner starken Empfindlichkeit gegen Sauerstoff nur unter grössten Verlusten erhalten werden kann, haben wir uns mit seiner Charakterisierung durch verschiedene Reaktionen und durch Darstellung einiger Salze begnügt.

Das Chlorhydrat krystallisiert aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, in Rosetten und sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 237° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. Auf Zusatz von Ammoniak zu wässrigen Lösungen des Chlorhydrats erhält man die freie Base in Gestalt von weissen, kurzen Prismen, die sehr rasch grau und schwarz werden.

Mit *Millon'schem* Reagens erhält man schon in der Kälte, besser in der Hitze, eine starke Rotfärbung.

Ferrichlorid bewirkt tiefe Grünfärbung, doch verschwindet die Farbe bei Anwendung eines Überschusses an Reagens. Die grüne Farbe schlägt auf Zusatz von Ammoniak um in Rotviolett, auf Zusatz von Natronlauge in Rot, während Soda violette und Natriumacetat violettblaue Färbungen daraus entstehen lassen.

Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort reduziert. *Fehling'sche* Lösung wird erst in der Hitze verändert.

0,015465 gr Subst. gaben 0,011744 gr AgCl
 $C_8H_{11}O_2N \cdot HCl$ Ber. Cl 18,70% Gef. 18,79%

Das Pikrat scheidet sich aus heissem Wasser als feinkrystallisierende, bräunlichgelbe Substanz ab, deren Smp. bei 189° (korr.) unter Zersetzung gefunden wird.

0,010420 gr Subst. gaben 1,365 cm³ N₂ (17°, 733 mm)
 $C_8H_{11}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$ Ber. N 14,66% Gef. 14,87%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Charakterisierung der Transformatorenöle

von

Hans Stäger.

(9. XII. 22.)

Als Transformatorenöle kommen heute hauptsächlich Mineralöle zur Verwendung. Diese sind bekanntlich nach ihren Fundorten verschieden zusammengesetzt, so dass wir zu ihrer genaueren Bezeichnung hier schon anführen wollen, dass wir es gegenwärtig mit Ölen amerikanischer Herkunft zu tun haben.

Marcusson¹⁾ gibt folgende Gruppierung der wichtigsten Bestandteile von Mineralölen: .

I. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

a) cyclische:

1. aromatische (Benzol-, Naphthalinkohlenwasserstoffe).
2. alicyclische (Terpene, Polyterpene, Dihydro-, Tetrahydroverbindungen).

b) aliphatische (Olefine, Poly-olefine).

II. Gesättigte Kohlenwasserstoffe:

a) cyclische (Naphthene, Polynaphthene, kondensierte Naphthene);

b) aliphatische (Paraffine).

Die amerikanischen Öle enthalten hauptsächlich paraffinartige Verbindungen und deren Homologen, wie Isoparaffine, daneben nur geringe Mengen Benzolkohlenwasserstoffe. Die im Osten gewonnenen Erdöle sind auf Paraffinbasis, die kalifornischen, texanischen und mexikanischen Öle auf Asphaltbasis zusammengesetzt.

Die zur Verwendung im Transformator geeigneten Öle müssen neben gewissen physikalischen und elektrischen Eigenschaften (Viskosität, Durchschlagsfestigkeit usw.) speziell noch folgenden Bedingungen genügen:

1. Sie sollen bei höherer Temperatur mit Luftsauerstoff (als Oxydationsmittel) in Gegenwart gewisser Metalle (Kupfer als Katalysator) nur geringe Zersetzung zeigen.

2. Die Zersetzungsprodukte sollen den geringst möglichen Angriff auf die im Öl vorhandenen Isoliermaterialien (Baumwolle oder andere Celluloseprodukte) ausüben.

¹⁾ Ch. Z. **35**, 729 (1911).

Im Transformator haben die Öle je nach dem Kühlsystem eine Temperatur von 55 bis 90° C und mehr, gleichzeitig sind sie mit Luft in Berührung, deren Sauerstoff oxydativ einwirkt, speziell in Gegenwart von Kupfer. Unter diesen Umständen bilden sich Zersetzungsprodukte, die sich in Form eines Schlammes ausscheiden und für die Ölzirkulation und die Kühlung nachteilig wirken können. Bei dieser Zersetzung bilden sich ferner Zwischenprodukte, die die Isolation angreifen. Es ist für den Verbraucher sehr wichtig zu wissen, was er von den zur Verwendung kommenden Ölen zu erwarten hat. Es soll im folgenden zuerst kurz der theoretische Gesichtspunkt bei der Verschlammung klar gelegt und nachher die einzelnen Prüfmethode besprochen und verglichen werden im Zusammenhang mit neueren Untersuchungen über dieses Gebiet.

Der bei den oben angeführten Verhältnissen sich abspielende Oxydationsprozess verläuft wohl zum Teil nach dem Schema der Autoxydation, wobei das Öl, bzw. die in ihm enthaltenen ungesättigten und damit reaktionsfähigen Verbindungen, die Rolle des Autoxydatoren und die im Öl enthaltenen Isoliermaterialien die Rolle des Akzeptors spielen. So wäre der Angriff auf Baumwolle und Papier zu erklären. Der Sauerstoff wird nach der *Engler'schen* Oxydationstheorie¹⁾ an die in den ungesättigten Verbindungen vorhandenen Doppelbindungen angelagert unter Bildung von sog. Mol- oder Peroxyden. Die Hälfte des Sauerstoffes wird unter Bildung von Oxyden abgegeben und beteiligt sich bei der Weiteroxydation des Öles sowie der Isoliermaterialien.

Unter der katalytischen Mitwirkung von Kupfer entstehen aber auch sauerstoffhaltige Verbindungen, die sich z. T. wieder kondensieren und in höher molekulare Verbindungen übergehen. Daneben kommen in der Hitze auch intramolekulare Umlagerungen und Polymerisationen vor. Der Sauerstoff lagert sich nicht nur an die Doppelbindungen an, sondern er reagiert auch mit gesättigten Verbindungen unter Bildung von Wasser und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die wichtigsten Gruppen von Reaktionsprodukten, die bei der Oxydation von Mineralölen festgestellt wurden, seien im folgenden kurz erwähnt:

Wasser bildet sich bei hochraffinierten Ölen als Reaktionsprodukt, so z. B. bei der später zu erwähnenden Sludge-zahlbestimmung, bei der das zu untersuchende Öl auf 150° C erhitzt wird und dadurch einer starken Oxydation ausgesetzt ist.

¹⁾ *Engler-Höfer*, Das Erdöl, Band I, *Hirzel*, Leipzig.

Ein analoger Vorgang ist die Bildung von Schwefelwasserstoff bei stark schwefelhaltigen Ölen (in der Natur z. B. bei der Asphaltbildung) oder die von *Grüfe*¹⁾ angegebene Bildung von Selenwasserstoff bei der Einwirkung von Selen auf Mineralöle.

Erdölharze. Die Mineralöle enthalten nach *Holde* und *Eikmann*²⁾ neben den sog. Asphalt- und Pechstoffen in kolloidaler Lösung helle, weiche bis spröde Harze, die als Zwischenprodukte zwischen den eigentlichen Mineralölen und den Asphaltene zu bezeichnen sind. Die Erdölharze enthalten keine offenkettigen, sondern cyclische (polycyclische) Verbindungen.

*Marcusson*³⁾ definiert sie folgendermassen: Erdölharze sind Umwandlungsprodukte des Erdöles, die durch Oxydation und Polymerisation bzw. Kondensation entstehen. Sie gehen durch intramolekulare Sauerstoffverschiebung, sowie durch Sauerstoffzufuhr in Asphaltene über.

Die Erdölharze sind benzinlöslich, sie verlieren aber ihre Benzinlöslichkeit durch Behandeln mit Fullererde oder Tierkohle.

Asphaltene. Die Erdölharze gehen sehr leicht in eine sauerstoffreichere Körperklasse über, die als Asphaltene bezeichnet wird. Sie entstehen durch längeres Erhitzen von Mineralölen an der Luft. Wenn man Erdölharze längere Zeit auf 120° C erhitzt, so verlieren sie ihre Benzinlöslichkeit und gehen in die Asphaltene über. Diese Umwandlung kann aber auch schon bei Zimmerwärme durch intramolekulare Umlagerung vor sich gehen. Erdölharze und Asphaltene sind polycyclische Verbindungen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff wechselnde Mengen von Schwefel und Sauerstoff in Brückenbindung enthalten und teilweise in der Molekel eine Doppelbindung aufweisen, im übrigen aber aus hydrierten Ringen bestehen. Die Muttersubstanzen sind die terpenartigen Bestandteile des Erdöles.

Carbene und Carboide. Sie entstehen durch Einblasen von Luft in Erdöle von 120° C. Bei höheren Temperaturen bilden sich diese Körper in grösserer Menge, während bei tieferen Temperaturen hauptsächlich Erdölharze und Asphaltene entstehen. Die Carbene sind in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, löslich dagegen in Schwefelkohlenstoff.

Asphaltogensäuren. Diese sauren Oxydationsprodukte sind auch höhermolekulare Verbindungen und unterscheiden sich von den

¹⁾ Z. ang. Ch. **34**, 509 (1921).

²⁾ Mitteilungen des Materialprüfungsamtes **25**, 148 (1907)

³⁾ Ch. Z. **39**, 581 (1915).

in den Ölen in grösseren oder kleineren Mengen vorhandenen Naphthensäuren durch ihr höheres Molekulargewicht. Man bezeichnet die Asphaltogensäuren auch als Polynaphthensäuren, da man annimmt, dass sie durch Zusammenschluss zweier Molekeln hochsiedender Erdölkohlenwasserstoffe entstanden sind. Diese Säuren bilden leicht Kupfersalze und in verbleiten Transformatorenkästen, wie *Brauen*¹⁾ nachgewiesen hat, auch leicht Bleisalze. Intermediär entstehen bei der Oxydation auch Persäuren. Für die Säurebildung sind wohl hauptsächlich die olefinischen Verbindungen massgebend, da bei deren Oxydation direkt über Alkohole und Aldehyde Säuren entstehen können. Aus diesen können sich durch Polymerisation cyclische Verbindungen bilden. Es ist aber auch anzunehmen, dass die Asphaltogensäuren z. T. durch Oxydation von Seitenketten an cyclischen Verbindungen und ähnliche Vorgänge entstehen. Bei längerem Erhitzen auf 120° C gehen sie in Anhydride über. Bei höheren Temperaturen (150° C) entstehen auch grosse Mengen flüchtiger Säuren.

Der sich im Transformator unter Luftzutritt bei höherer Temperatur bildende Schlamm ist also aus verschiedenen Körperklassen zusammengesetzt. *Rodmann*²⁾ unterscheidet zwei Gruppen von Schlamm:

1. Schlamm, der sich am Boden des Kastens absetzt und hauptsächlich aus Säuren bestehen soll. Die Säuren bilden, wie schon erwähnt, sehr leicht Seifen und haben daher geringe Isolationsfestigkeit. Dieser Schlamm soll hauptsächlich die Feuchtigkeit zurückhalten.

2. Schlamm, der sich vor allem auf den Kern absetzt und höhere Isolationsfestigkeit besitzt.

In der vorliegenden Arbeit soll der Schlamm unterschieden werden in öllöslichen und öln unlöslichen. Die öln unlöslichen Reaktionsprodukte haben ein höheres spez. Gewicht und senken sich verhältnismässig rasch zu Boden. Der öllösliche Schlamm ist in Transformatoröl von ca. 80° C löslich und setzt sich hauptsächlich auf den Kühlsystemen nieder, da dort das Temperaturgefälle genügt, um ihn zur Ausflockung zu bringen. Es sind aber sowohl im öllöslichen, als im öln unlöslichen Schlamm saure Bestandteile enthalten.

Neben der Schlammbildung ist es wichtig, von einem Transformatoröl zu wissen, was für einen Einfluss es ausübt auf die im Transformator vorhandenen Isolierstoffe. Als solche kommen in Betracht Baumwolle und Papier, in beiden Fällen also Celluloseprodukte.

¹⁾ Elektrotechnische Zeitschrift **35**, 145 (1914).

²⁾ Electrical World **1922**, 1271.

Wir müssen auseinanderhalten, dass sich bei der Oxydation des Öles Säuren bilden, die die Ursache eines Säurefrasses oder der Bildung von Hydrocellulose sein könnten. Wichtiger als der Einfluss der gebildeten Säuren ist wohl der Oxydationsprozess selbst. Der durch Zerfall der intermediär gebildeten Peroxyde entstandene Sauerstoff wird vermutlich die Cellulose zu Oxycellulose oxydieren. Diese ist nach den neuesten Literaturangaben¹⁾ kein einheitliches Produkt, denn bei den üblichen Darstellungsweisen gehen neben den Oxydations- noch hydrolytische Vorgänge einher. Bei der Cellulose haben wir es mit einem mehrwertigen Alkohol zu tun und es ist nicht anzunehmen, dass bei der Oxydation Hydroxylgruppen verloren gehen. Es werden also Körper entstehen, die Alkohol- und Aldehydeigenschaften besitzen, Aldehydalkohole. Die Oxydation der Aldehydgruppe kann aber weiter gehen bis zur Carboxylgruppe. Bei gemässiger Oxydation entstehen hauptsächlich Zwischenprodukte und nur die reine Oxycellulose ist wohl als Aldehydcarbonsäure anzusprechen²⁾. Die reduzierende Eigenschaft der Aldehydgruppe wird in der Zellstoffindustrie analytisch durch die Kupferzahl³⁾ ausgedrückt (darunter versteht man die Menge Kupfer, die 100 gr Substanz aus *Fehling'scher* Lösung abzuscheiden imstande ist). Die Kupferzahl ist aber noch zu korrigieren, da die Cellulose schon in der Kälte Kupfersulfat aus der *Fehling'schen* Lösung aufnimmt, ohne Reduktion. Beim Auswaschen ist dieser Teil nicht zu entfernen. *Schwalbe* nennt diesen Anteil Cellulosezahl, und bestimmt ihn so, dass er eine abgewogene Probe während einer gemessenen Zeit in *Fehling'scher* Lösung liegen lässt, und den Überschuss durch Auswaschen auf dem Filter entfernt, das zurückgehaltene Kupfersulfat durch Salpetersäure herauslöst und das Kupfer darin wägt. Durch Subtraktion des so erhaltenen Wertes erhält man die korrigierte oder wahre Kupferzahl.

Diese Kupferzahl gibt nun allerdings nicht eindeutig die Menge Oxycellulose, sondern nur die reduzierenden Eigenschaften der entstandenen Reaktionsprodukte. Dass diese zum grössten Teil Oxycellulose sind, entspricht dem Autoxydationsprozess, der sich im Öl abspielt. Praktisch ist mit dem Abbau der Cellulose eine Abnahme der Zerreissfestigkeit und damit überhaupt der mechanischen Festigkeit der Isoliermaterialien verbunden.

¹⁾ *Heuser*, Lehrbuch für Cellulosechemie, *Bornträger* 1921.

²⁾ *Heuser* und *Stöckigt*, Cellulosechemie **3**, 65 (1922).

³⁾ *Schwalbe* und *Stieber*, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, *Springer* 1919.

Die Untersuchungsmethoden für Transformatorenöle.

Die Eigenschaften, auf die bei diesen Mineralölen ein spezieller Wert gelegt wird, sind:

a) Spezifisches Gewicht, b) Flamm- und Brennpunkt, c) Viskosität, d) Stockpunkt¹⁾, e) Säurezahl, als allgemeine Eigenschaften. Zu diesen Bestimmungen kommen aber für Öle, die hohen Temperaturen und oxydativer Zersetzung durch Luftsauerstoff ausgesetzt sind (Turbinen- und Transformatorenöle), noch besondere analytische Methoden hinzu, die z. T. von verschiedenen Verbraucherverbänden ausgearbeitet worden sind:

f) Teerzahl; darunter versteht *Kissling* die beim Erwärmen von 100 gr Öl mit alkoholischer Natronlauge in diese übergehenden und nach dem Ansäuern durch Benzol herauslösbaren Stoffe²⁾.

Diese Methode wurde in verschiedenen Richtungen modifiziert. Von den deutschen Elektrotechnischen Verbänden wurde sie in neuester Zeit festgelegt³⁾: 150 gr Öl werden in einem 300 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben 70 Std. auf 120° C erhitzt unter Durchleiten von Sauerstoff (2 Blasen pro Sek.). Ein Teil (50 gr) des „geblasenen Öles“ wird mit alkoholischer Natronlauge auf dem Dampfbade erhitzt, die Seifenlösung angesäuert und die ausgefällten Asphaltogensäuren mit Benzol ausgezogen, nach Verdampfen des Lösungsmittels gewogen und in Prozenten berechnet.

Zur raschen Prüfung von Ölen werden dieselben mit Natrium-superoxyd oxydiert und dadurch die ganze Versuchsdauer auf 4 Stunden abgekürzt. Für Turbinenöle wird die sog. Verteerungszahl als charakteristisch für die Temperaturbeständigkeit angesehen. Nach neuesten Vorschlägen soll auch die Bestimmung der Teerzahl ähnlich durchgeführt werden⁴⁾: 50 gr Öl werden in einem Erlenmeyerkolben von 200 cm³ Inhalt 50 Std. auf 120° C erhitzt unter Luftzutritt und nachher ähnlich verfahren wie oben.

g) Die Bildung von Dépôt nach den Vorschriften der Union des Syndicats de l'Électricité⁵⁾. 10 bis 12 gr Öl werden je in einem Reagenzglas von 15 mm Durchmesser, das in einem Gestell befestigt ist, in

¹⁾ BBC-Mitteilungen 9, 14 (1922).

²⁾ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, *Springer* 1918, 5. Aufl.

³⁾ Elektrotechnische Zeitschrift 43, 140—143 (1922).

⁴⁾ Schwarz und Marcusson, Mitteilungen des Materialprüfungsamtes Berlin 39, 283 (1921).

⁵⁾ Cahier des charges pour la fourniture des huiles des transformateurs, Paris (1920).

einem Ölbad von 150° C während 5, 50 und 135 Std. erhitzt. Nach diesen Zeiten wird je ein Reagensglas herausgenommen und zur Bestimmung des Schlammes das Öl durch ein Weissbandfilter filtriert und mit Benzin (0,73) ausgewaschen, und das Filter mit Rückstand im Soxhlet-apparat mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels wird der Rückstand in einer Platinschale gewogen.

h) Sludge Test, eingeführt von den englischen Verbänden¹⁾. Das Öl, in dem sich ein Kupferstreifen befindet, wird auf 150° C erhitzt unter Durchsaugen von Luft während 45 Std. Die durchzusaugende Luft wird zur Reinigung zuerst durch eine Waschflasche, gefüllt mit Öl, hindurch geleitet. Nach dem Abkühlen wird der Kolben mit dem Versuchsöl mit Normalbenzin aufgefüllt und 24 Std. stehen gelassen; dann wird durch ein Weissbandfilter filtriert, mit Normalbenzin ausgewaschen und der Rückstand in Benzol gelöst. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand gewogen und als Sludge-zahl auf 100 gr Öl berechnet.

i) Die oben erwähnten Methoden haben alle gewisse Mängel. Bei der Teerzahl werden nur die gebildeten sauren Reaktionsprodukte erfasst. Bei der französischen Methode ist die Temperatur sehr hoch und der Luftzutritt verhältnismässig klein. Bei beiden Methoden fehlt der katalytische Einfluss des Kupfers. Bei der englischen Methode ist wohl diesem letzteren Faktor Rechnung getragen, aber die Temperatur ist sehr hoch und das Öl wird durch das Durchleiten der Luft sehr energisch oxydiert, so dass die Reaktionsprodukte eine ganz andere Zusammensetzung haben als diejenigen, die im Transformator wirklich entstehen können. Im Materialprüfungslaboratorium der *A. G. Brown, Boveri & Cie*, Baden, wird zur Begutachtung von Transformatorenöl folgende Methode angewendet²⁾: Ein Liter des Öles wird in einem Kupfergefäss, das vor dem Versuch mit Benzin und Benzol vorsichtig gereinigt wurde, unter Luftzutritt auf 112° C³⁾ erhitzt. Die Schlamm-bildung wird in Etappen verfolgt während 300 Std. Im Öl befinden sich 3 mit Baumwollgarn 90/2 bewickelte Kupferdorne. Nach 100, 200 und 300 Std. wird nach tüchtigem Durchrühren des Öles in immer gleichbleibender Tiefe eine Probe in einem für diese Zwecke zur Verfügung stehenden Gläschen entnommen. Gleichzeitig wird je einer

¹⁾ *Pollard Digby*, Report on Switch and Transformer Oils (1915).

²⁾ *Stäger*, BBC-Mitteilungen 9, 159 (1922).

³⁾ 112° C ist die Maximaltemperatur für Transformatoren, die laut Normalien des Vereins deutscher Elektrotechniker zulässig war.

der 3 Kupferdorne aus dem Öl herausgenommen und an dem aufgewickelten Baumwollfaden die Abnahme der Zerreißfestigkeit durch 15 Zerreißproben festgestellt, um damit die Einwirkung des Oxydationsvorganges auf die Isoliermaterialien zu ermitteln. Zur gravimetrischen Bestimmung des Schlammes wird die entnommene Ölprobe 24 Std. mit der doppelten Menge bei 50° C siedenden Benzins 24 Std. stehen gelassen und nachher durch Weissbandfilter filtriert. Nach dem Auswaschen wird das Filter im *Soxhlet*-apparat mit Chloroform extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand in Prozenten auf die entnommene Ölprobe berechnet.

Bei dieser Art der Prüfung erhält man alle entstehenden Reaktionsprodukte unter katalytischer Mitwirkung von Kupfer, also bei Bedingungen, wie sie im Betriebe vorkommen unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Angriffes auf Baumwolle. In dem Kupfergefäß stecken noch 3 Reagensgläser mit Expansionsaufsatz, die ebenfalls je einen Kupferdorn mit Baumwolle und Kupferspähen enthalten. Dadurch kann die Veränderung des Öles und der Angriff unter Luftabschluss verfolgt werden (Transformatoren mit Expansionsgefäßen).

Die Zusammensetzung der Mineralöle.

Säuregehalt: Organische Säuren finden sich in mehr oder weniger kleinen Mengen in fast allen Erdölen und Erdöldestillaten als Naphthensäuren. Da diese sehr schwankendes Molekulargewicht haben, so wird der Säuregehalt durch die sog. Säurezahl ausgedrückt (das ist die Anzahl mgr Kaliumhydroxyd, die nötig sind, um 1 gr Öl zu neutralisieren)¹⁾.

Ungesättigte Verbindungen: Die olefinischen Bestandteile des Öles haben die Eigenschaft, an ihren Doppelbindungen Jod anzulagern. Die alicyclischen Verbindungen enthalten eine oder mehrere Doppelbindungen im Kern, die ebenfalls Jod zu addieren vermögen. Dieses Jodadditionsvermögen wird analytisch ausgedrückt durch die Jodzahl (d. i. die Halogenmenge ber. als gr. Jod, die 100 gr Öl unter bestimmten Umständen und Verhältnissen zu absorbieren vermögen).

Für die Fettindustrie ist die Bestimmung der Jodzahl gut ausgearbeitet. Diese Methoden dürfen aber nicht ohne weiteres bei Mineralöluntersuchungen verwendet werden²⁾. Es hat sich gezeigt, dass bei Mineralölprodukten der Überschuss und die Einwirkungsdauer eine andere Rolle spielen, als bei fetten Ölen. *Röderer* zeigte²⁾, dass der

¹⁾ *Holde* a. a. O. S. 100.

²⁾ *Röderer*, Z. ang. Ch. **33**, 235 (1920).

Fehler umso grösser ausfällt, je grösser der Gehalt an ungesättigten Körpern ist. Die unten angegebenen Jodzahlen sind nach *Hübl-Waller* bestimmt worden; der Gehalt an Jod-addierenden Verbindungen ist so klein, dass diese Methode wohl ohne grosse Fehler angewendet werden darf.

a) *Ungesättigte cyclische Verbindungen.* *A. von Baeyer* hat die Kondensation von ungesättigten cyclischen Verbindungen mit Formaldehyd experimentell durchgeführt. Eine ähnliche Reaktion hat heute in der Industrie eine grosse Bedeutung erlangt zur Darstellung von Kunstharzen, Phenol-formaldehyd-kondensationsprodukten. Bei der Untersuchung von Mineralölen wird sie benutzt zur Bestimmung der in den Ölen enthaltenen ungesättigten cyclischen Verbindungen.

Aromatische und alicyclische Verbindungen (mit mindestens einer Doppelbindung) geben mit Formaldehyd in Gegenwart eines Kondensationsmittels Niederschläge. Die sich auf diesem Wege bildenden Verbindungen werden nach *Nastyukoff*¹⁾ als Formolite bezeichnet. Unter Formolitzahl versteht man die Menge lufttrockener Formolite in gr, welche aus 100 gr Öl entstehen. Aus der Formolitzahl erhält man durch Multiplikation mit 0,8 die ungefähre Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Von *Herr*²⁾ ist vorgeschlagen worden, an Stelle von Formaldehyd Methylal zu verwenden, das mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen besser reagieren und gleichmässigeren Niederschläge ergeben soll. Er hat auch nachgewiesen, dass die Reaktionstemperatur einen grossen Einfluss auf den Ausfall der Reaktionsprodukte hat. Die Formolitzahlbestimmungen in der vorliegenden Arbeit wurden jedoch mit Schwefelsäure und Formaldehyd durchgeführt, um den Anschluss an die Arbeiten von *Marcusson*³⁾ zu haben. Das rückständige Öl zeigt ein niedrigeres spezifisches Gewicht und ein geringeres Lichtbrechungsvermögen als das Ausgangsöl, da die einfach zusammengesetzten aromatischen Kohlenwasserstoffe bei beiden charakteristischen Daten höhere Werte zeigen, als die entsprechenden Verbindungen der Paraffin- und Naphthenreihe.

b) *Ungesättigte aliphatische Verbindungen:* Die oben angeführte Jodzahl ergibt uns die Gesamtheit der Verbindungen, die Jod anzulagern vermögen. Die ungesättigten aliphatischen Bestandteile der Öle erhalten wir durch Bestimmung der Jodzahl im nicht formolitzahlbildenden Öl.

1) *Petroleum* **4**, 1336, 1397 (1908/09).

2) *Ch. Z.* **34**, 893 (1910).

3) *Ch. Z.* **729**, (1911).

Experimenteller Teil.

Vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Schlamm- bildung bei Mineralölen im Hinblick auf die Verwendung als Transformatorenöl experimentell zu verfolgen, und die zur Prüfung der Temperatur und Oxydationsbeständigkeit gebräuchlichen Methoden miteinander zu vergleichen. Die oben angegebenen Prüfungen wurden mit sechs beliebig herausgegriffenen Transformatorenölen von verschiedenen Lieferanten durchgeführt. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Daten der Versuchsöle.

Tabelle 1.

Prüfungen	Öl 1	Öl 2	Öl 3	Öl 4	Öl 5	Öl 6
Spez. Gew. bei 20° C	0,9080	0,9104	0,8752	0,9097	0,9158	0,8772
Flamm- punkt (nach <i>Marcusson</i>) . .	152°	139°	166°	154°	151°	155°
Brenn- punkt . . .	182°	166°	202°	178°	180°	183°
Viskosität nach <i>Engler</i> 20° C	7,99° E	4,22° E	4,37° E	6,35° E	7,55° E	6,6° E
50° C	2,05° E	1,67° E	1,74° E	2,25° E	2,35° E	2,25° E
70° C	1,48° E	1,33° E	1,36° E	1,50° E	1,55° E	1,50° E
Stock- punkt . . .	-30° C	-6,5° C	-6,2° C	-31,2° C	-28,8° C	-32,0° C
Säure- zahl . . .	0,07	0,82	0,014	0,009	0,01	0,01
Zusammensetz- ung C	86,15%	86,24%	86,14%	85,28%	85,83%	85,22%
H	13,50%	13,32%	13,19%	14,28%	13,79%	14,17%
O	0,28%	0,23%	0,50%	0,45%	0,23%	0,29%
S	0,07%	0,21%	0,17%	0,09%	0,23%	0,32%

Die Teerzahlen wurden nach allen drei oben angegebenen Methoden bestimmt. Beim Blasen des Öles mit Sauerstoff wurde nach dem Erlenmeyerkolben, der das Öl enthielt, noch eine Vorlage mit *Kissling'scher* Lauge eingeschaltet, um eventuell sich bildende flüchtige Säuren aufzufangen. Diese wurde in Prozenten Ölsäure berechnet durch Zurücktitrieren der überschüssigen Kalilauge.

Die durch Oxydieren mit Natriumsuperoxyd erhaltenen Teerzahlen sind immer etwas niedriger als diejenigen, die man erhält, wenn man das Öl mit Sauerstoff bläst. Nach der von *Schwarz* und *Marcusson* vorgeschlagenen Methode erhält man noch kleinere Werte, da ja die Zeitdauer nur 50 Std. beträgt an Stelle der 70 Std. bei der ersten

Methode. Die Säurebildung ist aber im Zusammenhang mit der Zeitdauer, wie sich unten zeigen wird, und daher ist die erwähnte Erscheinung ohne weiteres erklärlich. Die durch Verseifen der gewonnenen Asphaltogensäuren erhaltenen Verseifungszahlen schwanken zwischen 260 und 400.

Die Teerzahl ergibt uns darum kein vollständiges Bild über das Verhalten eines Mineralöles in der Wärme bei Luftzutritt, weil sie nur die gebildeten Säuren erfasst. Diese sind aber für die speziellen Verhältnisse des Transformators nicht die gefährlichsten Reaktionsprodukte und zudem gehen sie bei längerem Erhitzen in Anhydride über, so dass sie also nicht direkt als Säuren auf die Isoliermaterialien einwirken. Tabelle 2 gibt die bezüglichen Daten.

Tabelle 2.

Art der Teerzahlbestimmung	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Blasen m. Sauerstoff	0,102%	0,9%	0,18%	0,11%	0,21%	0,11%
Mit Na ₂ O ₂ . . .	0,08%	0,76%	0,15%	0,078%	0,13%	0,09%
50-stünd. Erhitzen bei Luftzutritt .	0,036%	0,67%	0,08%	0,033%	0,08%	0,023%
% flüchtige Säuren	—	0,4%	0,03%	0,07%	0,17%	0,05%

Es hat sich gezeigt, dass sich schon bei 120° C flüchtige Säuren entwickeln, und zwar liefern schlecht raffinierte Öle grössere Mengen solcher Reaktionsprodukte. Aber auch gut raffinierte (mit kleinen Teerzahlen Nr. 4 und Nr. 6) entwickeln flüchtige Säuren.

Die Bildung des Dépôts nach der französischen Vorschrift. Die Temperatur bei dieser Prüfmethode beträgt 150° C. Es werden 6 mit Öl gefüllte Reagensgläser in einem Gestell im Ölbad erhitzt. 3 der eingesetzten Proben werden zur Bestimmung des Schlammes und 3 zur Bestimmung der Verfärbung benutzt. (Die Werte für dieses letztere Charakteristikum sind in Tabelle 3 nicht angeführt, da wir bei keiner andern Methode Vergleichswerte haben.) Nach 5, 50 und 135 Std. wird je ein Reagensglas entnommen, der Schlamm durch Filtrieren vom Öl getrennt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird im Soxhlet-apparat extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand gewogen.

Bei unseren Untersuchungen wurden im filtrierten Öl noch die Säurezahlen bestimmt, um dadurch einen Anhaltspunkt über die Säurebildung zu erhalten.

Tabelle 3.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Gebildetes Dépôt nach 5 Std.	—	—	—	—	—	—
50 „	—	Spuren	—	Spuren	—	Spuren
135 „	0,13%	0,17%	0,17%	0,15%	0,14%	0,15%
Säurezahl des Öles nach 5 Std.	—	0,82	0,08	0,12	0,06	0,08
50 „	0,12	0,93	0,22	0,30	0,18	0,09
135 „	0,28	1,18	0,31	0,32	0,42	0,25
Säurezahl d. Dépôts nach 135 Std.	115	78	69	122	61	70

Beim Vergleich der Werte dieser Methode mit denjenigen der Teerzahlen zeigt sich ein grosser Unterschied: Bei diesen haben wir eine ausgesprochene Differenzierung der einzelnen Öle, währenddem bei jenen kein entsprechender Unterschied zu konstatieren ist. Auch die Säurezahl bleibt bei verhältnismässig niedrigen Werten. Der ausgeschiedene Schlamm enthält Asphaltogensäuren, wie dies aus der Säurezahl des Niederschlages erkenntlich ist. Die Differenzierung nach den Säurezahlen der Öle ergibt ein ganz anderes Bild als nach der Teerzahl. Diese Methode ist daher sehr ungeeignet zur Begutachtung von Transformatorenölen und kann direkt zu Trugschlüssen führen.

Sludge Test. Zur Ausführung dieser Prüfungen wurden Erlenmeyerkolben von 250 cm⁵ Inhalt mit ca. 18 cm langem Hals und eingeschliffener Luftzuführung verwendet. Um die grossen Verdampfungsverluste bei diesen hohen Temperaturen (150° C) zu verhindern, wurde der Hals des Gefässes, der aus dem Ölbad herausragte, mit einer von Wasser durchflossenen Kupferspirale gekühlt. Die Öldämpfe kondensierten sich tatsächlich vollständig, in der Glaskugel am oberen Ende der Luftzuführung kondensierte sich nur das bei der Reaktion gebildete Wasser. Die Flasche war bis zur Kühlschlange in ein Ölbad (mit automatischem Temperaturregulator) von 150° C eingesetzt. Das Einführungsrohr reichte bis 2 mm vom Boden der Flasche. Ganz unter Öl wurde ein dünnes Kupferblech von 2 Quadratzoll (12,9 cm²) eingelegt. Die durchgesaugte Luft wurde mit einem Gasmesser gemessen, so dass man eine gute Kontrolle hatte für das Quantum Luft, das man zur Oxydation verwendete. Die durchgesaugte Luft wurde

nach dem Sludge-gefäß durch eine mit *Kissling'scher* Lauge beschickte Vorlage geleitet, um eventuell flüchtige Säuren aufzufangen. In das Öl wurde ein Baumwollfaden 90/2 eingelegt, um den Angriff auf Baumwolle verfolgen zu können.

Im Schlamm wurden die gebildeten Asphaltogensäuren bestimmt. Die übrigen Bestandteile, wie Erdölharze, Asphaltene und eventuell Carbene wurden gemeinsam bestimmt. *Marcusson*¹⁾ gibt eine Trennungsmethode für die einzelnen Bestandteile. Diese wurde jedoch nicht genau eingehalten, sondern so verfahren, dass der gesamte Schlamm in Benzollösung mit alkoholischer Lauge verseift wurde, die Asphaltogensäuren durch Mineralsäure aus der Seifenlösung ausgefällt, in Benzol gelöst und gravimetrisch bestimmt wurden. So wurden auch die in dem Schlamm wahrscheinlich in grösseren Mengen vorhandenen Anhydride verseift und mitbestimmt. Die im Öl löslichen Säuren wurden im filtrierten Öl durch die Säurezahl direkt ermittelt. Über das Verhalten gegenüber Baumwolle soll weiter unten in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Tabelle 4.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Sludge-Zahl . . .	0,34%	1,90%	0,53%	0,18%	0,43%	0,19%
Säurezahl des Öles nach 45 Std.	0,9	3,01	0,72	0,27	0,74	0,31
% flüchtige Säuren	0,98%	1,64%	0,65%	0,23%	0,45%	0,18%
% Asphaltogensäuren auf die Gesamtschlammmenge ber.	16,4%	14,31%	9,6%	14,64%	13,49%	7,51%
Säurezahl der As- phaltogensäuren .	124	113	159	228	119	115

Nach dieser Methode zeigen sich wieder bedeutende Unterschiede zwischen den einzelnen Ölen, die allerdings nicht ganz übereinstimmen mit den durch die Teerzahl gegebenen. Vor allem haben wir es hier mit einer starken Säureentwicklung im Öl zu tun; daneben werden noch beträchtliche Mengen flüchtiger Säuren entwickelt.

Der eingelegte Baumwollfaden war bei fast allen Ölen (mit Ausnahme von 4 und 6) vollständig karbonisiert, so dass keine Festigkeitswerte bestimmt werden konnten. Die Kupferzahlen werden weiter unten in anderem Zusammenhange gegeben.

Die Temperatur von 150° C fördert vor allem die Säurebildung und liefert durch Zersetzung der Peroxyde sehr viel atomaren Sauer-

¹⁾ Die natürlichen und künstlichen Asphalte, *Engelmann* 1921.

stoff, der die Weiteroxydation des Öles besorgt, so dass sich in verhältnismässig kurzer Zeit grosse Schlammengen bilden. Dass bei der Sludge-methode starke Peroxydbildung auftreten kann, zeigt die Tatsache, dass nach speziellen Methoden raffinierte Öle keine Verschlammung aufwiesen, dagegen sehr grosse Mengen Säuren bildeten. Der durch die Zersetzung der Peroxyde entstehende Sauerstoff kann so energisch einwirken, dass eventuell verwendete Kork- oder Kautschukstopfen vollständig zerstört werden (bei unseren Versuchen wurden daher eingeschlifene Glasstopfen verwendet). Bei dieser Methode zeigt sich auch eine starke Wasserbildung. Es ergibt sich daraus, dass die Temperatur von 150° C als Prüftemperatur für Transformatorenöle viel zu hoch ist, und die dabei eventuell auftretende Verschlammung unter ganz abnormen Bedingungen verläuft.

Die Schlammbildung. Um die Schlammbildung unter ähnlichen Verhältnissen wie im Transformator zu untersuchen, wurden Dauerversuche durchgeführt. Die Temperatur war 112° C, mit automatischem Temperaturregulator konstant gehalten. Ca. 1200 cm³ des zu untersuchenden Öles wurde in Kupfergefässen 1000 Std. ausgekocht. Nach 100, 200, 300, 500 und 1000 Std. wurden je in einem kleinen Gläschen Proben entnommen, nachdem das Öl vorher mit einem Glasstab längere Zeit gut durchgerührt und der Schlamm vollständig aufgewirbelt worden war. Die entnommene Ölprobe wurde mit der doppelten Menge bei 50° C siedendem Benzin 24 Std. stehen gelassen, durch Weissbandfilter filtriert, vollständig ausgewaschen, bis ein Tropfen der Filtrierflüssigkeit nach dem Verdunsten keinen Ölflecken hinterliess. Das Filter wurde im Soxhlet-apparat mit Chloroform extrahiert und die Gesamtmenge des Schlammes nach dem Abdestillieren des Chloroforms und 2-stündigem Trocknen im Trockenschrank bei 105° C gewogen. Die Benzollösung des Schlammes wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Asphaltogensäuren wie oben bestimmt. Zur Verfolgung der Säurebildung wurde im filtrierten Öl bei jeder Probe die Säurezahl bestimmt. Nach 1000 Std. wurde die Ölprobe durch einen Heisswassertrichter, der in Sand eingebettet war, filtriert und zwar so, dass die Temperatur des Öles im Trichter nie unter 80° C fiel. Das Filter wurde mit bei 50° C siedendem Benzin gut ausgewaschen und das so erhaltene Öl nach Abdestillieren der Waschflüssigkeit mit dem Filtrat vereinigt und gemeinsam gewogen. Die Gesamtölmenge wurde mit bei 50° C siedendem Benzin 24 Std. zur Ausflockung der in der Wärme in Öl löslichen Schlammteile stehen gelassen. Der öllösliche Schlamm wurde bestimmt wie oben. Auch in diesem

Anteil wurde durch Verseifen der Prozentsatz an Asphaltogensäuren bestimmt. Tabelle 5 gibt die so erhaltenen Werte. Kurve 1 zeigt den Verlauf der Schlammbildung, Kurve 2 den Verlauf der Säurebildung im Öl, wobei es sich hier also um die im Öl löslichen Säuren handelt.

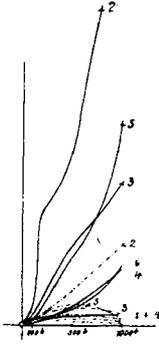


Fig. 1.

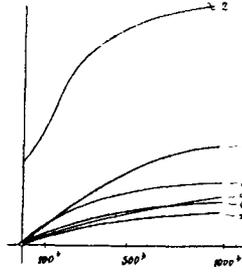


Fig. 2.

Schlammbildung und Asphaltogensäuregehalt.

Säurezahlen.

Tabelle 5.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Gesamtschlamm						
nach 100 Std.	0,013 %	0,11 %	0,04 %	0,06 %	0,02 %	0,013 %
200 „	0,04 %	1,16 %	0,12 %	0,08 %	0,12 %	0,015 %
300 „	0,05 %	1,31 %	0,54 %	0,12 %	0,41 %	0,13 %
500 „	0,063 %	1,79 %	0,82 %	0,20 %	0,69 %	0,16 %
1000 „	0,11 %	7,54 %	1,48 %	0,62 %	2,12 %	0,64 %
Davon sind Asphaltogen-						
säuren						
100 Std.	—	28,0 %	23,0 %	23,0 %	—	—
300 Std.	—	15,0 %	24,0 %	24,0 %	27,0 %	14,5 %
500 Std.	62,9 %	20,3 %	23,4 %	34,0 %	38,4 %	51,0 %
1000 Std.	28,0 %	10,8 %	8,4 %	9,0 %	4,6 %	10,4 %
Vom Schlamm nach 1000 Std.						
ist in heissem Öl (80° C)						
unlöslich	0,08 %	4,96 %	0,99 %	0,29 %	0,76 %	0,25 %
löslich	0,03 %	2,58 %	0,49 %	0,33 %	1,36 %	0,39 %
Säurezahlen d. Öles						
100 Std.	0,075 %	1,12 %	0,17 %	0,06 %	0,16 %	0,07 %
200 Std.	0,11 %	1,58 %	0,34 %	0,14 %	0,30 %	0,15 %
300 Std.	0,19 %	2,01 %	0,38 %	0,21 %	0,42 %	0,14 %
500 Std.	0,27 %	2,21 %	0,52 %	0,31 %	0,82 %	0,32 %
1000 Std.	0,38 %	2,47 %	0,66 %	0,51 %	1,03 %	0,48 %

Die Säurebildung setzt sofort stark ein. Die Kurven steigen im Anfang ziemlich steil und verflachen sich dann, während sich zuerst nur wenig Schlamm bildet und dann erst in der Zeit von 200 bis 300 Std. ein starkes Ansteigen der Kurve zu beobachten ist. Daraus ergibt sich deutlich, dass bei der Oxydation eines Mineralöles sich zuerst Säuren bilden und die Polymerisations- und Oxydationsprodukte erst später ausflocken. Wenn wir den in heissem Öl löslichen und unlöslichen Schlamm vergleichen, so sehen wir, dass der erstere bei 3 Ölen grösser ist, während bei 4, 5 und 6 der zweite Schlammbestandteil einen grösseren Prozentsatz ausmacht.

Die Elementaranalyse des Schlammes und des ausgekochten Öles nach 1000 Std. ergab die in Tabelle 5 a zusammengestellten Werte:

Tabelle 5 a.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Schlamm: C	72,11 %	62,41 %	76,40 %	71,69 %	70,21 %	76,20 %
H	8,63 %	9,54 %	7,46 %	7,61 %	7,53 %	8,73 %
O	16,39 %	25,39 %	14,49 %	17,0 %	20,99 %	[11,15 %]
S	2,87 %	1,66 %	1,65 %	3,7 %	1,37 %	3,92 %
Ausgekochtes Öl:						
C	83,90 %	84,90 %	84,09 %	84,42 %	84,65 %	84,98 %
H	14,60 %	13,49 %	14,86 %	13,80 %	14,10 %	13,63 %
O + S	1,50 %	1,61 %	1,05 %	[1,78 %]	1,25 %	1,39 %

Im Schlamm beobachtet man eine starke Anreicherung des Sauerstoffes, während vom Schwefel nicht der gesamte Prozentsatz in die Schlammprodukte übergegangen ist. Es sind, berechnet aus dem Schwefelgehalt des Ausgangsöles, bei 1=55,77%, bei 2=15,69%, bei 3=20,13%, bei 4=24,23%, bei 5=12,56% und bei 6=7,77% Schwefel in den ausgeflockten Reaktionsprodukten enthalten. Der Sauerstoffgehalt im ausgekochten Öl bewegt sich in verhältnismässig niederen Werten.

In Schaubild 1 sind die Prozentgehalte an Asphaltogensäuren eingezeichnet (gestrichelte Kurve). Es ist zu konstatieren, dass die Menge dieser Säuren im Anfang schwach ansteigt und nachher sogar zurückgeht. Es ist dies wohl so zu erklären, dass die gebildeten Asphaltogensäuren sich an Kondensationen beteiligen, die bei der Verseifung nicht mehr in Reaktion treten und daher auch nicht bestimmt werden können.

Es handelt sich bei dieser Klasse von Reaktionsprodukten, wie dies aus ihrer Benzinunlöslichkeit hervorgeht, um Oxycarbonsäuren und zwar um mehrbasische (*Brauen*¹⁾ berechnet sie als zweibasisch). Es ist wohl anzunehmen, dass diese über Anhydride sich an Kondensationsvorgängen beteiligen. Eine ähnliche Erscheinung ist wohl die, die bei Naphthensäuren zu beobachten ist²⁾. Es hat sich dort gezeigt, dass diese die Eigenschaft haben, mit vorläufig noch unbekanntem, ungesättigten Kohlenwasserstoffen komplizierte Verbindungen zu bilden und darum unter Umständen nur sehr schwer rein zu erhalten sind.

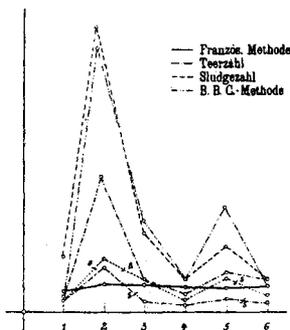


Fig. 3.
Vergleich der verschiedenen Methoden.

Schaubild 3 gibt den Vergleich aller oben angeführten Prüfmethoden, wobei die Ordinaten einfach die nach den verschiedenen Versuchen gefundenen Werte angeben. Zum besseren Vergleich wurden die so fixierten Punkte durch Linienzüge verbunden. Die schwach ausgezogenen, mit S bezeichneten Schaulinien geben die bei der Sludge- und der 300-stündigen Auskochmethode erhaltenen Prozentsätze an Asphaltogensäuren. Für die Teerzahl wurden nur die nach der offiziellen Vorschrift durch Blasen des Öles mit Sauerstoff erhaltenen Werte eingezeichnet. Wir ersehen aus dieser Gegenüberstellung ohne weiteres, dass die französische Methode trotz der hohen Prüftemperatur absolut nichts taugt zur Begutachtung von Transformatorenölen. Nach allen andern Prüfvorschriften erhalten wir stark differenzierte Werte für die einzelnen Öle, während nach dieser sich alle auf ungefähr gleicher Höhe bewegen. Schon durch das Blasen mit Sauerstoff erhalten wir

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Budowsky, Die Naphthensäuren, Springer 1922, 31.

ein wesentlich anderes Bild, es werden hier alle gebildeten Säuren erfasst. Diese Teerzahlen sind aber wieder sehr verschieden sowohl von den nach dem Sludge Test oder der BBC-Prüfung erhaltenen Reaktionsprodukte. Vor allem ist der grosse Unterschied an ausgeflockten Asphaltogensäuren und der gebildeten Gesamtsäuremenge zu beachten. Die im Schlamm vorhandenen Säuren machen nur einen verhältnismässig geringen Prozentsatz aus. Die Bildung der öllöslichen Säuren kann man an Hand der in Tabellen 4 und 5 gegebenen Säurezahlen verfolgen. Die Temperaturen beim Sludge Test und der BBC-Prüfung sind wohl beträchtlich verschieden, trotzdem verlaufen die Schaulinien z. T. ähnlich. Dabei dürfen wir aber nicht vergessen, dass die bei der ersten Prüfmart erhaltenen flüchtigen Säuren nicht aufgezeichnet sind, so dass der ausgeflockte Schlamm also nicht die Gesamtheit der Reaktionsprodukte umfasst. Wir haben schon oben angeführt, dass das Auftreten dieser Verbindungen mit der hohen Prüftemperatur und der damit verbundenen übermässigen Zersetzung des Öles zusammenhängt und dass darum diese Prüfmart zur Begutachtung von Transformatorenölen zu verwerfen ist. Wie weit die Werte auseinanderliegen können, die man nach dieser und der Auskochmethode erhält, zeigen Öl 1 und 5. Zudem ist, wie oben bereits erwähnt, noch zu sagen, dass es Öle gibt (die nach bestimmten Raffinationsverfahren hergestellt sind: „Sludge-Öle“), die gar keinen Schlamm geben, dagegen eine ausserordentliche Menge von Säuren bei der Oxydation mit Luft bilden und zu starker Peroxydbildung neigen. Diese Öle wären aber zur Verwendung im Transformator nicht empfehlenswert (abgesehen davon, dass dort eine bedeutend niedere Betriebstemperatur herrscht).

Die der Praxis am ähnlichsten Verhältnisse haben wir bei der BBC-Prüfung, wobei allerdings die lange Versuchsdauer in Kauf genommen werden muss. Bei der Prüfung der Isoliermaterialien wird die Tendenz, Dauerproben wenn möglich unter Betriebsverhältnissen an Stelle der forcierten abgekürzten Methoden einzuführen, immer mehr und mehr an Boden gewinnen¹⁾. Somit hat die 300-stündige Auskochzeit wohl Berechtigung, wenn man bedenkt, dass Transformatoröl ein hochqualifiziertes Material sein soll.

Bei der letztgenannten Methode ist es auch möglich, die Anteile an öllöslichem und ölnlöslichem Schlamm zu bestimmen, was für den Betrieb sehr wichtig sein kann, da eine übermässig grosse Menge des Ersteren nicht geschätzt wird, da er sich, wie schon erwähnt, auf dem

¹⁾ Siehe *Fleming*, The Metropolitan Vickers Gazette VII, July 1922.

Kühlsystem absetzt und dadurch die Kühlung verhindert. Dadurch ist es möglich, solche Öle von der Verwendung in Transformatoren mit Wasserkühlung auszuschliessen.

Einwirkung auf Baumwolle. Um den Einfluss auf die Isoliermaterialien zu verfolgen, wurden, wie oben angegeben, in die Kupfergefässe, die zum Auskochen des Öles benutzt wurden, Kupferdorne eingesetzt, die mit dem gewöhnlich verwendeten Baumwollgarn 90/2 umwickelt waren. Nach je 100 Std. wurde ein solcher Dorn entnommen und von dem Baumwollgarn durch 15 Zerreißproben die Abnahme der Zerreißfestigkeit als Mittelwert in Prozenten der ursprünglichen Festigkeit berechnet. Die Kurven in Fig. 4 geben die so erhaltenen

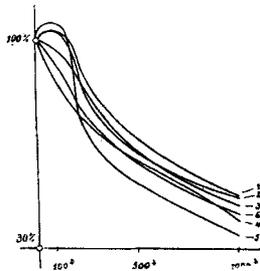


Fig. 4.

Abnahme der Zerreißfestigkeit eines Baumwollfadens 90/2.

Werte wieder. Es zeigt sich dabei, dass die Abnahme der Zerreißfestigkeit nicht parallel geht mit der Schlamm- bildung: Öl Nr. 2 zeigt wohl die grösste Zersetzung, nicht aber den stärksten Angriff auf Baumwolle. Die entwickelten Säuren sind für die Abnahme auch nicht verantwortlich zu machen, wie sich wiederum bei Nr. 2 belegen lässt. Die Säurebildung ist am Anfang am stärksten, während aber in der ersten Zeit des Versuches bei gewissen Ölen sogar eine Zunahme der Zerreißfestigkeit zu beobachten ist. Es lässt sich das wohl so erklären, dass durch die Aufnahme des Öles der Faden bis zu einem gewissen Grad aufquillt und dadurch an Festigkeit gewinnt, wenn nicht gleichzeitig der durch starke Peroxydzer- setzung freiwerdende Sauerstoff einen nachteiligen Einfluss ausübt.

Um den Angriff durch analytische Daten festzuhalten, wurde je ein Baumwollfaden mit Chloroform so lange extrahiert, bis ein Tropfen des Extraktionsmittels nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterliess. Die Cellulosezahl wurde an dem zu den Versuchen verwendeten

Baumwollgarn, die Kupferzahl selbst nach *Schwalbe*¹⁾ bestimmt. Es soll hier nochmals betont werden, dass durch diese Bestimmung nicht eindeutig festgestellt werden kann, ob es sich um Oxycellulose oder andere Abbauprodukte der Cellulose handelt. Es liegt, wie oben bereits erwähnt, die Vermutung nahe, dass es sich wohl hauptsächlich um Zwischenprodukte handelt, die zu Oxycellulose führen.

Als Cellulosezahl ergab sich der Durchschnittswert zu 0,47.

Die Kupferzahlen waren nach 1000 Stunden

in Öl	Nr. 1	5,84	Nr. 4	4,60
	Nr. 2	4,58	Nr. 5	6,48
	Nr. 3	4,44	Nr. 6	4,29

woraus sich die wahren oder korrigierten Kupferzahlen berechnen zu:

Nr. 1	5,37	Nr. 4	4,39
Nr. 2	4,11	Nr. 5	6,01
Nr. 3	3,93	Nr. 6	3,82

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Sludgezahl wurde ebenfalls Baumwollgarn in das Öl eingelegt und zwar so, dass es vollständig in Öl untergetaucht war. Bei dieser Temperatur (150° C) trat aber unter dem Einfluss der starken Peroxydzersetzung eine vollständige Karbonisation ein. Die Kupferzahlen zeigen in allen Fällen kleinere Werte, als unter obigen Verhältnissen, was deutlich beweist, dass nicht ein Abbau der Cellulose, sondern eine langsame Verkohlung eintritt. Die Kupferzahlen lagen in den Grenzen: 2,01; 4,57; 2,81; 2,0; 5,58; 3,40. Bei Öl Nr. 4 und Nr. 6 war eine Abnahme der Festigkeit von 59% bzw. 61% zu messen, währenddem es bei allen andern Ölen nicht mehr möglich war, eine solche festzustellen infolge vollständiger Zermürbung des Materials.

Wenn wir die Öle nun von diesem Gesichtspunkte aus betrachten, so sehen wir, dass keine der oben angeführten offiziellen Methoden imstande ist, Aufschluss zu geben über den Angriff auf Baumwolle oder andere Celluloseprodukte, die als Isoliermaterialien in Betracht kommen, da weder die gebildeten Säuren, noch der Gesamtschlamm allein massgebend sind für diese Erscheinung. Es handelt sich dabei um andere, durch die gewöhnlichen analytischen Verfahren nicht zu erfassende Reaktionsprodukte. Für die vollständige Prüfung und Begutachtung eines Transformatorenöles muss diesen Umständen auch in irgendeiner Form Rechnung getragen werden.

¹⁾ *Schwalbe und Sieber*, a. a. O.

Zusammensetzung der Mineralöle.

Säuregehalt: Über die Säurebildung während der Oxydation des Transformatorenöls bei Luftzutritt unter katalytischer Mitwirkung von Kupfer gibt uns die Kurve 2 und die entsprechende Tabelle 5 Auskunft, so dass wir an dieser Stelle darüber hinweggehen können.

Ungesättigte Verbindungen. Die Gesamtmenge dieser Bestandteile der untersuchten Öle wurde nach der *Hübl-Waller'schen* Jodzahl bestimmt. Die ungesättigten cyclischen Verbindungen wurden als Formolite aus den Ölen abgetrennt. Es wurde dabei das *Marcusson'sche* Verfahren¹⁾ in etwas modifizierter Form angewendet. *Herr*²⁾ hat auf den grossen Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Formolitbildung aufmerksam gemacht. Bei unseren Versuchen hat es sich gezeigt, dass die Formolitzahl verschieden ausfällt, je nachdem man dem Formaldehyd zur Mischung konzentrierte Schwefelsäure-Öllösung hinzugibt und die dabei entstehende Reaktionstemperatur erst nach eingetretener Reaktion durch Eintauchen in Eiswasser eindämmt, oder ob man den Formaldehyd zugibt, nachdem man den Erlenmeyerkolben mit der Mischung in Eiswasser eingetaucht hat. Wir führten daher die Bestimmung folgendermassen aus:

27 gr Öl wurden in 50 cm³ von bei 50° C siedendem Benzin gelöst, hiezu wurden 30 cm³ konzentrierte Schwefelsäure gegeben, ohne umzuschütteln. Die Mischung stellte man in Eiswasser und gab vorsichtig 15 cm³ 40-proz. Formaldehyd hinzu; so wurde die Reaktionstemperatur gleich von Anfang an abgeschwächt. War aller Formaldehyd hinzugegeben, so schüttelte man das Gemisch in Eiswasser gut durch und zwar so lange, bis keine Erwärmung mehr eintrat. Dann liess man eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen und goss das ganze Reaktionsgemisch in einen mit Eisstücken beschickten zweilitrigen Erlenmeyerkolben. Das Kölbchen wurde mit Wasser gut ausgespült und das Gemisch zur Neutralisation mit 200 cm³ 25-proz. Ammoniak versetzt, und auf einer grossen Nutsche abfiltriert, dann mit leichtsiedendem Benzin (Sdp. 50°) gut ausgewaschen, um das Öl zu entfernen, und mit Wasser von Ammoniak und Ammoniumsalzen befreit. Die möglichst gut vorgetrocknete Formolitmenge wurde mehrere Stunden bei 105° C vollständig getrocknet, hernach an der Luft stehen gelassen und als lufttrockener Formolit gewogen. Die gewonnene Menge wurde auf 100 gr Öl berechnet und ergab so die Formolitzahl.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ a. a. O.

Das rückständige Öl wurde im Scheidetrichter von der Waschflüssigkeit getrennt, das Benzin abdestilliert und 3 Std. bei 105° C im Ofen von den letzten Resten Lösungsmittel und eventueller Feuchtigkeit befreit. Dieses von den ungesättigten cyclischen Verbindungen abgetrennte Öl wurde zur Bestimmung der ungesättigten aliphatischen (olefinischen und poly-olefinischen) Anteile durch die Jodzahl verwendet. Tabelle 6 enthält die nach diesen Methoden sich ergebenden Werte für die verschiedenen Öle.

Tabelle 6.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Formolitzahl:	1,37	6,30	6,50	2,63	5,0	2,0
Gesamtjodzahl:	1,15	4,39	5,82	2,08	4,92	4,94
Jodzahl des nicht formolitbildenden Ölanteiles:	0,99	3,33	3,71	1,39	3,26	3,92
Formolitzahlen:						
nach 300 Std.	2,26	5,81	5,37	2,74	7,77	5,25
500 Std.	3,40	6,88	5,18	5,30	11,11	7,81
1000 Std.	16,40	27,52	22,04	22,04	30,10	10,40

Im weiteren Verlaufe wurden noch die Formolitzahlen von ausgekochten Ölproben nach Entfernen des Schlammes bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass diese im Anfang z. T. etwas zurückgingen, nachher aber wieder anstiegen. Nach 1000 Std. Auskochzeit waren die Werte ganz beträchtlich erhöht. Wenn wir damit die Kurve vergleichen für die Schlamm- bildung, so sehen wir, dass auch sie nach dieser Versuchsdauer stark nach oben verläuft. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass bei der Oxydation dieser Öle im Laufe der Zeit eine grössere Menge ungesättigter cyclischer Verbindungen entstehen, die löslich sind. Die gebildeten Säuren können nicht die Ursache dieser Erscheinung sein, da die Säurezahlen in der ersten Zeit bedeutend stärker anwachsen, d. h. dass sich im Anfang der Reaktion mehr Säuren bilden als im weiteren Verlaufe. Die Erdölharze, die bei der oxydativen Zersetzung der Mineralöle entstehen, sind zwar auch cyclische Verbindungen, aber gesättigter Natur¹⁾; sie lagern wohl Jod an, aber nicht wegen eines ungesättigten Charakters, sondern infolge der auch bei andern gesättigten Körpern, die Sauerstoff oder

¹⁾ Marcusson, Ch. Z. 39, 581 (1915).

Schwefel neben Kohlenstoff und Wasserstoff in Brückenbindung oder im Ring enthalten, beobachteten Eigenschaft, in Oxonium- bzw. Sulfonium-verbindungen überzugehen. Die durch die Formolitzahlen festgestellten ungesättigten cyclischen Verbindungen können durch Polymerisation entstanden sein, oder auch dadurch, dass, wie weiter oben bereits angeführt wurde, der Sauerstoff bei der Autoxydation auch auf gesättigte Verbindungen einwirkt, unter Abspaltung von Wasser und Bildung von ungesättigten Verbindungen. Es lässt sich hier weiter nichts aussagen über die Natur dieser Reaktionsprodukte. Für die Weiteroxydation spielen sie wohl eine grosse Rolle als Autoxydatoren, und damit im Zusammenhang steht wohl das starke Ansteigen der Kurve der Schlammprodukte. In Tabelle 6 sind die Formolitzahlen nach 300, 500 und 1000 Std. angegeben.

Bei der Ausfällung der Formolite zeigte sich eine ganz eigenartige Färbung vor dem Neutralisieren mit Ammoniak. Im Anlieferungszustand färbten sich die Öle nach Zugabe von Formaldehyd zum Gemisch Schwefelsäure-Öl dunkelbraun bis schwarz, währenddem sich die 1000 Std. ausgekochten Proben hell weinrot färbten, die erhaltenen Formolite nach dem Neutralisieren waren aber auch wie die früheren hellgelb bis dunkelgelb und sandig.

Die kolloidal in Öl gelösten Erdölharze¹⁾ sollten nach der Methode von *Marcusson*²⁾ mit Fullererde von den Ölen abgetrennt werden. Das in Benzin gelöste Öl liess man von Fullererde 1:8 aufsaugen und extrahierte im *Soxhlet*-apparat mit leichtsiedendem Benzin (50° C) vollständig. Die zurückgehaltenen Erdölharze wurden mit Chloroform ausgezogen und nach Abdestillieren des Lösungsmittels quantitativ bestimmt. In den angelieferten Ölen ergaben sich folgende Prozentgehalte:

Nr. 1	1,6 %	Nr. 4	1,3 %
Nr. 2	4,7 %	Nr. 5	1,1 %
Nr. 3	1,8 %	Nr. 6	1,6 %

Die ausgekochten Öle wurden dann nachher genau gleich behandelt. Es zeigte sich dabei aber kein gleichmässiges Ansteigen dieser Bestandteile. Es liessen sich dabei beträchtliche Mengen von Verbindungen isolieren, die aber nicht als Erdölharze anzusprechen waren, sondern als Oxydationszwischenprodukte. Die gebildeten öllöslichen Säuren lassen sich auf diesem Wege ebenfalls abtrennen. *Budowsky*³⁾ zitiert

¹⁾ *Holde*, Z. Koll. **3**, 274 (1908).

²⁾ *Ch. Z.* **39**, 581 (1915); *Z. ang. Ch.* **29**, 346 (1915).

³⁾ a. a. O.

eine Literaturstelle von *Gurwitsch*¹⁾, wonach Naphthensäuren bei der Filtration durch Fullererde bis über 6% derart absorbiert werden, dass sie kaum mehr mit Benzin herauszulösen sind.

Auch in unserem Falle liessen sich Säuren im Chloroformextrakt nachweisen neben anderen vorpolymerisierten und oxydierten Zwischenprodukten. Die so gefundenen Werte kann man daher nicht zur Erklärung der Reaktionsvorgänge benutzen. Es wurden z. B. folgende Prozentgehalte ermittelt:

	nach 300 Std.	nach 1000 Std.		nach 300 Std.	nach 1000 Std.
Nr. 1	6,2 %	8,4 %	Nr. 4	4,8 %	20,4 %
Nr. 2	12,8 %	14,1 %	Nr. 5	6,3 %	28,1 %
Nr. 3	2,4 %	12,8 %	Nr. 6	5,5 %	20,6 %

Die nach 1000 Stunden abgetrennten Oelanteile zeigten folgende Säurezahlen:

Nr. 1	1,22 %	Nr. 4	1,22 %
Nr. 2	6,84 %	Nr. 5	2,19 %
Nr. 3	4,62 %	Nr. 6	0,94 %

Das zeigt deutlich, dass in den mit Fullererde ausgezogenen Ölen eine Menge Säuren enthalten sind.

Aus dieser Zusammenstellung von Versuchen über die Schlamm- bildung in Transformatorenölen unter Luftzutritt und katalytischer Mitwirkung von Kupfer ergibt sich, dass dieser Vorgang sehr komplizierter Natur ist und es für die Begutachtung und Prüfung von solchen Ölen wohl nicht zulässig ist, deren Eignung für diesen Spezialzweck aus irgendeiner einzigen Reaktion (wie z. B. der Säurebildung, oder der Schlamm- bildung bei hohen Temperaturen) herzuleiten.

Zusammenfassung.

Es werden die Vorgänge bei der sog. Verschlammung von Transformatorenölen und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte besprochen.

Die verschiedenen zur Prüfung von solchen Ölen vorgeschlagenen Methoden werden kritisch untersucht.

Durch Dauerversuche bei Verhältnissen, die dem Betrieb möglichst entsprechen, wird die Schlamm- bildung experimentell nachgeahmt. Der entstehende Schlamm wird in öllöslichen und ölnlöslichen eingeteilt. Er besteht nur zum kleinsten Teil aus Asphaltogensäuren,

¹⁾ Petroleum 8, 65 (1912); Z. ph. Ch. 87, 232 (1914).

den Hauptanteil bilden hochpolymerisierte sauerstoffhaltige, asphalten-ähnliche Produkte. Daneben bilden sich bei der Oxydation der Mineralöle an der Luft unter katalytischer Mitwirkung von Kupfer öllösliche Säuren und öllösliche ungesättigte cyclische Verbindungen. Es lässt sich kein unbedingter Zusammenhang zwischen Schlamm- und gewissen anderen chemischen Konstanten wie Jodzahl, Formolitzahl usw. feststellen.

Bei der Oxydation des Öles werden auch die im Öl enthaltenen Isoliermaterialien angegriffen, dabei geht die Baumwollcellulose wohl hauptsächlich in oxycellulose-ähnliche Abbauprodukte über. Bei höheren Temperaturen tritt starke Karbonisation ein, wobei das Öl direkt als Sauerstofflieferant zu betrachten ist.

Es ist wohl kaum zulässig, wie es bei den heute offiziellen Prüfmethoden der Fall ist, dass man zur Begutachtung nur eines der Reaktionsprodukte, z. B. die gebildeten Säuren, als Charakteristikum heranziehen darf, oder dass man die Gesamtschlamm- und -asphaltbildung durch erhöhte Temperatur zu beschleunigen sucht. Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem allerdings unter Anwendung längerer Versuchsdauer bei Betriebsmaximaltemperatur die Gesamtheit der Reaktionsprodukte erfasst werden und gleichzeitig der Einfluss auf Baumwolle bestimmt werden kann.

Bei der experimentellen Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde ich unterstützt von den Herren *W. Klarer* und *E. Hegnauer*, denen ich an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte.

Baden, Organisches Laboratorium der *A.-G. Brown, Boveri & Co.*

Sur la chloracétyl-p-anisidine et ses dérivés nitrés

par

Frédéric Reverdin.

(13. XII. 22.)

Les recherches faites avec la collaboration de *de Luc*, de *Fürstenberg* et de *Roethlisberger*¹⁾ sur les dérivés nitrés de diverses combinaisons acylées de la p-anisidine et de la p-phénétidine, que j'ai l'intention de poursuivre encore, m'ont conduit à envisager parmi ces combinaisons acylées la *chloracétyl-p-anisidine* dont les dérivés nitrés n'ont pas encore été étudiés.

J'ai trouvé la première mention de la chloracétyl-p-anisidine, sans indication de sa préparation et de ses propriétés, dans un brevet de Dr. *W. Majert*²⁾ à Berlin, concernant la préparation des dérivés aromatiques du glyocolle par l'action de l'ammoniaque sur les dérivés chlor- et bromacétylés des bases aromatiques.

*H. Frerichs*³⁾ doit aussi avoir préparé la chloracétyl-p-anisidine pour la faire réagir avec le séléniocyanure de potassium, ce qui lui a fourni la séléniocyanacétyl-p-anisidine, mais n'en indique ni la préparation ni les propriétés.

W.-A. Jacobs et *M. Heidelberg*⁴⁾ l'ont préparée en premier lieu par l'action du chlorure de chloracétyle sur la p-anisidine en solution benzénique et en présence de lessive de soude aqueuse; ils la décrivent comme étant en prismes brillants et transparents (alcool absolu) fusibles à 121,5–122,5°, difficilement solubles dans le benzène froid, bien solubles dans l'éther, le chloroforme et l'alcool. *M. Heidelberg* a eu l'obligeance de me communiquer que ce composé s'obtenait le mieux en suivant la méthode d'acylation que son collègue *W.-A. Jacobs* et lui-même ont décrite depuis⁵⁾ et qui consiste à faire réagir le chlorure de chloracétyle en léger excès sur une solution refroidie de p-anisidine dans cinq parties d'acide acétique cristallisable additionné d'une solution saturée d'acétate de soude, en agitant fortement et en refroidissant.

Enfin *J. Halberkann*⁶⁾, qui ne cite pas les auteurs précédents, fait réagir un mélange de chlorure de chloracétyle et de benzène sur la solution benzénique sèche de p-anisidine en remuant et refroidissant. Il a observé, que la chloracétyl-p-anisidine provoque de fortes démangeaisons (même de l'eczéma, *F.R.*) et de violents éternuements, que le perchlorure de fer ne colore pas sa solution alcoolique-aqueuse et il donne le détail des solubilités de ce composé.

¹⁾ Arch. Gen. [4] 29, 476 (1910) et 35, 594 (1913). — Helv. 5, 300 (1922). — Voir aussi „Contribution à la connaissance des dérivés nitrés de la p-phénétidine“, Thèse de *P. H. -André Roethlisberger*. Genève 1922. Imprimerie Bücher & Co., Berne.

²⁾ D.R.P. 59 121, Cl. 12. du 27. 4. 1891. — Frdl. 3, 915.

³⁾ Arch. der Pharm. 241, 177–222 (1903). — C. 1903, II, 103.

⁴⁾ J. of biol. Chem. 21, 103 (1915).

⁵⁾ Am. Soc. 39, 1439 (1917).

⁶⁾ B. 54, 1152 (1921).

J'ai employé moi-même pour la préparation de la *chloracétyl-p-anisidine*: $C_6H_4 \cdot OCH_3$ (1) $\cdot NH \cdot C_2H_2OCl$ (4) qui a servi à mes recherches, la seconde méthode de *Jacobs* et *Heidelberg*; elle m'a donné au point de vue du rendement et de la pureté du produit d'excellents résultats et a confirmé en tous points les observations des auteurs précédents.

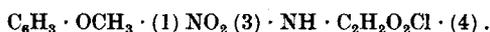
Préparation. — On a dissous au bain marie, 2,5 gr. de p-anisidine dans 12,5 cm³ d'acide acétique additionné de 5 cm³ d'une solution aqueuse saturée d'acétate de soude, puis, après avoir refroidi au robinet, on a introduit assez rapidement 2,5 gr. de chlorure de chloracétyle dans cette solution, ce qui provoque une élévation de température; on a refroidi au robinet en agitant fortement et le produit de la réaction se dépose au bout de peu de temps sous forme cristalline. Une seule cristallisation dans l'alcool à 50 % fournit le produit pur, fondant à 121°. En tenant compte de la substance que l'on peut retirer des eaux-mères acétiques ou alcooliques, on arrive facilement à un rendement de 91 % de la théorie.

La chloracétyl-p-anisidine est beaucoup plus stable envers l'acide sulfurique concentré que les autres dérivés acylés (acétyl-, benzoyl-, toluènesulfonyl-) de la p-anisidine examinés jusqu'à présent; lorsque, par ex., on l'abandonne à la température ordinaire en solution sulfurique pendant 24 heures on n'observe pas trace de saponification, elle n'apparaît qu'après un chauffage de $\frac{3}{4}$ d'heure au bain-marie, mais elle n'est pas complète après 2 heures de chauffe.

Je me réserve de rendre compte plus tard des recherches que je fais actuellement concernant l'action des alcalis sur la chloracétyl-p-anisidine.

Les recherches entreprises sur les dérivés nitrés de la chloracétyl-p-anisidine avaient pour but d'examiner l'influence de la nature du groupe „acyle“ (chloracétyle) sur leurs propriétés de réaction (saponification, mobilité du groupe „nitro“, combinaisons moléculaires) comparativement à ce qui a déjà été fait (loc. cit.) à ce sujet avec les dérivés nitrés d'autres acyl-p-anisidines ou phénétidines. Il s'agissait donc en premier lieu de préparer le dérivé mononitré en 3, le dérivé dinitré en 2,3 et le dérivé trinitré en 2,3,5.

Mononitro-3-chloracétyl-p-anisidine.



Je n'entrerai pas dans le détail des nombreux essais préliminaires de nitration que j'ai dû faire avant de m'arrêter à la méthode satis-

faisante de préparation décrite ci-dessous, mais je ferai part cependant des observations suivantes d'où il résulte, ce que j'ai déjà souvent constaté, que l'on ne peut pas, sans modification, appliquer à tel dérivé „acylé“ nouveau, les méthodes de nitration employées avec d'autres; chacune de ces combinaisons, pour ainsi dire, exige une étude nouvelle et des conditions différentes. C'est ainsi par ex. que si l'on veut appliquer à la chloracétyl-p-anisidine pour la préparation du dérivé mononitré en 3 la méthode brevetée¹⁾ pour l'acétyl-p-anisidine (en solution sulfurique au moyen de l'acide nitrique de D = 1,39), on obtient avec un mauvais rendement un mélange difficile à purifier, dans lequel le dérivé mononitré en 3 prédomine il est vrai, mais qui renferme également des dérivés polynitrés et en particulier du dérivé dinitré en 2,5. De même en suivant le procédé de nitration décrit pour la préparation de la nitro-3-toluènesulfonyl-p-phénétidine²⁾ en solution alcoolique au moyen de l'acide nitrique à 22,5° Bé, il se forme non pas le dérivé nitré-acylé, mais il y a saponification et l'on obtient avec un mauvais rendement (formation de produits résineux) directement la mononitro-3-p-anisidine.

Les essais de nitration faits avec de l'acide nitrique seul de diverses concentrations et dans des conditions variables de température, ont donné des mélanges de dérivés mono- et polynitrés difficiles à purifier et dans plusieurs cas, j'ai observé que l'action de l'acide nitrique provoquait la saponification d'une partie du produit mis en réaction.

Enfin le procédé suivant m'a fourni un excellent résultat tant au point de vue de la pureté du dérivé obtenu qu'à celui du rendement.

On dissout à la température du bain-marie 12 gr. de chloracétyl-p-anisidine dans 120 cm³ d'acide acétique cristallisable. On refroidit jusque vers 10° et on introduit peu à peu dans cette solution, dans l'espace de 10 à 15 minutes 15 cm³ d'acide nitrique de D = 1,52. La température monte légèrement au début à 15—18°, et le mélange étant laissé dans la glace, l'introduction se fait généralement vers 10°; on abandonne ensuite quelques minutes à la température ordinaire, puis on fait monter peu à peu la température à 25—30° à l'aide du bain-marie. On coule sur l'eau glacée et le produit se précipite sous la forme de flocons jaune canari; on filtre, on lave et on fait sécher sur une assiette poreuse. On dissout le produit recueilli dans 50—75 cm³ d'alcool à chaud et l'on obtient par le refroidissement de jolies aiguilles

¹⁾ D.R.P. 101778. Frdl. 5, 68.

²⁾ D.R.P. 164130. Frdl. 8, 107.

jaunes du point de fusion 97—100° que l'on purifie par cristallisation dans 20 cm³ d'acide acétique; le produit pur fond à 104°. Le rendement est de 80—82 % de la théorie. On a retiré des premières eaux-mères alcooliques, par addition d'eau, un mélange; celui-ci, après purification au moyen de la ligroïne, dans laquelle le produit fondant à 104° est le plus soluble, et cristallisation du résidu dans l'alcool, donne des aiguilles jaunes fusibles à 153° fournissant par saponification au moyen de la lessive de potasse la *nitro-2-p-anisidine* du point de fusion 53°; cet isomère n'apparaît du reste qu'en petite quantité dans le produit de la réaction.

Le produit, fusible à 104°, est, d'après l'analyse, la *nitro-3-chloracétyl-p-anisidine*:

9,34 mmgr. subst. ont donné 0,946 cm³ N (14°, 726 mm.)

C₉H₉O₄N₂Cl Calculé N 11,47 %

 Trouvé „ 11,51 %

La constitution est établie par le fait que le nouveau composé a fourni par saponification la *mononitro-3-p-anisidine* déjà connue.

La nitro-3-chloracétyl-p-anisidine est soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool pur ou étendu, dans lesquels elle cristallise en belles et longues aiguilles jaunes; elle est très soluble à chaud dans le benzène, moins dans la ligroïne d'où elle se dépose par le refroidissement en belles aiguilles jaune pâle fusibles à 104°; elle est soluble à froid dans l'acétone et dans le chloroforme.

On observe à la saponification une grande différence entre le dérivé mononitré de la toluènesulfonyl-p-anisidine et celui de la chloracétyl-p-anisidine; tandis que le premier est facilement et rapidement saponifié par l'acide sulfurique concentré, dans l'espace de 10 à 15 minutes au bain-marie, le second ne l'est qu'imparfaitement même après 5 heures de chauffe; en revanche celui-ci est très rapidement saponifié au bain-marie par la lessive de potasse à 4 %; semblable observation a été faite avec les autres dérivés nitrés, la nature du groupe „acyle“ paraît donc comme cela était à prévoir avoir une influence très sensible sur le phénomène de la saponification suivant les réactifs employés.

Dinitro-2,3-chloracétyl-p-anisidine.

C₉H₂ · OCH₃ (1) (NO₂)₂ (2,3) · NH · C₂H₂OCl (4).

On obtient facilement ce composé en introduisant peu à peu 1 partie du dérivé mononitré dans 2 parties d'acide nitrique de D = 1,52 à la température ordinaire; l'introduction peut se faire assez rapidement

et la température monte de 15 à 23° et même jusqu'à 30° vers la fin, il se forme un dépôt cristallin. Lorsque la température a de nouveau baissé, on chauffe encore un instant au bain-marie jusque vers 45° pour terminer la réaction; le liquide renfermant des parties cristallines est très coloré; il se dégage quelques vapeurs rutilantes et en coulant immédiatement dans de l'eau glacée on obtient un précipité mi-floconneux, mi-aggloméré que l'on réduit en pâte, filtre et sèche. Le produit brut ainsi préparé fond à 155—160°, le rendement est de 95 % de la théorie.

Après purification complète par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique et lavage avec du benzène, le produit se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques blanches et veloutées fusibles à 172°. Il se forme en même temps dans cette réaction une petite quantité de *dinitro-2,5-chloracétyl-p-anisidine*, fusible à 126°, qui a été retirée des eaux-mères après cristallisation dans l'acide acétique et qui fournit par saponification alcaline la *dinitro-2,5-p-anisidine* connue. Le dérivé acylé ci-dessus est en belles aiguilles prismatiques jaunes légèrement brunâtres, il est soluble à froid dans le benzène et l'acétone, un peu soluble à chaud dans la ligroïne, d'où il se dépose en aiguilles jaune citron, soluble à chaud dans l'alcool pur ou étendu ainsi que dans l'acide acétique, peu soluble à froid ou à chaud dans l'éther. Le produit du point de fusion 172° est d'après l'analyse une *dinitro-chloracétyl-p-anisidine*, la constitution en a été déterminée par sa saponification au moyen de la lessive de potasse, fournissant la *dinitro-2,3-p-anisidine* connue.

Dinitro-2,5-chloracétyl-p-anisidine:

8,910 mmgr. subst. ont donné 1,168 cm³ N (17°, 725 mm).
 $C_9H_6O_6N_2Cl$ Calculé N 14,53 %
 Trouvé „ 14,72 %

Dinitro-2,3-chloracétyl-p-anisidine:

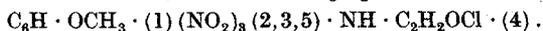
5,140 mmgr. subst. ont donné 0,657 cm³ N (19°, 728 mm).
 $C_9H_6O_6N_2Cl$ Calculé N 14,53 %
 Trouvé „ 14,31 %

Le dernier produit soumis à l'analyse fondait un peu au-dessous de 172°.

Le dérivé dinitré en 2,3 ci-dessus, est très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique, assez soluble à chaud dans le benzène, un peu dans le chloroforme, très peu soluble à chaud dans la ligroïne, soluble à froid dans l'acétone, insoluble à froid et très peu soluble à chaud dans l'éther. Il est facilement saponifié par la lessive de potasse au bain-marie, en 5 à 10 minutes, tandis qu'avec l'acide sulfurique

concentré la saponification est incomplète même après trois heures de chauffe.

Trinitro-2, 3, 5-chloracétyl-p-anisidine.



Les essais préliminaires de nitration du dérivé dinitré en 2,3, en vue de la préparation de la combinaison ci-dessus, ont conduit à des constatations inattendues; les acides nitriques de $D = 1,19, 1,39$ et $1,52$, dans des conditions variées de température et même jusqu'à ébullition dans certains essais, sont sans action autre qu'une saponification partielle et l'on retrouve la plus grande partie du produit primitif non attaqué; cette observation est d'autant plus curieuse que l'on sait, par des travaux précédents, que la dinitro-2,3-benzoyl-p-anisidine est transformée en dérivé trinitré par l'acide nitrique de $D = 1,52$, et que les dinitro-2,3-toluène-sulfonyl-p-anisidine et p-phénétidine le sont par l'action des acides de $D = 1,35$ à $1,40$. Il semble donc que là aussi une influence spéciale de la nature du groupe „acyle“ se fait sentir.

La nitration peut en revanche être opérée en solution sulfurique, mais si l'on obtient facilement un produit pur par la méthode suivante, le rendement reste toujours mauvais et ne dépasse guère 40% de la théorie.

Le procédé de préparation auquel je me suis arrêté, après bien des essais infructueux pour en améliorer le rendement, consiste à dissoudre 1 partie du dérivé dinitré dans 5 parties d'acide sulfurique concentré et à introduire dans cette solution à la température ordinaire 2 cm³ d'un mélange de 1 partie d'acide nitrique de $D = 1,52$ dans 2 parties d'acide sulfurique concentré. La température monte au maximum à 39°, il se forme une émulsion jaunâtre et lorsque le mélange commence à dégager du gaz, on coule immédiatement dans de l'eau glacée. Lorsque l'opération a bien réussi, le produit brut faiblement jaunâtre fond à 240° environ; on le purifie facilement par lavage à l'alcool chaud dans lequel il est peu soluble ou par cristallisation dans l'acide acétique d'où il se dépose en jolies aiguilles blanches fusibles, à 245—246°.

L'analyse montre qu'il s'agit bien d'un dérivé trinitré

4,830 mmgr. subst. ont donné 0,735 cm³ N (18°, 725 mm.)

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}$ Calculé N 16,77%

Trouvé „ 17,05%

et la saponification alcaline fournissant la trinitro-2,3,5-p-anisidine connue, il s'en suit que le nouveau composé obtenu constitue la *trinitro-2, 3, 5-chloracétyl-p-anisidine*.

Cette combinaison est très peu soluble même à chaud dans le benzène, peu soluble ou insoluble à chaud dans la ligroïne, peu soluble à froid dans l'acide acétique, mais bien à chaud ainsi que dans l'alcool, soluble à froid dans l'acétone, à peine soluble dans l'éther et dans le chloroforme.

Les essais faits dans le but de préparer des combinaisons moléculaires des dérivés nitrés ci-dessus n'ont pas donné des résultats concluants, aussi me contenterai-je de relever brièvement, pour terminer, quelques observations à ce sujet.

Sauf quelques rares exceptions, je n'ai pu obtenir en faisant réagir l'ammoniaque ainsi que des amines grasses ou aromatiques, des produits homogènes ou assez stables pour pouvoir être isolés à l'état pur et analysable.

Dans le cas par ex. de la *mononitro-3-chloracétyl-p-anisidine* ce n'est qu'avec l'aniline que j'ai pu isoler un produit défini. Lorsqu'on abandonne la solution du dérivé nitré dans l'aniline à la température ordinaire ou à celle du bain-marie et qu'on laisse dans ce dernier cas refroidir, il se dépose à la longue un composé jaune cristallisant dans l'alcool en paillettes prismatiques jaune brillant, fusibles à 143°. Ce produit qui n'est pas modifié par l'action de l'acide chlorhydrique comme l'aurait été un produit d'addition et qui ne renferme plus de chlore, correspond sans doute à la formule:



0,0751 gr. subst. ont donné 9,1 cm³ N (18°, 740,5 mm.)

C₁₅H₁₅O₄N₃ Calculé N 13,95 %

Trouvé „ 13,93 %

L'action de l'aniline a donc consisté, même à la température ordinaire, à substituer le chlore du résidu chloracétyle; en même temps que ce corps jaune, il s'était déposé une petite quantité de cristaux rouges, que je n'ai pu saisir à l'état pur, mais qui séchés au bain-marie deviennent jaunes; il est possible que cette substance représente la combinaison moléculaire cherchée.

La *dinitro-2,3-chloracétyl-p-anisidine* traitée par l'ammoniaque à la température ordinaire a fourni des cristaux rouges fondant mal et coulant après suintement à 182°, point de fusion de la dinitro-2,3-p-anisidine; il y a donc eu saponification ou décomposition à la prise du point de fusion; l'action de la monométhylamine est identique. Quant à celle de l'aniline, elle fournit un produit en belles aiguilles rouge orangé, fusibles, après cristallisation dans l'alcool, à 153° et ne renfermant pas de chlore; l'analyse de cette substance n'a toutefois pas donné des résultats susceptibles d'être interprétés avec certitude.

Il en est de même avec la *trinitro-2,3,5-chloracétyl-p-anisidine* et l'aniline; le produit formé est jaune brun après cristallisation dans l'alcool étendu, il fond à 172–173° et ne renferme pas de chlore. Il y a donc eu également, dans ces deux dernières réactions, substitution du chlore du radical acylé et il n'a pas été possible d'isoler une combinaison moléculaire; mais il est en outre probable, d'après les teneurs en azote données par l'analyse, que l'un des groupes NO₂ a été substitué par le radical de l'aniline.

Il résulte de ces essais que les dérivés acylés étudiés se comportent sous bien des rapports d'une manière différente que ceux qui avaient été examinés jusqu'à présent.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

De l'action du nitrobenzène sur les dérivés sodique et potassique du carbazol

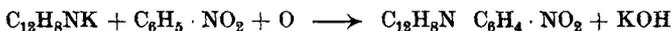
par

Guillaume et Marcel de Montmollin.

(13. XII. 22.)

Les dérivés sodique et potassique du carbazol se dissolvent dans le nitrobenzène en donnant naissance à une liqueur rouge foncé. Il est facile, par exemple par addition d'eau, de récupérer de cette solution le carbazol intact; toutefois si on la chauffe légèrement, on constate que le carbazol est peu à peu remplacé par un corps jaune, fondant à 212° et totalement différent du produit initial.

L'analyse et l'examen des propriétés montrent que l'on a à faire à un nouveau dérivé du carbazol: le *paranitrophényl-carbazol*, obtenu par remplacement de l'hydrogène du groupe iminogène par le reste $-C_6H_4 \cdot NO_2$. On peut donc formuler la réaction:



l'oxygène étant fourni par l'excès de nitrobenzène.

On peut admettre que la coloration rouge qui caractérise la solution du carbazol dans le nitrobenzène est due à la formation d'un dérivé d'addition (analogue à celui que forme l'aniline et le nitrobenzène), lequel sous l'influence de la chaleur s'oxyde en donnant le p-nitrophényl-carbazol.

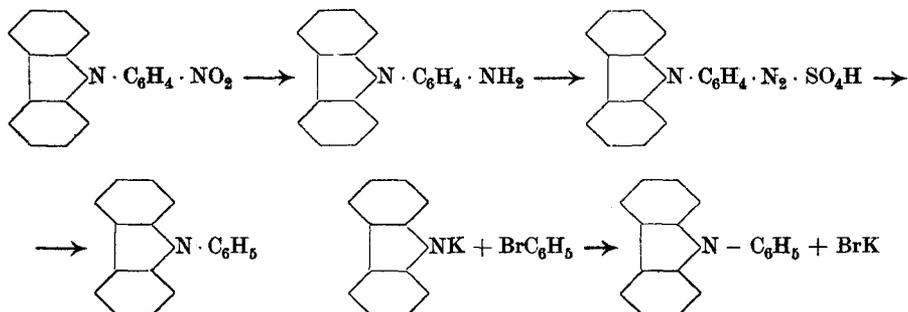
Cette réaction est nouvelle¹⁾ et, sauf erreur, sans analogie en chimie organique. Il sera donc intéressant de chercher à la généraliser. Nous nous bornons pour le moment à exposer les preuves de la constitution du p-nitrophényl-carbazol et à en décrire quelques dérivés.

Preuves de la constitution du p-nitrophényl-carbazol.

1. Suppression du groupe nitro par la voie habituelle (réduction, diazotation, etc.). On obtient un phényl-carbazol identique à celui

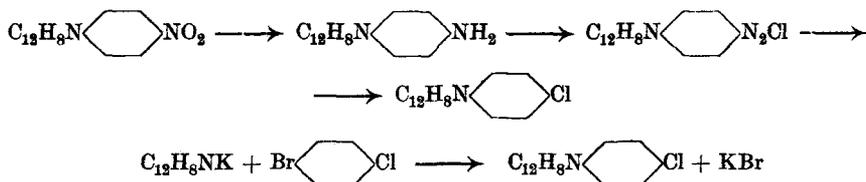
¹⁾ Elle fait l'objet du brevet suisse No. 80 232 déposé par les auteurs de la présente publication.

qu'on obtient en chauffant en vase clos le carbazol potassique avec du bromobenzène (D.R.P. 224951).

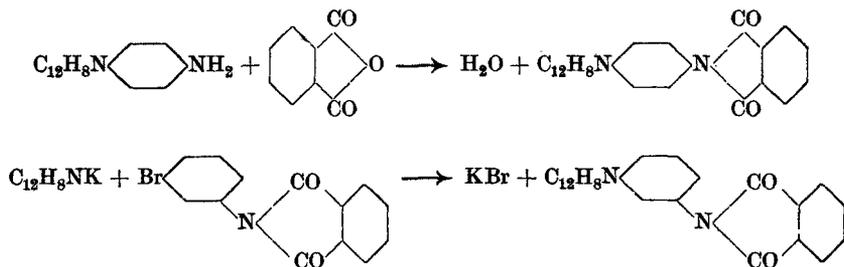


Il est ainsi démontré que le nitrophényl-carbazol est un dérivé d'un carbazol phényle à l'atome d'azote.

2. Le chlorphényl-carbazol que nous avons obtenu à partir de notre nitrodérivé par la méthode de *Gattermann*, est identique à celui qu'on obtient en chauffant en vase clos le carbazol potassique et le p-chloro-bromobenzène.



3. D'autre part l'aminophényl-carbazol, fondu avec un équivalent d'anhydride phtalique, donne un dérivé phtalimidique isomère, mais non identique au dérivé obtenu en fondant le carbazol potassique avec le metabrome-phtalanile:



Il résulte de ces opérations, dont le détail est consigné plus loin, que le nitrobenzène, contrairement à son habitude, réagit ici en donnant un dérivé para.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Paranitrophényl-carbazol. — Fondre dans une capsule 25 gr. de carbazol avec la quantité équivalente (léger excès) de potasse caustique; après refroidissement, pulvériser et introduire dans un ballon contenant 300 gr. de nitrobenzène. Agiter, élever la température peu à peu jusque vers 45—50°, température qu'on maintient durant quelques heures. Chasser à la vapeur d'eau la plus grande partie du nitrobenzène et filtrer après refroidissement. Le p-nitrophényl-carbazol ainsi obtenu avec rendement de plus de 70% fond à 205—208°, il est suffisamment pur pour les emplois ultérieurs. Recristallisé dans le benzène ou l'acide acétique, il forme alors des paillettes jaunâtres brillantes à reflets verdâtres, fondant à 212°, insolubles dans l'eau, peu dans l'alcool, solubles à chaud dans l'acide acétique glacé, le benzène, nitrobenzène, aniline, etc.; il donne un picrate: belles aiguilles rouge-grenat, peu stable.

0,2342 gr. subst. ont donné	0,6458 gr. CO ₂	et	0,0891 gr. H ₂ O
0,2209 gr. subst. ont donné	0,6077 gr. CO ₂	et	0,0706 gr. H ₂ O
0,1987 gr. subst. ont donné	18,1 cm ³ N	(24°, 709 mm)	
Calculé pour C ₁₃ H ₁₂ O ₂ N ₂	C 74,98	H 4,20	N 9,72 %
Trouvé	„ 75,21; 75,03	„ 4,26; 4,33	„ 9,77 %

Paraminophényl-carbazol. — Introduire le dérivé nitré et 3 à 4 fois son poids de limaille de fer dans un ballon contenant 20 parties d'alcool ordinaire et un peu d'acide chlorhydrique conc., chauffer à l'ébullition jusqu'à décoloration, neutraliser par le carbonate de sodium, filtrer et concentrer le filtrat incolore au bain-marie. Le dérivé aminé s'obtient sous forme de résine de laquelle on a pu préparer de nombreux dérivés bien cristallisés parmi lesquels:

Picrate de p-aminophényl-carbazol: petites aiguilles jaune brun, fondant avec décomposition vers 200°.

0,1558 gr. subst. ont donné	0,3159 gr. CO ₂	et	0,0489 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₄ H ₁₂ O ₇ N ₅	C 59,12	H 3,52 %	
Trouvé	„ 58,81	„ 3,51 %	

Paracétylamino-phényl-carbazol: par l'action d'anhydride acétique sur la solution alcoolique de l'amine. Cristaux plats, incolores et brillants, fondant à 257°, peu solubles dans la plupart des dissolvants.

0,1537 gr. Subst. ont donné	0,4514 gr. CO ₂	et	0,0722 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₀ H ₁₆ ON ₂	C 79,97	H 5,37 %	
Trouvé	„ 80,08	„ 5,62 %	

Paraphthaliminophényl-carbazol: a été obtenu par fusion du dérivé aminé avec un équivalent d'anhydride phtalique. Cristallisé dans le benzène: aiguilles incolores, feutrées, fondant à 210°.

0,1705 gr. subst. ont donné 0,5016 gr. CO₂ et 0,0685 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₆ H ₁₆ O ₂ N ₂	C 80,39	H 4,15 %
Trouvé	„ 80,23	„ 4,49 %

Métaphthaliminophényl-carbazol: petites paillettes brillantes légèrement rosées fondant à 216°, obtenues en très mauvais rendement, en fondant en vase clos le carbazol potassique avec la méta-bromophtalanile, cette dernière obtenue en fondant l'anhydride phtalique avec la quantité correspondante de metabromeaniline.

0,1077 gr. subst. ont donné 0,3144 gr. CO₂ et 0,0440 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₆ H ₁₆ O ₂ N ₂	C 80,39	H 4,15 %
Trouvé	„ 79,61	„ 4,57 %

Les dérivés para et méta broyés ensemble donnent un mélange fondant aux environs de 170°.

Le p-aminophényl-carbazol peut être considéré comme un dérivé de la paraphénylène-diamine, dont il ne présente pourtant pas la sensibilité aux agents oxydants. Ses sels se conservent longtemps à l'air libre. Vis-à-vis de l'acide nitreux, il se comporte comme une amine primaire. Il donne des composés diazoïques caractérisés par leur stabilité en milieu acide et leur couleur intense, rouge orange en solution ou à l'état cristallisé avec de l'eau de cristallisation, jaune à l'état anhydre.

Le chlorure et le sulfate de diazoniumphényl-carbazol s'obtiennent sous la forme d'un feutre cristallin rouge brique lorsqu'on traite avec un excès d'acide nitreux des sels correspondant de dérivés aminés. Ils sont solubles dans l'eau légèrement acidulée à 70° et s'en séparent par refroidissement sous forme de longues aiguilles soyeuses rouge-orangé. Dans le dessiccateur à vide, elles perdent de l'eau de cristallisation et se transforment en une poudre jaune, qui, exposée à l'air reprend en quelques heures sa couleur rouge pour la reperdre dans le dessiccateur.

Le nitrate de diazoniumphényl-carbazol est remarquablement peu soluble dans l'eau. Les solutions même très diluées d'acide nitrique ou d'un nitrate alcalin donnent avec une solution de sulfate ou de chlorure de diazoniumphényl-carbazol un précipité jaune microcristallin. Con-

servé dans le vide, il ne change ni de couleur ni de poids et l'analyse révèle qu'il est anhydre :

0,1008 gr. subst.	ont donné	0,2394 gr. CO ₂	et	0,0341 gr. H ₂ O
0,1001 gr. subst.	ont donné	15,7 cm ³ N ₂	(21°, 726 mm)	
Calculé pour C ₂₈ H ₁₂ O ₃ N ₄		C 65,04	H 3,64	N 16,87 %
Trouvé		„ 64,77	„ 3,79	„ 16,94 %

Les sels de diazoniumphényl-carbazol sont très rapidement altérés par les acétates alcalins et, à plus forte raison, par les alcalis.

Le *β*-naphtholazophényl-carbazol C₁₂H₈N · C₆H₄ · N = N · C₁₀H₆ · OH peut cependant s'obtenir, à condition d'opérer très rapidement, en mélangeant une solution de *β*-naphtolate de soude avec une solution contenant une quantité équivalente de sel de diazonium dissoute dans un excès d'alcali caustique glacé. On peut également l'obtenir en chauffant légèrement une solution alcoolique contenant du chlorure ou du sulfate de diazonium et un excès de naphtol. Le nouveau composé azoïque, purifié par cristallisation dans le xylène, se présente sous la forme d'aiguilles rouge-grenat et fond à 230°.

0,1578 gr. subst.	ont donné	0,4704 gr. CO ₂	et	0,0674 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₈ H ₁₉ ON ₃		C 81,32	H 4,63 %	
Trouvé		„ 81,30	„ 4,76 %	

Le *phényl-carbazol* a été obtenu en traitant pendant plusieurs heures avec de l'alcool bouillant le sulfate de diazoniumphényl-carbazol, le sulfate disparaît peu à peu avec dégagement d'aldéhyde; chasser l'alcool, laver le résidu à l'eau, puis le reprendre par l'éther de pétrole. Les cristaux légèrement brunâtres obtenus sont recristallisés dans l'alcool. Le produit, encore légèrement coloré, est identique à celui qu'on obtient par la méthode décrite au D.R.P. 224951, classe 12 p. Ces deux substances fondent à 88°, et leur mélange n'accuse aucune dépression de point de fusion.

0,1451 gr. subst.	ont donné	0,4733 gr. CO ₂	et	0,0720 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₈ H ₁₃ N		C 88,85	H 5,39 %	
Trouvé		„ 88,96	„ 5,55 %	

Parachlorphényl-carbazol: On ajoute, d'après *Gattermann*, de la poudre de cuivre à une suspension aqueuse-chlorhydrique de chlorure de diazoniumphényl-carbazol. On filtre, lave à l'eau, sèche, extrait à l'alcool au *Soxhlet* et concentre. Le produit obtenu recristallisé dans un mélange d'alcool et de benzène, ou dans de l'acétate d'éthyle, donne de petits cristaux faiblement colorés en jaune et fondant à 146°, in-

solubles dans l'eau, très peu dans l'alcool et très solubles dans le benzène.

0,1483 gr. subst. ont donné 0,4226 gr. CO₂ et 0,0593 gr. H₂O

0,1497 gr. subst. ont donné 0,0772 AgCl

Calculé pour C₁₈H₁₃NCl C 77,83 H 4,36 Cl 12,77 %

Trouvé „ 77,72 „ 4,47 „ 12,75 %

Ce même produit a été obtenu en chauffant en vase clos à 210°, le carbazol potassique avec le p-chlorbromobenzène en excès.

Le produit obtenu s'identifie nettement avec le produit précédent, fond à 146°, le mélange n'accuse aucune dépression du point de fusion.

0,1389 gr. subst. ont donné 0,392 gr. CO₂ et 0,0541 gr. H₂O

0,1258 gr. subst. ont donné 0,0658 gr. AgCl et 0,1528 gr. subst. ont donné 0,0617 AgCl

Calculé pour C₁₈H₁₃NCl C 77,83 H 4,36 Cl 12,77 %

Trouvé „ 77,15 „ 4,46 „ 12,61; 12,60 %

Le *paracyanophényl-carbazol* a été préparé en traitant les sels du diazoïque avec du cyanure cuivreux: cristaux légèrement jaunâtres, fondant à 165°.

0,1575 gr. subst. ont donné 0,4919 gr. CO₂ et 0,0692 gr. H₂O

Calculé pour C₁₉H₁₂N₂ C 85,04 H 4,51 %

Trouvé „ 84,93 „ 4,83 %

L'*azophényl-carbazol* C₁₂H₈N · C₆H₄ · N=N · C₆H₄ · C₁₂H₈N, s'obtient lorsqu'on réduit le p-nitrophényl-carbazol avec du zinc en présence d'une quantité insuffisante d'acide. Recristallisé dans la pyridine ou le nitrobenzène, il forme des paillettes orange-vif, fondant à 277°.

0,1745 gr. subst. ont donné 0,5331 gr. CO₂ et 0,0772 gr. de H₂O

Calculé pour C₃₆H₂₄N₄ C 84,34 H 4,72 %

Trouvé „ 84,09 „ 4,84 %

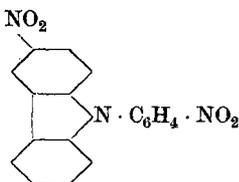
Sulfonation du nitrophényl-carbazol et de ses dérivés. Le paranitrophényl-carbazol est détruit par l'acide sulfurique concentré. Par contre, en traitant une suspension de paranitrophényl-carbazol dans du nitrobenzène par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chloro-sulfonique, on obtient en bon rendement un acide sulfonique cristallisant en belles aiguilles verdâtres.

Par réduction on obtient un acide aminé cristallisant en paillettes incolores brillantes. Ce corps, traité par l'acide nitreux donne un diazoïque jaune qui, avec les naphthols, donne des matières colorantes rouges plus ou moins violacées.

L'azoïque obtenu avec le β-naphthol donne avec les sels de barium une laque rouge-vif particulièrement brillante.

L'aminophényl-carbazol et ses dérivés acétylés sont immédiatement sulfonés lorsqu'on cherche à les dissoudre dans l'acide sulfurique.

Nitration du nitrophényl-carbazol. En ajoutant de l'acide nitrique à la suspension du nitrophényl-carbazol dans le nitrobenzène, il se forme d'abord une solution brunâtre qui se remplit au bout de peu d'instants de petits cristaux jaunes. Cette substance recristallisée dans un mélange de nitrobenzène et d'alcool fond à 274° et se comporte à l'analyse comme un *dinitrophényl-carbazol*, très probablement de la constitution suivante:



Calculé pour $C_{18}H_{11}O_4N_3$	C 64,85	H 3,33	N 12,61 %
Trouvé	„ 65,18	„ 3,49 %	

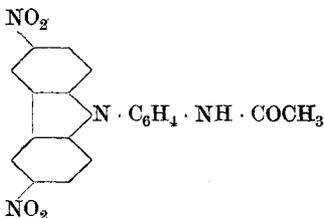
La réduction de la suspension alcoolique par le fer donne le dérivé diaminé, la solution alcoolique de ce dernier est caractérisée par une vive fluorescence bleue.

Ce dérivé, qui n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, donne avec les acides minéraux des sels cristallisés qui, diazotés, donnent des *tétrazoïques* solubles jaunes. Les colorants obtenus par l'action des naph-tols sur ces tétrazoïques sont moins vifs que ceux décrits précédemment.

La solution alcoolique du dérivé diaminé traité par l'anhydride acétique donne un *dérivé diacétylé*: poudre blanche cristalline fondant à 274°, et par l'acide picrique de petites verrues cristallines qui se décomposent vers 200° et qui semblent être constituées par 1 mol. d'acide picrique, 1 mol. du dérivé diaminé, et 1/2 mol. d'alcool.

Calculé pour $C_{25}H_{22}O_7,5N_6$	C 57	H 4,21	N 16,01
Trouvé	„ 56,69; 56,89	„ 4,18; 4,25 %	

La nitration de l'acétylaminophényl-carbazol, dans les conditions énoncées à la page précédente donne directement un *dérivé dinitré*. Le produit obtenu, recristallisé dans le nitrobenzène, donne des cristaux jaunes fondant à 234° et répondant probablement à la formule:



Calculé pour $C_{20}H_{14}O_5N_4$	C 61,51	H 3,62	N 14,36 %
Trouvé	„ 61,35	„ 3,88 %	

Ce corps, saponifié, donne l'*aminophényl-dinitrocarbazol*, lequel, recristallisé dans un mélange d'alcool et de nitrobenzène se présente sous forme de paillettes jaunes contenant une mol. de nitrobenzène de cristallisation.

Calculé pour $C_{27}H_{17}O_6N_5$	C 61,12	H 3,64	N 14,86 %
Trouvé	„ 61,27	„ 4,12 %	

Chauffée à 130°, cette substance perd son nitrobenzène et se transforme en dinitrobase proprement dite, substance jaune brique, fondant vers 320°.

0,5205 gr. de substance chauffée à 200° jusqu'à constance de poids, perd 25,88 % de son poids. Calculé pour 1 mol. de nitrobenzène: 26,12 %.

Elle s'obtient du reste directement en lavant la substance jaune par l'alcool ou l'acétone, ou bien en la recristallisant dans un mélange d'eau et d'alcool.

Analyse de la dinitrobase rouge:

Calculé pour $C_{18}H_{12}O_4N_4$	C 62,05	H 3,47	N 16,10 %
Trouvé	„ 61,80	„ 3,78 %	

Métanitrotolyl-carbazol: s'obtient en répétant l'opération qui a conduit au p-nitrophényl-carbazol, le nitrobenzène étant remplacé par le métanitrotoluène. Substance jaune fondant à 138°, elle est notablement plus soluble dans les dissolvants usuels que son homologue inférieur.

Calculé pour $C_{19}H_{14}O_2N_2$	C 75,47	H 4,67	N 9,28 %
Trouvé	„ 75,34	„ 4,71 %	

Neuchâtel, Laboratoire de chimie de l'Université 1916—1917.

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen.

IV. Oxymethylen-phenylessigsäure-ester und Oxymethylen-benzylecyanid und Phenylhydroxylamin

von

H. Rupe und J. Grünholz.

(15. XII. 22.)

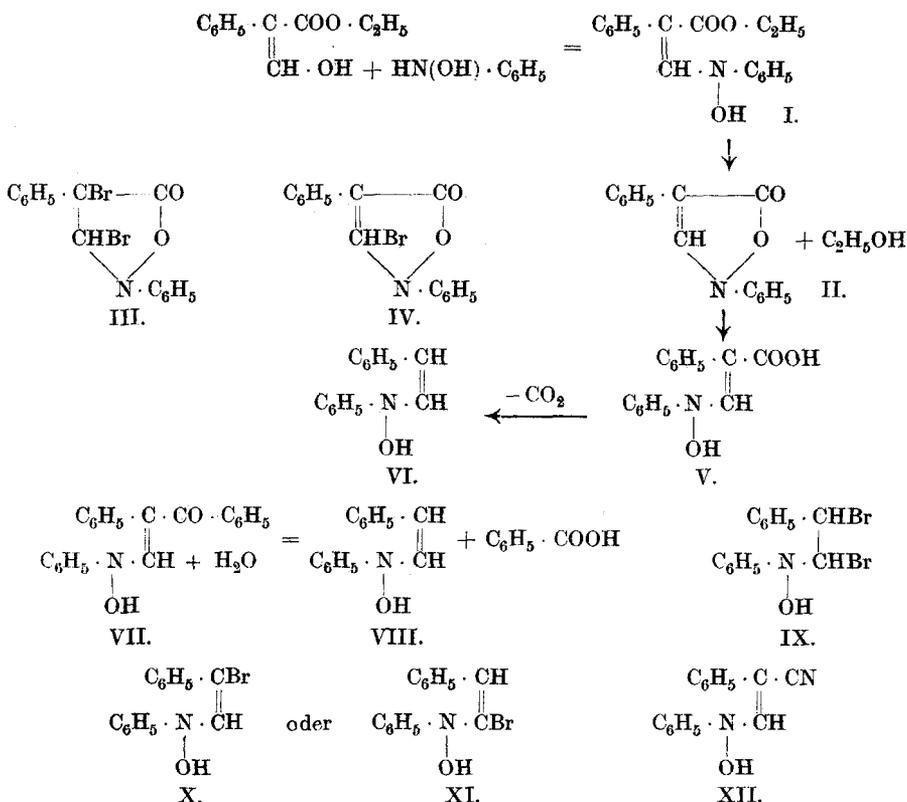
Die Kondensation von α -Oxymethylen-phenylessigsäure-ester mit Phenylhydroxylamin verläuft in normaler Weise, indem zunächst der Körper I entsteht; er kann aber nicht gefasst werden, da er sogleich unter Abspaltung von Alkohol in eine ringförmige Verbindung, in ein Diphenyl-isoxazolon II übergeht. Die β -Form, das Formylderivat des Phenylessigsäure-esters, reagiert mit Phenylhydroxylamin nicht; sie muss erst in die α -Form (durch Erhitzen über den Smp. oder vermittelt Ätherdampf) umgewandelt werden. Der Äthyl- und der Methyl-ester geben dasselbe Diphenyl-isoxazolon.

Die Verbindung gibt ein Dibromadditionsprodukt III, das ziemlich unbeständig ist und leicht in ein Monobromderivat IV unter Bromwasserstoffverlust übergeht. Das Isoxazolon besitzt nicht mehr den ausgesprochen sauren Charakter dieser Ringe, weil ihm die Möglichkeit, eine OH-Gruppe zu bilden, fehlt.

Mit konzentrierter Alkalilauge reagiert das Diphenyl-isoxazolon sehr heftig, Wasser wird aufgenommen, der Ring geöffnet unter Bildung einer Säure V. Diese lässt sich leicht verestern, ohne dass ein Isoxazolon entsteht, obgleich dieser Ester isomer ist mit dem Ester der Formel I. Dies ist nur so zu erklären, dass die beiden Säuren Stereoisomere sind. Die Säure I (resp. der Ester) hat die cis-Form, welche, wie z. B. die Cumarinsäure, nicht in freier Form beständig ist, sondern spontan in das innere Anhydrid übergeht, während die durch Ringaufspaltung gebildete Säure V der beständigen trans-Form angehört, also der Cumarsäure entspricht. Unter dem Einflusse des Alkalis fand die Umlagerung von der cis- in die trans-Form statt. Unsere cis-Säure ist sogar noch unbeständiger, als Cumarinsäure, indem diese beständige Ester bildet. Alle Versuche, die Säure V in das Isoxazolon überzuführen, waren erfolglos. Erhitzt man sie über den

Schmelzpunkt, so wird glatt Kohlendioxyd abgespalten und man erhält das β -Styryl- β -phenylhydroxylamin VI. Genau der gleiche Körper ist schon vor kurzem von *R. Wittwer*¹⁾ dargestellt worden, als er die trans-Form des Kondensationsproduktes von Oxymethylen-desoxybenzoïn mit Phenylhydroxylamin VII der Wirkung von Alkali unterwarf VIII. Die Konstitution dieses ungesättigten Körpers wurde durch die Darstellung eines — ziemlich unbeständigen — Dibrom-Anlagerungsproduktes IX noch weiter bestätigt. Es verliert leicht Bromwasserstoff und geht dann über in das schon von *Wittwer* beschriebene Monobromid X oder XI.

Wir stellten dann noch das Kondensationsprodukt von Oxymethylen-benzylcyanid mit Phenylhydroxylamin XII dar, fanden, dass es sich nicht (oder jedenfalls nur sehr schwierig) zur Säure verseifen lässt, ferner werden noch einige andere Reaktionsprodukte dieser Oxymethylenverbindung beschrieben.



¹⁾ *Rupe und Wittwer, Helv. 5, 206 (1922)*

Diphenyl-isoxazon.

Eine Lösung von 14 gr α -Oxymethylen-phenylelessigsäure-äthylester¹⁾ und 8 gr Phenylhydroxylamin in 45 cm³ Äthylalkohol wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bald begann eine Trübung und sodann eine reichliche Ausscheidung von Krystallen. Man erwärmt so lange, bis eine Probe der Lösung mit Ferrichlorid die violette Enolfarbe des Oxymethylenderivats nicht mehr zeigt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weisse Nadelchen, welche bei 175° schmelzen; die Ausbeute beträgt 70—75% der Theorie.

0,1246 gr Subst. gaben 0,3466 gr CO₂ und 0,0510 gr H₂O

0,1104 gr Subst. gaben 6,15 cm³ N₂ (24°, 738 mm)

C ₁₅ H ₁₁ O ₂ N	Ber.	C 75,95	H 4,64	N 5,90%
	Gef.	„ 75,89	„ 4,58	„ 6,20%

Der Körper ist schwer löslich in kaltem Alkohol und in Chloroform noch schwerer in Äther und ganz unlöslich in Benzin, Petroläther und Benzol; es genügt gewöhnlich, die Substanz mit Alkohol auszuwaschen, um sie für die weitere Verarbeitung rein zu haben.

Man kann die Kondensation auch ausführen, indem man die beiden Komponenten, durch Zusammenreiben gut durchgemischt, auf dem Wasserbade erwärmt, nach einigen Minuten beginnt eine reichliche Entwicklung von Wasserdampf und man fährt mit dem Erwärmen fort, bis die Ferrichlorid-Probe nicht mehr positiv ausfällt. Man kann bei diesem Versuche leicht nachweisen, dass neben Wasser auch noch Alkohol abgespalten wird.

Die Verbindung lässt sich ferner auch noch darstellen, wenn man Oxymethylenverbindung und Phenylhydroxylamin in Eisessig gelöst stehen lässt. Nach einer halben Stunde fängt die Temperatur der Lösung an zu steigen, bis auf 40—50°, und das Auskrystallisieren des Isoxazolons beginnt. Ist nach mehreren Stunden alles zu einem Krystallkuchen erstarrt, so wird abgesogen, mit Äther nachgewaschen usw. Das reinste Produkt liefert das erste Verfahren (mit Alkohol). Am Lichte wird der weisse Körper rasch gelb, in Schwefelsäure löst er sich mit intensiver Blaufärbung; mit Ferrichlorid geht diese in Dunkelgrün über.

Verdünnte Säuren und wässrige Alkalilauge beeinflussen die Verbindung nicht, ebenso bleibt Phenylhydrazin ohne Wirkung; dagegen reagiert sie sehr heftig mit alkoholischer Kalilauge (siehe unten). Führt man die Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylen-

¹⁾ *Wislicenus*, B. **20**, 2930 (1887); **28**, 772 (1895); A. **291**, 164 (1896).

phenylessigsäure-methylester aus, so wird genau derselbe Körper erhalten; der Smp. der aus den beiden Estern gewonnenen Verbindungen erlitt keine Erniedrigung beim Mischen.

Dibrom-anlagerungsprodukt (Formel III).

0,2 gr Diphenyl-isoxazolone (da der Körper in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, konnten nur kleine Mengen auf einmal verarbeitet werden) wurden in trockenem Chloroform gelöst und sodann unter Eiskühlung, aber im Sonnenlichte, unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit langsam mit einer Lösung von 0,04 cm³ Brom in Chloroform (= 2 Atome) versetzt. Bromwasserstoff-Abspaltung war keine zu bemerken. Man liess den zugestopften Kolben noch mehrere Stunden unter Eiskühlung stehen und saugte dann rasch von dem unterdessen ausgeschiedenen Dibromid ab, wusch mit Chloroform nach und trocknete im Exsikkator über Calciumchlorid und Paraffinschnitzeln. Weisse, glänzende Blättchen; sie schmelzen unscharf gegen 180° unter Zersetzung. Da sich der Körper beim Erwärmen in allen Lösungsmitteln unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt und dabei in ein Monobromid übergeht, konnte er nicht umkrystallisiert werden.

0,1424 gr Subst. gaben 0,1344 gr AgBr
 $C_{15}H_{11}O_2Br_2N$ Ber. Br 40,26%
 Gef. „ 40,17%

Monobromid (Formel IV).

Das eben erwähnte Monobromid hat keinen scharfen Smp.; es bräunt sich beim Erhitzen bei 157° und zersetzt sich bei 164—166°. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Äther und Benzin, leicht löslich in heissem Benzol und Chloroform.

0,1502 gr Subst. gaben 0,0894 gr AgBr
 $C_{15}H_{10}O_2NBr$ Ber. Br 25,21%
 Gef. „ 25,33%

trans-β-Phenylhydroxylamin-methylen-phenylessigsäure (Formel V).

10 gr des Diphenyl-isoxazolons werden, in 50proz. Alkohol suspendiert, mit 2—3 gr feingepulvertem Ätzkali portionenweise versetzt. Die Mischung erwärmt sich, so dass mit Eiswasser gekühlt werden muss; man erhält dann bald eine klare Lösung. Zum Schlusse wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser vermischt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die dicke,

milchige Emulsion, welche zunächst entsteht, wird durch Reiben mit einem Glasstabe in einen Brei von glänzenden, pyramidenartigen Kryställchen verwandelt. Zur Reinigung wird in Soda gelöst, filtriert, mit Säure ausgefällt und aus 50proz. Alkohol umkrystallisiert. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther und Chloroform, schwer in Benzin und Petroläther, fast unlöslich in Benzol. Smp. 135°.

0,0760 gr Subst. gaben 0,1965 gr CO₂ und 0,0342 gr H₂O

0,1776 gr Subst. gaben 8,8 cm³ N₂ (21°, 742 mm)

C₁₈H₁₉O₃N Ber. C 70,57 H 5,15 N 5,49%

Gef. „ 70,54 „ 5,04 „ 5,62%

Wendet man für die Spaltung unverdünnten Alkohol an, dann bilden sich viele Schmierer, daneben weisse Blättchen vom Smp. 75°, es ist dies der Äthylester der trans-Säure.

Silbersalz. 0,5 gr der Säure, in 10 cm³ Alkohol gelöst, wurden mit 0,5-n. Kalilauge neutralisiert (Phenolphthaleïn). Verbraucht wurden: 3,95 cm³, ber. 3,92 cm³. Auf Zusatz von Silbernitrat fiel das graue, krystallinische Salz aus, lichtbeständig.

0,2378 gr Subst. gaben 0,0702 gr Ag

C₁₅H₁₂O₃NAg Ber. Ag 29,56%

Gef. „ 29,52%

Äthylester der trans-Säure. Der Ester entsteht leicht nach der üblichen Methode durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure unter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure, Stehenlassen über Nacht usw. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet er weisse Blättchen vom Smp. 75°.

0,1258 gr Subst. gaben 5,6 cm³ N₂ (18°, 742 mm)

C₁₇H₁₇O₃N Ber. N 4,95%

Gef. „ 5,09%

Der Äthylester kann durch Kochen mit 20-proz. Kalilauge ohne Zersetzung verseift werden. Wendet man aber stärkere Lauge an, dann wird nach der Verseifung auch die Carboxylgruppe abgetrennt; dies führt zum Styryl-phenylhydroxylamin, doch wird dieser Körper besser nach der folgenden Methode dargestellt.

β-Styryl-*β*-phenylhydroxylamin (Formel VI).

Die reine, trockene Säure wird in einem Kölbchen im Ölbad auf 160° (Badtemperatur) erwärmt, dabei findet eine regelmässige Entwicklung von Kohlendioxyd statt. Zurück bleibt eine krystallinische Masse,

welche, aus Alkohol umkrystallisiert, durchsichtige Nadeln ergibt, die den Smp. 120° zeigen. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, schwerer löslich in Petroläther, Benzin und Benzol. Unlöslich in Alkalien, wird nicht oxydiert beim Erhitzen mit Cupriacetat-Lösung.

0,2078 gr Subst. gaben 0,3870 gr CO₂ und 0,0729 gr H₂O

0,1328 gr Subst. gaben 7,90 cm³ N₂ (18°, 742 mm)

C₁₄H₁₃ON Ber. C 79,59 H 6,20 N 6,63%

Gef. „ 79,50 „ 6,14 „ 6,81%

Das bei dieser Reaktion abgespaltene Kohlendioxyd wurde quantitativ bestimmt. Die abgewogene Substanz befand sich in einem Fraktionierkölbchen, durch welches kohlendioxydfreie, trockene Luft geleitet werden konnte; die Gase strichen zuerst durch ein Calciumchloridrohr und dann durch einen gewogenen Kaliapparat. Für 5 gr Substanz dauerte die Operation ungefähr eine Stunde.

5,1306 gr Subst. gaben 0,0878 gr CO₂

C₁₆H₁₃O₃N Ber. CO₂ 17,20%

Gef. „ 17,10%

Thionylchlorid wirkt auf das Styrylderivat nicht so ein, wie auf die bisher von uns untersuchten Phenylhydroxylaminverbindungen; es entsteht nämlich kein N-Chlorderivat. Zum Teil wird der Körper dabei verharzt, zum Teil unverändert wiedergewonnen.

Dibromid des Styryl-phenylhydroxylamins (Formel IX).

Zu einer Lösung von 5 gr des Styrylderivates in 20 cm³ trockenem Chloroform lässt man unter Eiskühlung, aber wenn möglich im Sonnenlichte, allmählich 1,19 cm³ Brom (2 Atome) tropfen. Nach kurzer Zeit verläuft die Bromaddition sehr langsam; man wartet am besten mit weiterem Bromzusatz, bis Kaliumjodidstärkepapier kein freies Brom anzeigt. Man lässt schliesslich den verschlossenen Kolben über Nacht im Eis stehen. Bromwasserstoff ist nicht nachzuweisen. Nun wird das Chloroform ohne Temperaturerhöhung im Vakuum abgedunstet; bald scheiden sich Krystalle ab, welche abgesogen werden. Zur Reinigung löst man in trockenem Chloroform und fällt mit absolutem Äther. Kleine weisse Nadeln, vom Smp. 125°.

0,1414 gr Subst. gaben 0,1430 gr AgBr

0,1590 gr Subst. gaben 0,1607 gr „

C₁₄H₁₃ONBr₂ Ber. Br 43,08%

Gef. „ 43,01; 42,97%

Monobromderivat des Styryl-phenylhydroxylamins (Formel X oder XI)

Wenn man eine Lösung des Dibromides in Äther oder Benzol zum Kochen erwärmt, dann entwickeln sich Ströme von Bromwasserstoff, und das Monobromid scheidet sich in langen farblosen Nadeln aus. Zum Umkrystallisieren kann man Eisessig oder Alkohol benützen. Smp. 179—180°. Den gleichen Körper hat schon vor kurzem *R. Wittwer*¹⁾ erhalten, als er das Styrylderivat in Eisessiglösung ohne weitere Vorsichtsmassregeln bromierte.

0,1230 gr Subst. gaben 0,0796 gr AgBr
 $C_{14}H_{12}ONBr$ Ber. Br 27,58%
 Gef. „ 27,54%

Als 2 gr des Monobromids in verdünnt alkoholischer Lösung mit 20 gr Natriumamalgam gekocht wurden, entstand glatt das β -Styryl- β -phenylhydroxylamin. Eine Reduktion des letzteren indessen gelang nicht, weder mit Zinkstaub und Eisessig, noch mit Natriumbisulfit; mit Stannochlorid und Salzsäure bildete sich beim Kochen Phenylelessigsäure und eine Spur einer basisch riechenden Substanz, welche aber nicht weiter untersucht werden konnte.

α -Cyan-styryl-phenylhydroxylamin (Formel XII)

(Kondensation von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylen-benzylcyanid.)

Man löst 20 gr Oxymethylen-benzylcyanid²⁾ in 50 cm³ Eisessig durch Erwärmen auf 70—80°, lässt dann auf 30—40° abkühlen und fügt 15 gr Phenylhydroxylamin dazu. Die Temperatur der Lösung steigt nach kurzem Stehen auf 70—80° und die neue Verbindung beginnt in gelben Nadeln sich auszuschcheiden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man prächtige goldgelbe Nadeln vom Smp. 155°.

Die gleiche Kondensation vollzieht sich auch beim blossen Zusammenreiben der Komponenten; die Reaktion wird dann aber so heftig, dass ohne Eiskühlung alles verkohlt. Ferner kann auch Alkohol als Lösungsmittel benützt werden; die besten Ergebnisse aber erzielt man mit Eisessig.

0,1354 gr Subst. gaben 0,3782 gr CO₂ und 0,0608 gr H₂O
 0,1404 gr Subst. gaben 16,3 cm³ N₂ (19°, 746 mm)
 $C_{15}H_{12}ON_2$ Ber. C 76,27 H 5,08 N 11,76%
 Gef. „ 76,20 „ 5,02 „ 11,79%

¹⁾ A. a. O. S. 211.

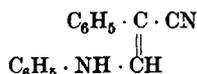
²⁾ *W. Wislicenus*, A. **291**, 202 (1896).

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzin und Benzol. Er ist unlöslich in Alkalien und lässt sich nicht mit Cupriacetat oxydieren.

Die Versuche, das Nitril zur Säure zu verseifen, waren bis jetzt alle resultatlos; entweder trat gar keine Reaktion ein, oder aber vollkommene Aufspaltung. Ebenso schlugen alle Versuche fehl, die Phenylhydroxylaminverbindung zu reduzieren.

Durch Kondensation von Oxymethylen-benzylcyanid mit Basen in Eisessiglösung wurden noch folgende Körper dargestellt:

Anilido-methylenbenzylcyanid.



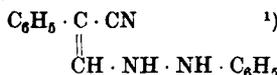
Weisse Nadeln, aus Alkohol, vom Smp 156°.

0,1408 gr Subst. gaben 16 cm³ N₂ (20°, 741 mm)

C₁₆H₁₂N₂ Ber. N 12,73%

Gef. „ 12,90%

Phenylhydrazido-methylenbenzylcyanid.



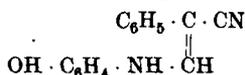
Weisse Nadeln, aus Alkohol, Smp. 155—156°.

0,1240 gr Subst. gaben 20,35 cm³ N₂ (20°, 710 mm)

C₁₈H₁₈N₃ Ber. N 17,87%

Gef. „ 17,87%

Methylenbenzylcyanid-p-aminophenol.



Die Kondensation geht in diesem Falle am besten in alkoholischer Lösung. Graugrüne Nadeln vom Smp. 150°, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzin, unlöslich in Benzol. Die alkalische Lösung ist orange gefärbt, aus konzentrierten Lösungen erhält man gelb gefärbtes Natrium- oder Kaliumsalz.

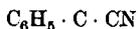
0,1326 gr Subst. gaben 13,56 cm³ N₂ (22°, 748 mm)

0,1242 gr Subst. gaben 12,86 cm³ N₂ (18°, 740 mm)

C₁₅H₁₂ON₂ Ber. N 11,82%

Gef. „ 11,92; 11,83%

1) Die Formel:



kommt nicht in Betracht,

da der Körper mit Benzaldehyd nicht reagiert.

Das Kupfersalz entsteht, wenn eine alkoholische Lösung mit einer konzentrierten wässrig-alkoholischen Lösung von Cupriacetat geschüttelt wird. Zuerst scheiden sich schmierige Flocken aus, nach dem Abfiltrieren und Trocknen werden sie mit warmem Benzin gewaschen. Dunkelbraunes, fast schwarzes Pulver.

0,3562 gr Subst. gaben 0,0528 gr Cu

$(C_{15}H_{11}ON_2)_2Cu$ Ber. Cu 11,86%
Gef. „ 11,81%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Emilio Noelting

1851—1922

par

Frédéric Reverdin et Amé Pietet.

(19. XII. 22.)

Il y a quelques mois, celui dont nous venons d'écrire le nom faisait ressortir ici même¹⁾ combien la chimie suisse avait été durement frappée par les décès presque simultanés de *Ph.-A. Guye*, de *T. Sandmeyer* et de *R. Bohn*. Il était lui-même, lorsqu'il faisait cette constatation, plein de vie et de santé, et rien ne faisait prévoir qu'il suivrait de si près, lui quatrième, les savants éminents dont il déplorait la perte. Et ce nouveau deuil atteint notre pays comme les précédents, car si Noëlting, par sa nationalité, n'était pas des nôtres, il l'était certes devenu par ses sympathies, par ses relations et par l'intérêt qu'il manifesta toute sa vie à nos institutions scientifiques. Il avait fait ses études à Zurich et un stage comme technicien à La Plaine près Genève; il était l'un des membres bienfaiteurs de la Société suisse de chimie et l'un des fondateurs de la Société de chimie de Genève; il avait été nommé membre d'honneur de ces deux sociétés, ainsi que de la Société helvétique des Sciences naturelles, de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève et de la Naturforschende Gesellschaft de Bâle; il était docteur honoris causa de l'Université de Genève. Tous ces titres

¹⁾ Helv. 5, 566 (1922).

montrent quels multiples services il a rendus à la science et à l'industrie de notre pays et justifient l'insertion dans notre journal des quelques notes biographiques qui suivent.

La famille de Nœlting, d'origine danoise, habitait Hambourg. Les rapports commerciaux qui existaient entre cette ville et la république de Saint-Domingue engagèrent son père à se fixer dans cette île; il y épousa une Espagnole et acquit la nationalité dominicaine. Emilio naquit le 8 juin 1851 à Puerto del Plata. Mais il n'y vécut qu'une année à peine; dès 1852 ses parents repartaient pour l'Europe. Son père mourut avant la fin du voyage; sa mère et lui s'établirent de nouveau à Hambourg; il y suivit l'école primaire, pour continuer ensuite, dès l'âge de 13 ans, son instruction à Paris, au Collège Ste-Barbe et au Lycée Louis-le-Grand. Après avoir obtenu les grades de bachelier ès lettres et ès sciences, il passa avec succès, en 1870, l'examen d'entrée à l'École centrale des Arts et Manufactures. Mais, la guerre étant survenue, Nœlting, qui était alors âgé de 19 ans, préféra poursuivre ses études en Suisse.

Il se rendit dans ce but à Zurich; après avoir fait, au Polytechnicum fédéral, une année de mécanique et de mathématiques, il entra dans la section de chimie. Sous l'influence de maîtres tels que *Emile Kopp* et *Victor Meyer*, il devint passionné pour cette science. C'était l'époque des brillantes découvertes dans le domaine de la chimie aromatique; les travaux sensationnels de *Kékulé*, de *A. W. Hofmann*, de *Graebe*, *Liebermann*, *Baeyer*, *Perkin* etc. se succédaient avec rapidité; ils étaient bien propres à provoquer et à entretenir l'enthousiasme des jeunes étudiants de Zurich. Ceux-ci attendaient avec impatience les publications des diverses sociétés de chimie; ils se montraient pleins de zèle pour en envoyer des résumés aux journaux des autres pays, entre autres au *Moniteur scientifique* du Dr. *Quesneville*; ils en parlaient entre eux et au sein de la Société chimique de Zurich. Nœlting, qui était déjà un grand travailleur, se distinguait tout particulièrement dans ces discussions et dans ces travaux de bibliographie.

Nœlting fut assistant de *Kopp* pendant dix-huit mois et de *Victor Meyer* pendant un semestre. Après avoir obtenu son diplôme d'ingénieur chimiste au Polytechnicum, il fut reçu docteur en 1875 à l'Université de Zurich, avec une thèse: *Über die Constitution der Benzolderivate*, qui lui valut les félicitations de ses maîtres et attira sur lui l'attention du monde savant.

Ayant ainsi terminé ses études académiques, Nœlting entra comme chimiste dans une teinturerie de soie, la maison *Renard, Villet et Bunand*.

à Lyon. Il avait déjà à cette époque une prédilection marquée pour l'étude des matières colorantes artificielles. L'éclosion des premières d'entre elles était de fraîche date et les découvertes se multipliaient dans ce domaine. *Baeyer* venait de trouver la première couleur de résorcine, l'éosine, qui était encore fort chère, mais que les teinturiers lyonnais utilisaient néanmoins. Encouragé par cet exemple, *Nœlting* se trouva porté à entreprendre des recherches analogues; il découvrit à son tour d'autres colorants de résorcine, qui furent appelés dans la suite à une grande faveur et n'ont point encore perdu aujourd'hui de leur importance.

Ces brillants résultats intéressèrent tout particulièrement un ami des teinturiers de Lyon, *P. Monnet*, fabricant de matières colorantes à La Plaine, Canton de Genève. Il résolut de s'attacher le jeune praticien et, d'accord avec ses patrons, il l'engagea comme chimiste de recherches et installa pour lui un laboratoire spécial dans son usine.

Nœlting resta chez *P. Monnet et Cie* de 1877 à 1880, s'occupant non seulement des colorants dont il avait apporté les procédés de fabrication, mais aussi de ceux qui étaient déjà exploités à La Plaine. Le manque absolu de distractions qui caractérisait le séjour du petit hameau des bords du Rhône avait au moins ce bon résultat d'inciter les jeunes chimistes de la fabrique *Monnet* à travailler en dehors des heures d'usine et à employer leurs soirées à se perfectionner dans leur science. *Nœlting* eut l'idée de profiter de ces loisirs pour rassembler les données éparses que l'on possédait alors sur les dérivés de la naphthaline. Avec la collaboration de son collègue *F. Reverdin*, il les réunit en une série de tables qui, précédées d'une nouvelle preuve de la constitution de la naphthaline, parurent en 1880 sous le titre: *Über die Constitution des Naphtalins und seiner Derivate*. Cette publication eut certainement une influence heureuse sur les recherches ultérieures concernant les dérivés de la naphthaline et sur la fabrication de ceux d'entre eux qui furent utilisés comme produits intermédiaires dans l'industrie des colorants artificiels.

Ce fut aussi pendant le séjour de *Nœlting* à La Plaine que fut fondée, grâce à son initiative et à celle de ses amis *Frédéric Reverdin* et *Emile Ador*, la Société de chimie de Genève. Celle-ci ne cessa dès lors de se développer, réunissant une fois par mois tous ceux qui, universitaires ou autres, s'intéressaient à la chimie.

La carrière de *Nœlting* fut donc à ses débuts celle d'un technicien. Elle le serait sans doute restée sans un événement inattendu qui vint, en 1880, en changer le cours. A cette date, l'Ecole municipale de



E. Keeling.

chimie de Mulhouse se trouva privée de son directeur. Fondée par la Société industrielle de Mulhouse, cette école était destinée à former des chimistes pour les industries textiles de l'Alsace. Dirigée successivement par *Schützenberger*, *Rosenstiehl* et *Goppelsroeder*, elle avait acquis une réputation méritée, et ses locaux étaient devenus trop exigus. Une souscription dans les milieux industriels de l'Alsace avait permis la construction et l'installation d'un nouveau bâtiment; mais, comme il arrive souvent en pareil cas, *Goppelsroeder* avait exprimé à cette occasion le désir d'être remplacé à la direction de l'Ecole. Sur la recommandation de M. *Durand*, chef de la fabrique de matières colorantes *Durand-Huguenin* à Bâle, le Comité de la Société industrielle s'adressa pour cela à *Noelting*. Son choix ne pouvait mieux tomber. *Noelting*, déjà connu par ses publications et par ses découvertes, possédait une instruction à la fois théorique et pratique. Ses goûts et ses aptitudes le portaient tout autant du côté des spéculations scientifiques et du professorat que du côté de l'industrie. Il se rendit donc avec empressement à l'appel très honorable de la Société de Mulhouse et prit, au commencement de l'année 1880, la direction de l'Ecole.

Il la conserva pendant 34 ans, et durant cette longue série d'années il sut, par son travail continu, par son habile administration, par ses hautes capacités de professeur et de savant, élever l'Ecole de Mulhouse à une réputation européenne et en faire un centre incomparable d'enseignement de la chimie tinctoriale. Le nombre des élèves, qui était de 35 en 1879, s'accrut régulièrement d'année en année; en 1900 il atteignait 89 et augmenta encore depuis lors. A deux reprises il fallut construire de nouveaux laboratoires. Dans cette impulsion vigoureuse qu'il donna à son enseignement, *Noelting* fut secondé avec intelligence par plusieurs collaborateurs, et en première ligne, à partir de 1883, par le professeur *Eugène Wild*.

A l'Ecole de Mulhouse, les études complètes duraient quatre ans. *Noelting* ne donnait personnellement pas moins de 12 à 15 heures de cours par semaine. Ceux-ci portaient sur la chimie organique pure, les matières colorantes, le blanchiment, la teinture et l'impression; *Wild* enseignait la chimie minérale et la chimie analytique, d'autres la physique, les mathématiques, la mécanique, le droit industriel. L'Ecole donnait ainsi une instruction théorique générale et approfondie. Il y était joint de nombreuses heures de travaux de laboratoire, auxquels *Noelting* attachait avec beaucoup de raison une très grande importance. Le tout était complété par des excursions et par des visites d'usines et couronné, pour ceux qui aspiraient au grade de docteur, par deux

ou trois semestres de recherches originales. Un grand nombre de thèses de doctorat sortirent ainsi de l'Ecole de Mulhouse; mais elles devaient être présentées dans une université, l'Ecole de Mulhouse n'étant pas qualifiée pour décerner le doctorat.

Jusqu'en 1889 la langue française régnait seule à l'Ecole; à cette date l'allemand fut rendu obligatoire. Cela ne gêna en rien Noëlting, qui parlait aussi couramment l'allemand que le français, mais cette mesure ne fut pas sans l'attrister.

En 1905, après 25 ans de professorat, à l'occasion d'une belle manifestation de sympathie qui souligna cette date, Noëlting pouvait constater qu'il avait formé plus de 800 élèves. La grande majorité était placée dans l'industrie, où beaucoup se sont distingués et ont occupé des situations en vue; quelques-uns se sont voués au professorat. Un grand nombre était, comme de juste, des Alsaciens et étaient restés dans leur contrée; mais les autres appartenaient à toutes les nations industrielles du monde; en retournant dans leur pays, ils répandaient au loin la réputation de l'Ecole et la renommée de son directeur. Tous gardèrent avec lui des relations suivies. Ils étaient certains, une fois leurs études terminées, de conserver en lui un ami précieux. Noëlting, modeste et désintéressé en ce qui le concernait personnellement, était profondément dévoué à ses élèves. Après leur avoir inculqué le goût du travail et l'amour de la science, il les suivait dans leur carrière, leur prodiguant ses conseils, applaudissant à leurs succès. Ils sont légion, ceux qui ont mis à contribution son inépuisable bienveillance, sa mémoire merveilleuse, sa grande compétence en matière scientifique et industrielle. Il ne rebutait jamais celui qui venait lui demander un renseignement ou un appui; s'oubliant lui-même, il se mettait immédiatement à sa disposition, quelque peine ou quelque surcroît de travail que cela pût lui coûter.

Dans les milieux industriels aussi, chacun connaissait son impartialité, sa droiture, la justesse de son raisonnement et de son opinion. Cette foi unanime en ces belles qualités se traduit par les multiples expertises dont il fut chargé, non seulement pour des questions relatives aux matières colorantes et à l'industrie textile, mais aussi dans des affaires ressortissant à d'autres domaines de la chimie organique et même de la chimie minérale. Il prit une part active à la Société industrielle de Mulhouse et à son Comité de chimie, auquel il présenta de nombreux rapports. Il fut conseil, entre autres, de la *Société des matières colorantes de St. Denis* et de la *Société des produits chimiques de Thann et Mulhouse*, président d'honneur de l'Association des chimistes de l'in-

dustrie textile, membre d'honneur de la Société chimique de France, officier de la Légion d'honneur depuis 1907.

Dans sa famille comme dans son école et dans ses relations avec l'industrie, l'influence de Nœlting fut bienfaisante. Il avait épousé en 1885 *Marie Louise Grimm*, d'une vieille famille mulhousienne, qui, jusqu'aux derniers moments de notre ami, en fut la digne et dévouée compagne. Il en eut deux enfants, un fils, *Francis*, qui suivit la carrière paternelle, et débuta dans l'industrie de l'impression, et une fille, *Yvonne*, qui épousa *René Federmann*, chimiste également et élève de l'Ecole de Mulhouse.

Mais les événements politiques allaient interrompre cette belle carrière. En février 1915, presque au début de la guerre, Nœlting, qui n'avait jamais craint d'afficher ses sympathies pour la cause des Alliés, fut expulsé militairement d'Alsace. Il se réfugia en Suisse; après avoir séjourné quelque temps à Lausanne, il vint se fixer à Genève. Il y retrouva ses anciens amis et de nouveaux collègues, qui l'accueillirent avec joie. Laborieux et infatigable, il voulut s'y remettre au travail. Une salle du laboratoire de chimie organique de l'Université put être mise à sa disposition; il vint l'occuper avec quelques assistants. La guerre avait ouvert les yeux des Alliés sur leur infériorité en matière d'industrie chimique en général, et de fabrication des colorants en particulier. Il s'agissait pour eux de combler cette lacune et de créer de nouvelles usines et des laboratoires de recherches. Nœlting, une des autorités en la matière, devait être consulté l'un des premiers. La *Compagnie nationale des matières colorantes*, et plus tard la *Società italiana dei prodotti esplodenti*, eurent la bonne fortune de s'assurer son concours, et ce fut à ces deux sociétés que Nœlting, voyant s'ouvrir devant lui une nouvelle activité, consacra les années de la guerre, partageant son temps entre Genève, Milan et Cengio.

L'armistice mit fin à un exil qu'il avait supporté avec sa sereine philosophie. Ce lui fut une grande joie de pouvoir réintégrer son domicile de Mulhouse. L'Ecole de chimie venait de rouvrir ses portes, mais il n'en voulut point reprendre la direction effective. Agé de 70 ans, fatigué de ses derniers voyages, atteint d'une dureté d'oreille qui allait croissant, il aspirait au repos. Il fut aise de pouvoir céder sa place à son fidèle collaborateur et ami *Eugène Wild*, certain qu'il était ainsi de laisser sa chère école en bonnes mains. Il accepta cependant d'en rester directeur honoraire et il continua, en cette qualité, de s'y intéresser et d'être un soutien et un conseiller précieux au directeur *Wild* et au sous-directeur *Battegay*. Il se remit même à y

travailler dans un laboratoire qui lui avait été réservé, ainsi qu'à donner des conférences aux élèves et à publier plusieurs articles. L'inaction n'était point son fait, et l'on peut voir, dans la liste de ses publications, que les dernières portent la date de 1922, année de sa mort. Parmi celles-ci figure une introduction au *Traité des matières colorantes organiques* de *Ed. Ehrmann*, dont il corrigeait encore les épreuves lorsque la mort vint le surprendre le 6 août dernier pendant une villégiature à Méran (Tyrol).

C'est donc jusqu'à son dernier souffle que Nœlting poursuivit son travail, c'est dans la plénitude de ses facultés qu'il termina sa carrière. Les infirmités de la vieillesse, toute déchéance intellectuelle lui furent épargnées et le souvenir de ce grand savant et de cet homme de bien subsistera, intact et sans mélange, dans la mémoire de ses nombreux élèves et amis.

L'ŒUVRE SCIENTIFIQUE DE NŒLTING.

Nœlting ne s'est point contenté d'être un professeur éminent, un habile administrateur et un technicien consommé; il fut aussi un chercheur et un savant. Les travaux qu'il a accomplis, soit seul, soit avec ses collaborateurs ou ses élèves, font l'objet de près de 200 publications. Celles-ci se trouvent disséminées dans divers périodiques, mais principalement dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* et dans le *Bulletin de la Société chimique de France*. Elles ont trait, à quelques exceptions près, à la chimie organique, et plus spécialement à celle des matières colorantes et des produits intermédiaires de leur fabrication. Ce n'est qu'incidemment que Nœlting s'est occupé de parfums synthétiques (musc artificiel), de soie artificielle ou de sujets de chimie minérale (préparation du phosphore exempt d'arsenic, oxalate d'antimoine, sulfocyanures et ferrocyanures, cyanuration des minerais aurifères, etc.).

Nous ne saurions, cela va de soi, donner dans cette brève notice qu'une idée très superficielle de l'ensemble de son oeuvre. Analyser tous ses travaux nous entraînerait trop loin. Nous devons donc borner notre exposé à deux ou trois chapitres auxquels il s'est spécialement consacré et dans lesquels il a exercé avec le plus de succès ses belles qualités d'observateur et sa maîtrise d'expérimentateur. Nous renvoyons pour le surplus à la liste de ses publications, qui terminera le présent article.

I. Détermination de constitutions.

Nœlting a toujours montré une prédilection pour les recherches ayant pour but de fixer la constitution des composés aromatiques et la position des substituants dans leur noyau. Il débuta dans ce genre d'études déjà en 1874 au Polytechnicum de Zurich. Il réussit à transformer l'un des *bromonitrobenzènes* en résorcine, ce qui fixait en même temps sa constitution et celle du dinitrobenzène dont il dérivait. Il en fit de même pour les dérivés bromés de l'aniline et pour les acides benzène-sulfoniques, qu'il convertit en acides phtaliques. Ces premiers travaux servirent à l'élaboration de sa thèse de doctorat: *Zur Constitution der Benzolderivate*, reçue en 1875 par l'Université de Zurich (traduite en français dans le *Moniteur scientifique*). Les idées des chimistes sur les questions d'isomérisie, si importantes dans la chimie des composés aromatiques, étaient alors assez confuses et souvent contradictoires. La thèse de Nœlting, en complétant les résultats acquis, faisait disparaître quelques divergences à ce sujet. Elle contenait un tableau synoptique des principaux dérivés disubstitués du benzène; son auteur montrait l'influence que la nature et la position du premier substituant exerce sur l'orientation du second, et posait à cet égard certaines règles qui ont conservé leur valeur aujourd'hui. La thèse de Nœlting fut donc très remarquée, et appréciée à son juste mérite.

Ce furent ces mêmes considérations d'ordre théorique qui conduisirent un peu plus tard Nœlting à faire paraître, avec *F. Reverdin*, son ouvrage: *Über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge* (Genève 1880). Ce livre contient, à côté d'une nouvelle preuve de la structure de la naphtaline, une série de tables indiquant la constitution de tous les dérivés alors connus de cet hydrocarbure, et un premier essai de détermination des règles de la substitution dans ce groupe de composés. Une seconde édition, considérablement augmentée parut en 1888, en français, à Mulhouse. Enfin le livre: *Tabellarische Übersicht der Naphtalinderivate*, publié en 1894 à Genève par *F. Reverdin* et *H. Fulda*, doit être considéré comme une suite aux deux ouvrages précédents.

Les premiers travaux que Nœlting fit à Mulhouse, soit avec ses élèves, soit avec son ami et beau-frère *O. N. Witt*, procèdent encore du même ordre d'idées. Ils portèrent successivement sur les dérivés nitrés des crésols, sur les xylénols bromés et nitrés, les six xylidines isomériques, les xylènes et leur oxydation en acides phtaliques, les mono-iodophénols, l'acide styphnique, le remplacement des groupes négatifs par des hydroxyles dans les sels de diazonium orthosubstitués, etc.

En étudiant l'*iso-* et la *téréphtalophénone*, Nœlting reconnut que ces corps sont des dicétones et non des lactones. Il confirma ainsi la règle établie par V. Meyer, que les dicétones chez lesquelles les groupes CO ne sont pas directement liés l'un à l'autre ne peuvent fournir que des monoximes.

Les dérivés amino-azoïques des trois xylènes, la substitution chez les composés azoïques, la transformation des orthodiamines en azimides, la constitution de ces dernières et celle des composés diazo-aminés, ont également retenu son attention.

Il étudia d'autre part la nitration des amines aromatiques (xylidine, pseudocumidine, mésidine, isoduridine, etc.) et fixa la constitution des produits qui en résultent. Dans un but de pratique industrielle, il élaborait un procédé de fabrication de la para-nitraniline, point de départ pour l'obtention du *Rouge para*. Il donna une nouvelle preuve de l'équivalence des positions 2 et 6 dans le noyau benzénique en transformant le dinitrotoluène $C_6H_3 \cdot CH_3$ (1) $\cdot NO_2$ (2) $\cdot NO_2$ (6) en dérivés dont il montra l'identité. Dans la série de la naphthaline et dans celle de l'anthracène, il publia aussi des travaux intéressants au point de vue constitutionnel (hydrazone de la β -naphthoquinone, diamino-anthraquinones, etc.).

II. Matières colorantes.

Nœlting fit ses débuts, en 1875, dans la chimie des colorants par des recherches sur l'*acide rufigallique* (hexa-oxy-anthraquinone). Il revint plus tard à un composé analogue, la *rufiopine* (tétra-oxy-anthraquinone).

A son entrée dans l'industrie (1875) les premiers *colorants de résorcine* (éosine) venaient de faire leur apparition et d'attirer l'attention des teinturiers. Il fut ainsi porté à s'en occuper lui-même, et il en découvrit coup sur coup toute une série, soit une fluorescéine diiodée (*Erythrosine*), une dichlorofluorescéine nouvelle et ses dérivés tétra-iodé (*Rose Bengale*) et tétra-bromé (*Phloxine*), et l'éther méthylique (*Cyanosine*) de la tétrabromo-dichlorofluorescéine. Les nuances pures et fort belles de ces colorants tirant sur soie, laine et coton, leur assurèrent immédiatement un grand succès en teinture.

Il fit encore d'autres trouvailles, en particulier celle des *rosamilines nitrophénylées*, avec lesquelles on pouvait produire des nuances brunes ou marron, mais elles ne purent être utilisées; en effet, ce fut à cette époque qu'apparurent les *colorants azoïques*, aussi beaux et bien meil-

leur marché que tous les précédents. Nœlting s'y intéressa comme tant d'autres; il trouva deux nouveaux modes d'obtention des *azyliques*, isomères des chrysoïdines, dont la substance-mère est le diamino-azobenzène symétrique. Il étudia tout spécialement les dérivés azoïques des xylènes, qui étaient peu connus, et l'un de ses mémoires concerne les colorants des diamino-dixylyles, dont il indique les propriétés tinctoriales. Un peu plus tard (1887—1889) il découvrit avec *Rosenstiehl* deux colorants azoïques nouveaux, le *Rouge St. Denis* et l'*Ecarlate foulon*. Enfin les derniers travaux de Nœlting dans ce domaine sont relatifs aux colorants azoïques dérivant de l'acide aminophénylarsinique (*atoxyle*), qu'il avait supposés devoir tirer sur mordants. L'expérience confirma cette prévision. Il en fut de même de ceux qu'il prépara en partant des amino-diéthyl-benzylamines.

Un chapitre important de la chimie des colorants, qui a occupé pendant bien des années Nœlting et ses élèves, est celui des *dérivés du triphénylméthane*. La consciencieuse étude qu'ils en firent contribua largement à fixer les conditions de la formation des rosanilines isomères et homologues, ainsi que la constitution des bases qui sont aptes à les engendrer. Après avoir démontré que les dérivés du triamino-diphénylméthane dans lesquels un groupe CH_3 est en ortho par rapport au carbone méthanique, se laissent transformer en colorants par oxydation, Nœlting constata que les dérivés semblablement constitués du diamino-triphénylméthane se comportent de même. Il a ensuite opéré la synthèse de nombreux produits de substitution du triphénylméthane et étudié l'influence qu'exercent la position ou le nombre de certains groupes sur la nuance du colorant. En opérant la condensation du tétraméthyl-diamino-benzhydrol avec les amines parsubstituées, il a montré que la soudure se fait, suivant les conditions, en ortho ou en méta par rapport au groupe NH_2 . Ses recherches ont porté encore sur le triquinolyméthane, ainsi que sur les naphtyldiphényl-, dinaphtylphényl- et trinaphtyl-méthanés; ces derniers corps donnent des colorants bleus ou verts, qui eurent toutefois peu de valeur pratique en raison de leur insolubilité. Dans la série du *vert malachite*, il a préparé de nouveaux représentants en faisant réagir les anilides des acides benzoïque, salicylique et oxynaphtoïque sur des amines tertiaires en présence d'oxychlorure de phosphore; il a étudié aussi dans cette série l'influence des positions sur les nuances. Les acides sulfoniques des amines nitrées secondaires ou tertiaires lui fournirent enfin de nouveaux colorants, jaunes, orangés et bruns, utilisables dans la teinture de la laine et de la soie.

Les recherches de Nœlting se portèrent aussi sur le groupe des *rhodamines*, dans lequel il prépara un dérivé mono-aminé, l'*aporhodamine*, puis sur celui de l'*indigo*, où il étudia la *quindoline* et la *thioquindoline*, produits de réduction de l'indogénide et la thio-indogénide de l'aldéhyde p-nitrobenzoïque, ainsi que les produits de condensation de l'acide isatique avec l'oxythionaphène, l'indanone et l'indane-dione.

Il s'occupa aussi des *colorants cétoniques* dérivant de l'acide phénylacétique et teignant la laine chromée en vert olive, ainsi que de ceux que l'on obtient par condensation de la quinaldine avec les aldéhydes.

Signalons enfin la contribution importante apportée, aux points de vue historique et pratique, à la chimie des colorants par l'ouvrage que Nœlting publia en 1891 avec *A. Lehne: Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck*. Il en parut deux éditions allemandes et une traduction française par *O. Piequet*.

III. Divers.

Parmi les travaux de Nœlting qui n'ont trait ni à la détermination de constitutions de composés aromatiques, ni à la chimie des matières colorantes, il convient de mentionner les suivants:

A propos de ses recherches sur les azylines, il avait remarqué, avec ses collaborateurs *Herzberg* et *Wegelin*, que la chrysoïdine fournit avec l'aldéhyde benzoïque une triazine qui, traitée par l'acide sulfurique fumant, donne un mélange d'acides sulfoniques dont les sels alcalins ont une saveur sucrée. Cette observation fut le point de départ de la fabrication de la *glucine*, qu'entreprit l'*Aktiengesellschaft für Anilin-fabrikation*. En étendant leurs expériences à d'autres triazines, dérivées des aldéhydes substituées et des sulfochrysoïdines, les mêmes auteurs purent établir que, lorsque le groupe sulfo se trouve en position méta, la saveur sucrée du produit disparaît.

Un travail très important, fait en collaboration avec *O. N. Witt* et *E. Grandmougin* sur les dérivés de l'*indazol*, conduisit Nœlting à la découverte d'un nouveau procédé de préparation de ces corps, reposant sur la décomposition des dérivés diazoïques orthométhylés. Cette étude, faite en premier lieu avec le composé diazoïque de la nitrotoluidine $C_6H_3 \cdot CH_3$ (1) $\cdot NH_2$ (2) $\cdot NO_2$ (4) (lequel fournit un nitro-indazol), a été étendue à une série d'autres amines nitrées. Nœlting est revenu plus tard (1915) sur cette réaction, pour l'appliquer aux ortho-anisidines nitrées et bromonitrées, mais il a constaté que dans ces cas il n'y a pas fermeture du noyau indazolique.

A l'occasion de recherches sur les composés azoïques, Nœlting et *Grandmougin* avaient observé que l'imide du dinitro-o-diazobenzène se convertit, sous l'influence de la potasse alcoolique, en un mélange de dinitrophénol et d'*azohydrate de potassium*. Cette réaction a été étudiée de plus près par Nœlting et *Michel* et étendue aux azo-imides d'autres composés nitrés. Elle a conduit à cette constatation, que seuls les dérivés diazoïques nitrés en ortho ou en para peuvent fournir des sels de l'acide azothydrique. Il fut établi en même temps que les diazo-imides peuvent s'obtenir facilement par l'action des azo-hydrates sur la solution du diazoïque dans un excès d'acide sulfurique.

Dans le domaine des *parfums synthétiques*, Nœlting s'est occupé du musc artificiel. La fabrication en était exploitée par les *Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse*, dont il était chimiste conseil. Il étudia à cette occasion la nitration du butyltoluène et du butylxylène.

Tels furent les principaux sujets d'étude qui retinrent l'un après l'autre l'attention de Nœlting. Mais en dehors des domaines dans lesquels il s'était spécialisé, il garda toujours l'œil ouvert sur les questions d'ordre général et sur les progrès qu'effectuait la chimie dans toutes les directions. Il aimait à les résumer dans des conférences qu'il présentait, soit à ses élèves, soit aux membres des diverses sociétés de chimie auxquelles il appartenait. Quelques-unes de ces conférences ont été conservées; on l'y voit traiter les questions les plus diverses et les plus actuelles: gaz de l'air, nature des éléments, théories de la teinture, constitution du benzène, oxycellulose, industrie de l'indigo synthétique, emplois de la naphthaline, musc artificiel, etc. etc. Cette variété des sujets, aussi bien que la clarté des exposés et la profondeur des idées nous font voir toute l'étendue de l'esprit de Nœlting et apprécier encore mieux les résultats bienfaisants de sa longue et belle activité scientifique.

LISTE DES PUBLICATIONS DE E. NœLTING.

<i>Abréviations:</i> Archives des Sciences physiques et naturelles	Arch.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	B.
Bulletin de la Société chimique de France	Bl.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse	SM.
Chemiker-Zeitung	Ch. Z.
Moniteur scientifique	MS.
Revue générale des Matières colorantes	MC.
Revue générale des Sciences.	RS.

I. Travaux originaux.

- 1874.** 1. (avec *A. Kopp*). Sur la racine de Kawa. — MS. [3] 4, 920.
2. (avec *C. Wurster*). Resorcin aus Dinitrobenzol. — B. 7, 904.
3. (avec *C. Wurster*). Zur Constitution einiger substituierter Benzole. — B. 7, 1564.
- 1875.** 4. Über die Constitution der Benzolderivate. Inaugural-Dissertation. Universität Zürich. — Traduction française: MS. [3] 6, 801.
5. Zur Kenntniss der Brombenzolsulfosäure. — B. 8, 594.
6. (avec *W. Klobukowski*). Zur Kenntniss der Rufigallussäure. — B. 8, 931.
7. Über die Constitution der Sulfosäuren des Benzols. — B. 8, 1091.
8. Über die Umwandlung von Benzolsulfosäuren in Benzolcarbonsäuren. — B. 8, 1110.
- 1877.** 9. (avec *J. Bois-Boasson*). Recherches sur les amines aromatiques (monométhylaniline, diméthyl-o- et p-toluidines). — Bl. [2] 28, 2. — MS. [3] 7, 693 et 8, 429. — B. 10, 795.
- 1878.** 10. Sur l'atomicité du soufre. — MS. [3] 8, 598.
11. (avec *F. Reverdin*). Recherches sur les amines aromatiques (monométhyl-o-toluidine). — MS. [3] 8, 713.
- 1879.** 12. (avec *P. Monnet* et *F. Reverdin*). Produits d'oxydation de l'aniline et des toluidines méthylées. — MS. [3] 9, 216.
13. (avec *P. Monnet* et *F. Reverdin*). Sur le rôle de la m-toluidine dans la fabrication du rouge d'aniline. — MS. [3] 9, 441. — B. 12, 445.
14. (avec *P. Monnet* et *F. Reverdin*). Sur l'aniline et les toluidines méthylées et sur les matières colorantes qui en dérivent. — Bl. [2] 31, 116. — MS. [3] 9, 209. — B. 11, 2278.
15. (avec *P. Monnet* et *F. Reverdin*). Sur la présence du m-nitrotoluène dans le nitrotoluène commercial. — Bl. [2] 32, 16. — MS. [3] 9, 439. — B. 12, 443.
16. (avec *P. Monnet* et *F. Reverdin*). Sur la diméthyl-naphtylamine et la naphthoquinone. — Bl. [2] 32, 552. — B. 12, 2305.
- 1880.** 17. (avec *F. Reverdin*). Sur les positions α et β de la naphthaline. — Bl. [2] 33, 107. — B. 13, 36.
- 1882.** 18. Note sur quelques dérivés de la rosaniline — SM. 52, 92. — Bl. [2] 37, 390. — B. 15, 1453.
19. Note sur la dissociation du chlorure de trichlorosulfométhyle. — SM. 52, 95. — Bl. [2] 37, 392 — B. 15, 1454.
20. (avec *R. Bourcart*). Note sur l'action de l'acide sulfurique sur l'acide protocatéchique. — SM. 52, 97. — Bl. [2] 37, 394. — B. 15, 1454.
21. Observations sur la note de M. *C. F. Brandt* sur la préparation du sulfocyanate stannique au moyen du sulfocyanate de calcium. — SM. 52, 147.
- 1884.** 22. Note sur la présence d'un isocyanure (carbylamine) dans la tête de benzine commerciale. — SM. 54, 46, 461.
23. (avec *E. de Salis-Mayenfeld*). Recherches sur les dérivés di- et trinitrés des crésylois. — SM. 54, 154. — B. 14, 986; 15, 1858.
24. Sur le chlorure de benzyle nitré. — SM. 54, 196. — Bl. [2] 41, 502. — B. 17, 385.

1884. 25. Sur les phénols à points d'ébullition élevés contenus dans le goudron de houille. — SM. 54, 199. — Bl. [2] 41, 500. — B. 17, 386.
26. (avec *G. de Bechi*). Note sur la constitution du chlorure de phtalyle. — SM. 54, 193. — Bl. [2] 41, 498. — B. 17, 387.
27. (avec *A. Collin*). Note sur la constitution de l'acide styphnique. — SM. 54, 202. — B. 17, 259.
1885. 28. Sur quelques matières colorantes azoïques nouvelles. — SM. 55, 144.
29. Note sur les isobutylanilines. — SM. 55, 146.
30. Sur une matière colorante violette dérivée du p-amidophénol. — SM. 55, 146.
31. (avec *A. Collin*). Note sur l'acide pyridinodicarbonique. — SM. 55, 147. — B. 17, 258.
32. (avec *A. Collin*). Note sur la formation du bleu au moyen de la rosaniline. — SM. 55, 148. — B. 17, 258.
33. Note sur les azylines. — SM. 55, 150. — B. 18, 1143.
34. (avec *E. Wild*). Note sur la transformation directe des amines primaires en phénols mononitrés. — SM. 55, 153. — B. 18, 1338.
35. (avec *O. N. Witt*). Note sur les combinaisons o-amidoazoïques. — SM. 55, 156. — B. 17, 77.
36. (avec *A. Collin*). Etudes sur la nitration dans des conditions d'expérience différentes. — SM. 55, 163. — B. 17, 261.
37. (avec *A. Collin*). Recherches sur la nitro-o-toluidine fusible à 107° et quelques-uns de ses dérivés. — SM. 55, 193. — B. 17, 268.
38. (avec *O. Kohn*). Recherches sur les dérivés azoïques des trois crésylols isomères. — SM. 55, 199. — B. 17, 351.
39. (avec *O. Kohn*). Note sur le nitroso-o-crésylol. — SM. 55, 229. — B. 17, 370.
40. (avec *Th. Baumann*). Note sur la formation de quinones au moyen d'amines paraméthylées. — SM. 55, 305. — B. 18, 1150.
41. (avec *Th. Baumann*). Note sur quelques dérivés de la cumidine cristallisée. — SM. 55, 309. — B. 18, 1145.
42. (avec *O. N. Witt*). Recherches sur le produit secondaire liquide du dinitrotoluène 1,2,4. — SM. 55, 442. — B. 18, 1336.
43. (avec *E. Weingärtner*). Recherches sur les produits de décomposition du chlorhydrate d'acétanilide. — SM. 55, 444. — B. 18, 1340.
44. (avec *S. Forel*). Recherches sur les xylidines. — SM. 55, 576. — B. 18, 2668.
45. (avec *S. Forel*). Recherches sur les amido-azoxylnols. — SM. 55, 597. — B. 18, 2681.
46. Zur Constitution der Phtalsäuren. — B. 18, 2687.
1886. 47. Notizen. — B. 19, 135.
48. (avec *C. Geissmann*). Über die Nitroderivate des Paraxylols. — B. 19, 144.
49. (avec *O. Kohn*). Über Meta- und Para-Phenylendiphenylketon (Iso- und Terephtalophenon). — B. 19, 146.
50. Über die Nitrierung von Dimethylanilin. — B. 19, 545.
51. (avec *Th. Stricker*). Über ein- und zweifach alkylierte Metadiamine. — B. 19, 546.
1887. 52. (avec *F. Binder*). Etudes sur la constitution des dérivés diazoamidés. — SM. 57, 27. — B. 20, 3004. — Bl. [2] 49, 74.
53. (avec *F. Reverdin*). Mémoire sur la constitution de la naphthaline et de ses dérivés. — SM. 57, 469.

- 1888.** 54. (avec *Th. Stricker*). Sur les iodophénols. — SM. **58**, 277. — Bl. [2] **49**, 656. — B. **20**, 3018.
55. (avec *A. Abt*). Sur la constitution des dérivés azimido. — SM. **58**, 284. — B. **20**, 2999.
56. (avec *Th. Baumann* et *Th. Stricker*). Recherches sur la substitution dans les dérivés azoïques. — SM. **55**, 448; **58**, 244. — B. **20**, 2992.
57. Note sur l'acide sulfonique de l'éther méthylique de l'acide phénylcarbaminique. — SM. **58**, 549. — Bl. [2] **50**, 621. — B. **21**, 3154.
58. (avec *S. Forel* et *O. N. Witt*). Recherches sur les xyloïdines; sur la paraxyloïdine. — SM. **58**, 630. — B. **18**, 2664.
59. (avec *O. Kohn*). Recherches sur les xyloïdines et leurs dérivés. Sur les acides sulfoniques de la méta- et de la paraxyloïdine. — SM. **58**, 636. — B. **19**, 137.
60. (avec *Fruehling*). Recherches sur les xyloïdines; sur quelques dérivés de la paraxyloquinoléine. — SM. **58**, 727. — B. **21**, 3156.
- 1889.** 61. (avec *Th. de Skawinski*, *E. Trautmann*, *M. Polonowsky* et *Ch. Schwartz*). Recherches sur les matières colorantes dérivées du triphénylméthane. — SM. **59**, 436, 444; **61**, 258; **62**, 28, 45. — Bl. [3] **2**, 391; **5**, 387; **6**, 625. — B. **22**, 2573; **24**, 553, 3126, 3136, 3139.
62. (avec *B. Pick*). Recherches sur les xyloïdines; sur la m-xyloïdine voisine et son identité avec l'o-xyloïdine de *Wroblewsky*. — SM. **59**, 68. — Bl. [2] **50**, 606. — B. **21**, 3150.
63. (avec *B. Pick*). Sur un produit accessoire obtenu par la nitration de l'o-xyloïl, le dinitroxyloïl. — SM. **59**, 74. — B. **21**, 3158.
64. (avec *Th. Stricker*). Sur les azoxyloïènes, les diamidodixyloïles et les matières colorantes qui en dérivent. — SM. **59**, 297. — Bl. [2] **50**, 611. — B. **21**, 3138.
65. Über substantive Baumwollfarbstoffe. — Ch. Z. **13**, 777. — Färber-Ztg. **6**, 106.
- 1890.** 66. (avec *P. Werner*). Sur la formation des dérivés diphényliques au moyen des éthers de l'hydroquinone. — SM. **60**, 422. — Bl. [3] **4**, 802. — B. **23**, 3246.
67. (avec *P. Werner*). Contribution à la connaissance des bases diphényliques. — SM. **60**, 513. — Bl. [3] **4**, 788. — B. **23**, 3252.
- 1891.** 68. (avec *O. N. Witt* et *E. Grandmougin*). Sur un nouveau mode de formation des dérivés de l'indazol. — SM. **61**, 70. — Bl. [3] **5**, 210. — B. **23**, 3635.
69. (avec *E. Trautmann*). Etudes sur les dérivés des toluquinoléines et de la m-xyloquinoléine. — SM. **61**, 285. — Bl. [3] **5**, 220. — B. **23**, 3654.
70. (avec *L. Stoecklin*). Sur la nitration de quelques amines aromatiques. — SM. **61**, 539. — Bl. [3] **5**, 377. — B. **24**, 564.
71. (avec *E. Grandmougin*). Sur les dérivés hydrazoniques de la β -naphtoquinone. SM. **62**, 101. — Bl. [3] **5**, 863. — B. **24**, 1592.
72. (avec *E. Grandmougin*). Sur quelques dérivés ortho-oxy-azoïques de l' α -naphtol (hydrazones de la β -naphtoquinone). — Bl. [3] **5**, 869. — B. **24**, 1597.
73. (avec *E. Grandmougin*). Sur une transposition lors de la formation de dérivés diazoïques de l' α -naphtol. — Bl. [3] **5**, 873. — B. **24**, 1955.
74. (avec *E. Grandmougin*). Note sur l'acide azothydrique. — Bl. [3] **6**, 214. — B. **24**, 2546.
75. (avec *Ch. Schwartz*). Über Trichinylmethan. — B. **24**, 1606.
76. (avec *G. A. Palmer*). Über das Vorkommen von Äthylbenzol im technischen Xyloïl. — B. **24**, 1955.

1892. 77. Note sur l'acide amido-azobenzol-carboxylique. — SM. 62, 40.
78. Note sur les hydrazides carboxyliques. — SM. 62, 41.
79. Acide diamidostilbène-dicarboxylique. — SM. 62, 42.
80. Sur une nouvelle classe de matières colorantes dérivées du triphénylméthane. — SM. 62, 43.
81. Sur les acides butyl-toluène- et butyl-xylène-sulfoniques nitrés. — Bl. [3] 7, 214. — B. 25, 785.
82. (avec O. N. Witt et E. Grandmougin). Über Abkömmlinge des Indazols. — B. 25, 3149.
83. (avec O. Michel et E. Grandmougin). Über die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) aus aromatischen Azoimiden. — B. 25, 3328.
1893. 84. (avec O. Michel). Direkte Überführung von Amiden in Diazoimide mittels Stickstoffwasserstoffsäure. — B. 26, 86.
85. (avec O. Michel). Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazine. — B. 26, 88.
86. Ein Beitrag zur Geschichte des künstlichen Moschus. — Ch. Z. 17, 169.
1897. 87. Matières colorantes dérivées du triphénylméthane. — MC. 1, 25.
1898. 88. (avec Kuntz). Sur une nouvelle classe de matières colorantes, les benzényl-di-phénylamidines diamminées. — Arch. [4] 6, 395.
89. (avec Paire). Sur les isomères des rhodamines, les para-rhodamines. — Arch. [4] 6, 397.
90. (avec Bianchi). Matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 2,8-naphtylamine-sulfonique. — Arch. [4] 6, 399.
91. (avec Filipowski). Sur quelques dérivés 1,2,6 du benzène. — Arch. [4] 6, 401.
92. Eine neue Bildungsweise von Farbstoffen der Malachitgrünreihe. — B. 30, 2588.
93. (avec Alfred Meyer). Über einige aromatische Oxyketone. — B. 30, 2590.
94. (avec F. Wegelin). Über einige Triazinderivate des Chrysoïdins und des o-Amidoazotoluols. — B. 30, 2595.
95. (avec E. Fourneau). Über die Reduktionsprodukte der nitrierten Dimethylaniline. — B. 30, 2930.
1899. 96. (avec G. Forel). De l'action de quelques corps oxydants sur la dissolution de l'or dans les cyanures alcalins. — SM. 69, 28.
1900. 97. (avec W. Feuerstein). Über die Darstellung von arsenfreiem Phosphor. — B. 33, 2684.
1901. 98. (avec A. Braun et G. Thesmar). Über Nitro- und Brom-Derivate der Xylidine. — B. 34, 2242.
99. (avec H. Blum). Sur quelques dérivés de l'indane-dione. — MC. 5, 313. — B. 34, 2467.
1902. 100. Sur quelques indogénides à propriétés tinctoriales. — SM. 72, 136.
101. Sur les colorants dérivés du diphenyl-naphtyl-, dinaphtyl-phényl-, et triphénylméthane. — SM. 72, 219. — B. 37, 1899.
102. (avec G. Thesmar). Sur les xylène-diamines et les matières colorantes qui en dérivent. — MC. 6, 73.
103. Sur les propriétés tinctoriales de la 2,3-dioxy-phénazine. — MC. 6, 75.
104. (avec G. Thesmar). Zur Kenntniss der Nitro- und Amido-Derivate der Xylole. — B. 35, 628.
105. Über Ringbildungen aus peri-Derivaten des Naphtalins. — Ch. Z. 26, 5.

- 1903.** 106. (avec *A. Paira*). Sur les para- et métarhodamines. — MC. 7, 33.
107. (avec *H. Feder*). Sur le dosage des tannins pour la teinture et l'impression. — MC. 7, 280.
108. Berichtigung über Bromxylenole. — B. 36, 656.
- 1904.** 109. Über die Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkerne. — B. 37, 1015.
110. (avec *J. Demant*). Über den Nitro-p-dimethyl-amino-benzaldehyd und einige seiner Abkömmlinge. — B. 37, 1028.
111. Über Bildung von Indazolen aus nitrierten orthomethylirten Aminen. — B. 37, 2556.
- 1905.** 112. (avec *E. Kopp*). Zur Kenntniss des Amido-p-dichlorbenzols. — B. 38, 3506.
113. (avec *K. Dziejowski*). Zur Kenntniss der Rhodamine. — B. 38, 3516.
114. Zur Constitutionsfrage des Fluoresceins. — B. 38, 4023.
- 1906.** 115. (avec *C. Gachot*). Über die vic. Amino-isoptalsäure. — B. 39, 73.
116. (avec *E. O. Sommerhoff*). Über Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Aminen. — B. 39, 76.
117. (avec *M. Battegay*). Über den Ersatz von negativen Gruppen durch Hydroxylgruppen in orthosubstituirten Diazoniumsalzen. — B. 39, 79.
118. (avec *W. Wortmann*). Über die Diamino-anthrachinone. — B. 39, 637.
119. (avec *P. Gerlinger*). Über den Einfluss von Kernsubstituenten auf die Nuance des Malachitgrüns. — B. 39, 2041.
120. (avec *P. Gerlinger*). Über o-hydroxylierte Triphenylmethanderivate. — B. 39, 2053.
121. (avec *V. Kadiera*). Über Phenylessigsäure-Ketonfarbstoffe. Trioxy-desoxybenzoïn und Derivate. — B. 39, 2056.
122. (avec *K. Dziejowski*). Zur Kenntniss der Rhodamine. — B. 39, 2744.
123. (avec *E. Witte*). Über die Färbbeeigenschaften der Kondensationsprodukte von Chinaldin mit Aldehyden. — B. 39, 2749.
- 1908.** 124. (avec *K. Philipp*). Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbbasen. — B. 41, 579, 3908.
- 1909.** 125. (avec *E. Grandmougin* et *H. Freimann*). Zur Kenntnis der Reduktionsprodukte der β -Naphthochinon-hydrazone. — B. 42, 1377.
- 1910.** 126. (avec *O. R. Steuer*). Über Chindolin und Thiochindolin. — B. 43, 3512.
127. Zur Kenntnis der Beizenfarbstoffe. — Ch. Z. 34, 977. — MS. [5] 1, 539.
128. Contribution à la connaissance des auxochromes. — SM. 80, 284. — MC. 15, 67. — Ch. Z. 34, 1016.
- 1911.** 129. (avec *A. Herzbaum*). Über die Kondensationsprodukte der Isatinsäure mit Oxy-thionaphthen, Indandion und Indanon. — B. 44, 2585.
- 1913.** 130. (avec *J. Saas*). Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbbasen. — B. 46, 952.
- 1915.** 131. (avec *A. Kempf*). Sur quelques réactions colorées de dérivés triphényl' méthaniques. — Bl. [4] 17, 385.
132. (avec *F. Steimle*). Essais de préparation de corps à chaîne fermée analogues aux indazols, au moyen des o-anisidines nitrées et bromonitrées. — Bl. [4] 17, 389. — Arch. [4] 41, 209.

1916. 133. (avec *A. Kregczy*). Sur la nitration de la diéthylbenzylamine. — Bl. [4] 19, 335.
134. (avec *A. Kregczy*). Sur quelques matières colorantes dérivées des amino-diéthyl-benzylamines. — Bl. [4] 19, 338.
135. Sur les matières colorantes dérivées de l'acide aminophénylarsinique. — Bl. [4] 19, 341.
1922. 136. Contribution à l'étude des colorants à mordants. — *Chimie et Industrie* 8, 758.

II. Ouvrages, articles divers, conférences.

137. Sur le noyau benzolique de *M. Méhay*. — MS. 7, 197 (1877).
138. (avec *F. Reverdin*). Les progrès de l'industrie chimique à l'Exposition universelle de Paris. Genève 1878.
139. (avec *F. Reverdin*). Über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Genf 1880.
140. (avec *O. N. Witt*). Sur l'indigotine et ses dérivés. — MS. [3] 11, 307 (1881). — SM. 51, 26, 34.
141. Sur une nouvelle classe de matières colorantes (indophénols) découverte par *H. Koechlin* et *O. N. Witt*. — MS. [3] 11, 840 (1881).
142. Les matières colorantes artificielles appliquées à l'industrie. Six conférences faites à Mulhouse, rédigées par *F. Binder*. — MS. [3] 16, passim (1886). Adaptation allemande par *P. Julius*: Die künstlichen organischen Farbstoffe. Berlin 1887.
143. On the constitution of azimido-compounds and of the mixed diazo-amido-compounds. Manchester. British Association for the advancement of sciences, 1887.
144. (avec *F. Reverdin*). Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés. Mulhouse 1888.
145. Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline. Mulhouse 1889, et MS. [4] 3, 832.
146. Notiz über Oxycellulose. — *Färberztg.* 1, 26 (1889).
147. Über die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und dem Färbvermögen der organischen Körper. Theorie der Fixirung der Farbstoffe. — *Ch. Z.* 13, 65, 211, 249 (1889).
148. Les matières colorantes fluorescentes dérivées de la résorcine (couleurs de *Weselsky*). — MS. [4] 4, 145 (1890).
149. Théorie générale des matières colorantes et de leur fixation sur les fibres textiles. — RS. 2, 245, 299 (1891).
150. (avec *A. Lehme*). Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Berlin 1892. — Deuxième édition Berlin 1904. — Traduction française de *O. Piquet*: Le noir d'aniline et ses applications à la teinture et à l'impression, Paris 1908.
151. Recherches sur les colorants dérivés du triphényl-méthane. Conférence faite à Paris. — MS. [4] 6, 321, 564 (1892).
152. Les théories nouvelles de la teinture. — RS. 4, 65 (1893).
153. On ortho-dinitroso-derivatives of the aromatic series. On the formation of indazol-derivatives from aromatic diazo-compounds. British association for the advancement of sciences. Oxford 1894.
154. La chimie du naphtalène. — MS. [4] 8, 178 (1894).
155. Note sur l'abristol (sel de Ca de l'acide β -naphtolsulfonique). — MS. [4] 8, 257 (1894).
156. Matières colorantes dérivées du triphénylméthane. — MC. 2, 25 (1897).

157. Diamidated aromatic amidines, a new class of colouring matters. British Association for the advancement of sciences, Bristol 1898.
158. L'Ecole de chimie de Mulhouse. — MC. 4, 351 (1899).
159. Les nouveaux gaz de l'atmosphère, conférence faite à Mulhouse. — SM. 69, 25 (1899).
160. L'industrie de l'indigo synthétique, conférence faite à Mulhouse. — SM. 69, 114 (1899).
161. Les éléments chimiques et la possibilité de leur synthèse, conférence faite à Mulhouse. — SM. 70, 135 (1900).
162. Amidonaphtolsulfosäuren. Über die Analyse der Gerbstoffe für die Zwecke der Textilindustrie. Congrès international de chimie appliquée, Berlin 1903.
163. La formation des dérivés indazoliques au moyen d'amines orthométhylées. — MC. 8, 313 (1904). — RS. 17, 414 (1906).
164. Les matières colorantes azoïques se fixant au moyen des mordants métalliques. — MC. 10, 161 (1906).
165. Les récents travaux sur le noir d'aniline. — MC. 12, 41 (1908).
166. Die Entwicklung der Kattundruckerei seit der Erfindung der künstlichen Farbstoffe. Vortrag vor der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker. — Zeitschr. angew. Ch. 25, 1601. — MC. 16, 298 (1912).
167. La synthèse des colorants. — Arch. [4] 38, 244, 337 (1914). — MS. [5] 4, 585 (1914). — MC. 19, 17 (1915).
168. Développement historique des matières colorantes artificielles. — MC. 21, 57, 82 (1917).
169. Sur la constitution des matières colorantes naturelles. — MC. 22, 5, 16, 25, 37 (1918).
170. Il y a cinquante ans. — MC. 22, 49 (1918).
171. Sur les dérivés nitrés du benzène et du toluène. — MC. 22, 133 (1918).
172. L'utilisation du goudron de houille. — Chimie et Industrie 1, 66 (1918).
173. Note sur les travaux scientifiques exécutés par les élèves de l'Ecole supérieure de chimie de Mulhouse. — SM. 86, 49 (1920).
174. Le musc artificiel. Chimie et Industrie, 4, 720 (1921).
175. La naphthaline au point de vue scientifique et industriel. — MC. 26, 145. — RS. 32, 400 (1921).
176. Les combinaisons diazoïques. — MC. 27, 33, 49, 69, 84 (1922).

III. Articles biographiques et nécrologiques.

177. (avec Gerber). La vie et l'œuvre de A. W. Hofmann. — MS. [4] 11, 89 (1897).
 178. La vie et les travaux du professeur St. de Kostanecki. — Soc. helv. des Sc. naturelles, 2, 74 (1911).
 179. Zum sechzigsten Geburtstag von Otto N. Witt. — Ch. Z. 37, 381 (1913).
 180. Charles Lauth. — Ch. Z. 38, 17 (1914).
 181. Nekrolog auf O. N. Witt. — B. 49, 1751 (1917).
 182. L'œuvre de A. von Baeyer dans le domaine des matières colorantes. — MC. 22, 513 (1918).
 183. Lettre d'un vieux collaborateur du Moniteur scientifique à propos du centenaire d'Emile Kopp. — MS. [5] 8, 32 (1918).
 184. L'œuvre industrielle et scientifique de Charles Girard. — MC. 22, 97 (1918).
 185. Rudolf Nietzki. — Helv. 1, 343 (1918).
 186. Jacob Schmid. — Helv. 2, 39 (1919).
 187. René Bohn. — Helv. 5, 566 (1922).
-

Sur la maltosane

par

Amé Pictet et André Marfort.

(19. XII. 22.)

L'expérience ayant montré que les principaux hexoses (glucoses α et β , galactose, lévulose) perdent facilement une molécule d'eau lorsqu'on les chauffe sous pression réduite, et se transforment en anhydrides internes, nous avons voulu examiner comment les *disaccharides* se comporteraient dans les mêmes conditions. Les résultats que nous avons obtenus avec le saccharose et le lactose sont encore incomplets et seront publiés plus tard. Le *maltose* nous a paru être d'un intérêt plus immédiat, en raison des relations qu'il présente avec l'amidon. On sait, en effet, que le *diamylose*, produit de dépolymérisation de l'amidon, doit être regardé, d'après les recherches de *Karrer*¹⁾, comme l'un des nombreux anhydrides du maltose que la théorie fait prévoir; il convenait de rechercher s'il serait aussi celui qui se formerait par déshydratation directe. D'autre part, toutes les hexosanes connues jusqu'ici se font remarquer par la facilité avec laquelle elles se polymérisent; elles fournissent ainsi des corps qui ont certaines analogies avec les dextrines, mais qui ne sont cependant identiques à aucune de celles qui dérivent de l'amidon. Il était permis de penser que l'on arriverait à des substances se rapprochant encore davantage des dextrines naturelles en polymérisant un anhydride du maltose, c'est-à-dire d'un disaccharide chez lequel les groupes glucosiques se trouvent déjà unis deux à deux de la même manière qu'ils le sont dans l'amidon.

Nous avons donc soumis le maltose pur (*Kahlbaum*) au même traitement que les autres sucres, en le chauffant sous la pression de 15 mm. L'opération s'est montrée beaucoup moins aisée et plus longue que dans tous les cas précédents. Cela provient en première ligne de ce que le maltose ne fond pas entièrement avant de se déshydrater, mais se convertit en une masse visqueuse au travers de laquelle les bulles de vapeur d'eau ont peine à se dégager; il en résulte une mousse

¹⁾ Helv. 4, 169 (1921).

abondante, qui tend à obstruer les orifices des appareils, et qui nécessite certains ménagements. Le mieux est de chauffer le maltose d'abord vers 140—145° à la pression ordinaire, jusqu'à ce que l'eau de cristallisation se soit dégagée, puis de faire, seulement alors, graduellement le vide, en élevant peu à peu la température à 160°. On arrive ainsi, au bout de plusieurs heures, à obtenir une masse solide, boursoufflée et cassante, qui constitue la *maltosane* cherchée.

Celle-ci, après refroidissement dans le vide et pulvérisation, forme une poudre amorphe de couleur brun clair. Tous nos efforts pour la purifier par cristallisation ont échoué. Elle peut être, il est vrai, précipitée de sa solution aqueuse concentrée par l'alcool ou l'acétone; elle se dissout à chaud dans l'acide acétique glacial et se dépose par le refroidissement; mais dans les deux cas elle conserve son état amorphe. L'analyse et la cryoscopie de la substance ainsi préparée conduisent toutefois à la formule $C_{12}H_{20}O_{10}$.

0,2008 gr. de subst. ont donné 0,3270 gr. CO_2 et 0,1100 gr. H_2O

0,1998 gr. de subst. ont donné 0,3240 gr. CO_2 et 0,1130 gr. H_2O

0,1527 gr. de subst. ont donné 0,2474 gr. CO_2 et 0,0859 gr. H_2O

Calculé pour $C_{12}H_{20}O_{10}$ C 44,42

H 6,22 %

Trouvé

„ 44,41; 44,23; 44,19

„ 6,13; 6,32; 6,29 %

Cryoscopie en solution aqueuse:

0,3318 gr. subst. — 11,36 gr. H_2O — abaiss. 0,17°

0,3122 gr. subst. — 8,688 gr. H_2O — abaiss. 0,21°

0,4238 gr. subst. — 10,20 gr. H_2O — abaiss. 0,24°

Poids moléculaire calculé pour $C_{12}H_{20}O_{10}$ 324

Trouvé

318, 317, 320

La maltosane ne présente pas de point de fusion net. Le passage de l'état solide à l'état liquide se fait insensiblement. Visqueuse dès 120°, la substance ne devient tout-à-fait fluide que vers 145—150°. Elle n'est pas distillable sans décomposition, même sous la pression de 2 mm.

Elle est très soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool méthylique et dans la pyridine, ainsi que dans l'acide acétique bouillant; elle est insoluble dans les autres dissolvants organiques. Elle possède une saveur amère.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse:

$c = 3,231$ $l = 0,25$ dm $\alpha = + 0,61^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = + 75,6^\circ$

La maltosane ne régénère pas le maltose par l'eau bouillante. Après 4 heures d'ébullition, le pouvoir rotatoire reste le même:

$c = 3,216$ $l = 0,25$ dm $\alpha = + 0,61^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = + 75,8^\circ$

Elle réduit cependant la liqueur de *Fehling* à l'ébullition. Son pouvoir réducteur est le même que celui du maltose. 4,5 cm³ d'une solution de maltosane réduisent la même quantité de liqueur de *Fehling* que 5 cm³ d'une solution de maltose de même concentration.

La maltosane ne réagit que difficilement avec la phénylhydrazine; elle fournit lentement une osazone, qui ne se dépose que pendant le refroidissement de la solution, et qui est celle du maltose (point de fusion 206°, point de fusion du mélange avec la maltosazone 206°).

Elle décolore instantanément à froid la solution neutre de permanganate de potasse.

Elle fermente avec la levure de bière.

Chauffée avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, elle se convertit en un *hexa-acétate* amorphe, fusible à 95°.

0,2364 gr. de subst. ont donné 0,4318 gr. CO₂ et 0,1240 gr. H₂O

0,1462 gr. de subst. ont donné 0,2672 gr. CO₂ et 0,0740 gr. H₂O

Calculé pour C₂₄H₃₂O₁₆ C 49,98 H 5,60 %

Trouvé „ 49,82; 49,84 „ 5,87; 5,66 %

Le même composé prend naissance par l'action du chlorure d'acétyle sur la maltosane dissoute dans la pyridine.

La maltosane se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré en se transformant en *chlorure de maltosyle*, masse solide, jaune pâle, amorphe et hygroscopique.

0,2742 gr. de subst. ont donné 0,4023 gr. CO₂ et 0,1490 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₂₁O₁₀Cl C 39,93 H 5,87 %

Trouvé „ 40,01 „ 6,08 %

Ce chlorure, dissous dans l'alcool à 90 %, donne à froid avec une solution de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique un volumineux précipité blanc. Lavé à l'alcool et séché dans le vide sur de l'acide sulfurique, ce corps possède la composition et les propriétés du *β-méthyl-maltoside* préparé par *E. Fischer* et *Armstrong*¹⁾ et par *Königs* et *Knorr*²⁾ en saponifiant par la baryte l'heptacétyl-*β*-maltoside obtenu par l'action de l'alcool méthylique sur l'acéto-chloromaltose.

0,1560 gr. de subst. ont donné 0,2494 gr. CO₂ et 0,0940 gr. H₂O

Calculé pour C₁₃H₂₄O₁₁ C 43,80 H 6,79 %

Trouvé „ 43,60 „ 6,74 %

E. Fischer et *Armstrong* décrivent le *β*-méthylmaltoside comme un corps amorphe, hygroscopique, se décomposant vers 90°. Ils n'ont pas réussi à le faire cristalliser. Il est très soluble dans l'eau, très peu dans les dissolvants organiques. Il ne réduit pas la liqueur de *Fehling* et possède un pouvoir rotatoire d'environ + 70°.

¹⁾ B. 34, 2896 (1901).

²⁾ B. 34, 4346 (1901).

Königs et *Knorr* prétendent l'avoir obtenu sous la forme d'aiguilles incolores en ajoutant de l'éther à sa solution dans l'alcool méthylique. Ils indiquent 93—95° pour son point de fusion, et environ +60° pour son pouvoir rotatoire.

Nous n'avons, de notre côté, obtenu le méthylmaltoside qu'à l'état amorphe, même en le précipitant de sa solution méthylalcoolique par l'éther. Nous avons constaté son hygroscopicité, sa grande solubilité dans l'eau et son insolubilité dans tous les dissolvants organiques. Nous avons observé qu'il ne réduit pas la liqueur de *Fehling* et qu'il fond à 95° en se décomposant. La détermination de son pouvoir rotatoire, en solution aqueuse, nous a donné :

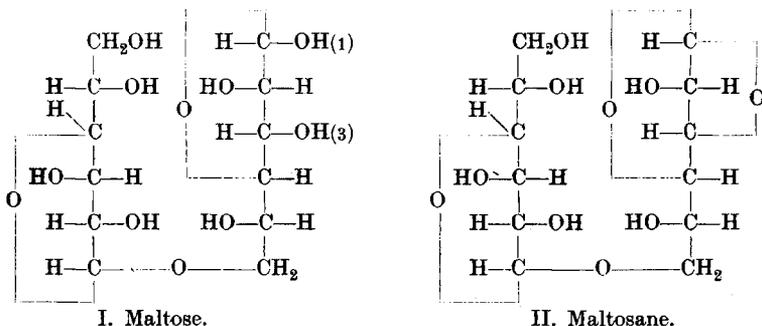
C = 2,882	l = 0,25 dm	$\alpha = + 0,51^{\circ}$	$[\alpha]_D^{20} = + 70,7^{\circ}$
C = 3,130	l = 0,25 dm	$\alpha = + 0,55^{\circ}$	$[\alpha]_D^{20} = + 70,3^{\circ}$

On voit par ce qui précède que les propriétés de la maltosane sont fort différentes de celles de tous les autres corps de même composition connus jusqu'ici (diamylose, isodiamylose, diglucosane, dilévoglucosane, anhydrobiose de *Hess*). Par ses caractères chimiques, et en particulier par ses réactions avec la liqueur de *Fehling*, la phénylhydrazine, le permanganate, la levure de bière, la maltosane se rapproche par contre beaucoup plus des hexosanes et surtout de la glucosane. On est en droit, croyons-nous, d'attribuer ce fait à une analogie de constitution, et d'en déduire que la déshydratation du maltose n'a pas provoqué une nouvelle liaison entre les deux groupes glucosiques de sa molécule, mais qu'elle a eu lieu entre deux hydroxyles du même groupe; la maltosane serait un glucosyl-anhydroglucose.

Toutefois, le noyau anhydrique de la maltosane se montre plus stable que celui de la glucosane. Il n'est pas rompu par la simple ébullition avec l'eau, et il ne s'ouvre qu'avec difficulté pour donner naissance à la maltosazone. En revanche, il est moins résistant que celui de la lévoglucosane.

Ces faits nous semblent pouvoir conduire à l'interprétation suivante de la constitution de la maltosane :

D'après les travaux de *Haworth*, de *Schliephacke* et de *Hudson*, le maltose représente la forme β du 6- α -glucosyl-glucose. Sa configuration doit donc être exprimée par la formule I.



Dans la déshydratation du maltose, l'un des hydroxyles qui prennent part à la réaction est nécessairement celui auquel sont dues les propriétés réductrices (n° 1 du second groupe). Si l'on admet que cette déshydratation n'affecte qu'un des groupes glucosiques, cet hydroxyle 1 ne trouve, pour réagir avec lui, qu'un seul autre hydroxyle situé du même côté du plan du noyau hydrofuranique; c'est celui qui est attaché au carbone 3. Il se produit ainsi un noyau d'oxyde de triméthylène, dont la stabilité est intermédiaire entre celui de la glucosane et celui de la lévoglucosane. On arrive de cette manière, pour la maltosane, à la formule II, qui nous semble rendre bien compte de toutes ses propriétés.

Le principal intérêt que présentait pour nous la maltosane était, comme nous l'avons dit plus haut, de pouvoir éventuellement être transformée par polymérisation en produits voisins des dextrines naturelles. Or nous avons fait à ce sujet la constatation inattendue que, dans les mêmes conditions où se réalise si facilement la polymérisation des hexosanes (chauffage en présence de chlorure de zinc), la maltosane reste absolument inaltérée. De nombreux essais, dans lesquels nous avons fait varier, soit la température, soit la pression (entre 15 mm et 6 atm.), ne nous ont jamais fourni la moindre trace de composé polymérisé. La cryoscopie de la substance a toujours conduit, après comme avant l'opération, à des poids moléculaires voisins de 324, qui est celui de la maltosane.

Quelle est la raison pour laquelle cet anhydride du maltose se comporte si différemment de ceux du glucose, du lévulose, du galactose et même du saccharose (la saccharosane se polymérise très facilement), il ne sera sans doute possible de répondre à cette question que lorsqu'on connaîtra mieux la constitution des produits de polymérisation des hexosanes.

Traugott Sandmeyer's Forschungen und Erfindungen

von

Hans Hagenbach.

(22. XII. 22.)

Bei dem im letzten Frühjahr erfolgten Hinschied Traugott Sandmeyer's ist in manchem Nachruf der Mitwelt und den Fachgenossen im besonderen vieles Interessante von seinem wundervollen Werdegang, von seinem erfolgreichen Wirken und seinen schönen Charaktereigenschaften mitgeteilt und wieder in frische Erinnerung gerufen worden. Auch sind bei diesem traurigen Anlass seine Geistestaten auf dem Gebiete der Chemie mit Namen kurz registriert und aufgezählt worden und jedermann konnte sich ein Bild machen von der Bedeutung seines Wirkens in Wissenschaft und Technik und von dem grossen Verlust, den dieselben durch sein Ableben erlitten haben.

Und so hat der schonungslose Tod den bescheidenen Forscher und Denker aus der während seines Lebens von ihm selbst gesuchten Zurückgezogenheit auf einmal in den Vordergrund des allgemeinen Interesses gezerrt und in die vorderste Reihe der bedeutendsten Chemiker der Neuzeit gestellt, in die Reihe, in der gerade im verflossenen Jahr andere unersetzliche Lücken auch im engen Kreise der Schweizer entstanden sind.

Sandmeyer's Forschungen und Erfindungen sind bei dieser Gelegenheit aber nur äusserlich und oberflächlich angedeutet worden. Das inhaltlich Wesentliche seiner Gedankenarbeit, das für den Fachmann gerade das reizvollste ist, ist damals in keiner Weise seiner Bedeutung entsprechend behandelt worden. Es ist deshalb für den langjährigen Mitarbeiter und Freund des Dahingegangenen geradezu eine Pflicht und angenehme Aufgabe, das chemische Lebenswerk Sandmeyer's in einer Fachzeitschrift, wie der vorliegenden, in grossen Zügen zu schildern. Dies ist umsomehr gerechtfertigt, als während seiner 31 Jahre dauernden industriellen Tätigkeit mit wenigen Ausnahmen seine Arbeiten nur in Patenten der Firma *Geigy* veröffentlicht worden sind, bei denen der eigentliche Urheber gewöhnlich nur wenigen besonders Eingeweihten bekannt ist.

Nur gleichsam als Rahmen für das grosse Geisteswerk des Dahingegangenen sei hier ein kurzer Lebenslauf Sandmeyer's vorangestellt und zwar in der schlichten Form, wie er ihn selbst für seine Hinterbliebenen aufgezeichnet hat.

„Am 15. September 1854 wurde ich als letztes von sieben Kindern im Seminar Wettingen geboren, wo mein Vater *Melchior Sandmeyer* von Seengen, Kt. Aargau, als Lehrer der Naturkunde und Landwirtschaft wirkte, leider aber schon einen Tag nach meiner Geburt, im Alter von nur 41 Jahren, starb, allzu früh für seine Familie, wie auch für die Verwirklichung seines Ideals, durch Vermittlung der Volksschullehrer und schriftstellerischer Tätigkeit die landwirtschaftliche Bevölkerung des Aargaus beruflich besser auszubilden.

Nach dem Tode ihres Gatten wurde meine Mutter, *Margaretha Carolina* geb. *Martin*, die schon vor ihrer Verheiratung während drei Jahren Lehrerin an der obersten Mädchenschule in Zofingen gewesen war, an die 5. und 6. Klasse der Mädchenschule in Aarau, ihrer Vaterstadt, berufen, wohin sie mit den Kindern übersiedelte.

Ich besuchte die dortige Gemeinde- und Bezirksschule und schon damals hatte sich bei mir, angeregt durch die Lektüre wissenschaftlicher Werke aus meines Vaters Bibliothek, eine solche Vorliebe für physikalische Apparate ausgebildet, verbunden mit einem starken Drang nach manueller Betätigung, dass ich, statt in die Kantonschule überzutreten, mich entschloss, den Beruf eines Feinmechanikers zu ergreifen.

Nach dreijähriger Lehrzeit und einem weiteren Jahr Aufenthalt in der feinmechanischen und optischen Werkstätte von Herrn *J. F. Meyer* in Zürich musste ich aber wegen angegriffener Gesundheit die Arbeit eine Zeitlang aussetzen. Da meine Mutter nach ihrer Pensionierung als Lehrerin mit meiner jüngsten Schwester ihren Wohnsitz ebenfalls in Zürich genommen hatte, konnte ich mir nun zu Hause eine eigene kleine Werkstätte einrichten.

Durch Lieferung von Apparaten an das analytisch- sowie technisch-chemische Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums trat ich dann in Beziehung zu den dortigen Professoren, und namentlich zu Prof. Dr. *Victor Meyer*. In der Folge übernahm ich im Jahre 1882 bei letzterem die auf seine Vermittlung hin vom schweizerischen Schulrate neu kreierte Stelle eines ständigen Vorlesungs-Assistenten. In dieser Stellung war mir nun Gelegenheit geboten, nicht nur ein gründliches Wissen in anorganischer wie organischer Chemie mir anzueignen, sondern auch selbständige wissenschaftliche Untersuchungen

auszuführen, die durch Publikation in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft meinen Namen bekannt machten.

Auf bewilligten Urlaub hin, folgte ich *Victor Meyer* für das Sommersemester nach Göttingen, wohin er berufen worden war. Nach meiner Rückkehr verblieb ich noch drei Jahre bei seinem Nachfolger, Prof. Dr. *A. Hantzsch*.

Angebote, die ich von drei Teerfarbenfabriken erhielt, bestimmten mich schliesslich 1888, das der Firma *Joh. Rud. Geigy & Cie.* in Basel anzunehmen und, meinem geheimen Wunsche folgend, in die Technik überzutreten.

Mein kühner Schritt wurde bald durch eine Reihe von patentierten Erfindungen, die ich machte, gerechtfertigt und so durfte ich es 1892 wagen, da im Jahr vorher meine liebe Mutter gestorben war, einen eigenen Hausstand zu gründen und meiner Stiefnichte *Mina Billeter* von Männedorf die Hand zum Lebensbunde zu reichen. An ihr besass ich eine aufopfernde, stets für mein Wohl bedachte Gattin und obwohl uns eigene Kinder versagt blieben, ward ihr später vergönnt, ihre Liebe Neffen und Nichten zu erweisen.

Im Jahre 1891 hatte mich die Naturwissenschaftlich-Mathematische Fakultät der Universität Ruperto-Carola in Heidelberg, wohin inzwischen Prof. *Victor Meyer* berufen worden war, in Anerkennung meiner Forschungen auf dem Gebiet der organischen Chemie zum Doctor phil. honoris causa ernannt, welch' unerwartete Ehrung, weil meine liebe Mutter sie noch erlebte, mich vor allen späteren besonders freute.

Als den 1. Januar 1901 die Umwandlung der Kommanditgesellschaft *Joh. Rud. Geigy & Cie* in eine Aktiengesellschaft erfolgte, wurde mir, da ich soeben ein neues Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo gefunden hatte, die Ehre zuteil, in den Verwaltungsrat aufgenommen zu werden, in dem ich bis zu meinem im Jahre 1919 aus Altersrücksichten erfolgten Austritt verblieb. Um unsere alten Tage näher bei unseren Verwandten zubringen zu können, übersiedelte ich mit meiner Frau von Basel nach Zollikon, wo wir in sonniger Höhe und Waldesnähe uns häuslich niederliessen.

Anlässlich des 150jährigen Geschäftsjubiläums der Firma *J. R. Geigy A. G.* im Jahre 1915 wurde mir von der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich die Würde eines Doctor techn. honoris causa verliehen.

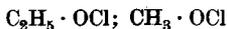
Noch sei der herzlichen Zuneigung und des Vertrauens, die während des ganzen Zeitraumes von 31 Jahren meiner Tätigkeit im Geschäfte

vom Hause *Geigy* in überreichem Masse mir stetsfort, ganz besonders von Herrn Dr. *Rudolf Geigy*, entgegengebracht wurden, in inniger Dankbarkeit gedacht.“

Am 9. April 1922 ist dann Sandmeyer nach kurzer Krankheit einem Herzleiden erlegen und im Krematorium von Zürich im Beisein von seinen nächsten Verwandten, Freunden und Mitarbeitern bestattet worden. Ein langes Otium cum dignitate ist dem grossen und genialen Arbeiter leider nicht beschieden gewesen.

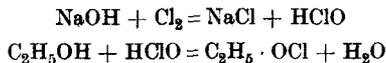
Was er nun in seinem Leben gedacht und gearbeitet und uns Chemikern als Vermächtnis zurückgelassen, das sei hier behandelt, soweit es der verfügbare Raum und die Darstellungsgabe des Schreibers ermöglichen, und zwar soll das vielseitige Material, so gut es geht, sachlich geordnet wiedergegeben werden. Die chronologische Reihenfolge seiner sämtlichen Publikationen und Patentschriften wird am Schluss der Abhandlung in einem Verzeichnis erscheinen.

Äthylester und Methylester der unterchlorigen Säure und Kohlensäure-derivate ¹⁾).



Die noch unbekanntenen Ester der unterchlorigen Säure hatten für den angehenden Synthetiker Sandmeyer von vornherein etwas Verlockendes. Wegen ihrer einfachen Konstitution und ihrer Reaktionsmöglichkeiten schienen sie ihm zur Ausführung mancher Synthesen geeignet.

Ihre Darstellung gelingt nun Sandmeyer auf einfachste Weise, indem er Chlor unter Eiskühlung in verdünnte Natronlauge bis zur Sättigung einleitet und die so gewonnene Lösung von freier, unterchloriger Säure alsbald mit Alkohol vermischt. Der gesuchte Ester scheidet sich als gelbliches Öl aus.

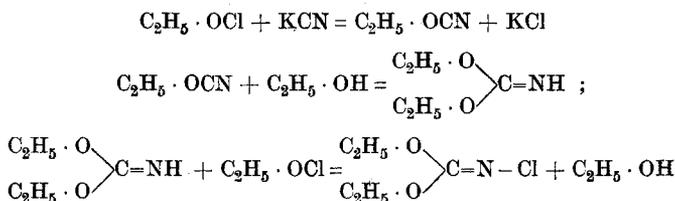


Dieselbe Reaktion vollzieht sich auch mit Methylalkohol. Beide Ester zeigen nun grosse Explosibilität beim Überhitzen im Reagenrohr, bei direkter Sonnenbelichtung, sogar im Eiswasser gekühlt, und beim Einstreuen von Kupferpulver. „Trotz dieser etwas unangenehmen Eigenschaft“ gelingt es aber Sandmeyer's manuellem und apparativem Geschick, ohne wesentlichen Unfall genaue Analysen und Siedepunkts-

¹⁾ Z. 18, 1767 (1885); 19, 857, 862, 2650 (1886).

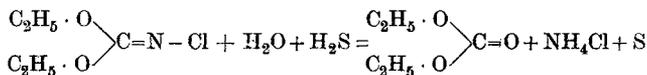
bestimmungen zu machen. Die Hoffnung, die erhaltenen Ester an ungesättigte Verbindungen anzulagern, oder das Chlor durch andere Radikale zu ersetzen, erfüllt sich zwar zuerst nicht in dem erwarteten Masse. Immerhin gelingt ihm bald die glatte Darstellung der Chlorsulfonsäure-ester durch Vermischen von Schwefeldioxyd mit dem Ester unter Kühlung. Der betreffende Ester wird als unzersetzt siedende wasserhelle Flüssigkeit erhalten.

Der Ersatz des Chlors durch Nitril gelingt Sandmeyer erst dann, als er den Hypochloritester in statu nascendi auf Kaliumcyanid einwirken lässt. Allerdings kann er das Nitril als solches nicht fassen, die Reaktion geht mit dem überschüssigen Alkohol weiter. Aus dem Cyanätholin bildet sich durch Anlagerung einer Molekel Alkohol, Imido-kohlensäure-ester, der durch weitere Einwirkung von Natrium- bzw. Äthyl-hypochlorit seinen Imidwasserstoff gegen Chlor vertauscht, gemäss folgenden Gleichungen:



Der Reaktionsverlauf scheint in praxi recht kitzlicher Natur zu sein, denn bei unrichtiger Chlorierung kann sich Chlorstickstoff bilden. In dem Chlorimido-kohlensäure-ester mit den gebräuchlichen Reduktionsmitteln das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, gelingt Sandmeyer zuerst nicht. Er kann den Imido-kohlensäure-ester nur darstellen, wenn er zu einem weiteren auch nicht gerade als harmlos anzusprechenden Körper greift, zum Kaliumarsenit.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den Chlorimido-kohlensäure-ester bei Gegenwart von Wasser wird von ihm dann noch der Kohlensäure-ester nach folgender Gleichung erhalten:



Da das salzsaure Salz des Imido-kohlensäure-esters unter Umständen die gleichen Zersetzungsprodukte ergibt: Kohlensäure-ester, Carbaminsäure-ester und Chloräthyl, die *Wirtz*¹⁾ in seiner Abhandlung über Chlorcyan nach dem Stehenlassen einer Lösung desselben in

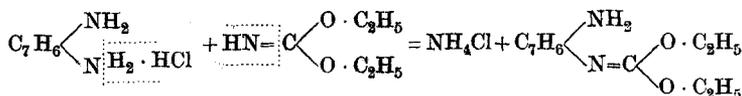
¹⁾ A. 79, 286 (1851).

mit etwas Wasser versetzten Alkohol nach einigen Tagen konstatierte, vermutet nun Sandmeyer auch für diesen Fall primär die Bildung des Imido-kohlensäure-esters durch blosser Anlagerung zweier Molekeln Alkohol an eine Molekel Chlorcyan.

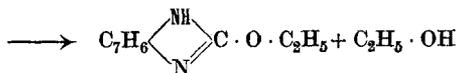
Beim Erwärmen des Imido-kohlensäure-esters in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin glaubt Sandmeyer den Phenylester zu erhalten; doch gelingt es ihm nicht, das Öl analysenrein herzustellen. Er vermutet darum noch eine Amidinbildung. Als Spaltungsprodukte erhält er Kohlensäure-ester, Anilin, Phenylurethan und Carbanilid.

Seit Sandmeyers Publikation haben nun *Houben* und *Schmidt*¹⁾ gezeigt, dass Sandmeyer wohl den Chlorimido-kohlensäure-ester, aber als Produkt der Reduktion vermittelt Kaliumarsenit bestenfalls ein Gemisch von Imino-ester mit Urethan in Händen gehabt haben dürfte. Hingegen ist die durch *Nef*²⁾ bestrittene Hypothese Sandmeyer's von der intermediärer Bildung des Cyanätholins durch die Arbeiten von *Houben*, *Pfannkuch* und *Kühling*³⁾ über die Vorstufe des Cyanätholins, den Form-hydroximsäure-ester, wieder in den Bereich der Wahrscheinlichkeit gezogen worden.

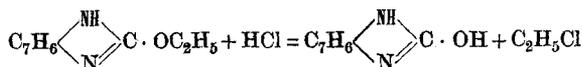
Über die Einwirkung von Imido-kohlensäure-ester auf aromatische Orthoverbindungen berichtet nun eine weitere Abhandlung Sandmeyer's. Darin wird gezeigt, wie leicht und glatt sich die Imidogruppe des Esters durch substituierte Ammoniakreste ersetzen lässt. Auf Zusatz von *o*-Toluyldiamin ($\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{NH}_2 = 1:3:4$) zum Beispiel scheidet sich das Äthoxy-methenyl-toluyldiamin aus der wässrigen Lösung unter Erwärmung aus:



und hieraus unter Abspaltung von Alkohol und Ringschluss \longrightarrow



Aus diesen Verbindungen wird dann vermittelt Salzsäure in geschlossenem Rohr die Äthylgruppe als Chloräthyl abgespalten:

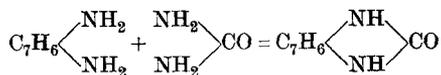


1) B. 46, 2447 (1913).

2) A. 287, 295 (1895).

3) Ch. Z. 46, 914 (1922).

Das gleiche Oxymethylen-toluylendiamin erhält Sandmeyer noch durch Zusammenschmelzen von o-Toluylendiamin mit Harnstoff:



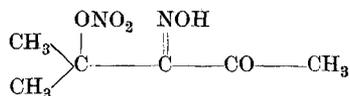
ein Beispiel für die von *Laar* mit Tautomerie bezeichnete Erscheinung.

Analoge Verbindungen werden noch erhalten mit o-Phenyldiamin, das Sandmeyer aus o-Amido-p-bromanilin ($\text{NH}_2:\text{NH}_2:\text{Br}=1:2:4$) durch Entbromierung nach seiner Methode mit Zinkstaub darstellt, und mit o-Amidophenol. Das mit letzterem erhaltene Oxymethylenamidophenol hat vor Sandmeyer *E. Groenvik*¹⁾ in Händen gehabt. Von Letzterem ist auch die Konstitution richtig erkannt worden. Durch Zusammenschmelzen von salzsaurem Amido-phenol und Harnstoff erhält Sandmeyer ebenfalls den gleichen Körper.

Mit o-Anthranilsäure verläuft die Reaktion auch ähnlich, nur bildet sich mit 2 Molekeln Anthranilsäure ein Amidin.

*Isonitroso-diaceton-nitrat*²⁾.

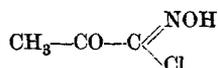
Durch eine Publikation *L. Claisen's* sieht sich der auf ähnlichem Gebiet arbeitende Sandmeyer veranlasst, seine Arbeit über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton zu publizieren. Um beim Einleiten von Salpetrigsäure-anhydrid in Aceton Verluste der flüchtigen Flüssigkeit zu vermeiden, verfährt Sandmeyer folgendermassen. Er lässt die durch Eintropfenlassen einer konz. Zuckerlösung in heisse Salpetersäure entstehenden Stickstoffoxyde durch eine Kältemischung in einer U-förmigen Röhre kondensieren und fügt die so erhaltene dunkelblaue Flüssigkeit zum Aceton. Unter Selbsterwärmung vollzieht sich die Reaktion und es bildet sich Isonitroso-diaceton-nitrat von wahrscheinlich folgender Konstitution



¹⁾ Bl. [2] 25, 177 (1876); *F. A. Kalckhoff*, B. 16, 1828 (1883); *Georg Bender*, B. 19, 2269 (1886).

²⁾ B. 20, 639 (1887).

Durch Abspaltung von Aceton und salpetriger Säure vermittelt Salzsäure gewinnt dann Sandmeyer aus dieser Verbindung Isonitrosochloraceton,



ein Körper, den *Glutz*¹⁾ und *Barbaglia*²⁾ schon vor ihm auf andere Weise dargestellt hatten. Um dasselbe als Keton zu charakterisieren, führt es Sandmeyer mit salzsaurem Hydroxylamin in das Monochlor-methylglyoxim über. Durch Verkochen des Isonitroso-diaceton-chlorhydrats in wässriger Lösung wird Brenztraubensäure neben Aceton, Ammoniak und Stickoxyden erhalten.

An dieser Stelle muss ergänzend erwähnt werden, dass Sandmeyer schon einmal auf den Pfaden *Claisen's* wandelte und zwar als richtiger Vorläufer. Als junger Mechaniker hatte er nämlich in seinem Laboratorium, das er sich in seiner Küche eingerichtet hatte, auch Chemie getrieben, und unter anderem gefunden, dass Furfurol mit Acetaldehyd vermittelt Ammoniak und anderen verdünnten Alkalien sich kondensieren lässt. Wie er einmal mitteilte, schwebte ihm damals nichts Geringeres vor, als eine Synthese des Chinins! Diese Beobachtung teilte er seinem Aarauer Freund, dem Chemiestudenten *J. Gustav Schmidt* mit. Dieser macht dann im Einverständnis Sandmeyer's unter der Ägide *Victor Meyer's* seine Doktordissertation³⁾: „Über die Einwirkung von Aldehyd auf Furfurol“.

*Thiophen*⁴⁾.

Die epochemachende Entdeckung des Thiophens ist in ihrem ersten Anfang Sandmeyer zu verdanken, wie es auch *Victor Meyer* eingangs seines Buches über die Thiophengruppe⁵⁾ erwähnt. Als Sandmeyer Vorlesungsassistent am Polytechnikum war, wollte im Jahre 1882 *Victor Meyer*⁶⁾ in seiner Vorlesung über die Benzolderivate, die er damals zum ersten Male hielt, die bekannte Indopheninreaktion mit einem Benzol zeigen, das er aus Benzoësäure durch Destillation mit Kalk erhalten hatte. Da erscheint die erwartete

¹⁾ Z. f. Chemie 1870, 529.

²⁾ B. 6, 321 (1873).

³⁾ B. 13, 2342 (1880).

⁴⁾ B. 16, 2176 (1883).

⁵⁾ Braunschweig, *Friedr. Vieweg und Sohn* (1888).

⁶⁾ Siehe *Richard Meyer: Victor Meyer, Leben und Wirken eines deutschen Chemikers und Naturforschers 1848—1897*, S. 379; B. 41, 4689 (1908).

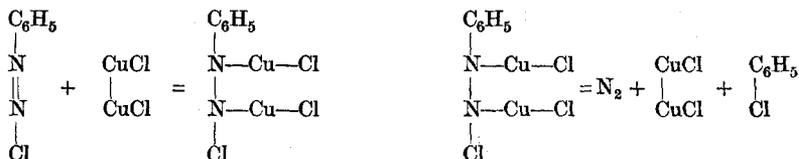
Blaufärbung nicht. Dem darob stutzenden Professor reicht der Assistent etwas Benzol aus einer Flasche des Regals und, wie gewohnt, tritt die blaue Farbe des Indophenins auf. Mit diesem Benzol war eben unmittelbar vor der Vorlesung der Versuch auch gelungen, wie Sandmeyer sofort sich erinnerte. Nach der Vorlesung erzählt dann Sandmeyer dem erstaunten Professor, der inzwischen den Vorgang vergessen hatte, was sich ereignet hatte und spricht die Vermutung aus, es müsse „etwas“ in dem technischen Benzol stecken. Am gleichen Tage noch beginnt darauf *Victor Meyer* die Versuche zur Erklärung der rätselhaften Beobachtung.

Die Synthese des Thiophens durch Leiten von Äthylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel publiziert dann *Victor Meyer* gemeinsam mit ihm.

Aromatische Chemie.

Der Ersatz der Aminogruppe in den aromatischen Substanzen durch Chlor, Brom, durch die Cyan- und Nitrogruppe. „Sandmeyer’sche Reaktion“¹⁾.

Aus der ersten Tätigkeit Sandmeyer’s sicherlich die interessanteste und populärste Reaktion ist der von ihm aufgefundenene Ersatz der Amidogruppe durch Chlor, Brom, die Cyan- und die Nitrogruppe. In der Absicht, die Synthese des Phenylacetylen zu bewerkstelligen, lässt Sandmeyer Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid einwirken. Er erhält zwar das Gesuchte nicht, dafür aber ein Öl, das er bald als Chlorbenzol erkennt. Daraus zieht er rasch den Schluss, dass das Acetylen an der Reaktion nicht direkt beteiligt ist und vermutet, dass das sich bildende Cuprochlorid der Träger der Reaktion sei. Die Darstellungsweise wird demnach verbessert und aus 30 gr Anilin mit Cuprochlorid 26 gr reines Chlorbenzol gewonnen. Der Ersatz der Amidogruppe durch Chlor wird auf diese Weise fast ebenso einfach wie der Austausch der Amidogruppe direkt vermitteltst Kaliumjodid über den Diazokörper, nur verlangt die Substitution durch Chlor die Kontaktwirkung des Cuprochlorids. Sandmeyer legt dem Prozess folgende Formeln zugrunde, die noch heute modern anmuten:



¹⁾ B. 17, 1633, 2650 (1884); 18, 1492, 1496 (1885); 20, 1494 (1887).

Das Zwischenprodukt, die sich intermediär bildende Kupferverbindung, analysenrein zu fassen, gelingt ihm wegen der grossen Zersetzlichkeit derselben nicht. Dafür sind seine Versuche, die Reaktion zu verallgemeinern und auf Repräsentanten anderer Körperklassen auszudehnen, mit Erfolg gekrönt. Es wird so analog dem Chlorbenzol dargestellt:

Aus m-Aminobenzoësäure	m-Chlorbenzoësäure
„ m-Nitranilin	m-Chlornitrobenzol
„ p-Toluidin	p-Chlortoluol
„ o-Toluidin	o-Chlortoluol
„ o-Aminophenol	o-Chlorphenol
„ p-Phenylendiamin	p-Dichlorbenzol
„ m-Phenylendiamin	m-Dichlorbenzol
„ Anilin	Brombenzol
„ Anilin	Benzonitril.

Das Verfahren wird meistens so ausgeführt, dass der Diazokörper im status nascens sofort mit dem Cuprosalz unter Entwicklung von Stickstoff in Reaktion tritt. Öfters wird mit Erfolg die Nitritlösung sogar direkt in die zum Sieden erhitzte Mischung von salzsaurem Amin, Salzsäure und Cuprochlorid einlaufen gelassen. Bei diesen Reaktionen konstatiert Sandmeyer die Entstehung wechselnder Mengen von Hydroxyderivaten. Ebenso beobachtet er intermediär Bildungen schöner Cuprochlorid-doppelsalze von Anilin, Nitranilin, Anthranilsäure und besonders von p-Toluidin.

Bei der Bromsubstitution vermeidet er die Bromwasserstoffsäure „ihrer Kostbarkeit wegen“ — schon ein rein technischer Gedanke — und verwendet dafür Kaliumbromid und Schwefelsäure. Bei der Darstellung der Nitrile freut den Synthetiker Sandmeyer neben der ungemeynen Einfachheit „auch die niedere Temperatur“, bei der sie sich vollzieht, und er erblickt mit Recht darin einen grossen Vorzug vor den dazumal bekannten Methoden, welche alle nur in der Hitze verlaufen und deshalb Zersetzungen im Gefolge haben können. Neben den vorher angeführten Körpern werden nach dieser neuen Reaktion beispielsweise noch dargestellt und beschrieben

aus p-Nitranilin	p-Nitrobenzoësäure
„ m-Nitranilin	m-Nitrobenzoësäure
„ o-Nitranilin	o-Nitrobenzoësäure
„ m-Nitranilin	m-Brombenzoësäure.

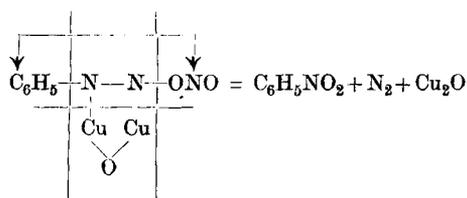
Die m-Brombenzoësäure wird dann von ihm nach *Hübner* noch nitriert und hierauf werden mit Zink und Salzsäure die beiden erhaltenen

Nitrosäuren zu den Bromaminobenzoësäuren reduziert. Um das Brom zu eliminieren, benützte *Hübner* Natriumamalgam. Sandmeyer verwendet dagegen mit gutem Erfolg Zinkstaub und erhält so die Anthranilsäure als schwerlösliches Zinksalz. Bei der Reduktion der o-Nitrobenzoësäuren mit Zink und Salzsäure beobachtet Sandmeyer, dass die Hälfte der Aminobenzoësäure durch Abspalten von Ammoniak in Salicylsäure übergegangen ist.

Die noch unbekanntenen Nitrile der Phtalsäure darzustellen, bereitet ihm etwelche Schwierigkeiten. Denn bei der p-Aminobenzoësäure bildet sich durch Anlagerung einer Molekel Wasser die Terephtalaminsäure, welche sich, mit Natronlauge gekocht, in Terephtalsäure umwandelt. Nur aus der m-Aminobenzoësäure lässt sich das Nitril durch die Cyanbenzoësäure und hieraus glatt die Isophtalsäure erhalten, während aus der Anthranilsäure ähnlich wie bei der p-Amidobenzoësäure sich ebenso durch successive Aufnahme und Wiederabspaltung von Wasser erst Phtalaminsäure und dann als Endprodukt Phtalimid bildet.

Die letzte Substitution, die Sandmeyer noch mittelst seiner Reaktion mit Cuprosalzen gelingt, ist der Ersatz der Aminogruppe durch die Nitrogruppe. Die Arbeitsweise ist folgende: Das Amin wird in salpetersaurer Lösung mit Nitrit diazotiert und in eine Cupro-oxymischung gegossen, die aus Kupfersulfat mittelst Traubenzucker und verdünnter Natronlauge, zum Teil noch in Hydratform, gewonnen worden ist.

Er formuliert:



Auf diese Weise werden dargestellt ausser Nitrobenzol noch p-Bromnitrobenzol und β -Nitronaphtalin aus ihren entsprechenden Aminen.

Die theoretische und praktische Bedeutung dieser wichtigen Entdeckung Sandmeyer's braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, ist sie doch jedem Chemiker, der sich mit aromatischer Chemie abgibt, geläufig. Für die Darstellung und die Feststellung der verschiedenen isomeren Verbindungen ist sie unentbehrlich und von

eminenter praktischer Bedeutung und zur Stütze der *Kekulé'schen Benzolformel* von grosser theoretischer Tragweite geworden. Diese Reaktion hat später noch *Erweiterungen* und *Abänderungen* erfahren durch *Sandmeyer's Freund Gattermann* (Sulfinsäure) und andere Forscher.

Amino-, Hydroxyl- und Nitroso-Verbindungen der aromatischen Reihe.

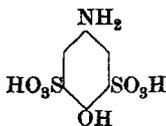
Neue, leicht zugängliche, billig herzustellende Produkte aufzufinden, die dank ihrer Konstitution befähigt sind, nach analogen bekannten oder noch neu entdeckten Reaktionen Farbstoffe zu bilden, ist eine der dankbarsten Betätigungen für einen in der Technik arbeitenden Farbstoffchemiker, und so sehen wir *Sandmeyer* gleich nach seinem Eintritt in die Firma *Geigy* in dieser Richtung hin erfolgreich tätig.

p-Aminophenol-disulfosäure^{1).}

Wohl angeregt durch die Arbeiten *R. Piria's*²⁾ „über einige Produkte der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf Nitronaphtalin“, untersucht *Sandmeyer* das Verhalten von Bisulfit gegenüber Nitroso-dimethylanilin. Er beobachtet dabei, dass die von *A. W. Forsberg*³⁾ beschriebene schwerlösliche Bisulfitverbindung mit einer zweiten Molekel leicht wieder in Lösung geht, unter Bildung eines sulfosauren Salzes von folgender Formel:



Diese Verbindung lagert sich nun leicht in der Wärme mit Salzsäure um und je nach der gewählten Temperatur und Konzentration werden zwei verschiedene isomere Disulfosäuren erhalten. Gleichzeitig wird Dimethylamin abgespalten. Die eine der Disulfosäuren, die bei ein- bis zweistündigem Kochen einer Lösung von salzsaurem Nitroso-dimethylanilin in Natriumbisulfit auf Zusatz von konz. Salzsäure erhalten wird, identifiziert *Sandmeyer* mit derjenigen *p-Aminophenol-disulfosäure*, die *Wilsing*⁴⁾ aus der Oxyazobenzol-trisulfosäure durch Reduktion dargestellt hat. Demnach dürfte ihr folgende Konstitution zukommen:



¹⁾ D. R. P. 65 236, 71 368.

²⁾ A. 78, 31 (1851).

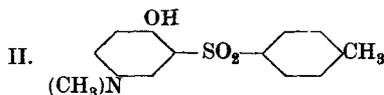
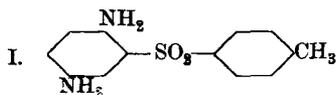
³⁾ B. 20, Ref. 107 (1887).

⁴⁾ A. 215, 237 (1882).

Von der anderen, die beim Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Nitroso-dimethylanilin in wässriger Natriumbisulfitlösung auf 115° bis 120° entsteht, und durch konz. Salzsäure als saures Natriumsalz gefällt wird, ist die Konstitution nicht sicher. Analog dieser Reaktion patentiert dann Sandmeyer noch die Herstellung von Aminophenol-sulfosäure unter Verwendung von Nitrosophenol an Stelle von Nitroso-dimethylanilin. Er erhält nach der oben skizzierten Arbeitsweise die mit der erwähnten Disulfosäure identische Säure neben einer Mono-sulfosäure, welche die für die Disulfosäure charakteristische blaue Fluorescenz in alkalischer Lösung nicht zeigt. Diese interessanten Bisulfitreaktionen, die also eine Sulfuration und einen Austausch der Dimethylaminogruppe gegen Hydroxyl bewerkstelligen, müssen als erste Vorläufer einer Reihe von wichtigen, gleich gerichteten Darstellungsmethoden gelten. So meldet *Erdmann* drei Monate nach Sandmeyer seine Darstellung der p-Phenylendiamino-sulfosäure aus Chinonchlorimid und Bisulfit an¹⁾, *Nietzki* bedeutend später, seine Nitranyl-sulfosäure, aus m-Dinitrobenzol²⁾. *Bamberger*³⁾ publiziert die Umlagerung der Phenylsulfaminsäuren zu p- resp. o-Anilinsulfosäure. Was den Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl in aromatischen Verbindungen unter dem Einfluss von Sulfit betrifft, so ist noch auf das D. R. P. 109102 (1899) von *Bayer* in Elberfeld z. B. hinzuweisen.

Im Zusammenhang mit diesen vorstehenden Darstellungsmethoden, insbesondere mit derjenigen von *Erdmann*, steht noch eine zeitlich viel später erfolgte Entdeckung von Sandmeyer, sie betrifft die Darstellung der 2,5-Diamino-diaryl-monosulfone bzw. 2-Amino-5-mono- oder Dialkylamino-diaryl-monosulfone⁴⁾. An Stelle der schwefligen Säure verwendet Sandmeyer eine Sulfinsäure, z. B. die aus p-Toluolsulfochlorid leicht erhältliche p-Toluolsulfinsäure und gewinnt analog der *Erdmann*'schen Reaktion aus p-Phenylendiamin über das Chinondiimin das Sulfon der Formel I. Analog verläuft die Reaktion, wenn an Stelle des p-Phenylendiamins, Dimethyl-p-phenylendiamins, ein Monoalkyl-p-diamin oder dergleichen angewendet wird.

Bei Verwendung des Dimethyl-p-phenylendiamins wird von Sandmeyer noch ein alkalilösliches Nebenprodukt beobachtet, entstanden durch Abspalten von Ammoniak, ein Sulfon von der Formel II.



1) D. R. P. 64 908.

2) D. R. P. 86 097 (1895).

3) B. 30, 654 (1897).

4) D. R. P. 282 214.

*Diamino-phenyltolyl*¹⁾.

Die grosse Bedeutung des Benzidins und Tolidins für die Gewinnung von Direktfarbstoffen veranlasste Sandmeyer, nach einer ähnlichen Base zu suchen. Eine solche darzustellen gelingt ihm auf folgende Weise. Er lässt o-Toluidin auf Nitrobenzol unter Verwendung von pulv. Natrium- oder Kaliumhydroxyd bei ca. 180—200° einwirken, und erhält so ein Gemenge von Methylazo-oxybenzol und Methylazobenzol. Durch Reduktion der so zusammengesetzten Verbindungen wird dann von ihm nach bekannter Weise mit Zinkstaub das Methylhydrazobenzol erhalten und dieses seinerseits mit Säure zum Diamino-phenyltolyl (Methylbenzidin) umgelagert. Da dieses neue Produkt die Möglichkeit in sich schloss, sämtliche Direktfarbstoffpatente, die auf dem Benzidin und Tolidin beruhten, zu umgehen, so haben die auf diesem Gebiet stark engagierten Firmen *Bayer* in Elberfeld und *Aktiengesellschaft* in Berlin das *Geigy'sche* Patent käuflich erworben und auf sich übertragen lassen.

4,4'-Diamino-benzophenon.

Eine der letzten Erfindungen Sandmeyer's auf diesem Zwischenproduktgebiet der aromatischen Amine betrifft die Darstellung des Diamino-benzophenons. Sandmeyer hatte beobachtet, dass Acetanilid nicht wie Anilin, sondern analog dem Benzol und den dialkylierten Anilinen mit Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid reagiert. Zuerst bildet sich das Diacetyl-diamino-diphenylketochlorid. Dies wird dann mit Wasser zersetzt unter Bildung des Diacetyl-diamino-benzophenons. Durch Abspaltung der Acetylgruppe auf bekannte Weise wird hierauf das freie Diaminoprodukt erhalten. Die Bearbeitung dieser Beobachtung hat Sandmeyer dann Hrn. Dipl. Ing.-chem. *Hartmann-Koehlin* aus Basel als Thema für seine Doktor-Dissertation überlassen. Diese wurde unter Leitung von Hrn. Prof. *H. E. Fierz* im Jahre 1918 vollendet²⁾.

*Sulfosäuren des substituierten Diamino-diphenylmethans*³⁾.

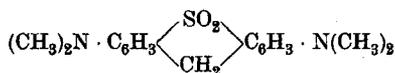
Von den durch Sandmeyer neu hergestellten und für die Bildung von Farbstoffen in Verwendung genommenen Sulfosäuren des Diamino-diphenylmethans und seinen Derivaten sind zu erwähnen:

¹⁾ D. R. P. 52 839.

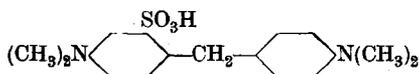
²⁾ Untersuchungen auf dem Gebiet der Triphenylmethanfarbstoffe und eine neue Bildungsweise des 4,4'-Diamino-benzophenons, Prom.-Arbeit, Zürich 1918.

³⁾ D. R. P. 65 017, 88 085, 148 760, 75 854, 236 046.

1. Die o-Sulfosäure des Tetramethyldiamino-diphenylmethans, die erhalten wird, indem das Tetramethyl-diamino-diphenylmethan bei konstanter Temperatur und Konzentration der Schwefelsäure durch Oleumzusatz als reaktionswasserbindendes Mittel sulfuriert wird. Nach dem Patent 54621 der *Hoechstes Farbwerke*, das diese Sulfurationsbedingung Sandmeyer's nicht erfüllt, wird nämlich das unlösliche Sulfon erhalten:



Ursprünglich glaubte Sandmeyer eine Disulfosäure in Händen zu haben, bald aber wurde von ihm erkannt und in einem Patent richtiggestellt, dass eine Monosulfosäure von folgender Konstitution vorliegt:



2. Eine Disulfosäure des Diphenyl-diamino-diphenylmethans, die aus der von *Merz* und *Weith*¹⁾ dargestellten Diphenylamin-monosulfosäure erhalten wird, indem man in schwach saurer wässriger Lösung auf zwei Molekeln derselben eine Molekel Formaldehyd einwirken lässt.

3. Eine Diäthyl-dibenzyl-diamino-diphenylmethandisulfosäure, die dargestellt wird durch Sulfuration des Äthylbenzylanilins und Kondensation der Sulfosäure mit Formaldehyd bei Kochtemperatur.

4. Die Monomethyl-diaminodiarylmethan- ω -sulfosäure, deren Bildung Sandmeyer beobachtet bei der Einwirkung von Formaldehyd auf eine schwefligsaure Lösung aromatischer Amine und deren Substitutionsderivate mit unbesetzter p- oder o-Stellung. Bekanntlich bilden die mit Formaldehyd erhaltenen Anhydroverbindungen von primären aromatischen Aminen mit Natriumbisulfit schöne krystallinische wasserlösliche Kondensationsprodukte von folgender Konstitution:

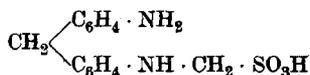


So hatte z. B. *N. Prudhomme* in Paris sich ein Verfahren patentieren lassen²⁾, worin er die Bildung dieser sog. ω -Sulfosäuren von basischen Farbstoffen zeigt und auf diese Weise sauer färbende Farbstoffe gewinnt.

1) B. 6, 1512 (1873).

2) D. R. P. 105 862 (1897).

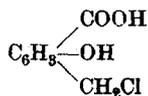
Diese ω -Sulfosäuren von Aminen können nun nach Sandmeyer weiter in Reaktion treten, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, oder rascher beim Aufwärmen unter Umlagerung und unter Zusammentritt je zweier Molekeln und Abspaltung von schwefliger Säure. Der Formaldehyd greift alsdann im Kern an der freien o- oder p-Stelle des Amins ein. So entsteht z. B. aus Anilin, Formaldehyd und schwefliger Säure die Monomethyl-p-diamino-diphenylmethan- ω -sulfosäure von der Formel:



Die freie Aminogruppe lässt sich leicht diazotieren, und der erhaltene Diazokörper kuppelt normal mit Azokomponenten und bildet alkalilösliche Farbstoffe. Die so gewonnenen ω -Sulfosäuren sowohl der Amine selbst, als der daraus entstandenen Azofarbstoffe zerfallen beim Aufkochen in ammoniakalischer oder soda-alkalischer Lösung, indem sich die freien Diamino-diaryl-methane, bzw. die daraus entstandenen Farbstoffe mit freier Aminogruppe bilden. Den gleichen Verlauf der Reaktion zeigt noch Sandmeyer beispielsweise an folgenden Aminen: o-Chloranilin, o-Toluidin, m-Toluidin, p-Toluidin, p-Xylidin und α -Naphthylamin, und erhält wohl charakteristische Verbindungen von analoger Struktur.

Unsymmetrisch substituierte Diphenylmethanderivate¹⁾.

In dem Patent 113723 der Farbenfabriken Bayer war gezeigt worden, wie Chlormethylalkohol oder Formaldehyd und hochkonzentrierte Salzsäure auf Salicylsäure einwirken, unter Bildung von Chlormethylsalicylsäure.



Analog dieser Reaktion stellt nun Sandmeyer unter Verwendung der o-Kresotinsäure an Stelle der Salicylsäure die noch unbekanntere p-Chlormethyl-o-kresotinsäure dar und zeigt, wie sich beim Erwärmen mit Wasser Salzsäure abspaltet und die p-Oxymethyl-o-kresotinsäure entsteht. Wird die p-Chlormethyl-o-kresotinsäure mit aromatischen Mono- und Dialkylaminen und ihren Substitutionsprodukten mit unbesetzter p-Stelle zur Reaktion gebracht, so vollzieht sich in ähn-

¹⁾ D. R. P. 236 046.

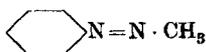
licher Weise eine Abspaltung von Salzsäure. Unter starker Wärmeentwicklung bilden sich unsymmetrische substituierte Diphenylmethan-derivate, indem die Methylengruppe in die p-Stellung desamins ein- greift. Es werden von Sandmeyer so beispielsweise dargestellt: p-Methylen-diäthylanilin-o-kresotinsäure, p-Methylen-mono-äthyl-o-toluidin-o-kresotinsäure, p-Methylen-mono-methylanilin-o-kresotinsäure, p-Methylen-dimethyl-m-toluidin-o-kresotinsäure, p-Methylen-mono-chlor-diäthylanilin-o-kresotinsäure, p-Methylen-m-dichlordiäthylanilin-o-kresotinsäure, alles durch Krystallform und Schmelzpunkt wohl definierbare Körper.

Monomethylanilin, Monomethyltoluidin und symmetrisches Monomethylhydrazin¹⁾.

Eine weitere Verwendbarkeit des reaktionsfähigen Formaldehyds auf dem Gebiete der Zwischenprodukte der Farbstoffchemie zeigt Sandmeyer, indem er mit demselben primäre Amine substituiert und methyliert.

Die Arbeitsweise ist folgende:

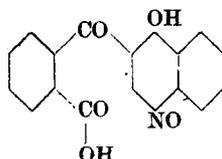
Molekulare Mengen von Amin, zum Beispiel Anilin, werden mit Formaldehyd in Methylalkohol unter Zusatz von Natronlauge in Reaktion gebracht. Aus der anfänglich klaren Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit unter Erwärmung ein schweres Öl ab, das das sog. Anhydroformanilin darstellt. Die gesamte Reaktionsmischung wird hierauf mit Zinkstaub und einem weiteren Zusatz von Natronlauge auf 70—90° erhitzt, bis eine Probe in Essigsäure sich löst. Durch Anlagerung von Wasserstoff bildet sich das Monomethylanilin, das durch Destillieren mit Wasserdampf und Trennung von unverändertem Anilin in bekannter Weise in grosser Reinheit erhalten wird. Auf dieselbe Weise reagieren o- und p-Toluidin und Phenylhydrazin. Letzteres verlangt bei der Destillation Ausschluss der Luft. Als Erkennungszeichen, ob noch in Wasser lösliches Methylphenylhydrazin bei der Destillation übergeht, wird eine Probe des Destillates mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt. Aus allenfalls vorhandenem Methylphenylhydrazin bilden sich dann sofort Öltröpfchen des eigentümlich riechenden, flüchtigen Benzol-azomethans.



¹⁾ D. R. P. 75 854.

*4-Nitroso-1-oxy-naphthoyl-o-benzoësäure*¹⁾.

Ein Produkt, das die Erwartungen leider nicht erfüllte — sollte es doch analog den hervorragend echten Farbstoffen in der Anthrachinonreihe die Herstellung ähnlicher in der Naphtacenchinonreihe vermitteln — ist der Nitrosokörper der o-Oxynaphtoyl-benzoësäure, erhalten aus α -Naphtol und Phtalsäure.



Sandmeyer kann diesen Körper nicht auf die gleiche Weise, wie die Nitrosokörper des α -Naphtols, d. h. mit freier salpetriger Säure in verdünnter wässriger Lösung herstellen, sondern es gelingt ihm erst, den Nitrosokörper zu erhalten dadurch, dass er auf die freie Oxy-naphtoyl-benzoësäure die Lösung eines Alkalinitrits ohne irgendwelchen weiteren Säurezusatz einwirken lässt, erwärmt und dann das gebildete Alkalisalz der Nitrosoverbindung durch Säure zerlegt.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

Von der Tatsache ausgehend, dass zum Aufbau der Triphenyl- und Diphenyl-naphtyl-methanfarbstoffe die Aldehyde die wertvollsten Ausgangsmaterialien sind, weil sie die saubersten Kondensationen ergeben, hat sich Sandmeyer auf diesem Gebiet in hervorragender Weise erfinderisch betätigt. Viele dieser Aldehyde verdanken ihre Entstehung gerade dem Umstand, dass Sandmeyer sie haben wollte und musste, um die ihm als wertvoll und interessant vorschwebenden Molekeln neuer Farbstoffe aufbauen zu können.

*p-Aminobenzaldehyd und im Kern substituierte p-Aminobenzaldehyde*²⁾.

Die Einwirkung der Alkalien auf p-Nitrotoluol und auf seine Sulfo-säuren ist von *O. Fischer* und *E. Hepp*³⁾ und von *Bender*⁴⁾ studiert worden. Von diesen wurde festgestellt, dass zwischen der Nitrogruppe und der dazu in p-Stellung stehenden Methylgruppe unter dem Einfluss der Alkalien Umlagerungen stattfinden, und in der ersten Re-

¹⁾ D. R. P. 223 306.

²⁾ D. R. P. 86 874, 87 256.

³⁾ B. 26, 2231 (1893).

⁴⁾ B. 28, 422 (1895).

aktionsphase zum Teil auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrogruppe die Methylgruppe Wasserstoff verliert und in der zweiten Phase zwei solcher reduzierten Tolyreste zu einem Dibenzyl- oder Stilben-derivat zusammentreten. Sandmeyer studiert nun die Wirkung des Schwefel enthaltenden Alkalis oder Schwefelalkalis auf diese Körper und konstatiert, dass in diesem Falle die Reaktion ganz anders verläuft. Eine Kohlenstoffverkettung findet nicht statt, sondern unter dem eigentümlichen Einfluss des Schwefels und der Polysulfide wird die Methylgruppe zu einer Aldehydgruppe oxydiert und die Nitrogruppe zur Amidogruppe gleichzeitig reduziert. So bildet sich aus p-Nitrotoluol der p-Amino-benzaldehyd neben etwas p-Toluidin. Eine ähnliche Wirkung als „Sauerstoffüberträger“ kommt dann nach Sandmeyer's Untersuchungen auch noch dem Schwefel zu, der in rauchender Schwefelsäure aufgelöst ist. Nur geht in diesem Falle eine nicht zu vermeidende gleichzeitige Sulfuration des Nitrotoluols nebenher. Mit dieser Reaktion gelingt es nun leicht, Chlor-, Brom- und Jod-aminobenzaldehyd und ihre Sulfosäuren darzustellen, indem man von den entsprechenden substituierten p-Nitrotoluolen ausgeht. Dinitro-toluol und Amino-p-nitrotoluol erweisen sich als ungeeignet. Alle diese Aminoaldehyde reagieren, wie richtige Aldehyde, bilden mit Aminen Anhydridverbindungen, sog. Benzyliden-verbindungen, und lösen sich in Bisulfit. Der p-Aminobenzaldehyd gibt auch noch leicht ein Polymerisations- und Kondensationsprodukt, indem er mit sich selbst Anhydroverbindungen eingeht. Die Aminogruppe des Aldehyds lässt sich ferner leicht acetylieren oder diazotieren. Durch Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff vermittelt Alkohol und einem Zusatz von Cuproxyd lässt sich aus dem Aminoaldehyd der gewöhnliche Benzaldehyd erhalten. Durch Verkochen der Diazogruppe in wässriger Lösung wird der p-Oxybenzaldehyd und durch Einwirkung von Cuprochlorid der p-Chlorbenzaldehyd gewonnen. In analoger Weise lassen sich aus Nitroxylol ($\text{NO}_2:\text{CH}_3:\text{CH}_3 = 1:2:4$) der p-Amino-m-toluylaldehyd und die p-Amino-m-toluylaldehyd-o-sulfosäure erhalten.

Benzaldehyd-o-sulfosäure und -disulfosäure und ihre Nitro- und Chlor-derivate.¹⁾

Von *Strecker*²⁾ stammt die Beobachtung, dass Halogenverbindungen der Fettreihe bei Vermischen mit neutralem Sulfit mit Leichtigkeit

¹⁾ D. R. P. 88 952, 91 315, 91 818, 89 397.

²⁾ A. 148, 10 (1868).

das Halogen gegen die Sulfogruppe austauschen, und von *C. Willgerodt*¹⁾ diejenige, dass in aromatischen Verbindungen der Austausch des Chloratoms nur stattfindet, wenn eine dem Chlor benachbarte Nitrogruppe vorhanden ist. Gestützt auf diese Tatsache hat dann *H. Erdmann*²⁾ später aus *m*-Nitro-*p*-chlorbenzaldehyd und Natriumsulfit die *m*-Nitrobenzaldehyd-*p*-sulfosäure dargestellt.

Sandmeyer's Verdienst ist es nun, diese Erkenntnis an einer Reihe von Darstellungen von für seine Farbstoffsynthesen sehr wertvollen Aldehyden erweitert und bewiesen zu haben, dass nicht nur die *o*-ständige Nitrogruppe das Chlor labil macht, sondern auch die Aldehydgruppe selbst diese Fähigkeit zeigt und auch noch auf die *p*-Stelle die gleiche Wirkung ausübt. Eine *p*-ständige Nitrogruppe zum Chlor oder eine *p*-ständige Sulfogruppe zum Chlor erleichtert nach den Resultaten Sandmeyer's den Austausch zudem nicht unwesentlich. So erhält Sandmeyer aus *o*-Chlorbenzaldehyd im Autoklaven unter Druck (8 Atmosphären) nach achtstündigem Erhitzen bei einer Temperatur von 180—200° C (im Ölbad gemessen) neben Spuren von unverändertem *o*-Chlorbenzaldehyd und neben etwas Chlorbenzoësäure eine Lösung von Benzaldehyd-*o*-sulfosäure. Das Natriumsalz der Benzaldehydsulfosäure ist spritlöslich und das Bariumsalz bildet schöne Krystallnadeln. Die freie Säure kann nur in Form eines dicklichen Syrups erhalten werden. Ihre Aldehydnatur entsprechend bildet die Aldehydsulfosäure mit Phenylhydrazin gelbe Krystallnadelchen des Hydrazons, und färbt fuchsinschweflige Säure, nach kurzer Zeit, rotviolett.

Wie der *o*-Chlorbenzaldehyd, so reagiert mit Natriumsulfit auch der *o*-Brom- und der *o*-Jodbenzaldehyd.

Wird *o*-Chlorbenzaldehyd mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert, so bildet sich die *o*-Chlorbenzaldehyd-*m*-sulfosäure von der Stellung 1:2:5. Aus dieser wird nun bei gleicher Arbeitsweise wie beim *o*-Chlorbenzaldehyd von Sandmeyer die 1,2,5-Benzaldehyd-disulfosäure dargestellt.

Aus dem *o*, *m*-Dichlorbenzaldehyd (CHO:Cl:Cl = 1:2:5) lässt sich die *m*-Chlorbenzaldehyd-*o*-sulfosäure gewinnen, indem das Chlor in *m*-Stellung dabei nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Dagegen tauscht der *o*, *p*-Dichlorbenzaldehyd, in einem Gefäss unter Druck mit Natriumsulfit auf höhere Temperatur erhitzt, wie schon oben an-

¹⁾ B. 9, 977 (1876); 18, Ref. 558 (1885).

²⁾ D. R. P. 61 843.

gedeutet, beide Chloratome gegen Sulfo aus, und es wird infolgedessen die Benzaldehyd-disulfosäure (1, 2, 4) erhalten, die sich durch grosse Löslichkeit ihrer Salze und ihrer Hydrazone charakteristisch auszeichnet.

Wird der m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd mit Natriumsulfit in Reaktion gebracht, so vollzieht sich unter dem Einfluss der zum Chlor p-ständigen Nitrogruppe der Austausch schon beim Erhitzen in offenem Gefäss. Nach ca. 10—20 Minuten langem Kochen ist die Reaktion vollzogen und es geht der Nitro-o-sulfobenzaldehyd mit gelblicher Farbe in Lösung.

*Oxy-naphtaldehyd-sulfosäuren*¹⁾.

Die Reimer'sche Aldehydsynthese mit Chloroform und Natriumhydroxyd war nur einmal zur Darstellung eines Oxyaldehydes der Naphtalinreihe angewandt worden und zwar zur Herstellung des β_1 -Oxy- α_1 -naphtaldehyds von G. Kaufmann²⁾.

Die Sulfosäuren der Naphtole waren vorher noch nie mit Erfolg dieser Reaktion unterzogen worden. Da nimmt Sandmeyer dieselbe in die Hand und ohne grosse Schwierigkeit gelingt es ihm, aus den verschiedensten bekannten α - und β -Naphtol-mono- und poly-sulfosäuren und -carbonsäuren die Aldehyde zu gewinnen. Zum guten Gelingen ist es wichtig, dass das Rührwerk das Chloroform vollkommen emulgiert und dass zugleich kräftig gekocht wird. Die meisten der so gewonnenen Aldehyde können aus dem Reaktionsgemisch als Bariumsalze isoliert werden. Einige scheiden sich schon als Natriumsalze aus und lassen sich auf diese Weise von den unverändert gebliebenen Naphtolsulfosäuren trennen.

Die Salze dieser Aldehyde sind schwach gelblich bis kanariengelb gefärbt, und geben mit aromatischen Aminen und Diaminen in schwach saurer Lösung Benzylidenverbindungen von gelb- bis blauer Farbe. Folgende Aldehyde zum Beispiel sind aus den entsprechenden Sulfosäuren von Sandmeyer dargestellt und beschrieben worden:

α_1 -Oxy- β_1 -naphtaldehyd- α_2 -monosulfosäure				
β_1	„	$-\alpha_1$	„	$-\beta_3$ „
β_1	„	$-\alpha_1$	„	$-\beta_4$ „
α_1	„	$-\alpha_2$	„	$-\beta_1$ „

¹⁾ D. R. P. 97934, 98466.

²⁾ B. 15, 804 (1882).

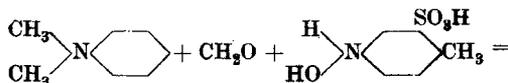
β_1	„	$-\alpha_1$ -naphtaldehyd-	β_2, β_3 -disulfosäure
β_1	„	$-\alpha_1$	„ $-\beta_3, \alpha_4$ „
β_1	„	$-\alpha_1$	„ $-\beta_2, \beta_3$ -di- und trisulfosäure
α_1	„	$-\beta_1$	„ $-\alpha_2, \alpha_4$ -disulfosäure
α_1	„	$-\beta_1$	„ $-\alpha_2, \beta_4$ „
β_1	„	$-\alpha_1$	„ $-\beta_2, \beta_4$ „
β_1	„	$-\alpha_1$	„ $-\beta_3$ -carbonsäure
β_1	„	$-\alpha_1$	„ $-\beta_3$ -sulfosäure- β_3 -carbonsäure

Je nach der Stellung des Hydroxyls und der Sulfogruppen greift die Aldehydgruppe in der o- oder p-Stelle zum Hydroxyl ein.

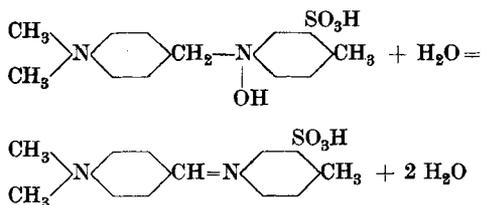
Amino- und p-Oxyaldehyde und ihre Substitutions-Derivate¹⁾.

Als weitaus die originellste und vielseitigste Darstellung von Aldehyden von Sandmeyer muss nun die bezeichnet werden, die ihm mit Hilfe der aromatischen Hydroxylamin-sulfosäuren gelungen ist. In den *Kalle'schen* Patenten No. 87972 und 89601 war bekannt geworden, wie p-Amidobenzaldehyd entsteht, wenn Formaldehyd auf Phenyl-hydroxylamin einwirkt, und der so erhaltene p-Hydroxylamin-benzylalkohol umgelagert wird. Dies gibt nun Sandmeyer die Idee, das, was sich hier im selben Kern abspielt, auf zwei Kerne zu übertragen und sich vollziehen zu lassen. Er verwendet ein Amin, am besten ein substituiertes Amin, mit freier p-Stelle, als salzsaures Salz, in Lösung und lässt Formaldehyd und eine Phenyl-hydroxylamin-sulfosäure darauf einwirken, und zwar wählt er eine Phenyl-hydroxylamin-sulfosäure, die eine p-Stelle aufweist, die schon besetzt oder zum mindesten so situiert ist, dass infolge einer sterischen Hinderung der Formaldehyd in Para nicht eingreifen kann. Zu diesem Zweck reduziert er zum Beispiel m-Nitrobenzol-sulfosäure oder p-Nitrotoluol-sulfosäure mit Ammoniumchlorid und Zinkstaub zu den entsprechenden Hydroxylamin-sulfosäuren. Der Formaldehyd greift dann im Kern in Para zum Amin ein und gleichzeitig auch in die Hydroxylamingruppe. Unter Wasseraustritt vollzieht sich dann die Kondensation zu einer Anhydroverbindung des Aldehydes des angewandtenamins mit der Amidosulfosäure, die der angewandten Phenyl-hydroxylamin-sulfosäure entspricht.

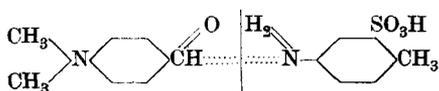
Sandmeyer formuliert folgendermassen:



¹⁾ D. R. P. 103578, 105103, 105105 und 105798.



Durch hydrolytische Spaltung der Benzylidenverbindung — z. B. durch Kochen mit verd. Alkalien — wird dann der Aldehyd in Freiheit gesetzt:



In gleicher Weise vollzieht sich die Reaktion, wie Sandmeyer in einem späteren Patent zeigt, auch mit Oxykörpern. Ebenso gelingt die Reaktion in leicht ersichtlicher Weise mit den Benzylalkoholen, die nach Kalle's Patenten 95184, 95600, 96851, 96852, 97710 durch Anlagerung von Formaldehyd an die aromatischen Amino- oder Hydroxylverbindungen erhalten werden. Für die technische Darstellung interessant ist, dass auch die Phenyl-hydroxylamin-sulfosäuren in statu nascendi, wie sie bei der sauren Reduktion der Nitrosulfosäure mit Eisenpulver oder auf elektrolytischem Wege sich intermediär bilden, den gleichen Dienst tun, wie die fertig gebildeten Hydroxylamin-sulfosäuren. Was hier in wässriger Lösung geschieht, vollzieht sich mutatis mutandis in dem Nitrobenzolschmelzverfahren bei der Herstellung von Fuchsin. Aus der Fülle der von Sandmeyer auf diese Weise erhaltenen Aldehyde seien beispielsweise folgende erwähnt:

Dimethyl-p-aminobenzaldehyd
 Diäthyl-p-aminobenzaldehyd
 Monomethyl-p-aminobenzaldehyd
 p-Amido-m-toluylaldehyd
 Methylphenyl-p-aminobenzaldehyd
 m-Methoxy-p-aminobenzaldehyd
 α₁-Phenylamino-α₂-naphthaldehyd
 p-Aldehyd-o-benzylanilin
 o-Chlor-p-amino-m-toluylaldehyd
 o-Chlor-dimethylamino-benzaldehyd
 o,o-Dichlordimethyl-p-aminobenzaldehyd
 o-Oxy-dimethyl-p-aminobenzaldehyd
 o-Oxybenzaldehyd
 Resorcinaldehyd
 Protocatechualdehyd
 Vanillin
 α-Naphthaldehyd
 Aldehydo-salicylsäure.

Verschiedene Ausgangsmaterialien sind von Sandmeyer und seinen Mitarbeitern, weil damals noch unbekannt, ad hoc neu dargestellt worden.

Teerfarbstoffe.

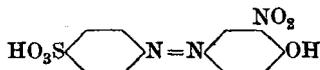
Azofarbstoffe und Hydrazonfarbstoffe¹⁾.

Auf dem umfangreichen und weitverzweigten Gebiet der Azofarbstoffe hat Sandmeyer sich nicht mit Vorliebe betätigt. Das Permutieren und Variieren, um koloristische oder andere ökonomische Effekte zu erzielen, lag ihm nicht besonders. Nur wenn er infolge eines von ihm neu aufgefundenen Zwischenproduktes Neuland vor sich sah, diazotierte und kuppelte er.

So stellt z. B. Sandmeyer violettschwarze Disazofarbstoffe mit seiner α -p-Aminophenol-disulfosäure her, indem er dieselbe diazotiert und mit α -Naphtylamin kuppelt. Der durch Aufwärmen und Wiederabkühlenlassen in stahlblauen Nadelchen erhaltene Monoazofarbstoff wird dann weiter diazotiert und mit β -Naphtol, mit β -Naphtol-monosulfosäure (*Schaeffer*) und mit β -Naphtylamin gekuppelt. Von einem andern Chemiker der Firma *Geigy* (Dr. *Ris*) ist mit derselben Säure durch Kuppeln mit Pyrogallol ein Monoazofarbstoff dargestellt worden, der unter dem Namen Gallusbraun noch jetzt im Handel sich befindet.

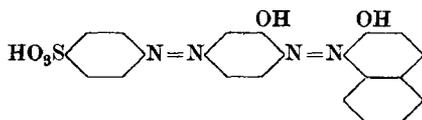
Gut egalisierende lebhaft gelbe Wollfarbstoffe der Hydrazonreihe sind von Sandmeyer dargestellt worden, als er durch seine später noch zu erörternde Synthese das Isatin als leicht zugängliches Ausgangsmaterial in Händen hatte. Er sulfuriert das Isatin und kondensiert die so erhaltene Disulfosäure, identisch mit der von *G.* und *A. Schlieper* durch Oxydation von Indigocarmin erhaltenen, mit verschiedenen aromatischen Hydrazinen.

Die Darstellung nachchromierbarer Oxy-disazofarbstoffe ist der Gegenstand eines Patentes, das insofern technische Bedeutung erlangt hat, als es der Vorläufer geworden ist für eine Erfindung, die von einem andern Chemiker der Firma *Geigy* (Dr. *Richard*) zur Herstellung des für das Schweizer-Feldgrau viel verwendeten Eriochromverdon gemacht worden ist. Sandmeyer gibt darin den Hinweis, wie auf dem o-Oxyazofarbstoffgebiet dunkelgrüne lichtechte Chromfarbstoffe erhalten werden können. Er kuppelt z. B. diazotierte Sulfanilsäure mit o-Nitrophenol und erhält die m-Nitro-p-oxyazobenzol-p-sulfosäure,



¹⁾ D. R. P. 70612, 197036, 171024, 172446, 177925, 181326, 182852, 183882.

und erhitzt diese Verbindung nach dem erloschenen Patent (D. R. P. 61 571 von Dr. *Ernst Täuber*, Berlin) mit Ammoniak. Die so gewonnene o-Nitro-amino-Verbindung wird nun von ihm weiter diazotiert und der Diazokörper mit Bicarbonat versetzt. Analog ähnlichen bekannten Reaktionen wird die zur Diazogruppe o-ständige Nitrogruppe aus dem Kern herausgeworfen und es tritt eine Hydroxylgruppe an ihre Stelle. Durch Kombination dieses ersten Vertreters, der bis dahin noch unbekanntes Klasse von in o-Stellung zur Diazogruppe hydroxylierter p-Diazoverbindungen mit leicht kuppelnden Chromogenen, z. B. β -Naphthol und α -Naphthol, gelangt nun Sandmeyer zu verschiedenen interessanten, zum Teil schön grünstichigen Chromfarbstoffen vom Typus:



Weitaus die wichtigste und fruchtbarste Entdeckung Sandmeyer's auf dem Azogebiet ist nun aber die glatte Diazotierung der 1,2- und 2,1-Aminonaphtole und ihrer Sulfosäuren und ihre Kuppelung mit verschiedenen Azokomponenten.

Seit dem Patent 78409, worin die Erfinder *Erdmann* und *Borgmann* zeigten, wie durch Kuppeln von o-Aminophenolsulfosäure mit verschiedenen Chromogenen, wie β -Naphthol, Resorcin, Naphthol-sulfosäure und Phenylendiamin wertvolle Nachchromierungsfarbstoffe entstehen, ist auf diesem Gebiet in allen Farbenfabriken emsig gearbeitet worden. Durch glückliche Substitutionen im Phenolkern und geschickte Variationen der Chromogene ist mancher neue wertvolle Farbstoff entdeckt worden, und die Reihe der technisch brauchbaren sogenannten o-Oxyazofarbstoffe wesentlich erweitert worden. Nur die der o-Aminophenol-sulfosäure analogen Derivate der Naphtholreihe die nach *Böniger* technisch leicht zugänglich waren, liessen sich zu Farbstoffkombinationen nicht verwenden, weil sie sich unter der Einwirkung von salpetriger Säure entweder sehr unvollständig oder gar nicht diazotieren liessen. Auf eine der leichtest zugänglichen Säuren die 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure¹⁾ wirkte die salpetrige Säure wie ein Oxydationsmittel.

Da setzt Sandmeyer mit seinen Versuchen ein und stellt alsbald fest, dass bei Abwesenheit von Mineralsäuren schon durch die saure Wirkung der Aminonaphthol-sulfosäure selbst mit Natriumnitrit die

¹⁾ *Böniger*, B. 27, 24 (1894).

Diazotierung sich einigermaßen vollzieht. Zur Belebung der gegenseitigen Umsetzung setzt er dann verschiedene Metallsalze zum Reaktionsgemisch zu und erzielt mit dem Zusatz von Kupfersalzen einen überraschend guten Effekt. Eine sonst allgemein als „Sauerstoffüberträger“ geltende Substanz wie Kupfersulfat verhindert also in diesem Falle gerade die Oxydationswirkung. Mit Eisensalzen verläuft in manchen Fällen die Reaktion ähnlich, nur sind diese nicht so allgemein brauchbar. Mit dieser wohl als katalytisch anzusprechenden Wirkungsweise der Kupfersalze, resp. Eisensalze, stellt nun Sandmeyer eine grosse Anzahl von o-Diazoverbindungen der Naphtole und ihrer Mono-, Di- und Tri-sulfosäuren dar. Die so erhaltenen Diazokörper zeigen nun wohl infolge der Bildung eines inneren Anhydrids eine für Diazokörper ungewöhnliche Stabilität. Sie lassen sich ohne Zersetzung trocknen. Sandmeyer charakterisiert sie in seinen Patenten vermittelt ihrer Löslichkeit, durch ihre Salze (Natrium- und Barium-salz), durch ihr äusseres Aussehen und durch ihre Kupplungsfähigkeit und Kupplungsfarbe mit Resorcin. Er konstatiert dabei, dass alle Diazokörper, die zur Diazo- oder Hydroxyl-Gruppe periständige Sulfogruppen haben, mit Ausnahme der 2,1-Diazonaphtol-4,8-disulfosäure eine geringe Kupplungsfähigkeit gegenüber Resorcin zeigen und nur bei starkem Aufwärmen den Farbstoff bilden. Wie hier gegenüber Resorcin, so zeigen allgemein die von ihm dargestellten o-Oxydiazokörper gegen die allergebräuchlichsten Azokomponenten wie die Naphtole, die verschiedenen Naphtol- und Aminonaphtol-sulfosäuren und Naphtol-carbonsäuren, kein normales Verhalten. Sie verlangen Konzentrationen, Temperaturen und Alkalinitäten der Reaktionsflüssigkeit, die die Ansichten auf dem Kupplungsgebiet der Azofarbstoffe geradezu auf den Kopf stellten. Sandmeyer ist hier für die o-Oxyazofarbstoffe wiederum bahnbrechend vorgegangen. Er wählt nicht nur als Kupplungsmedien Lösungen von Natriumhydroxyd, Soda, Natriumacetat und dergleichen von ausserordentlichen Konzentrationen, die nur dank der in fester Form isolierten Diazokörper möglich sind, sondern erzielt auch überraschende Effekte mit den damals ungewöhnlichen Mitteln, wie Bicarbonat und Calciumhydroxyd. Farbstoffe dieser Erfindung sind das Eriochromblauschwarz R, (die Kombination der 1,2,4-Diazonaphtol-sulfosäure mit β -Naphtol) und das Eriochromblauschwarz B (die Kombination der Diazonaphtol-sulfosäure mit α -Naphtol). Die Reihe dieser Nachchromierungsfarbstoffe ist dann noch wertvoll ergänzt worden, indem von seinem Mitarbeiter (dem Verf.) gefunden wurde, dass die von Sandmeyer erhaltenen Diazo-

körper sich leicht unzersetzt nitrieren lassen und leichter kuppelnde Nitrodiazokörper liefern. Die Farbstoffe dieser Nitro-diazonaphtol-sulfosäuren 8(?), 1,2,4) sind das Eriochromschwarz A (mit β -Naphтол gekuppelt) und Eriochromschwarz T (mit α -Naphтол gekuppelt).

Diphenylmethanfarbstoffe.

Auramin¹⁾.

Das Auramin, das *Caro* und *Kern* aus dem *Michler'schen* Keton dargestellt haben, und das nach verschiedenen theoretischen Diskussionen hauptsächlich nach den Ausführungen von *Graebe* als Benzophenonimin aufgefasst werden muss, ist sicherlich einer der schönsten und bedeutendsten Farbstoffe dieser Reihe. Da ist es kein Wunder, dass von allen Seiten beim Bekanntwerden der Konstitution neue Synthesen dieses vielbegehrten Farbstoffes versucht wurden. So sind auch verschiedene Chemiker der Firma *Geigy* (Dr. *Walter*, Dr. *Weinmann* und Dr. *Schmid*) bei Sandmeyer's Eintritt mit diesem Problem beschäftigt. Durch das Patent von *Alfred Kern*²⁾ angeregt, sind Versuche im Gang, mit Schwefel das aus Formaldehyd und Dimethylanilin leicht zugängliche und in der Firma *Geigy* schon damals fabrizierte Tetramethyl-diamino-diphenylmethan in das Thioketon umzuwandeln und daraus vermittelt Ammoniumchlorid Auramin darzustellen. Tatsächlich scheint damals auch Auramin in geringer Ausbeute wohl über das Thioketon oder über das Thiobenzhydrol erhalten worden zu sein.

Da macht nun Sandmeyer eine Beobachtung, die auf die ganze Entwicklung der technischen Darstellung und Ausarbeitung von Auramin von eminenter Bedeutung geworden ist. Bei einem Versuch, aus dem Tetramethyl-diamino-diphenylmethan durch Erhitzen mit Schwefel und Anilin einen dem Thioflavin T (dem von *Green* und *Lawson* 1888 entdeckten und seit Anfang des Jahres 1889 in seiner Konstitution bekannt gewordenen, schönen basischen Farbstoff) ähnlichen Farbstoff herzustellen, gewinnt er an Stelle eines dem Thioflavin verwandten Primulinfarbstoffes Phenyl-auramin in vielversprechender Ausbeute.

Für die Erklärung der Gedankenrichtung Sandmeyer's muss hier noch eingefügt werden, dass er schon vor seinem Eintritt in die Technik auf Wunsch der Firma *Geigy* das von *Simpson* und *Spiller* in den Handel

¹⁾ D. R. P. 53614.

²⁾ D. R. P. 37730.

gebrachte und von *Green* entdeckte Primulin untersucht hatte und die damals völlig unbekannte Konstitution aufgeklärt und das Verfahren zu seiner Darstellung in sein technisches Wirkungsfeld mitgebracht hatte.

Durch die Bildung des Phenyl-auramins angeregt, beschäftigt sich nun auch Sandmeyer intensiv mit der Auraminsynthese, indem er an Stelle des phenylierten Ammoniaks, Ammoniak selbst in den Prozess einführt. Da aber Ammoniak ein Gas und keine hochsiedende Flüssigkeit und kein Lösungsmittel wie Anilin ist, so zeigen sich eine Reihe von Schwierigkeiten. Erst als er Ammoniumchlorid mit Kochsalz als Verdünnungsmittel dem Reaktionsgemisch zufügt und einen kontinuierlichen Ammoniakstrom mit einer von ihm selbst hergestellten sinnreichen Apparatur und Pumpe durch das Gemisch leitet, und den entstehenden Schwefelwasserstoff durch Absorption aus dem Prozess heraus befördert, gelingt es ihm, eine gute Ausbeute an reinem Auramin zu erhalten. Zur Zeit dürfte in der Technik wohl nur noch nach diesem Verfahren Auramin hergestellt werden. Diese Synthese ist ein typisches Beispiel für die Anpassungsfähigkeit, für die chemische Kombinationsgabe, für die technische und ökonomische Arbeitsweise des Erfinders, der das gestellte Problem bei einer zufälligen Beobachtung rasch erfasst und chemisch und apparativ in relativ kurzer Zeit löst.

Über die Prioritätsfrage dieser Erfindung haben eigentlich in der Literatur und im Wirkungsfeld Sandmeyer's selbst bis heute Unklarheiten bestanden. Dazu hat das Patent nicht unwesentlich beigetragen, das aus taktischen Gründen, zur leichteren Verfechtung der Patentrechte, unter einem Decknamen (Dr. *Ad. Feer*, Lörrach) s. Zt. herausgegeben worden ist. Es sei deshalb bei dieser Gelegenheit nach diesen Ausführungen für alle Zeiten festgestellt, dass das vorliegende, in der Technik allein noch ausgeführte Auramin-Verfahren vorbehaltlos einzig Sandmeyer zuzusprechen ist¹⁾.

*Thiopyronine*²⁾.

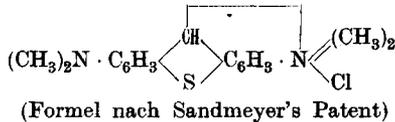
Eine originelle Darstellung von Thiopyronin gelingt Sandmeyer dadurch, dass er das Schwefelsesquioxid in die Farbstofftechnik einführt, einen Körper, der kurze Zeit darauf auch von anderer Seite³⁾ bei der Darstellung des Naphtazarins vorteilhafte Verwendung findet.

¹⁾ Siehe Ch. Z. **24**, 1031, 1051, 1105 (1900).

²⁾ D. R. P. 65739.

³⁾ *Friedr. Bayer* in Elberfeld, D. R. P. 71386.

Sandmeyer löst zu diesem Zweck Schwefelblumen in rauchender Schwefelsäure auf und trägt in dieses Schwefelsesquioxyd enthaltende Gemisch Tetramethyl-diamino-diphenylmethan ein. Das Schwefel-sesquioxyd zeigt sich hiebei äusserst reaktionsfähig, indem es erstens in Ortho-Stellung zum Methankohlenstoff Schwefel mit sulfidartiger Bindung in die aromatischen Kerne einfügt und zweitens die Oxydation des hiebei entstehenden Leukokörpers zum Farbstoff übernimmt. Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff



löst sich in Wasser mit braunroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz auf, und färbt Seide und tannierte Baumwolle lebhaft rotviolett. Mit Tetraäthyl-diamino-diphenylmethan wird analog ein etwas blaustichiger Farbstoff erhalten und mit der Disulfosäure des Diäthyl-dibenzyl-diamino-diphenylmethans ein sauerfärbender Wollfarbstoff von ungefähr gleicher Nüance.

Triphenyl- und Diphenyl-Naphtylmethanfarbstoffe.

Auf diesem interessanten Gebiet der schönsten Seiden- und Wollfarbstoffe ist Sandmeyer während langer Zeit der geistige Führer und bei der Konkurrenz auch der gefürchtetste Erfinder gewesen. Wie wir im Vorstehenden schon erwähnt und gezeigt haben, hat er sich viele dazu notwendige Zwischenprodukte selbst erdacht und hergestellt.

Malachitgrünreihe¹⁾.

In der basischen Reihe dieser Farbstoffgruppe gewinnt er durch Kondensation des o-Chlorbenzaldehyds mit Dimethyl-anilin, Diäthylanilin, Monomethyl- und Monoäthylanilin und Oxydation der so erhaltenen Leukobasen für diese Malachitgrüngruppe auffallend blaustichige Farbstoffe. Er zeigt damit, dass die o-Stellung des Chlors die blaue Nüance bedingt. Denn mit p-Chlorbenzaldehyd wird ein wertlos gelbstichiges Grün erhalten. Ebenso beweist er, dass das Firnblau der *Ges. f. chem. Industrie* (2,5-Dichlorbenzaldehyd und Monomethyl-p-toluidin) auch diesem Umstand seinen blaustichigen Ton verdankt. Mit der Orthoständigkeit steht zudem noch die Widerstands-

¹⁾ D. R. P 94126.

fähigkeit der Färbungen dieser Farbstoffe gegenüber Ammoniak und anderen Alkalien im Zusammenhang, eine Eigenschaft, die das Malachitgrün und Brillantgrün nicht zeigen. Im Handel sind von diesen orthochlorierten Farbstoffen der Malachitgrünreihe das Setoglaucin (o-Chlorbenzaldehyd + Dimethylanilin) und das Setocyanin (o-Chlorbenzaldehyd + Äthyl-o-toluidin), sehr geschätzte Farbstoffe.

*Krystallviolettreihe*¹⁾.

Für das Studium des Einflusses der Substitution in o-Stellung in der Krystallviolettreihe boten die in glatter Weise nach dem Arylhydroxylamin-sulfosäure-Verfahren erhaltlichen Aldehyde und die zum Teil auch neu hergestellten in Metastellung substituierten Amine Sandmeyer reichlich Stoff. Sandmeyer stellt damit o-Monochlor-, o-Dichlor-, und o-Trichlor-Krystallviolett, Methyl- und Äthylviolett dar, und zeigt, wie mit der Häufung der Ortho-Substituenten gradatim eine Nüancierung vom Violett bis zum Blaugrün durch Kondensation dieser Aldehyde mit den Aminen und darauffolgende Oxydation erzielt werden. Leider konnten verschiedene Farbstoffe dieser Reihe von ihm nicht mehr patentiert werden, weil patenthindernde Kondensationsverfahren mit auf anderem Wege dargestellten Aldehyden während der Dauer seiner Arbeiten veröffentlicht wurden, und das Neuheitsmoment in Frage zogen.

Unter Patentschutz sind schliesslich nur noch die Farbstoffe gestellt worden, die durch Kondensation des Monoäthyl- und Monomethyl-o-chlor-p-amino-m-toluyaldehyds mit den verschiedensten alkylierten Aminen erhalten werden. In diesen penta-alkylierten Farbstoffen der Rosanilinreihe zeigt sich auf der einen Seite ebenfalls die nach Blau bzw. Grün hintreibende Wirkung der o-Substitution. Diese Nüancenverschiebung wird aber auf der anderen Seite etwas verringert, dadurch, dass die unvollständige Alkylierung wieder mehr nach der violetten Seite hindrängt.

Ein anderer Farbstoff dieser Krystallviolettreihe stammt ebenfalls noch von Sandmeyer. Es ist dies ein Farbstoff von Victoriablauähnlicher Nüance, der von der Firma Geigy unter dem Namen Setoblau V E in den Handel gebracht wird. Er wird erhalten, indem Dimethyl-m-toluidin mit Aluminiumchlorid und Tetrachlorkohlenstoff zusammen erwärmt und nach *Friedel-Crafts* in Reaktion gebracht werden. Es bildet sich ein Krystallviolett mit drei in o-Stellung zum Methan-

¹⁾ D. R. P. 106722.

kohlenstoff stehenden Methylgruppen, die, wenn auch in schwächerem Masse als Chlor, den Farbton ebenfalls nach Blau hintreiben. Die Alkaliechtheit des Setoblau V E ist aus dem gleichen Grunde ebenfalls bemerkenswert.

Hartmann Koechlin hat in seiner schon beim Diaminobenzophenon erwähnten Promotionsarbeit den Farbstoff noch wissenschaftlich behandelt.

Sulfosäuren von arylierten und alkylierten Rosanilinen¹⁾.

Eine Synthese in der Rosanilinreihe, die „ohne jede Schmelzoperation“ ganz auf nassem Wege verläuft, ist nun die Sandmeyer'sche Darstellung des Helvetiablau, eines Farbstoffes, der seit 30 Jahren auf dem Farbstoffmarkt sein Feld behauptet. Er wird dargestellt, indem die Disulfosäure des Diphenyl-diamino-diphenylmethans mit einer weiteren Molekel Diphenylaminsulfosäure vermittelt eines Oxydationsmittels, zum Beispiel Ferrichlorid, zusammen verbunden wird. Nach einer einfachen Reinigung durch Umlösen wird dann ein Farbstoff erhalten, der an Reinheit der Nüance die altbekannten, durch Phenylierung des Rosanilins und Sulfurierung des Phenylrosanilins erhaltenen Wasserblauarken nicht nur erreicht, sondern sogar übertrifft.

Analoge Farbstoffe werden von ihm noch dargestellt, aus Methyl-diphenylaminsulfosäure und Benzyl-diphenylaminsulfosäure. Doch zeigen die meisten dieser Farbstoffe nicht die gleiche Krystallisierbarkeit wie das Helvetiablau, das trisulfurierte Phenylrosanilin selbst, und erschweren deshalb die notwendige Reinigung.

Analog der vorstehenden Synthese sind dann von ihm auch sauerfärbende violette Farbstoffe aus der Diäthyl-dibenzyl-diamino-diphenylmethandisulfosäure (siehe diese) hergestellt worden. Sandmeyer oxydiert nur hier zum Unterschied vom vorhergehenden in zwei Etappen, zuerst zum Hydrol, kondensiert dann dieses mit Dimethylanilin oder Diäthylanilin zur Leukobase, und oxydiert schliesslich zum Farbstoff. Als geeignetes Oxydationsmittel verwendet das Verfahren Bleisuperoxyd. Die Farbstoffe, die auf diesem Verfahren fussen, sind die Säureviolett 5 B und 6 B der Firma Geigy.

Zwei Monate nach dieser Patentanmeldung und noch vor ihrer Veröffentlichung ist von *Cassella (Weinberg)* ein Patent angemeldet worden, das den gleichen Gegenstand betrifft. Zum Unterschied von Sandmeyer's Darstellung wird hier in einer Etappe die Methanver-

¹⁾ D. R. P. 73092, 76072, 77328, 59811, 65017, 88085.

bindung durch Verwendung von Kaliumdichromat als Oxydationsmittel mit den entsprechenden Aminen kondensiert und oxydiert. Beide Patente dürften wohl in dem Patent 50782 (*Schultz und Zierold*) ihre Anregung gefunden haben, worin der Benzaldehyd und der damals noch schwer zugängliche Dimethyl-p-aminobenzaldehyd mit Äthylbenzyl-anilinsulfosäure kondensiert, und die Leukobase zu einem Grün (Guinea-Grün) bzw. zu einem Säureviolett oxydiert wurde.

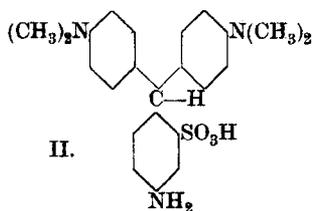
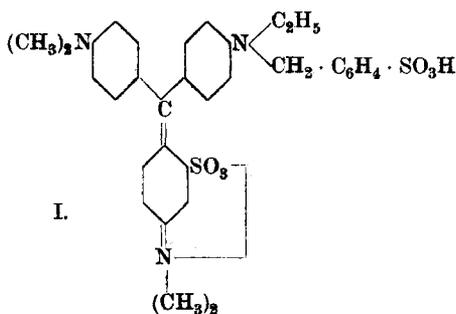
Genau auf der gleichen Konstruktion beruht nun auch die Darstellung neuer blauer Triphenylmethanfarbstoffe, unter Verwendung der von Sandmeyer neu hergestellten Tetramethyl-diamino-diphenylmethandisulfosäure. Zuerst wird mit Bleisuperoxyd die Methansulfosäure zum Hydrol oxydiert und hierauf das gebildete Hydrol mit Äthylbenzyl-anilinsulfosäure in der Hitze kondensiert. Der so erhaltene Leukokörper wird dann in der Kälte wiederum mit Bleisuperoxyd oxydiert. Der daraus resultierende Farbstoff ist alkaliecht, bedeutend blauer als die oben erwähnten Säureviolett 5 B und 6 B und auch besser egalisierend. Er verdankt offenbar der in Orthostellung zum Methankohlenstoff befindlichen Sulfogruppe seine guten koloristischen Eigenschaften. Das betreffende Patent Sandmeyer's macht allerdings auf diesen Zusammenhang keinen besondern Hinweis. Der Farbstoff ist unter dem Namen Eriocyanin A im Handel und ist trotz seiner mässigen Lichtechtheit immer noch ein geschätzter Farbstoff für die Damentuchfärberei. An Stelle der Äthylbenzyl-anilinsulfosäure verwendet Sandmeyer auch als dritte Komponente Dimethylanilin-, Diäthylanilin-, Dibenzylanilin-monosulfosäure und -disulfosäure. Speziell die beiden letzten geben wegen der zwei Benzylgruppen, die die Molekel ausserdem wesentlich vergrössern, im Färbebad sehr gut ausziehende Farbstoffe.

Farbstoffe der Patentblautreihe¹⁾.

Im Jahre 1888 hatte *Hermann* bei *Meister, Lucius & Brüning* in Höchst durch Kondensation des m-Oxybenzaldehyds mit Diäthylanilin, Äthylbenzylanilin und ähnlichen und durch Sulfuration des so erhaltenen Oxy-malachitgrüns bzw. o-Brillantgrüns Triphenylmethanfarbstoffe erhalten von grünblauer Farbe, die durch ihre Alkaliechtheit, ihr Egalisierungsvermögen und andere koloristische Eigenschaften grossem Interesse begegneten. Diese Farbstoffe kamen unter dem Namen Patentblau V und A in den Handel.

¹⁾ D. R. P. 87176, 89397, 90486, 91315, 91818, 98321, 93701, 94504.

Von dem Wunsche beseelt, seiner Firma etwas ähnliches für einen erfolgreichen Konkurrenzkampf in die Hände zu geben, beschäftigte sich Sandmeyer, durch seine oben angeführte Eriocyanin-synthese ermuntert, ebenfalls mit der Herstellung von Sulfosäuren der zur Malachitgrünreihe gehörenden Farbstoffe. Er vermutet durch die Erfahrungen, die er in der Rosanilinreihe mit seinem Eriocyanin (Formel I) gemacht hat, dass die o-Sulfogruppe auch in einem nicht substituierten Kern eine wichtige Rolle spielen dürfte. Seine Vermutung stand im Gegensatz zu der landläufigen Annahme, wonach das Patentblau in erster Linie seine tinktoriellen Eigenschaften dem m-ständigen Hydroxyl des m-Oxybenzaldehyds verdankt. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu ergründen, kondensiert nun Sandmeyer das Tetramethyl-diaminobenzhydrol mit Metanilsäure in schwefelsaurer Lösung. Nach analogen Fällen nimmt er als sicher an, dass die Kondensation in p-Stellung zur Aminogruppe vor sich geht. Die auf diese Weise erhaltene o-Sulfosäure des Tetramethyl-diamino-amino-triphenylmethans von der Formel II



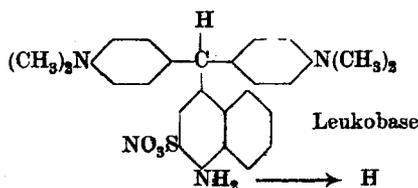
diazotiert er nun und ersetzt nach *Peter Griess* die Aminogruppe durch Kochen mit Alkohol durch Wasserstoff. In Erinnerung an die von ihm entdeckte überraschende Wirkung der Cuprosalze auf Diazokörper wendet er mit Erfolg beim Verkochen der Diazogruppe mit Alkohol noch frisch gefälltes Cuprooxyd an und erzielt eine glattere und raschere Umsetzung als ohnedies. Die hierauf erhaltene Leukobase des o-sulfurierten Malachitgrüns wird nun oxydiert und, wie erhofft, ein blaugrüner Farbstoff erhalten von gleicher Alkaliechtheit wie das Patentblau. Der längst bekannte Farbstoff der Malachitgrünreihe mit p-ständiger Sulfogruppe ist nämlich alkaliunecht.

Analog der Metanilsäure kondensiert nun Sandmeyer auch die m-Toluolsulfosäure mit dem Hydrol und erhält ebenfalls einen alkali-echten blaugrünen Säurefarbstoff, der zudem noch die wertvolle

Eigenschaft besitzt, bei künstlichem, gelbem Licht seine Nüance kaum zu ändern. Als Oxydationsmittel für die Leukobase wählt Sandmeyer einmal Bleisuperoxyd, das andere Mal Kaliumdichromat.

Durch diese Synthesen ist für Kondensationen aller Art auf diesem Gebiet die Erkenntnis offenbart worden, dass nicht nur die Amino-Gruppe und die Hydroxylgruppe den Angriffspunkt für derartige Aldehydkondensationen in die p-Stelle des Benzolkern weisen, sondern dass auch der sonst viel indifferenten Gruppe, dem Methyl, die gleiche dirigierende Wirkung zukommt.

Einen grüneren Farbstoff der Diphenyl-naphtyl-methanreihe erhält Sandmeyer noch dadurch, dass er an Stelle der Metanilsäure α_1 -Naphthylamin- β_1 -sulfosäure¹⁾ mit dem Hydrol kondensiert, hierauf die Aminogruppe nach *Griess* diazotiert und durch Wasserstoff ersetzt, und dann oxydiert. In diesem Falle ist es nicht die Sulfogruppe, die das wesentliche Moment für die guten koloristischen Eigenschaften abgibt, sondern die o-Substitution, die durch den zweiten angelagerten, den Naphtalinkern ergänzenden Benzolkern bedingt ist.



Dass die Duplizität der Fälle auch bei wichtigen Erfindungen in der technischen Chemie öfters vorkommt, dafür liegt hier nun ein eklatantes Beispiel vor.

Im Jahre 1892 ist das eben besprochene Verfahren der Kondensation der o-Sulfosäure des Tetramethyl-diamino-benzhydrols veröffentlicht worden. Im Jahre 1898 am 26. November deponiert *M. Suais* ein Pli cacheté bei der Société Chimique de France mit dem Titel „Produits de l'action du benzhydrol diamidé et tetraméthylé sur les acides sulfaniliques para et méta“. In diesem Pli cacheté beschreibt *Suais* u. a. auch die Kondensation des Hydrols mit Metanilsäure, auch er diazotiert und verkocht mit Alkohol und erhält einen blaugrünen Farbstoff, der Natronlauge gegenüber einen bemerkenswerten (remarquable) Widerstand leistet. Er folgert daraus für die Konstitution des Patentblaus, dass die Eigenschaft der Alkalibeständigkeit nicht der Hydroxylgruppe in m-Stellung, sondern sehr wahrscheinlich der orthoständigen Sulfogruppe zu verdanken sei.

¹⁾ Nach dem *Bayer'schen* Patent 76073.

Genau das Gleiche hat nun Sandmeyer, wie wir vorher gezeigt haben, zwei Jahre später (1895) als *Suais*, selbstverständlich ohne Kenntnis der deponierten Pli cacheté, in seinen Patenten niedergelegt. An der 79. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Zürich hält dann Sandmeyer einen Vortrag: „Über den Einfluss der Stellung der Sulfogruppe in den Triphenylmethanfarbstoffen“.

Durch die Veröffentlichung dieses Vortrages¹⁾ dürfte nun *Suais* von Sandmeyers Entdeckungen erfahren haben und lässt dann, um wenigstens seine wissenschaftliche Priorität für einen Teil der epochemachenden Beobachtung für sich zu retten, den geheimgehaltenen Inhalt seines Pli déposé publizieren²⁾.

Die technische Seite der Erfindung ist natürlich infolge der vollkommen zu Recht erteilten Patente ganz allein Sandmeyer und seiner Firma zugute gekommen, umsomehr auch, als Sandmeyer bei seiner ersten Beobachtung und Darstellungsweise nicht stehen bleibt, sondern auf neuen Wegen eine technische Vereinfachung und glattere Arbeitsweise für die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen mit orthoständigen Gruppen sucht, und auch glücklich findet.

Von der Erfahrung ausgehend, dass für die Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen man vorteilhaft von Aldehyden ausgeht, stellt er sich nun, wie ich schon bei den Aldehyden gezeigt habe, mit eleganten Umsetzungen und Reaktionen eine Reihe neuer zweckentsprechender Aldehyde dar und kondensiert diese mit den in Frage kommenden substituierten alkylierten Aminen und ihren Sulfosäuren.

Zuerst patentiert er die von o-Sulfobenzaldehyd derivierenden Farbstoffe. Um den Schutzbereich seiner Erfindung möglichst auszudehnen, zeigt Sandmeyer dann noch in einer Reihe weiterer Patente, wie an Stelle des o-Sulfobenzaldehyds die Benzaldehyd-2,5-disulfosäure, der m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd, und die Benzaldehyd-2,4-disulfosäure für die Herstellung alkaliechter blaugrüner patentblauartiger Farbstoffe verwendet werden können. Ebenso zeigt er, wie durch Hinzufügen einer Nitrogruppe grünere Farbstoffe der gleichen Gattung erhalten werden. Er verwendet dazu den Nitro-o-sulfobenzaldehyd oder nitriert den Leukokörper, den er durch Kondensation von o-Sulfobenzaldehyd oder m-Chlorbenzaldehyd-o-sulfosäure erhält, und oxydiert die so erhaltenen Mononitro-leukokörper zu den entsprechenden Farbstoffen. „Durch Einführung der Nitrogruppe wird

¹⁾ Arch. Gen. [4] 2, 393 (1896).

²⁾ Bl. [3] 17, 517 (1897).

die nach Blau treibende Wirkung der orthoständigen Sulfogruppe paralyisiert.“

Unter Verwendung von Diäthylanilin und Äthyl-benzylanilin, Äthyl-benzylanilinsulfosäure und dergleichen sind im Verlauf der Jahre als Früchte dieser Erfindung Setopalin, Erioglaucin A, extra, X, supra, von der Firma *Geigy* in den Handel gebracht worden. Wegen der ausgezeichneten Eigenschaften dieser Farbstoffe haben deren Namen in allen Färbereien bis heute einen guten Klang.

Von der Bedeutung dieser Erfindung zeugen neben anderen verschiedenen Patenten, die später von anderer Seite auf diesem Gebiet der o-ständigen Sulfogruppe genommen worden sind, auch noch mehrere wissenschaftliche Abhandlungen, die sich mit dieser Gruppe des Patentblaus eingehend beschäftigen¹⁾. Die Notiz *Friedländer's*²⁾ betr. Erioglaucin ist dahin richtig zu stellen, dass der dort zitierte *Noelting*³⁾ in seiner Abhandlung über den Einfluss der Substituenten in der Malachitgrünreihe die Erkenntnis von der Bedeutung der orthoständigen Sulfogruppe ganz allein dem Patent *Geigy*, also Sandmeyer zuweist und keineswegs für sich in Anspruch nimmt.

*Rhodamine*⁴⁾.

In weiterer Verfolgung dieser grundlegenden Idee kommt nun Sandmeyer zur Annahme, dass die Phtaleine der alkylierten m-Aminophenole, die sog. Rhodamine, auch ihre ausgezeichnete Alkaliechtheit der in o-Stellung befindlichen Carboxylgruppe verdanken könnten. Als Stützpunkt erwähnt er hiefür die Tatsache, dass die aus Benzaldehyd und seinen Derivaten mit substituierten m-Aminophenolen erhaltenen Pyronine⁵⁾ alkaliunecht sind, und beweist die Richtigkeit seiner Annahme dadurch, dass er durch Kondensation des o-Sulfo-benzaldehydes mit denselben Aminophenolen alkaliechte rhodamin-ähnliche Farbstoffe darstellt. Die Kondensation mit Diäthyl- oder Dimethyl-aminophenol vollzieht sich in saurer Lösung in normaler Weise. Der Pyronring schliesst sich beim Eintragen der zur Trockene eingedampften Tetraäthyl-diamino-dioxy-triphenylmethanmonosulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure. Mit den üblichen Oxydationsmitteln, am besten mit Ferrichlorid, wird dann der Leukokörper zum Farbstoff oxydiert.

¹⁾ *Fritsche*, B. 29, 2291 (1896); *E. und H. Erdmann*, A. 294, 376 (1897).

²⁾ Ch. Z. 21, 535 (1897). ³⁾ B. 39, 2041 (1906).

⁴⁾ D. R. P. 90487. ⁵⁾ D. R. P. 62574.

Eine Reihe von alkaliechten grünen Dimethyl-naphtylmethanfarbstoffen werden von Sandmeyer noch erhalten, unter Verwendung der von ihm nach der *Reimer'schen* Methode dargestellten o-Oxynaphtaldehyd-sulfosäuren. Er kondensiert z. B. die Aldehydo- β -naphtoldisulfosäure (β_1 -Oxy- α_1 -naphtaldehyd- β_2, β_3 -disulfosäure) mit Diäthylanilin und oxydiert den Leukokörper als Natriumsalz neutral mit einer 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung zum Farbstoff.

Der analog aus Dimethylanilin erhaltene Leukokörper wird vermittelt Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydiert. An Stelle des erwähnten Aldehydes finden noch die leicht zugängliche Aldehydonaphtoldisulfosäure F (β_1 -Oxy- α_1 -naphtaldehyd- β_2, β_4 -disulfosäure) und die Aldehydo-Schaeffersäure (β_1 -Oxy- α_1 -naphtaldehyd- β_3 -sulfosäure) gleichartige Verwendung. Ferner kann an Stelle der oben genannten Amine auch noch Monomethyl-o-toluidin und Äthyl-benzylanilin Verwendung finden. Je nach den angewandten Komponenten zeigen die Farbstoffe etwas verschiedene Reaktionen und verschiedene Reinheiten der Farbe.

Chromierbare Aurinfarbstoffe und Verwandtes¹⁾.

Nicht nur auf dem Triphenylmethangebiet der Amidoreihe, des Fuchsin und des Malachitgrüns, hat sich Sandmeyer's Erfindergeist erfolgreich gezeigt, sondern auch auf dem Gebiet der Aurine ist ihm eine Synthese und zwar gleich in den ersten Anfängen seiner industriellen Tätigkeit geglückt, die im Verlaufe der Jahre und mit wachsender Kenntnis der Bedeutung der Substitution auf dem Triphenylmethangebiet später noch wunderbare Erfolge gezeigt hat.

Den ersten Anstoss dazu hat ihm, wie es mancher Erfinder erlebt und wie er selbst erzählt hat, ein glücklicher Zufall gegeben. Sandmeyer wollte die Nitroso-salicylsäure darstellen. Da er das Misslingen dem Umstand zuschrieb, dass die saure Gruppe des Carboxyls die Bildung der Nitrosoverbindung verhindere, versucht er durch Veresterung der Carboxylgruppe diese Wirkung aufzuheben. Er hoffte dann analog der Bildung des Nitrosophenols aus Phenol mit diesem substituierten Phenol zum Ziele zu kommen. Wie er nun den Methyl-ester in schwefelsaurer Lösung mit Nitrit behandelt, erhält er an Stelle des Nitrosokörpers einen Farbstoff. Nach kurzen Überlegungen klärt er die Reaktion auf. Aus dem Alkohol des zum Teil zersetzten Esters

¹⁾ D. R. P. 49970, 245769, 240404.

hat sich Aldehyd gebildet, und derselbe hat dann analog den von *A. Baeyer* aufgefundenen Kondensationen zwischen Aldehyd und Phenol, resp. Phenolcarbonsäure¹⁾ mit der freien Salicylsäure den Diphenylmethankörper gebildet. Dieser hat sich endlich unter der oxydierenden Wirkung der salpetrigen Säure bzw. Nitrosylschwefelsäure mit einer dritten Molekel Salicylsäure zum Triphenylmethanfarbstoff verbunden. Sandmeyer zerlegt auf Grund dieser Beobachtung den Vorgang in die einzelnen Phasen und kondensiert die Salicylsäure oder o-Kresotinsäure mit Formaldehyd zur Di-oxydiphenyl- und Dioxy-ditolyl-methandicarbonsäure und verbindet diese Methankörper mit einer weiteren Molekel Salicylsäure, bzw. o-Kresotinsäure unter gleichzeitiger Oxydation zum Farbstoff. Von Sandmeyer werden auf diese Weise Farbstoffe erhalten, die infolge der Carboxylgruppe einen beizenfärbenden Charakter aufweisen. Ein Farbstoff dieser Erfindung ist das Chromviolett der Firma *Geigy. N. Caro*²⁾ hat „diese schöne Reaktion des *Geigy*'schen Patentes“, wissenschaftlich noch weiter ausgebildet. Er kondensiert z. B. die Methylendisalicylsäure, wie *Liebermann* die Dioxy-diphenylmethan-dicarbonsäuren richtig bezeichnet haben will, mit Brenzcatechin und Pyrogallol und erhält analoge Verbindungen, erreicht aber technisch keinen Vorteil mit diesen wesentlich teureren Körpern als Salicylsäure und o-Kresotinsäure.

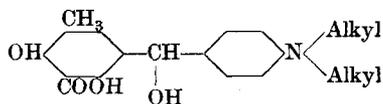
Sandmeyer ist auf dieses interessante Gebiet erst wieder mit eigenen Erfindungen zurückgekehrt, nachdem von anderer Seite (*Dr. Conzetti*) in der Firma *Geigy* ausserordentlich schöne Resultate mit solchen carboxylierten Farbstoffen erhalten worden waren. Durch Kondensation von o-substituierten aromatischen Aldehyden, wie dem o-Sulfobenzaldehyd, o-Chlor-dimethyl-p-aminobenzaldehyd und speziell dem o,o'-Dichlorbenzaldehyd, mit o-Kresotinsäure, und durch Oxydation der erhaltenen Leukokörper mit Nitrosylschwefelsäure sind analog dem Chromviolett Beizenfarbstoffe dargestellt worden, die nicht allein auf dem Druckgebiet, wie das Chromviolett, sondern auch auf dem Gebiet der wollfärbenden Nachchromierungsfarbstoffe wegen ihrer lebhaft blauen Farbe und ihrer Echtheiten grosse Bedeutung erlangt haben und unter dem Namen Eriochromazurol B und Eriochromanin R z. B. in den Handel kommen.

Um dieses interessante Gebiet noch zu erweitern, sucht nun Sandmeyer ähnliche Farbstoffe über das Hydrol zu erhalten und stellt nicht

¹⁾ B. 5, 25, 280, 1096 (1872).

²⁾ B. 25, 933, 2671 (1892).

nur das Hydrol der Kresotinsäure selbst dar, sondern sucht ein gemischtes Hydrol von der Formel



zu bereiten. Dies gelingt ihm unter Verwendung der von ihm dargestellten p-Chlor-methyl-o-kresotinsäure bzw. der p-Oxy-methylkresotinsäure (siehe diese), indem er diese Körper mit substituierten Aminen wie Dimethylanilin und dergleichen zum Methankörper kondensiert und denselben mit Nitrosylschwefelsäure zum Hydrol oxydiert. Werden nun diese Hydrole mit Kresotinsäure oder Naphtolsulfosäuren wiederum kondensiert und oxydiert, so gelangt man zu Farbstoffen, die den obigen ähnlich konstituiert sind. Sie färben Wolle sauer rot bis violett an und geben durch Nachchromieren rotviolette bis blaugrüne Töne.

Einige schöne lebhaft blauviolette Farbstoffe dieser Reihe werden von Sandmeyer erhalten durch Verwendung des von ihm nach seinem Phenylhydroxylamin-Verfahren dargestellten o, o'-Dichlor-dialkylaminobenzaldehyd. Er kondensiert diesen mit o-Kresotinsäure und oxydiert mit Nitrosylschwefelsäure. Mit dem zweiten Chloratom in der o-Stellung zum Methankohlenstoff erreicht er gegenüber den Farbstoffen mit nur einem Chloratom eine wesentlich blauere Nuance und eine bessere Lichtechtheit.

Indigo und Isatine¹⁾

In keiner der Erfindungen Sandmeyer's zeigt sich seine Meisterschaft in der organischen Synthese vollkommener und charakteristischer wie in seinen Darstellungsmethoden des Indigo und des Isatins. Die Konstitution dieser Körper war bekannt, und verschiedene Synthesen waren schon im Grossbetrieb mit Erfolg installiert. Da übernimmt Sandmeyer auf Wunsch seiner Firma die Aufgabe, auf einem absolut neuen Weg die Herstellung des Indigos zu versuchen, und in der Tat gelingt es ihm im Verlauf von wenigen Monaten, eine für die Technik geeignete Lösung zu finden. Wie er das Problem anpackt, wie er Rüstzeug und Richtung sich erwählt und wie er zuerst auf einem Irr- und Seitenweg sich bewegt und mit dem richtigen Spürsinn des genialen Forschers dann aber doch den gangbaren Pfad findet, der

¹⁾ D. R. P. 113848, 113978, 113979, 113980, 113981, 115169, 119280, 115464, 115465, 116563, 119831, 123887, 125916, 131934, 313725, 320647.

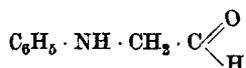
rasch und gut zum Ziele führt, das kann und soll hier nicht in allen Einzelheiten wiedergegeben werden. Es erübrigt sich dies schon dadurch, da Sandmeyer selbst¹⁾ alles in ungeschminkter Offenheit und mit der ihm eigenen Gründlichkeit und Sachlichkeit geschildert hat. Hier sei vor allem ergänzend beigefügt, was auch fast für seine sämtlichen Arbeiten gilt, dass Sandmeyer das ganze Problem sozusagen restlos eigenhändig gelöst hatte, bevor er sich fremder Mitarbeit bediente. Fast alle Reaktionen hat er im Reagenzglas, dem er gewöhnlich zur Vergrößerung des Inhaltes noch eine Kugel angeblasen hatte, oder auf einer Porzellanscherbe studiert und zu Ende geführt.

Was ihn an seiner Synthese besonders freute, war der Umstand, dass ihm der Aufbau der Indigomolekel gelang, ohne die Temperatur von 105° C nur einmal zu überschreiten, also ohne gewaltsame Schmelzen, mit Zersetzungen nicht ausschliessenden hohen Temperaturen.

Verfolgen wir nun die einzelnen Etappen seiner Forschungen und vergegenwärtigen wir uns, was Sandmeyer mit seiner Methode über die Bildung des Indol- bzw. Isatinrings der chemischen Wissenschaft offenbart hat.

Bei vielen der bisher dargelegten Arbeitsmethoden Sandmeyer's haben wir gesehen, wie die Aldehydgruppe bei ihm mit spezieller Vorliebe und grossem Vorteil zum eleganten Aufbau von komplizierten Molekeln Verwendung gefunden hat. Da ist es wohl begreiflich, dass seine ersten Gedanken auch bei der hier zu versuchenden Synthese sich um die Aldehydgruppe drehten und nach chemischen Verbindungen suchten, welche die Atome, gleich wie beim Indol oder Isatin, aneinander gekettet und endständig eine Aldehydgruppe hatten. Durch eine einfache Kondensation vermittelt Schwefelsäure oder dergleichen hoffte er dann die offene Kette zum Ring schliessen zu können.

So schien ihm bei seinen ersten Versuchen, die nach seinen Aufzeichnungen bis in das Jahr 1887 zurückreichen, der hypothetische Anilido-acetaldehyd

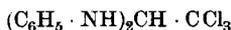


die Atomgruppierung aufzuweisen, die er für das gesteckte Ziel als wünschbar erachtete. Bald aber musste er erkennen, dass dieser Aldehyd nicht ohne weiteres zu erhalten war. Als er dann von Neuem im Jahre 1899 den Anlauf zur Indigosynthese nahm, so modifizierte er die Re-

¹⁾ Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 2, 129—137 (1903), herausgeg. v. Dr. A. Buntrock.

aktionen, die zur Herstellung ähnlicher Verbindungen durch andere Forscher bekannt geworden waren, bis ihm schliesslich das Gewünschte gelang.

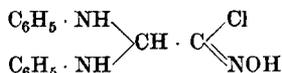
O. Wallach¹⁾ hatte aus Chloral und Anilin das Trichloräthenyl-diphenamin von folgender Konstitution erhalten.



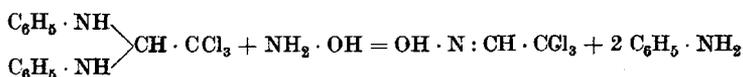
Victor Meyer, Janny und Nägeli²⁾ hatten aus Dichloraceton und Chloral mit Hydroxylamin folgende Glyoxime dargestellt.



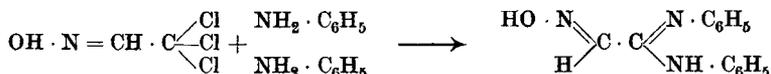
Nun vermutet Sandmeyer, dass das Trichloräthenyl-diphenamin mit Hydroxylamin ähnlich reagieren und folgende Verbindung geben könnte.



Bald muss er sich aber überzeugen, dass der Verlauf der Reaktion ein anderer sein muss, und dass sich wahrscheinlich teilweise folgender Prozess abspielt:



Das Hydroxylamin verdrängt also das Anilin an der Aldehydgruppe. In der zweiten Phase bildet sich dann nach folgendem Verlauf



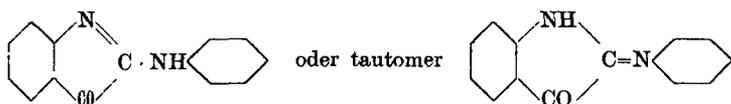
das Isonitroso-äthenyl-diphenylamidin.

Von dieser Überlegung geleitet, lässt er nun Chloral oder Chloralhydrat auf ein Gemisch von Anilin und salzsaurem Hydroxylamin bei ca. 100° C. einwirken, und gewinnt in guter Ausbeute wahrscheinlich über das Trichloraldoxim das erwartete Isonitroso-äthenyl-diphenylamidin, indem die saure Oximgruppe, oder tautomer aufgefasst, die Nitrosogruppe die drei Chlor an der Methylgruppe labil macht. Der erhaltene Körper ist alkalilöslich und lässt sich dadurch von Unreinigkeiten und von dem nicht in Reaktion getretenen Anilin trennen.

¹⁾ B. 5, 251 (1872).

²⁾ B. 15, 1164 (1882); 16, 499 (1883).

Durch Elementaranalysen wird die mutmassliche Konstitution des Körpers bestätigt. Das neue Produkt ist schwach gelblich gefärbt, krystallinisch und schmilzt bei 131 bis 132°, ist in Wasser unlöslich, dagegen in Säuren und Alkalien und vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Seine wertvollste Eigenschaft ist nun aber sein Verhalten in warmer Schwefelsäure. Durch die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure geht die anfänglich gelbrote Farbe der Lösung über Dunkelbraun-Violett bei ca. 95° C in ein intensives Gelbrot über. Unter Ringschluss hat sich das bisher unbekannte α -Isatinanilid von der Formel



gebildet und zwar als schwefelsaures Salz. Aus der verdünnten schwefelsauren Lösung kann dann die freie Base durch Alkalicarbonate ausgeschieden werden. Das freie Isatinanilid bildet, aus Benzol umkrystallisiert, fast schwarze glänzende Nadeln, die bei 126° C schmelzen. Bei der Krystallisation aus Alkohol werden orangefarbene Blättchen erhalten. Mit Phenylhydrazin gibt das α -Isatin ein zinnberrotes Hydrazon.

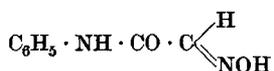
Wird die schwefelsaure Kondensationsflüssigkeit auf eine gut gekühlte Kochsalzlösung gegossen, so scheidet sich das α -Isatinanilidchlorhydrat aus. Wird dieses Salz dann in eine Natriumbisulfitleösung eingetragen, so bildet sich eine schwefelsaure Verbindung des Isatinanilids. Die gleiche Verbindung kann auch erhalten werden, wenn das freie Isatinanilid in Alkohol oder Benzol oder einem anderen Lösungsmittel mit Schwefeldioxyd behandelt wird. Die technisch interessanteste Eigenschaft des α -Isatinanilids ist nun die, genau analog den von *A. v. Baeyer*¹⁾ dargestellten α -Derivaten des Isatins wie zum Beispiel Isatinchlorid, Pseudoisatin- α -oxim, Isatinäther, durch gemässigte Reduktion, am besten mit Schwefelammonium, Indigo zu bilden. Während nun die *Baeyer*'schen Verbindungen neben Indigo immer grössere Mengen Indirubin liefern, so entstehen bei der Reduktion von α -Isatinanilid von diesem Produkt nur Spuren. Nur wenn Isatin in grösseren Mengen bei der Reaktion zugesetzt wird, wird auch neben Indigo Indirubin erhalten. Wird α -Isatinanilid mit verdünnter Mineralsäure erhitzt, so wird durch Abspalten des Anilins Isatin erhalten. Die Reaktion verläuft also ganz analog wie bei den

¹⁾ B. 11, 1297 (1878); 12, 457 (1879); 16, 2203 (1883).

β -Derivaten, wenn auch umgekehrt durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen auf Isatin nur β -Kondensationsderivate, also zum Beispiel β -Anilid, und gar keine α -Derivate erhalten werden können.

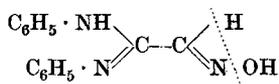
Für die Darstellung des Isatins hat Sandmeyer noch in allerletzter Zeit eine Modifikation gefunden, die eine Vereinfachung vorstellt. Er hat über diese Darstellungsweise in dieser Zeitschrift¹⁾ eingehend selbst berichtet. Der Vollständigkeit halber sei sie hier nur noch kurz erwähnt.

Im Vorhergehenden ist gezeigt worden, wie durch Einwirkung von Chlorhydrat auf Anilin und salzsaures Hydroxylamin das Isonitroso-äthenyl-diphenylamidin entsteht. Die Reaktion verläuft nun nach Sandmeyer's Beobachtung anders, wenn die Einwirkung in mineral-saurer Lösung und nicht wie oben bei einem Überschuss von freiem Anilin vorgenommen wird. In diesem Falle bildet sich kein Amidin, sondern das Isonitroso-acetanilid von folgender Formel



indem nur ein Chlor des Chloraloxims mit Anilin in Verbindung tritt und die beiden anderen Chlor unter Austritt von Salzsäure durch Sauerstoff ersetzt werden. Aus diesem Körper lässt sich dann bei der Kondensation in Schwefelsäure direkt Isatin gewinnen unter Abspaltung von Ammoniak. Unter Verwendung von Homologen oder substituierten Aminen an Stelle des Anilins lassen sich die entsprechenden Derivate des Isatins gewinnen.

Da die Indigosynthese aus dem Isonitroso-äthenyl-diphenylamidin sich doch für die Technik nicht ökonomisch genug erwies, so suchte Sandmeyer sofort nach einem anderen Weg, um besser zum Ziele zu gelangen. Immerhin liess er sich von den Erfahrungen, die er bei der ersten Synthese gemacht hat, leiten und beeinflussen, wie wir gleich sehen werden. Spaltet man in der Konstitutionsformel des Isonitroso-äthenyl-diphenylamidins eine Molekel Wasser ab:



so erkennt man auf den ersten Blick, dass nichts anderes dann vorliegt, als das von *Laubenheimer*²⁾ dargestellte Hydrocyan-carbodiphenylimid, das dieser durch Anlagerung von Blausäure an das von *Weith*³⁾

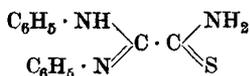
¹⁾ Helv. 2, 234 (1919).

²⁾ B. 13, 2155 (1880).

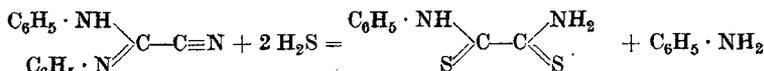
³⁾ B. 7, 1306 (1874).

durch Entschwefeln des Thiocarbanilids gewonnene Carbodiphenylimid erhalten hat. In der Annahme, dass dieser Körper ähnliches Verhalten in Schwefelsäure zeigen könnte, wie der Isonitrosokörper, wird Sandmeyer noch bestärkt durch eine Notiz, die er in der Originalabhandlung *Laubenheimer's* findet. Das dort angegebene Verhalten in konzentrierter Schwefelsäure veranlasst ihn nun nach einer technisch brauchbaren Darstellung des Hydrocyan-carbodiphenylimids aus dem leicht und billig darzustellenden Thiocarbanilid zu suchen. An Stelle des Quecksilberoxyds oder des Mercuricyanids, das *Weith*, bzw. *Laubenheimer* zu ihren Reaktionen verwandten, wählt er die billigeren Bleiverbindungen und weiss durch die glückliche Wahl von basischem Bleicarbonat und Kaliumcyanid ein Reagenz zu schaffen, das in geeigneter Lösung oder Suspension das Thiocarbanilid entschwefelt und an das Carbodiphenylimid im status nascens Blausäure anlagert. Da das Cyanid in ausgezeichneter Ausbeute entsteht, so glaubt nun Sandmeyer, die Aufgabe technisch gelöst zu haben. Zu seiner grossen Enttäuschung vollzieht sich aber die Umwandlung in Isatinanilid nur in höchst mangelhafter Weise. Nur Spuren davon können nachgewiesen werden.

Da lässt er auf das Cyanid altes, gelbes Schwefelammonium einwirken, allerdings mehr in der Absicht, damit störende Beimengungen, wie unverändertes Carbodiphenylimid, zu entfernen, und zu seiner Überraschung tritt nach dieser Behandlung der vom Oxim her ihm bekannte Reaktionsverlauf mit konz. Schwefelsäure ein. Nach einigen Überlegungen und bestätigenden Versuchen klärt sich die Situation auf. Aus dem vorliegenden Cyanid hat sich durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff das Thioamid gebildet von der Formel



Bei der Ausarbeitung der Darstellung dieses Körpers zeigt sich dann noch, dass, wenn die Thioamidbildung nach *A. Bernthsen*¹⁾ oder *S. Gabriel* und *Ph. Heymann*²⁾ versucht wird, und darnach Schwefelwasserstoff in eine schwach ammoniakalische alkoholische Lösung eingeleitet wird, kein Thioamid erhalten wird, sondern der phenylierte Rubeanwasserstoff nach folgender Gleichung:



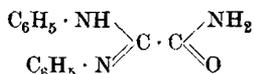
¹⁾ A. 184, 292 (1877).

²⁾ B. 23, 158 (1890).

Nur mit gelbem Schwefelammonium, das bekanntlich seine gelbe Färbung infolge einer Oxydation der Bildung von Ammoniumbisulfid



verdankt, gelingt die Thioamidarstellung leicht. Die Reaktion findet ihr Analogon in der Darstellungsweise der Säureamide aus den Nitrilen durch Wasserstoffsperoxyd. In Übereinstimmung damit stellt nun Sandmeyer auch durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf das *Laubenheimer'sche* Cyanid das entsprechende Amid dar.



Für die Synthese von Isatin und Indigo ist jedoch diese Verbindung fast ebenso unbrauchbar wie das Cyanid selbst. Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entstehen nur Spuren von Isatinanilid. Also nur das Amidin der Thio-oxaminsäure, kurz Thioamid genannt, zeigt bei seiner Kondensation in konz. Schwefelsäure das gleiche Verhalten, wie der vorher beschriebene Isonitrosokörper. Zum Unterschied von diesem Letzteren bildet sich während der Kondensation des Thioamids reichlich schweflige Säure und scheidet sich Schwefel aus. Die Reaktion verläuft aber fast quantitativ und das gebildete α -Isatinanilid ist nach der leicht ausführbaren Trennung von Schwefel ebenso rein wie das aus dem Isonitrosokörper dargestellte.

Um das Verfahren für die Darstellung von Indigo noch zu vereinfachen, das bis jetzt vor der Schwefelammoniumreduktion eine materialverschwendende Trennung und Isolierung des Isatinanilids aus seiner stark schwefelsauren Lösung erforderte, studiert nun Sandmeyer die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine saure Lösung des Isatinanilids, in der Annahme, dass beim Schwefelammonium der Schwefelwasserstoff eine spezifische an der Reaktion direkt teilnehmende Wirkung ausüben dürfte. In Bestätigung seiner Vermutung erhält er auch richtig das bisher unbekannte Thioisatin, indem sich Schwefel an Stelle des Anilids einschiebt und Anilin abgespalten wird.



Dieser Körper ist nun sehr zersetzlich, zerfällt leicht in Indigo und Schwefel, bildet wie Isatin Hydrazone. Wird Thioisatin mit alkalischem Bleisuperoxyd gelöst, so findet Entschwefelung statt und beim Ansäuern der filtrierten Lösung wird Isatin erhalten. Auch löst sich das

Thioisatin in Ätzalkalien zuerst analog wie Isatin unter Bildung von blauvioletteten Alkalisalzen. Nur bilden sich im Gegensatz zum Isatin bei längerer Einwirkung keine isatinsauren Salze durch weitere Aufspaltung, sondern es wird Indigo und Schwefel erhalten.

Das direkt aus der schwefelsauren Lösung in fein verteilter Form erhaltene Thioisatin hat sich nun für die Herstellung von Indigo im Grossbetrieb als sehr geeignet erwiesen. Durch Zufügen von schwachen Alkalien wie Soda wandelt sich dasselbe äusserst leicht ohne Erwärmung in Indigo um. Nach einer Reinigung mit Schwefelkohlenstoff oder ähnlichen Extraktionsmitteln kann auf diese Weise ein Indigo erhalten werden, der in Pastenform eine eigentümlich kolloidale, für die Küpenfärberei äusserst wertvolle Feinheit aufweist.

Was nun die technische Ausführung dieses Verfahrens im Grossbetrieb betrifft, so sei nur noch hier auf das allgemein technische Wissen und Können Sandmeyer's hingewiesen, ohne die manche Schwierigkeit nicht überwunden worden wäre. Indigo ist nach Sandmeyer's Verfahren in der Grenzacher Filiale der Firma *Geigy* bis zum Herbst 1903 hergestellt worden, mit einer Tagesproduktion von 100 kg 100proz. Indigo. Ein Brand hat damals einen Grossteil der Einrichtung zerstört. Zu einer neuen Installation und zu der vorerst geplanten Vergrösserung waren die Aussichten damals sehr ungünstig, da in dem Natriumamidverfahren aus dem Phenylglycin für diese Herstellung des Indigos ein schwerer Konkurrent entstanden und ein jäher Preissturz für Indigo eingetreten war. So bedeutet also die einzig dastehende Indigosynthese Sandmeyer's nur einen eminent wissenschaftlich und technisch interessanten, aber keinen kommerziellen Erfolg in den Annalen der Firma *Geigy*.

Ergänzend beizufügen ist, dass alle diese von Sandmeyer aufgefundenen Reaktionen zur Indigo-darstellung sich auch auf Homologe des Anilins und auf seine Substitutionsprodukte ausdehnen lassen. So sind aus den verschiedensten bekannten oder extra neu aufgebauten Thioharnstoffderivaten Cyanide und Thioamide hergestellt und in die entsprechenden Isatinderivate oder Indigofarbstoffe übergeführt worden. Besondere wissenschaftliche und technische Bedeutung haben sie aber alle eigentlich nicht erlangt.

Eine Genugtuung hat Sandmeyer für seinen grossen Aufwand an Energie und Geschick bei diesen Synthesen noch erfahren, indem er erleben durfte, dass seine Isatinderivate, speziell das α -Isatinanilid, bei dem Ausbau der Küpenfarbstoffe zu Ehren gezogen worden sind (z. B. erstmals von *G. Engli*) und auf diesem Gebiet grosse technische Bedeutung erlangt haben.

Mit dieser Wiedergabe der Arbeiten Sandmeyer's ist natürlich sein wissenschaftliches Lebenswerk eigentlich nicht vollständig erschöpft. Der Zweck derselben ist aber erreicht, wenn dieser skizzenhafte Auszug jedem Chemiker, der sich für organische Chemie und speziell für die Entwicklung der Farbstoffchemie interessiert, ein Wegweiser ist zu den Originalabhandlungen, insbesondere auch zu seinen Patenten, die eine Fundgrube für theoretische und praktische Erkenntnis bilden. Leider ist vieles, was er noch gedacht, erforscht und beobachtet hat, von ihm jeweilen auf die Seite gelegt worden, wenn es kein industrielles und kommerzielles Interesse voraussehen liess. Auch konnten lange nicht alle Früchte seiner Geistestaten in Patentschriften niedergelegt werden, und so den Weg an die Öffentlichkeit finden. Der Selbsterhaltungstrieb eines jeden industriellen Etablissements hat auch ihm wie jedem in gleicher Tätigkeit stehenden Forscher manchen Verzicht auferlegt und durch das Geheimhalten vorteilhafter Methoden ihn um manchen wissenschaftlichen Lorbeer gebracht. Seine Geistestaten weisen aber auch so, trotz dieser ihm auferlegten Beschränkung, eine erstaunliche Fülle auf, die nur erklärlich ist durch seine aufopfernde Hingabe, durch seine absolute Konzentration und durch seinen immensen Fleiss in seinem Berufe, ohne den sein Genius sich nicht zu dieser wunderbaren Auswirkung entfaltet hätte.

Wenn wir seine Arbeiten überblicken, so tritt aus allen hauptsächlich der glänzende Synthetiker uns vor Augen, der mit einfachsten Bausteinen die kompliziertesten Gebäude baut. Als Feinmechaniker hat er seine Berufstätigkeit begonnen und als Feinmechaniker — darf man ruhig sagen — hat er auch in der Mechanik, der Atome und Molekeln gewirkt. Wie er keine Gewaltsnatur war, so ist er auch gewaltsamen Reaktionen aus dem Wege gegangen. Dies erkennen wir, wenn wir uns so recht vergegenwärtigen, was er alles zum Beispiel mit dem reaktionsfähigen Formaldehyd, mit dem Hydroxylamin und seinen Derivaten, mit dem Proteus-charakter zeigenden Schwefel, und mit den zu katalytischen Wirkungen geeigneten Kupfersalzen aus der Materie hervorgezaubert hat.

Wohl ist nun seine irdische Hülle dem reinigenden Feuer übergeben und, wie es sein Wunsch war, zu Asche geworden, sein Geist aber lebt in seinen Arbeiten und Methoden weiter und wirkt auf alle befruchtend, die forschend sich ihm nahen.

Nicht speziell zitierte Literatur über T. Sandmeyer und seine Arbeiten.

- Dr. Conzetti.* Dr. Traugott Sandmeyer's Lebenswerk. Vortrag gehalten am 5. November 1919 in der Sitzung der Basler Naturforschenden Gesellschaft, bei welchem Anlass Sandmeyer zum Ehrenmitglied der Gesellschaft ernannt wurde. Ref. Basler Nachrichten No. 490, Freitag, 19. November 1919.
- Nachruf *H.-V.* T. Sandmeyer †. Basler Nachrichten No. 159, Donnerstag, 13. April 1922.
- Nachruf *Z.* T. Sandmeyer †. Neue Zürcher Zeitung No. 488, Mittwoch, 12. April 1922.
- H. E. Fierz,* T. Sandmeyer †. Journ. Soc. chem. Ind. 41. Review 187—189, 15. 5. Nachruf. Würdigung seiner Tätigkeit, insbesondere auf dem Gebiete der Farbstoffchemie. Ref. C. 1922, III, 541.
- Dr. Conzetti,* T. Sandmeyer †. Nachruf Chemiker-Zeitung (Cöthen) 1922, No. 73, S. 549.
- Dr. H. Meyer,* Traug. Sandmeyer. (1854—1922). Mitglied der Gesellschaft seit 1919. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich. (Notizen zur schweiz. Kulturgeschichte) 67, 413 (1922).
- Prof. Dr. G. v. Georgievics,* Lehrbuch der Farbenchemie. IV. Auflage. (Herausgeber Dr. E. Grandmougin.)
- Prof. Dr. Hans E. Fierz,* Grundlegende Operationen der Farbenchemie.
- Prof. G. Schultz,* Farbstofftabellen V. Auflage.

Publizierte Arbeiten Dr. Sandmeyer's.

- B. 16, 2176 (1883) *Victor Meyer* und *T. Sandmeyer*: Künstliche Bildung des Thiophens.
- B. 17, 1633 (1884) *T. S.*: Über die Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor in den aromatischen Substanzen.
- B. 17, 2650 (1884) *T. S.*: Über die Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor, Brom und Cyan in den aromatischen Substanzen.
- B. 18, 1492 (1885) *T. S.*: Überführung der drei Nitraniline in die Nitrobenzoesäuren.
- B. 18, 1496 (1885) *T. S.*: Überführung der drei Amidobenzoësäuren in die Phtalsäuren.
- B. 18, 1767 (1885) *T. S.*: Über den Äthylester der unterchlorigen Säure.
- B. 19, 857 (1886) *T. S.*: Über Äthyl- und Methylhypochlorit.
- B. 19, 862 (1886) *T. S.*: Über Derivate der Kohlensäure.
- B. 19, 2650 (1886) *T. S.*: Über die Einwirkung von Imidokohlensäureester auf aromatische Orthoverbindungen.
- B. 20, 639 (1887) *T. S.*: Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton.
- B. 20, 1494 (1887) *T. S.*: Über die Ersetzung der Amid- durch die Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen.
- B. 23, 1880 (1890) *T. S.*: Zur Richtigstellung.
- Vortrag an der 79. Jahresversammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1896; abgedruckt in den Verh. d. schw. Naturf. Ges. S. 80 (1896), unter dem Titel: Über den Einfluss der Stellung der Sulfogruppe in den Triphenylmethanfarbstoffen. Ferner dasselbe: Arch. Gen. [4] 2, 393 (1896); unter dem Titel: „Influence que la position du groupe sulfo exerce sur les propriétés tinctoriales des colorants de la série du triphénylméthane“. — Ferner dasselbe auf *Ed. Knecht's* Wunsch auch in dem Journal of the Society of Dyers and Colorists Vol. 12, 154 (1896).

Zeitschrift für Farben- und Textilchemie von Dr. A. Buntrock 2, 129 folg. (1903).
T. S.: Über die Synthese von Indigo aus Thiocarbanilid.
Helv. 2, 234 ff. (1919). T. S.: Über Isonitrosoacetanilide und deren Kondensation zu
Isatinen.

Chronologisches Verzeichnis der Patentschriften Dr. T. Sandmeyers.

- D. R. P. No. 52839, vom 23. September 1888. Frdl. II, 422.
Farbenfabriken vorm. *Friedr. Bayer & Co.* in Elberfeld und *Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation* in Berlin. — V. z. D. von Di-amido-phenyltolyl.
- D. R. P. No. 49970, vom 26. Februar 1899. Frdl. II, 50.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. beizenfärbender Tri-phenylmethan-farbstoffe.
- D. R. P. No. 53614, vom 8. August 1889. Frdl. II, 60.
Dr. *Adolf Feer* in Lörrach (Baden). — V. z. D. gelber bis orange-roter basischer Farbstoffe.
- D. R. P. No. 59811, vom 24. Oktober 1890. Frdl. III, 115.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Disulfosäuren violetter Farbstoffe aus Diäthyl-dibenzyl-diamidodiphenylmethan-disulfosäure.
- D. R. P. No. 65017, vom 7. März 1891. Frdl. III, 116.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. blauer Triphenyl-methanfarbstoffe aus der Disulfosäure des Tetramethyl-diamido-diphenylmethans.
- D. R. P. No. 75854, vom 27. März 1891. Frdl. III, 22.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Monomethylanilin, Monomethyltoluidinen und symmetrischem Monomethylphenyl-hydrazin.
- D. R. P. No. 65236, vom 16. Oktober 1891. Frdl. III, 56.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. zweier p-Amido-phenol-disulfosäuren.
- D. R. P. No. 70612, vom 17. Oktober 1891. Frdl. III, 555.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. violett-schwarzer Disazofarbstoffe aus der in dem Patent No. 65236 beschriebenen α -p-Amidophenoldisulfosäure.
- D. R. P. No. 65739, vom 20. Februar 1892. Frdl. III, 97.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. V. z. D. blauroter schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetra-alkyldiamidodiphenylmethanen.
- D. R. P. No. 73092, vom 18. Juni 1892. Frdl. III, 115.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. einer Trisulfosäure des Triphenyl-p-rosanilins.
- D. R. P. No. 76072, vom 15. Juli 1892. Frdl. IV, 181.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Trisulfosäuren alkylierter Triphenyl-parosanilinfarbstoffe.
- D. R. P. No. 77328, vom 15. Juli 1892. Frdl. IV, 182.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. blauer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.

- D. R. P. No. 71368, vom 12. Oktober 1892. Frdl. III, 57.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel — V. z. D. von p-Amidophenol-sulfosäuren aus p-Nitrosophenol.
- D. R. P. No. 80982, vom 8. Juni 1894. Frdl. IV, 212.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. grüner bis blauer Farbstoff-sulfosäuren der Diphenyl-naphthyl- und Triphenylmethanreihe.
- D. R. P. No. 86874, vom 11. Mai 1895. Frdl. IV, 136.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituierten p-Amidobenzaldehyden.
- D. R. P. No. 87255, vom 2. August 1895. Frdl. IV, 138.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel — V. z. D. von p-Amidobenzaldehyd, sowie von im Kern substituierten p-Amidobenzaldehyden.
- D. R. P. No. 87176, vom 15. November 1895. Frdl. IV, 213.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. einer Sulfosäure der Malachitgrünreihe.
- D. R. P. No. 88085, vom 19. Dezember 1895. Frdl. IV, 219.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. alkali-echter blauvioletter Triphenylmethanfarbstoffe aus der Monosulfosäure des Tetramethyl-diamidodiphenylmethans.
- D. R. P. No. 88952, vom 25. Februar 1895. Frdl. IV, 133.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. der Benzaldehyd-o-sulfosäure.
- D. R. P. No. 89397, vom 25. Februar 1896. Frdl. IV, 194.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels o-Sulfobenzaldehyd.
- D. R. P. No. 90486, vom 12. Mai 1896. Frdl. IV, 184.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels o-Sulfobenzaldehyd.
- D. R. P. No. 90487, vom 19. Mai 1896. Frdl. IV, 258.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. rhodaminähnlicher Farbstoffe aus o-Sulfobenzaldehyd.
- D. R. P. No. 94126, vom 22. Mai 1896. Frdl. IV, 189.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels o-Chlorbenzaldehyd.
- D. R. P. No. 91818, vom 2. Juni 1896. Frdl. IV, 187.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels as-m-Chlor-o-sulfobenzaldehyd.
- D. R. P. No. 91315, vom 27. September 1896. Frdl. IV, 186.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels Benzaldehyd-2,5-disulfosäure.
- D. R. P. No. 98321, vom 3. Januar 1897. Frdl. V, 207.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Farbstoffen der Malachitgrünreihe mittels Benzaldehyd-2,4-disulfosäure.
- D. R. P. No. 93701, vom 19. Januar 1897. Frdl. IV, 187.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. alkali-echter grüner Farbstoffe der Malachitgrünreihe.
- D. R. P. No. 94504, vom 30. März 1897. Frdl. IV, 188.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. alkali-echter blaugruener Farbstoffe der Malachitgrünreihe.

- D. R. P. No. 97934, vom 31. Juli 1897. Frdl. V, 140.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Oxynaphtaldehyd-sulfosäuren.
- D. R. P. No. 98072, vom 1. August 1897. Frdl. V, 208.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von alkali-echten grünen Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen.
- D. R. P. No. 98466, vom 28. September 1897. Frdl. V, 142.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Oxynaphtaldehyd-sulfosäuren und -carbonsäuren.
- D. R. P. No. 100237, vom 12. November 1897. Frdl. V, 209.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von alkali-echten grünen Diphenylmethanfarbstoffen.
- D. R. P. No. 103578, vom 9. Januar 1898. Frdl. V, 101.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. aromatischer Para-amidoaldehyde und ihrer Derivate.
- D. R. P. No. 105103, vom 29. Juli 1898. Frdl. V, 106.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. aromatischer Para-amidoaldehyde und ihrer Derivate.
- D. R. P. No. 106722, vom 7. August 1898. Frdl. V, 211.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Farbstoffen aus o-Chlormonoäthyl-(methyl)-p-amido-m-toluylaldehyd.
- D. R. P. No. 105105, vom 11. Dezember 1898. Frdl. V, 108.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. aromatischer Para-amidoaldehyde und ihrer Derivate.
- D. R. P. No. 113848, vom 18. Juli 1899. Frdl. VI, 573.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Isonitrosoäthyldiphenylamidin.
- D. R. P. No. 113978, vom 18. Juli 1899. Frdl. VI, 576.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. eines Thioamids von der Formel
- $$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{array} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \end{array}$$
- D. R. P. No. 113979, vom 18. Juli 1899. Frdl. VI, 583.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Isatin.
- D. R. P. No. 113980, vom 18. Juli 1899. Frdl. VI, 578.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von α -Isatinanilid.
- D. R. P. No. 113981, vom 18. Juli 1899. Frdl. VI, 579.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von α -Isatinanilid.
- D. R. P. No. 115169, vom 18. Juli 1899. Frdl. VI, 574.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Hydrocyancarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid.
- D. R. P. No. 119280, vom 18. Juli 1899. Frdl. VI, 583.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von reinem Indigo.
- D. R. P. No. 115464, vom 12. Dezember 1899. Frdl. VI, 577.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Thiamiden aus Hydrocyancarbodialphylimiden.

- D. R. P. No. 115465, vom 12. Dezember 1899. Frdl. VI, 580.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Homologen des α -Isatinanilids.
- D. R. P. No. 116563, vom 12. Dezember 1899. Frdl. VI, 575.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Hydrocyanocarbidialphylimiden aus Dialphylthioharnstoffen.
- D. R. P. No. 119831, vom 12. Dezember 1899. Frdl. VI, 584.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Indigo und dessen Homologen.
- D. R. P. No. 122233, vom 7. August 1900. Frdl. VI, 846.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. gelber Wollfarbstoffe.
- D. R. P. No. 123887, vom 19. Januar 1901. Frdl. VI, 582.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von salzsaurem α -Isatinanilid.
- D. R. P. No. 125916, vom 19. Januar 1901. Frdl. VI, 582.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. einer Schwefligsäureverbindung des α -Isatinanilids.
- D. R. P. No. 131934, vom 14. März 1901. Frdl. VI, 585.
Joh. Rud. Geigy & Co. in Basel. — V. z. D. von Indigo aus α -Thioisatin.
- D. R. P. No. 148760, vom 1. Februar 1903. Frdl. VII, 81.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von Monomethyldiamidodiarylmethan- ω -sulfosäuren.
- D. R. P. No. 171024, vom 5. März 1904. Frdl. VIII, 640.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxynaphtalinsulfosäuren (bzw. deren Anhydriden).
- D. R. P. No. 181326, vom 10. Mai 1904. Frdl. VIII, 666.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von o-Oxymonoazofarbstoffen.
- D. R. P. No. 183331, vom 1. Juli 1904. Frdl. VIII, 666.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von o-Oxymonoazofarbstoffen.
- D. R. P. No. 182852, vom 14. Juli 1904. Frdl. VIII, 659.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. beizenfärbender o-Oxymonoazofarbstoffe.
- D. R. P. No. 172446, vom 9. August 1904. Frdl. VIII, 646.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von 1-Diazo-2-oxy- und 2-Diazo-1-oxy-naphtalin (bzw. deren Anhydriden).
- D. R. P. No. 177925, vom 23. Januar 1906. Frdl. VIII, 671.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. der freien 2-Oxynaphtalin-1-azo-2-naphtol-4-sulfosäure.
- D. R. P. No. 197036, vom 22. Mai 1907. Frdl. IX, 349.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. nachchromierbarer o-Oxydisazofarbstoffe.
- D. R. P. No. 223306, vom 7. August 1909. Frdl. X, 195.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. der 4-Nitroso-1-oxynaphtoyl-o-benzoësäure.

- D. R. P. No. 236046, vom 15. Juli 1910. Frdl. X, 203.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. unsymmetrisch substituierter Diphenylmethanderivate.
- D. R. P. No. 236047, vom 16. Juli 1910. Frdl. XI, 234.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von chromierbaren Triarylmethan-farbstoffen.
- D. R. P. No. 240404, vom 3. März 1911. Frdl. X, 204.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von chromierbaren blauen Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe.
- D. R. P. No. 282214, vom 3. August 1913. Frdl. XII, 144.
Anilinfarben- u. Extraktfabriken vorm. *Joh. Rud. Geigy* in Basel.
V. z. D. von 2,5-Diaminodiarylmonosulfonen bzw. 2-Amino-5-mono- oder -dialkylamino-diarylmonosulfonen.
- D. R. P. No. 313725, vom 11. Mai 1918.
J. R. Geigy A.-G. in Basel. V. z. D. von Isonitrosoacetanilid und dessen Substitutionsprodukten.
- D. R. P. No. 320647, vom 26. Juli 1918.
J. R. Geigy A.-G. in Basel. V. z. D. von Isatin und dessen Substitutionsprodukten.

Die Einreihung der Radikale in das periodische System

von

A. Riis Mirb.

(11. X. 22.)

Der Begriff der Radikale im weiteren Sinn umfasst zwei wohl unterscheidbare Gruppen. Die erste wird von denjenigen Radikalen gebildet, deren Eigenschaften mit denen bekannter Elemente vergleichbar sind, wie z. B. das Ammonium, das in seinen Salzen weitgehende Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen aufweist, oder das Cyan, dessen Abkömmlinge viele Analogien mit den entsprechend zusammengesetzten Verbindungen der Halogene bieten; wir werden sie als elementare Radikale bezeichnen, um sie von der zweiten Gruppe zu unterscheiden. Von der letzteren führen wir das Hydroxyl, OH, das Amin, NH₂, usw. an. Keines der Radikale oder Atomgruppen der zweiten Gruppe lässt sich auf Grund seiner Eigenschaften direkt mit einem bestimmten Element vergleichen. Im Folgenden werden wir uns auf die erste Gruppe beschränken.

Soweit ich die Literatur überblicken kann, hat bis heute noch niemand versucht, auf allgemeiner Grundlage die Tatsache zu erklären, dass eine Atomgruppe typische Eigenschaften eines Elementes zeigen kann, das in der betreffenden Atomgruppe überhaupt nicht vorkommt. Ich hoffe, dass die in der vorliegenden Arbeit ausgeführte Vorstellung dazu dienen kann, die Familie der Elemente zu bestimmen, der ein elementares Radikal vergleichbar ist oder angehört, wenn man nur die Ordnungszahlen der im Radikal vorkommenden Elemente und die Natur der Bindungen zwischen denselben kennt.

Wenn wir versuchen, die elementaren Radikale als Elemente in das periodische System einzureihen, so ergibt sich sofort, dass ihr Molekulargewicht dazu nicht geeignet ist. Berücksichtigt man indess, dass auch die Stellung der Elemente in jener Klassifikation nicht durch das Atomgewicht, sondern durch die Ordnungszahl oder die Zahl der positiven Kernladungen bedingt ist, so kann man sich fragen, ob es möglich ist, eine Zahl für die Radikale zu finden, die der Ordnungszahl der Elemente entspreche.

Es ist einleuchtend, dass die Ordnungszahl eines Radikals nicht gleich der Summe der Ordnungszahlen der Elemente, aus denen es zusammengesetzt ist, sein kann. Denn, wenn es so wäre, so ergäbe sich beispielsweise die Ordnungszahl des Cyans zu $6 + 7 = 13$, also gleich der des Aluminiums, woraus zu folgern wäre, dass dieses Radikal die Eigenschaften der Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems besitzen müsste. Die Bindung zwischen den Elementen, die das Radikal bilden, soll durch Vermittlung ihrer äusseren Elektronen geschehen; wengleich der Mechanismus dieser Bindung bis jetzt nicht endgültig erkannt ist, so erscheint es doch vorteilhaft, das von *Bohr* vorgeschlagene Modell für die Wasserstoffmolekel als Grundlage zu wählen. Man nimmt bekanntlich dabei an, dass sich die Elektronen der beiden Wasserstoffatome in einer gemeinsamen kreisförmigen Bahn im Winkelabstand von 180° herumbewegen und dass die beiden positiven Kerne sich symmetrisch zur Bahnebene auf der den Mittelpunkt schneidenden Achse anordnen. In dieser Lage ist die Abstossung zwischen den positiven Kernen gerade ausgeglichen durch die Anziehung, welche die Elektronen auf die Kerne ausüben, und so ist das System beständig, denn jede Lageveränderung eines seiner Bestandteile muss von einer Vergrösserung der potentiellen Energie begleitet sein. Die Elektronen laufen in einer Bahn, welche zwischen beiden Kernen liegt, und für einen Beobachter, der sich ausserhalb der Wasserstoffmolekel befindet, wird das Gebilde elektrisch neutral er-

scheinen, da die zwei positiven Ladungen der Kerne genau kompensiert sind durch die negativen der Elektronen. Die chemischen Eigenschaften der Elemente werden im wesentlichen durch ihre äussersten Elektronen bestimmt; für die chemischen Wirkungen fallen die innern Elektronen, welche dem Zusammenhalt zwischen den positiven Kernladungen dienen, ausser Betracht. Die äussere Wirkung einer Molekel oder eines Radikals ist bedingt durch seine Oberflächenelektronen, aber die Zahl der letzteren und die Stellung des Elements — oder des Radikals — im periodischen System ist ihrerseits bestimmt durch die positive Ladung des Zentralkerns, die sog. Ordnungszahl des Elementes. Wenn sich Elektronen verschiedener Elemente beim Zustandekommen einer Verbindung zu einem neuen gemeinsamen Elektronenring zusammenordnen unter Betätigung von Valenzen, so verschwinden sie zwar aus der äussersten Zone des einen Elementes, aber da sie im neuen System verbleiben, so neutralisieren sie gegen aussen ebensoviel positive Ladungen, als an der Bindung oder Valenz beteiligt waren. Jede dieser ursprünglichen positiven Ladungen erfordert demnach zwei Elektronen und so kommen wir zu dem logischen Schluss, *dass die Ordnungszahl eines Radikals gegeben ist durch die Summe der Ordnungszahlen der Elemente, aus denen es besteht, vermindert um das Doppelte der Zahl der Valenzen, die bei seinem Aufbau beteiligt waren.*

Ich verhehle mir dabei nicht, dass die von Bohr aufgestellte Theorie über den Aufbau der Wasserstoffmolekel vermutlich gar nicht allgemein giltig ist und dass es Bindungen von verschiedenem Typus geben muss; die elektrolytischen Valenzen z. B. sollen einen wesentlich anderen Charakter besitzen. Dessen ungeachtet erlaubt diese einfache Hypothese sehr wohl, diejenigen Radikale zu klassifizieren, deren Eigenschaften denen eines bestimmten Elementes ähnlich sind, d. h. eben die Radikale, deren Eigenschaften es gestatten, sie mit logischer Begründung in eine bestimmte Gruppe des periodischen Systems der Elemente einzureihen. Deshalb glaube ich, dass die Veröffentlichung vorliegender Studie nützlich sein kann, indem ich mich der Hoffnung hingebende, dass die Natur der Kräfte, welche die Bindung der Atome in der Molekel bewirken, immer mehr aufgeklärt wird.

Einige Beispiele sollen nun ein Bild von der Brauchbarkeit obiger Regel geben. Das Ammonium, NH_4 , muss in die Gruppe der Alkalimetalle kommen. Die Berechnung der Ordnungszahl dieses Radikals kann folgendermassen geschehen: die Summe der Ordnungszahlen der Elemente, die es bilden, ist $7 + 4 \times 1 = 11$. Subtrahiert man von

dieser Zahl das Doppelté der Zahl der Valenzen, welche bei der Bildung des Ammoniums beteiligt sind, oder also $2 \times 4 = 8$, so findet man die Zahl 3, gleich der Ordnungszahl des Lithiums, eines Alkalimetalls. Infolgedessen muss das Ammonium die Eigenschaften der Elemente besitzen, welche die Gruppe der Alkalimetalle im periodischen System bilden.

Es wird niemand so naiv sein zu glauben, dass die so berechnete Ordnungszahl nun eine völlige Übereinstimmung zwischen den Eigenschaften des Ammoniums und des Lithiums bedeuten soll, genau als ob es sich um Isotope handelte. Das Atomgewicht des Lithiums und das Molekulargewicht des Ammoniums sind sehr verschieden, und der innere Aufbau des Ammoniums weicht so stark ab, dass man logischerweise nur eine Übereinstimmung in den charakteristischsten chemischen Eigenschaften erwarten darf.

In den physikalischen Eigenschaften dagegen, die ja bedeutend weniger von den Oberflächenschichten der Atome bedingt sind als die chemischen, und die sogar bei echten Isotopen trotz grosser Ähnlichkeiten im Bau einzelne Unterschiede aufweisen, sind zwischen Lithium und Ammonium weitgehende Unterschiede zu erwarten.

Wiederholen wir die oben durchgeführte Rechnung für die Radikale Phosphonium, Arsonium und Stibonium, so ergibt sich:

PH₄	(+)	15 + 4 × 1 =	19	
	(-)	2 × 4 =	8	
			11	Ordnungszahl des Na.
AsH₄	(+)	33 + 4 × 1 =	37	
	(-)	2 × 4 =	8	
			29	Ordnungszahl des Cu.
SbH₄	(+)	51 + 4 × 1 =	55	
	(-)	2 × 4 =	8	
			47	Ordnungszahl des Ag.

Alle diese Radikale sind dem Ammonium chemisch ähnlich und gehören infolgedessen in die Alkalimetallgruppe; dies ist tatsächlich der Fall, da die nach obiger Hypothese gefundenen Zahlen unzweideutig zu dieser Einreihung führen.

Beim Cyan nimmt man allgemein an, dass der Kohlenstoff zweiwertig ist. Die Ordnungszahl dieses Radikals wird somit: $6 + 7 - 2 \times 2 = 9$, übereinstimmend mit der Ordnungszahl des Fluors. Vom chemischen Standpunkt aus ist tatsächlich das Radikal $C = N -$ vollkommen mit den Elementen der Halogengruppe vergleichbar.

Das Stickoxydradikal Nitrosyl, NO, verhält sich in vielen Verbindungen wie ein einwertiges metallisches Element, so im Nitrosylchlorid, NOCl, im sauren Sulfat des Nitrosyls, NOHSO_4 , usw. Die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff geschieht mittels zweier Valenzen. Infolgedessen wird die Ordnungszahl sein: $7+8 - 2 \times 2 = 11$, wieder übereinstimmend mit der des Natriums und mit den chemischen Eigenschaften des Nitrosyls.

Die Ordnungszahl des Uranyls, UO_2 , berechnet sich zu $92 + 2 \times 8 - 2 \times 4 = 100$, welche einem unbekanntem Element entspricht, dessen Stellung im periodischen System, wenn man es sich vom Uran aus verlängert denkt, in die Gruppe Germanium — Zinn — Blei käme. Der zweiwertige Charakter des Uranyls und die Existenz von Uranaten der Formel Me_2UO_4 , die als Abkömmlinge des metallartigen Radikals UrO_2 in der Form $\text{Me}_2(\text{UrO}_2)\text{O}_2$ (entsprechend den Stanniten usw.) geschrieben werden könnten, erlaubt es sehr wohl, dieses Radikal mit den vorher erwähnten Metallen zu vergleichen.

Für das Antimonyl, SbO , finden wir: $51+8 - 2 \times 2 = 55$, also die Ordnungszahl des Cäsiums. Tatsächlich ist das Antimonyl ein einwertiges metallisches Radikal, welches z. B. im Brechweinstein ein Kalium ersetzt.

Das Bismutyl, BiO , ist ebenfalls ein Radikal von einwertigem metallischen Charakter. Für seine Ordnungszahl ergibt sich: $83 + 8 - 2 \times 2 = 87$; welcher Wert einem unbekanntem radioaktiven Alkalimetall entspricht.

Ein bemerkenswertes Beispiel eines metallähnlichen Radikals ist das synthetische Thallium, welches sich durch Anlagerung zweier Benzolkerne an das dreiwertige Jod ergibt. Seine Eigenschaften stimmen so genau mit denen des Thalliums in den Verbindungen seiner einwertigen Stufe überein, dass es berechtigt ist, für das Diphenyljodiniumradikal eine Ordnungszahl gleich derjenigen eines Alkalimetalls zu erwarten. Um diese zu ermitteln, ist es vorerst nötig, die Ordnungszahl des Radikals Phenyl, C_6H_5 , zu kennen, das sich vom Benzol durch Verlust eines Wasserstoffatoms ableitet. Neuerdings ist die Hypothese aufgestellt worden, dass der Kohlenstoff im Benzol und in seinen Abkömmlingen dreiwertig auftritt, da die vierte Valenz dieses Elementes im Graphit, von dem sich die aromatischen Verbindungen ableiten, bedeutend schwächer ist als die drei andern. Bei Annahme dieser Hypothese wird die Zahl der einfachen Bindungen, die im Radikal C_6H_5 vorhanden sind, gleich der Summe der sechs, welche die Kohlenstoffatome zu einer geschlossenen Kette verbinden,

vermehrt um die fünf, welche die Wasserstoffatome an dem Kern binden, oder also im ganzen 11. Demzufolge wird die Ordnungszahl des Radikals sein: $6 \times 6 + 5 - 2 \times 11 = 19$. Für das synthetische Thallium, $(C_6H_5)_2J$, ergibt sich somit: $2 \times 19 + 53 - 2 \times 2 = 87$, übereinstimmend mit der Ordnungszahl jenes unbekanntes höchsten Gliedes in der Familie der Alkalimetalle, und in vollem Einklang mit dem, was wir voraussahen.

In vielen Säuren ist es möglich, ein Sauerstoffatom durch eine Fluormolekel F_2 zu ersetzen, ohne dass sich dadurch die Eigenschaften jener Säuren merklich ändern. Dies führt zur Annahme, dass die Fluormolekel F_2 als Radikal den Elementen der Sauerstofffamilie vergleichbar ist. Die Ordnungszahl dieses Radikals würde sein: $2 \times 9 - 2 \times 1 = 16$, übereinstimmend mit der des Schwefels. Dieser Fall erklärt nicht nur den Ersatz von Sauerstoff durch F_2 , sondern auch die Leichtigkeit, mit der die Fluorwasserstoffsäure saure Salze bildet, sowie die überraschend kleine Ionisationskonstante, welche die Fluorwasserstoffsäure vor den übrigen Halogenwasserstoffsäuren auszeichnet. In der Tat, betrachten wir die Fluorwasserstoffsäure als eine Wasserstoffsäure, die von einem dem Schwefel vergleichbaren Element abgeleitet ist, oder also vom zweiwertigen Radikal F_2 , so muss ihre Formel H_2F_2 sein. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, dass sie zur Polymerisation und zur Bildung von sauren Salzen neigt. Ausserdem muss ihre Ionisationskonstante mit derjenigen der Schwefelwasserstoffsäure vergleichbar sein, welche, wie bekannt, eine sehr schwache Säure ist.

Die völlige Beständigkeit des Kohlenoxyds bei niederen Temperaturen, die Möglichkeit seiner Existenz trotz des ausgesprochen vierwertigen Charakters des Kohlenstoffs, und seine geringe Reaktionsfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, die alle in so schroffem Widerspruch stehen zu den freien Valenzen, die es besitzen müsste, kann man vollkommen erklären, wenn man es als ein Radikal auffasst und wenn man dann seine Ordnungszahl bestimmt. Dieselbe berechnet sich zu: $6 + 8 - 2 \times 2 = 10$ und ergibt somit die Ordnungszahl des Neons, eines Edelgases.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, und Zaragoza, Escuela Industrial y de Artes y Oficios.

Über Isopropyl-malonsäurederivate und sterische Hinderung

von

E. Preiswerk.

(29. XII. 22.)

Verbindungen, die eine Isopropylgruppe enthalten, zeigen häufig ein anormales Verhalten. Der Ersatz eines in der Nähe der Isopropylgruppe stehenden Substituenten durch einen zweiten erfolgt im allgemeinen schwieriger als in den homologen Verbindungen. So erwähnen z. B. *E. Fischer* und *H. Scheibler*¹⁾, dass der Ersatz des Broms in der α -Bromisovaleriansäure durch den Ammoniakrest weit schwieriger zu erzielen ist, als in der α -Bromcapronsäure, bei welcher letzterer das Halogen nur um eine CH_2 -Gruppe von der Isopropylgruppe weiter entfernt steht, als in der α -Bromisovaleriansäure. Es lassen sich aus der Literatur noch eine ganze Reihe ähnlicher Feststellungen entnehmen²⁾.

Der reaktionserschwerende Einfluss der Isopropylgruppe wird üblicherweise als sterische Hinderung gedeutet, verursacht durch die verzweigte Kohlenstoffkette der Isopropylgruppe.

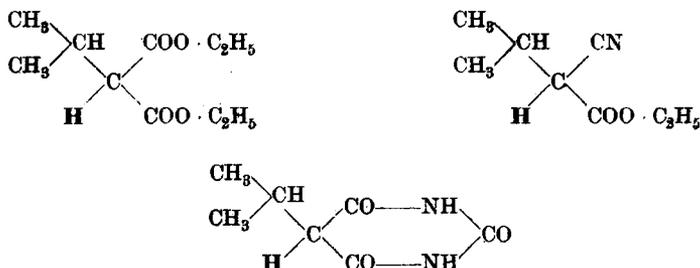
In einer aus technischen Gründen³⁾ unternommenen Untersuchung bin ich jedoch in einem Spezialfall zu Resultaten gelangt, die dieser Ansicht nicht standhalten. In den drei Verbindungen Isopropylmalonester, Isopropylcyanessigester und Isopropylbarbitursäure steht die Isopropylgruppe zu dem labilen Wasserstoffatom stets in genau derselben Anordnung. Wird also dieses Wasserstoffatom irgendwie substituiert, z. B. durch Alkyl ersetzt, so ist der reagierende Teil der Molekel bei sämtlichen drei Verbindungen identisch, wie aus folgen-

¹⁾ B. 41, 889 (1908).

²⁾ Rec. 24, 410 (1905); B. 40, 4362 (1907); 45, 247 (1912); *Karrer*, Helv. 5, 471 (1922).

³⁾ Schweizerische Patentschrift No. 90592.

den Formelbildern hervorgeht, in denen das in Reaktion tretende Wasserstoffatom durch Fettdruck hervorgehoben ist:



Vom stereochemischen Standpunkt aus wäre anzunehmen, dass bei jeder der drei erwähnten Isopropylverbindungen die Alkylierbarkeit um ein analoges Mass gegenüber derjenigen der entsprechenden Äthyl- oder Normalpropylverbindung verringert ist. Dem ist aber nicht so.

Äthyl- oder Normalpropyl-malonester ist leicht unter normalen Bedingungen alkylierbar¹⁾; Isopropyl-malonester ist es so gut wie gar nicht. So versuchten *E. Fischer* und *A. Dilthey*²⁾ die Einführung einer zweiten Isopropylgruppe vergeblich; *Arthur William Crossley* und *Henry Rondel le Sueur*³⁾ versuchten ebenfalls erfolglos diejenige einer Äthylgruppe. Beim Isopropyl-cyanessigester ist gegenüber den anderen Alkyl-cyanessigestern in der Alkylierbarkeit kaum ein Unterschied zu konstatieren. Währenddem also z. B. Isopropyl-äthylmalonester überhaupt nur, wenn auch schwierig, dargestellt werden kann durch Einführung der Isopropylgruppe in den Äthylmalonester (*Arthur William Crossley* l. c.), ist bei dem analogen Cyanessigester die umgekehrte Reihenfolge der Einführung der Alkylgruppen eher günstiger, die Alkylierung gelingt aber in beiden Fällen recht gut⁴⁾. Noch überraschender ist die Tatsache, dass Isopropyl-barbitursäure wesentlich leichter alkylierbar ist, als z. B. die Monoäthyl- oder die Mono-n-propyl-barbitursäure. Die Leichtigkeit der Alkylierung bei der Isopropyl-barbitursäure äussert sich nicht nur darin, dass die Reaktion schon bei relativ niedriger Temperatur vor sich geht, d. h. bei einer Temperatur, bei der die angeführten Analoga überhaupt noch

¹⁾ Vergl. z. B. *Conrad*, A. **204**, 138 (1880).

²⁾ A. **335**, 337 (1904).

³⁾ Soc. **77**, 83 (1900).

⁴⁾ *Emil Fischer*, *Alice Rohde* und *Fritz Brauns*, A. **402**, 366 (1913).

nicht in Reaktion treten, sondern auch in einer wesentlich höheren Ausbeute.

E. Fischer und *A. Dilthey*¹⁾ äthylierten z. B. die Monoäthylbarbitursäure bei 100° mit einer Ausbeute von 50% der Theorie, während, wie aus dem experimentellen Teil zu entnehmen ist, die Einführung z. B. des Allylrestes in die Isopropylbarbitursäure schon bei 25 bis 30° mit einer Ausbeute von über 80% durchführbar ist.

Die Erklärung für das völlig verschiedene Verhalten der erwähnten, einander so nahestehenden Verbindungen liegt vermutlich in dem grossen Aciditätsunterschied zwischen den Malon-ester-, Cyanessigester und Barbitursäure-derivaten. Die Acidität der Barbitursäure ist eine extrem hohe. Ihre Wasserstoffionenkonzentration wurde nach der kolorimetrischen Methode in 0,02-n-Lösung bestimmt zu $p_H = 2,4$. Barbitursäure ist also wesentlich saurer als Essigsäure, deren entsprechende Zahl lautet: $p_H = 3,05$. Die grosse Acidität der Barbitursäure bedingt, dass ihre Alkalisalze eine so stabile Enoldoppelbindung besitzen, dass sich nur die labilsten Alkylhalogenide daran zu addieren vermögen, d. h. die Barbitursäure ist nur mit einigen wenigen, besonders labilen Halogenalkylen alkylierbar, wie z. B. mit Allylbromid²⁾ oder mit α -Bromketonen.

Durch den Eintritt einer Alkylgruppe in den Rest der Barbitursäure wird die Acidität derselben merklich geschwächt. Die geringere Acidität der C-Monoalkylbarbitursäuren im Vergleich zur Barbitursäure bedingt eine Verringerung der Stabilität der Enoldoppelbindung, womit in diesem Fall die Einführung eines Alkylrestes erleichtert wird im Vergleich zu der nicht-substituierten Barbitursäure³⁾.

Der Eintritt der Isopropylgruppe in den Rest der Barbitursäure verringert deren Acidität am stärksten. So wurde z. B. die Acidität der Mono-n-propylbarbitursäure nach der kolorimetrischen Methode in 0,02-n Lösung bestimmt zu $p_H = 2,7$, währenddem die Monoisopropylbarbitursäure die Zahl $p_H = 3,2$ ergab. Die Isopropylbarbitursäure ist die einzige diesbezüglich untersuchte Monoalkylbarbitursäure, deren Acidität geringer ist, als diejenige der Essigsäure.

Im experimentellen Teil wird die besonders grosse Alkylierbarkeit der Isopropylbarbitursäure an einigen Beispielen nachgewiesen. Dieselbe

¹⁾ A. 335 357—358 (1904).

²⁾ D. R. P. 268 158.

³⁾ D. R. P. 268 158 und *E. Fischer* und *A. Dilthey*, A. 335, 357 (1904).

ist unverkennbar, wenn man andere bekannt gewordene Alkylierungen normaler Monoalkyl-barbitursäuren damit vergleicht¹⁾.

Die Tatsache, dass die Einführung einer zweiten Isopropylgruppe in die Isopropyl-barbitursäure schwieriger verläuft, als diejenige der Methyl- oder Allylgruppe, sei noch zum Trost für die Anhänger der sterischen Hinderung hier hervorgehoben; sie beruht aber vermutlich nur auf den besonderen Eigenschaften des Halogenalkyles.

Unter der Voraussetzung, dass der Eintritt der Isopropylgruppe in den Cyanessigester und in den Malonester dieselbe Aciditätsabschwächung zur Folge hat, wie sie im Falle der Barbitursäure von mir nachgewiesen worden ist, ergibt sich folgendes Bild:

Im weniger, aber immer noch kräftig sauren Cyanessigester ist die Abschwächung der Acidität, die durch den Eintritt der Isopropylgruppe verursacht wird, bedeutungslos; da auch wesentlich schwächer saure Methylenverbindungen als der Cyanessigester, wie z. B. der Malonester, noch alkylierbar sind, so ist es auch der Isopropyl-cyanessigester.

Die geringste Acidität der drei erwähnten Verbindungen besitzt der Malonester. Seine Acidität reicht zwar aus, um eine Alkylierung desselben glatt durchführen zu können. Wird diese Acidität aber nur um wenigstens verringert, so verliert die Verbindung die Fähigkeit, alkyliert werden zu können. Dies ist zweifellos der Grund, warum der Isopropyl-malonester nicht alkylierbar ist. Eine Stütze für diese Annahme fand ich gelegentlich einer anderen Untersuchung. Es wurde nämlich festgestellt, dass die Alkylierung des Malonamids mit Natriumäthylat und Äthylbromid nur bis zum Monoäthyl-malonamid führt. Zweifellos wird die Acidität des ohnehin schwach sauren Malonesters durch Überführung in das Amid weiter verringert. Bei dieser Verbindung, deren saurer Charakter unter dem des Malonesters liegt, genügt aber schon die Einführung einer Äthylgruppe, um die Acidität unter das für die Alkylierung erforderliche Minimum hinunterzudrücken. So wird die Nicht-Alkylierbarkeit des Isopropyl-malonesters verständlich, ohne dass dafür die Annahme von sterischer Hinderung herangezogen werden müsste.

Experimentelles.

Arthur William Crossley und *Henri Rondel Le Sueur* (l. c.) stellten zwar die äusserst ungünstig verlaufende Äthylierung des Isopropyl-

¹⁾ *E. Fischer* und *A. Diltthey*, l. c.

malonesters fest, geben aber keine experimentellen Daten, da ihnen nur an der Darstellung des Isopropyl-äthyl-malonesters gelegen war und diese, wenn auch schwierig, schliesslich gelang durch Einführung der Isopropylgruppe in den Monoäthyl-malonester. Mein diesbezügliches Experiment sei deshalb hier angeführt und daran anschliessend drei Versuchsprotokolle, aus denen die leichte Alkylierbarkeit der Isopropyl-barbitursäure hervorgeht. Für die Alkylierung des Isopropyl-cyanessigesters verweise ich auf die Literatur¹⁾.

Versuch zur Äthylierung von Isopropyl-malonester.

23 gr Natrium wurden gelöst in 265 gr absolutem Alkohol und zu der so bereiteten Natriumäthylatlösung 202 gr Isopropyl-malonester gegeben. Alsdann wurde in die im Wasserbad auf ca. 80° erwärmte Lösung allmählich 109 gr Äthylbromid eintropfen gelassen. Sehr bald begann die Abscheidung von Natriumbromid und nachdem alles Äthylbromid zugetropft worden war, wurde noch eine Stunde am Rückfluss gekocht, nach Erkalten vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit 200 cm³ Wasser schied sich ein Öl ab, das nach dem Abtrennen der Natriumbromidlösung im Vakuum destilliert wurde. Ausbeute 190 gr. Eine Probedestillation des so erhaltenen farblosen Öles ergab einen Siedepunkt von 210 bis 220°, derselbe lag also kaum erkennbar über demjenigen des Monoisopropyl-malonesters.

Um zu entscheiden, ob in dem Öl nennenswerte Mengen Isopropyl-äthyl-malonester enthalten sind, wurde dasselbe zwecks Überführung in krystallisierbare Abkömmlinge mit Harnstoff und Natriumäthylat kondensiert, nach den von *E. Fischer* und *A. Dilthey*²⁾ für die Darstellung der Mono-isopropyl-barbitursäure angegebenen Bedingungen. Nach Absaugen der Reaktionsmasse und Aufnehmen des festen Rückstandes mit kaltem Wasser konnte aus der alkalischen Lösung durch Neutralstellen mit Essigsäure keine Abscheidung erzielt werden, d. h. eine Dialkyl-barbitursäure war nicht oder nur in verschwindender Menge vorhanden. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion schied sich annähernd reine Isopropyl-barbitursäure in guter Ausbeute ab, die den Schmelzpunkt von 212° (unkorrigiert) auch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser kaum mehr änderte.

¹⁾ *E. Fischer*, l. c.

²⁾ *A. 335, 358 (1904).*

Isopropyl-methyl-barbitursäure.

85 gr Isopropyl-barbitursäure wurden gelöst in 305 gr Natronlauge von 6,7%, dann 75 gr Methyljodid zugesetzt und 24 Stunden im Wasserbad von 40° unter emulgierendem Rühren erwärmt. Die Entlüftung des Apparates erfolgte der Sicherheit halber durch einen Rückflusskühler. Nach 24 Stunden hatte sich reichlich Methyl-isopropyl-barbitursäure abgeschieden, dieselbe wurde nach dem Erkalten abgesaugt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die Isopropyl-methyl-barbitursäure bildet farblose Krystalle vom Smp. 186 bis 187°. Sie ist schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in der Wärme.

0,3170 gr Subst. gaben 0,6088 gr CO₂ und 0,1878 gr H₂O

C₈H₁₂O₃N₂ Ber. C 52,15 H 6,57%
 Gef. „ 52,37 „ 6,65%

Isopropyl-allyl-barbitursäure.

85 gr Isopropyl-barbitursäure werden übergossen mit 250 cm³ Wasser und durch Zufügen der berechneten Menge ca. 30-proz. Natronlauge in Lösung gebracht. Die wässrige Lösung von isopropyl-barbitursäurem Natrium wird nun emulgierend verrührt mit 65 gr reinem Allylbromid bei einer Anfangstemperatur von 25 bis 30°. Die Reaktion ist zunächst von einer geringen Wärmeentwicklung begleitet, weshalb bei nicht zu kleinen Ansätzen Wärmezufuhr sich erübrigt. Nach ca. 12 Stunden ist die Reaktion beendet. Es resultiert eine dünnbreiige Masse, die nach gutem Abkühlen abfiltriert wird. Die auf dem Saugfilter zurückbleibende Isopropyl-allyl-barbitursäure wiegt getrocknet mindestens 85 gr, das sind über 80% der theoretisch berechneten Menge. Durch einmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder viel Wasser wird die Isopropyl-allyl-barbitursäure völlig rein erhalten.

Die Isopropyl-allyl-barbitursäure bildet farblose Krystalle vom Smp. 137 bis 138°. Sie löst sich in Wasser ziemlich schwer. Auffallend gross ist ihre Löslichkeit in Alkohol, Äther und Benzol im Vergleich zu den bekannten Dialkyl-barbitursäuren; sie löst sich auch unverändert in kalter verdünnter Natronlauge, aus der sie beim Ansäuern (auch durch Kohlendioxyd) unverändert abgeschieden wird.

0,2162 gr Subst. gaben 0,4534 gr CO₂ und 0,1305 gr H₂O

C₁₀H₁₄O₃N₂ Ber. C 57,12 H 6,71%
 Gef. „ 57,21 „ 6,75%

Di-isopropyl-barbitursäure.

85 gr Isopropyl-barbitursäure werden übergossen mit 225 cm³ Wasser und durch Zusatz von 68 gr Natronlauge von 30 Gew.-proz. in Lösung gebracht. Darauf lässt man 65 gr Isopropylbromid zufließen und erwärmt so lange unter Rühren am Rückfluss im Wasserbad von 55 bis 60°, bis das Isopropylbromid verschwunden ist, d. h. das Sieden trotz etwas erhöhter Temperatur aufgehört hat, wozu gegen 48 Stunden erforderlich sind. Die ausgeschiedene rohe Di-isopropyl-barbitursäure wird abgesaugt. Zu ihrer Reinigung wird die rohe Säure in möglichst wenig eiskalter verdünnter Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung unter Eiskühlung und Rühren mit Kohlendioxyd gesättigt. Die abgesaugte Fällung wird aus mit Essigsäure angesäuertem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose glänzende Krystalle, die erst über 230° unter Zersetzung schmelzen. Die Di-isopropyl-barbitursäure ist sehr schwer löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, unverändert löslich in kalter verdünnter Natronlauge und unlöslich in Bicarbonat. Ihre wässrige Suspension oder Lösung reagiert auf Lackmus annähernd neutral.

0,1949 gr Subst. gaben 0,4046 gr CO₂ und 0,1355 gr H₂O

C₁₀H₁₆O₃N₂ Ber. C 56,57 H 7,60%

Gef. „ 56,64 „ 7,74%

Basel, im Dezember 1922.

Wissenschaftliches Laboratorium der *F. Hoffmann-La Roche & Co.*
Aktiengesellschaft.

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe. III. Hydrierung des Tyrosins

von

E. Waser und E. Brauchli.

(4. I. 23.)

Die Hydrierung des Phenylalanins und seiner Abkömmlinge bietet in mannigfacher Hinsicht Interesse. Die zu erwartende Änderung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit und des optischen Drehungsvermögens, wie die Änderung der chemischen und besonders der physiologischen Eigenschaften beim Übergang vom aromatischen zum alicyclischen Zustand kann nicht genau vorausgesagt werden und lockt daher zum Studium dieser Umwandlung.

Vor einiger Zeit hat *A. Weinhausen*¹⁾ versucht, Phenylalanin, Tyrosin, Phenyläthylamin und p-Oxy-phenyläthylamin (Tyramin) mit Hilfe von Katalysatoren zu hydrieren. Drei dieser Verbindungen setzten seinen zahlreichen und energischen Bemühungen Widerstand entgegen und liessen sich nicht hydrieren. Einzig beim Phenyläthylamin wurde ein teilweiser Erfolg erzielt. Während sich nämlich das synthetische Phenyläthylamin nicht hydrieren liess, gelang es *Weinhausen*, dem durch Decarboxylierung von Phenylalanin erhaltenen Amin sechs Atome Wasserstoff anzulagern und das von *Wallach*²⁾ schon auf anderem Wege erhaltene Cyclohexyläthylamin zu gewinnen. Worauf der Misserfolg beim synthetischen Phenyläthylamin und bei den andern drei Verbindungen zurückzuführen ist, kann nur vermutet werden. Wir glauben, dass die Substanzen, die *Weinhausen* zur Verfügung standen, von hartnäckig anhaftenden Begleitstoffen verunreinigt waren, die sich auch durch vielfaches Umkrystallisieren nicht entfernen liessen und die katalytische Hydrierung verhinderten.

Wenn uns die unten beschriebene Hydrierung des zuerst in Angriff genommenen Tyrosins trotz der wenig ermutigenden Resultate *Weinhausens* geglückt ist, so schreiben wir dies hauptsächlich dem Umstande zu, dass wir nur mit äusserster Sorgfalt gereinigte Materialien zur Reaktion brachten.

¹⁾ *A. Weinhausen*, *Biochemical Journal* **11**, 273 (1917).

²⁾ *O. Wallach*, *A.* **359**, 287 (1908).

Da wir inzwischen auch die Hydrierung des p-Oxyphenyläthylamins begonnen haben und ferner das Phenylalanin, das Dioxy-phenylalanin, das Histidin und das Tryptophan samt zugehörigen Aminen in den Bereich unserer Untersuchungen ziehen wollen, möchten wir die Herren Kollegen um Überlassung dieses Arbeitsgebietes ersuchen.

Experimenteller Teil.

Wir verwendeten für unsere Versuche bisher ausschliesslich Platinschwarz als Katalysator, haben aber die Absicht, auch Palladiumschwarz, sowie kolloidale Platinmetalle auf ihre Eignung zu untersuchen¹⁾. Das Platinschwarz bereiteten wir uns nach der exakten Vorschrift von *R. Willstätter* und *E. Waldschmid-Leitz*²⁾. Wir verzichteten allerdings darauf, das sorgfältig gefällte und gewaschene Platinschwarz zu trocknen und bewahrten es stets unter Wasser in einer gut schliessenden Pulverflasche auf. Dies hat zwar den Nachteil, dass man das zur Hydrierung nötige Platinschwarz nicht willkürlich, sondern nur schätzungsweise vorher dosieren kann. Dieser Nachteil ist nicht bedeutend, denn man kann das Platin nach beendeter Hydrierung auf einem aschefreien Filter sammeln und nach dem Veraschen wägen, und ausserdem bietet diese Aufbewahrungsart den grossen Vorteil, dass man nicht riskieren muss, das sehr aktive und in trockenem Zustand pyrophore Platin u. U. durch Verpuffung zu verlieren, wie dies dem Einen von uns schon vorgekommen ist. Will man die Hydrierung in organischen Lösungsmitteln vornehmen, so fällt es nicht schwer, durch mehrfaches Dekantieren das Wasser durch das organische Lösungsmittel zu ersetzen.

Den Wasserstoff bereiteten wir uns im *Kipp*'schen Apparat aus reinem granuliertem Zink und reiner, verdünnter Schwefelsäure, wobei es sich als vorteilhaft erwies, der Schwefelsäure eine kleine Menge Kupfersulfat zuzusetzen. Der Wasserstoff wurde durch vier Waschflaschen geleitet, die nacheinander basische Bleiacetatlösung, Silbernitratlösung, mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung und Kalilauge (1:1) enthielten und schliesslich durch Passieren eines mit Palladium-asbest gefüllten und schwach erhitzten Quarzröhrchens von ev. noch beigemengtem Sauerstoff befreit. Als Sperr-

1) Die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich hat uns in dankenswerter Weise die Mittel zur Anschaffung von Platin und Palladium für diese und spätere Arbeiten zur Verfügung gestellt. *W.*

2) *R. Willstätter* und *E. Waldschmid-Leitz*, *B.* 54, 113 (1921).

flüssigkeit in den Gasometern diente destilliertes Wasser. Bei spätern Versuchen liessen wir das Palladium-asbeströhrchen weg und mischten dem Wasserstoff sogar bis 5 Prozent Sauerstoff bei, weil sich herausstellte, dass die Hydrierung dadurch wesentlich beschleunigt, und ausserdem das häufige Aktivieren des Platins mit Luft oder Sauerstoff vermieden werden konnte.

Das zur Hydrierung gelangende Tyrosin endlich war durch Hydrolyse von Kasein oder Weizeneiweiss gewonnen worden. Es wurde ursprünglich durch mehrfaches Auflösen in Natronlauge, Kochen mit Tierkohle, Fällen mit Salzsäure und gründliches Auswaschen mit Wasser gereinigt. Wir gewannen aber den Eindruck, dass bei dieser Behandlungsweise das optische Drehungsvermögen des Tyrosins stark leidet und reinigten es deshalb später durch drei- bis viermaliges Auskrystallisieren aus heissem Wasser unter anfänglichem Zusatz von gereinigter Tierkohle.

Die Hydrierung wurde in einem Apparat vorgenommen, wie er schon früher von dem Einen von uns¹⁾ konstruiert und beschrieben wurde. Als Gasometer dienten uns bei kleinen Versuchen 1 Liter-Messcyylinder, bei grösseren Versuchen 5 bis 6 Liter haltende Flaschen, die wir uns selbst kalibrierten. Die Hydrierung wurde unter ganz geringem Überdruck, der von 20 bis 100 cm Wassersäule schwankte, vorgenommen.

Hydrierung von Tyrosin in alkalischer Lösung.

1,136 gr Tyrosin gelöst in 25 cm³ 0,5-n. Natronlauge (berechnete Menge) nahmen in 28 Stunden (Schütteldauer) 150 cm³ Wasserstoff auf. Es wurde verschiedene Male aktiviert, doch war auch bei länger (20 Std.) fortgesetztem Schütteln keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr zu bemerken. Die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff würde 408 cm³ betragen; da sie bei weitem nicht erreicht war, so wurde der Versuch als aussichtslos abgebrochen.

Hydrierung von Tyrosin in neutraler Suspension.

Die Hydrierung in neutralem Medium bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Will man nicht unverhältnismässig grosse Flüssigkeitsmengen in Arbeit nehmen, so muss man das Tyrosin in Wasser suspendieren. Diese Suspensionen zeigen aber die lästige Eigenschaft, beim Schütteln

¹⁾ E. Waser, Diss. Zürich 1911; s. a. H. Spinner, Kohlenwasserstoffe, im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (E. Abderhalden) Abt I, Teil 4, Heft 1, pag. 29.

äusserst stark zu schäumen, wodurch das Platinschwarz nicht mehr genügend in Berührung mit dem Wasserstoff kam. Durch Zusatz von wenig Alkohol konnte zwar das Schäumen etwas zurückgedrängt werden, aber es gelang uns doch nur in ganz wenigen Fällen, die Hydrierung in relativ kurzer Zeit zu Ende zu führen.

Z. B. wurden 2,0 gr Tyrosin in 50 cm³ Wasser suspendiert und in der Schüttelente in Wasserstoffatmosphäre mit 0,5 gr Platinmohr unter häufigem Aktivieren geschüttelt. Nach ungefähr 25-stündigem Schütteln war die Wasserstoffaufnahme beendet, die Lösung war vollständig klar geworden und reagierte gesättigt gegen soda-alkalische Permanganatlösung. Spätere Versuche, das Tyrosin in wässriger Suspension als solches zu hydrieren, erforderten stets das Mehrfache an Schütteldauer und ähnlich günstige Verhältnisse wurden nicht mehr erzielt. Wir versuchten auch, die Hydrierungsdauer durch Erwärmen bis auf ungefähr 80° abzukürzen, mit dem einzigen Erfolge, dass dann das Schäumen noch stärker wurde und die Hydrierung eher noch mehr Zeit beanspruchte.

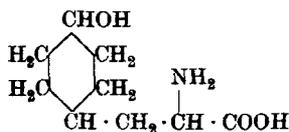
Hydrierung von Tyrosin in salzsaurer Lösung.

Am glattesten verlief die Hydrierung in salzsaurer Lösung. Von den vielen Versuchen, die wir in diesem Medium anstellten, sei nur einer erwähnt. 18,1 gr Tyrosin wurden mit 2,5 gr Platinschwarz in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt und absorbierten nach ungefähr 90-stündigem Schütteln und 12-maligem Aktivieren keinen Wasserstoff mehr. Das Tyrosin hatte in dieser Zeit die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff (6,72 Liter) aufgenommen und verhielt sich vollkommen gesättigt gegen Permanganat. Ein anderer Versuch, der in einer mit Thermometer versehenen, mit Widerstandsdraht umwickelten und auf 80° erwärmten Schüttelente angesetzt wurde, ergab starkes Schäumen und verkürzte die Dauer der Hydrierung keineswegs. Auch Steigerung des Überdrucks auf eine Viertelatmosphäre ergab keine merkliche Beschleunigung.

Bei der Hydrierung in salzsaurer Lösung erweist es sich als vorteilhaft, auf ein Mol. Tyrosin nicht mehr und nicht weniger als 2 Mol. Chlorwasserstoff anzuwenden. Bei Zusatz der auf Tyrosin-chlorhydrat berechneten Menge Salzsäure bildet sich, wahrscheinlich infolge von Dissoziation, eine Abscheidung, die nachteilig auf das Fortschreiten der Hydrierung einwirkt. Bei Verwendung von mehr als der oben angegebenen Menge Salzsäure bildet sich gegen das Ende der Hydrierung ebenfalls eine Abscheidung, diesmal von Hexahydrotyrosin-chlorhydrat,

das in stärkerer Salzsäure schwer löslich ist. Beide Abscheidungen bewirken starkes Schäumen und dadurch eine Verzögerung der Wasserstoffaufnahme.

1-Hexahydrotyrosin.



Nach der Hydrierung des freien Tyrosins in wässriger Suspension erhält man das Hexahydrotyrosin durch Abfiltrieren und Eindampfen der Hydrierungsflüssigkeit im Vakuum quantitativ und in analysenreinem Zustande. Die Isolierung des Hexahydroproduktes aus dem Chlorhydrat ist ebenfalls einfach. Bei der Verwendung von Silberoxyd machten wir dieselben schlechten Erfahrungen wie *E. Fischer*¹⁾ bei der Isolierung des Alanins aus seinem Chlorhydrat: man ersetzt das Silberoxyd vorteilhaft durch frisch gefälltes Bleioxyd.

Das freie Hexahydrotyrosin löst sich in weniger als 25 Teilen kaltem Wasser und ist in der Hitze noch bedeutend leichter löslich. Es krystallisiert daraus in Form mikroskopisch kleiner, strahlig oder kugelig angeordneter, spitzer Nadeln. Es zeigt die Eigenschaft, relativ schwer in Lösung zu gehen, aber, einmal gelöst, sich auch ziemlich schwer wieder auszuschcheiden. Aus Alkohol, in dem es ebenfalls löslich ist, scheidet sich das Hexahydrotyrosin in Form kugelig Aggregate von derben Nadelchen aus, die aber nur bei sehr starker Vergrößerung sichtbar werden. Der Schmelzpunkt wurde wie beim Tyrosin und ähnlichen Aminosäuren im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt. Beim Eintauchen in das auf 260° vorgewärmte Bad und schnellem Erhitzen schmilzt die neue Aminosäure nach vorherigem Sintern bei 307° (korr.) unter Aufschäumen. Soda-alkalische Permanganatlösung wird durch das freie Hexahydrotyrosin nicht entfärbt. Gegen Brom in Chloroformlösung ist es ebenfalls ziemlich beständig, Entfärbung erfolgt erst nach längerer Zeit. Die *Millon'sche* Reaktion und auch die Tyrosinase-reaktion auf frischen Kartoffelscheiben verlaufen negativ.

Besonders interessant scheint uns, dass das ohne Änderung der Konfiguration aus 1-Tyrosin entstandene Hexahydrotyrosin in salz-

¹⁾ *E. Fischer*, B. 32, 2451 (1899).

saurer Lösung im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nach rechts dreht. Das zur Hydrierung benützte Tyrosin zeigte folgende Werte:

1,000 gr *l*-Tyrosin gelöst in 25,00 cm³ 4-proz. Salzsäure. Gesamtgewicht 26,4270 gr

$$D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,033. \quad \alpha = -0,434 \quad [\alpha]_{D}^{20^{\circ}} = -11,11^{\circ}$$

Beim Hexahydrotyrosin fanden wir demgegenüber:

1,0332 gr Hexahydrotyrosin gelöst in 25,00cm³ 4-proz. Salzsäure. Gesamtgew. 26,4602 gr

$$D_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,028. \quad \alpha = +0,529. \quad [\alpha]_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = +13,18^{\circ}$$

I. 0,009790 gr Subst. gaben 0,02081 gr CO₂ und 0,00799 gr H₂O

II. 0,011607 gr Subst. gaben 0,776 cm³ N₂ 19°, 719 mm)

C₉H₁₇O₃N Ber. C 57,75 H 9,10 N 7,49 %

Gef. I „ 57,98 „ 9,13 %

„ II „ „ 7,39 %

Das Hexahydrotyrosin-chlorhydrat wird beim Verdunsten der wässrigen Lösung in grossen, farblosen silberglänzenden Blättchen, aus Alkohol dagegen in Nadelchen erhalten. Es bildet sehr leicht übersättigte Lösungen und ist in heissem Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich. Auch in kaltem Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in Propylalkohol und Essigester, unlöslich in Chloroform. Am besten erhält man es aus heissem Alkohol auf Zusatz von Essigester. Es schmilzt nach vorherigem Sintern bei 249° (korr.) unter starkem Aufschäumen.

0,2817 gr Subst. gaben 0,1802 gr AgCl.

C₉H₁₆O₃NCl Ber. Cl 15,85 % Gef. Cl 15,82 %

Das Hexahydrotyrosin-chloroplatinat wurde durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen des Chlorhydrats und von Platinchlorwasserstoffsäure in wässriger Lösung und durch Eindunsten im Vakuumexsikkator in Form kleiner, hellgelber Nadelchen erhalten. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung scharf bei 204° (korr.). Das Doppelsalz enthält 3 Molekeln Krystallwasser, die bei 110 bis 115° abgegeben werden.

0,2120 gr Subst. gaben 0,0142 gr H₂O und 0,0497 gr Pt.

(C₉H₁₇O₃N)₂ · H₂PtCl₆ + 3 H₂O Ber. H₂O 6,45 Pt 23,27 %

Gef. „ 6,70 „ 23,44 %.

Das Hexahydrotyrosin-pikrat wurde durch Zusammenfügen der Komponenten erhalten. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung schied es sich in Form sehr schöner, strahlig angeordneter, gelber Nadeln aus und auch aus Alkohol, in dem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, scheidet es sich beim Abkühlen in ähnlicher Form

aus. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem Wasser wenig, in Äther und Chloroform fast gar nicht löslich. Es schmilzt nach vorherigem Sintern bei 196° (korr.) unter Schwärzung.

Monobenzoylverbindung. 0,42 gr Hexahydrotyrosin wurden mit überschüssiger Kaliumbicarbonatlösung versetzt und in kleinen Portionen und unter Schütteln ein Überschuss von Benzoylchlorid zugesetzt. Es wurde dann bis zum Verschwinden des Säurechloridgeruchs auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde die Benzoësäure durch Extrahieren mit Petroläther entfernt, das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und mit Wasser versetzt, worauf sich das Monobenzoylderivat in Form glänzender, farbloser Blättchen abschied. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Die wässrige Lösung zeigt schwach saure Reaktion, woraus wir schliessen, dass die Benzoylgruppe am Stickstoff haftet. Die Substanz schmolz nach vorherigem Sintern nicht ganz scharf bei 186° (korr.) ohne Zersetzung.

0,010585 gr Subst. gaben 0,465 cm³ N₂ (19°, 726 mm)

C₁₆H₂₁O₄ N Ber. N 4,82% Gef. N 4,91%.

Phenylisocyanatverbindung. 0,5 gr Hexahydrotyrosin-chlorhydrat wurden mit 0,3 gr Ätznatron in wenig Wasser gelöst und 0,2 gr Phenylisocyanat in kleinen Portionen ohne Kühlung und unter starkem Schütteln hinzugeben. Von einer kleinen Trübung wurde abfiltriert und nach starkem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Die Phenylisocyanatverbindung wurde dann abfiltriert, liess sich aber nicht krystallinisch erhalten, wenigstens nicht in der von uns dazu verwendeten kurzen Zeit. Sie wurde deshalb sofort weiter verarbeitet.

Phenylhydantoin des Hexahydrotyrosins. Die Phenylureidosäure wurde 2 Stunden mit 50-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und schied sich nach dem Trocknen und langsamen Eindunsten der ätherischen Lösung in Form schöner Nadeln aus, die nach dem Behandeln der ätherischen Lösung mit Tierkohle farblos erhalten wurden. Die Substanz schmolz zwischen 159° und 161° (korr.) ohne Zersetzung.

0,009710 gr Subst. gaben 0,848 cm³ N₂ (17°, 730 mm).

C₁₆H₂₀O₃N₂ Ber. N 9,72% Gef. N 9,87%.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe IV. Über die Rotationsdispersion des Tyrosins und einiger seiner Derivate

von
E. Waser.
(14. I. 23.)

Es erscheint sehr auffallend, dass fast alle Derivate des natürlichen, linksdrehenden Tyrosins die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts drehen. Eine auf Vollständigkeit keinen Anspruch machende Durchsicht der einschlägigen Literatur ergibt in knapper Zusammenstellung ungefähr folgendes Bild:

Derivate des l-Tyrosins	$[\alpha]_D^{200}$	Lösungsmittel	Literatur- stelle
Formyl-tyrosin	+ 84,8	Alkohol	1)
Benzoyl-tyrosin	+ 18,29	5-proz. KOH	2)
Benzoyl-tyrosin	+ 19,25	8-proz. KOH	2)
Glycyl-tyrosin	+ 46,7	Wasser ?	3)
Glycyl-tyrosin-äthylester-chlorhydrat	+ 15,1	Wasser	4)
Glycyl-tyrosin,Naphtalinsulfoverbindung	+ 17,9	n. NaOH	5)
l-Tyrosyl-glycinäthylester-chlorhydrat	+ 14,1	Wasser	4)
Monopalmityl-tyrosin	+ 24,35	Alkohol	6)
Palmityl-tyrosin-palmitinäther	+ 15,28	Alkohol	6)
N-Methyl-tyrosin (Ratanhin)	+ 19,79	10-proz. HCl	7)
Tyrosin-methylester	+ 25,75	Methylalkohol	4)
Tyrosin-äthylester	+ 20,4	abs. Alkohol	8)
Tyrosin-amid	+ 19,5	Wasser	10)
Chloracetyl-carbomethoxy-tyrosin	+ 48,7	Alkohol	11)
l-Leucyl-tyrosin	+ 10,37	Wasser	12)
d-Alanyl-tyrosin	+ 43,14	Wasser	12)
Glycyl-l-tyrosinanhidrid	+ 126,4	Ammoniak	4)

1) *E. Fischer*, B. **40**, 3704 (1907).

2) *E. Fischer*, B. **32**, 3638 (1899).

3) *E. Abderhalden* und *B. Oppler*, H. **53**, 294 (1907).

4) *E. Fischer* und *W. Schrauth*, A. **354**, 294 (1907).

5) *E. Fischer* und *P. Bergell*, B. **36**, 2592 (1903).

6) *E. Abderhalden* und *C. Funk*, H. **65**, 61 (1910).

7) *E. Fischer* und *W. Lipschütz*, B. **48**, 378 (1915).

8) *E. Fischer*, B. **41**, 850 (1908).

9) *E. Fischer*, B. **34**, 433 (1901).

10) *Königs* und *Mylo*, B. **41**, 4427 (1908).

11) *E. Fischer*, B. **41**, 2860 (1908).

12) *E. Abderhalden* und *A. Hirszowski*, B. **41**, 2840 (1908).

Man hat direkt Mühe, ein linksdrehendes Derivat des Tyrosins zu finden. Als einzige, einfachere Substanz, die gleichsinnig wie das natürliche Tyrosin dreht, war bisher nur das Tyrosin-anhydrid bekannt. Es dreht¹⁾ in n. Natronlauge 223,8° nach links.

Die Zahl der nach rechts drehenden Derivate des Tyrosins ist durch unsere vorangegangenen Untersuchungen²⁾ noch vermehrt worden. Sowohl das Mononitro- und Monoamino-tyrosin, die zwar schon lange bekannt, aber als inaktiv angesehen worden sind, wie auch das 3,5-Dinitro- und das 3,5-Diamino-tyrosin³⁾ drehen nach rechts und ihnen schliesst sich das neuerdings erhaltene Hexahydro-tyrosin an. Merkwürdigerweise dreht aber das aus dem Amino-tyrosin durch Diazotieren und Verkochen erhaltliche 3,4-Dioxy-phenylalanin, dessen Konfiguration noch die gleiche sein muss wie diejenige des Tyrosins, wieder gleich wie dieses, nämlich nach links.

Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten vermag ich bisher leider nicht zu geben. Man könnte vermuten, dass die Drehrichtung durch das Lösungsmittel beeinflusst würde. Dies ist aber schon deshalb wenig wahrscheinlich, weil natürliches Tyrosin in saurer wie in alkalischer Lösung nach links dreht. Auch die positive oder negative Natur der Substituenten spielt keine Rolle, denn die Einführung einer Methylgruppe hat beispielsweise genau dieselbe Wirkung wie die Acylierung, nämlich Umkehrung der Linksdrehung in eine Rechtsdrehung. Ebenso wenig lässt sich der Grund dieser merkwürdigen Erscheinung in der Molekulargrösse der eingeführten Atomgruppen finden: die Perhydrierung hat genau wie die Einführung des Palmitylrestes die Umkehrung der Links- in die Rechtsdrehung zur Folge.

Nun haben kürzlich *P. Karrer* und *W. Kaase*⁴⁾ gezeigt, dass beim Übergang von Glutaminsäure in Chlorglutarsäure, oxyglutarsaures Zink, Oxyglutarsäure und ihr Lacton insofern auffallende Regelmässigkeiten zu beobachten sind, als die Rotationsdispersionskurven nur da gleich gerichtet bleiben, wo keine Konfigurationsänderungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms anzunehmen sind, während sie in

¹⁾ *E. Fischer* und *W. Schrauth*, A. 354, 21 (1907).

²⁾ *E. Waser* und *M. Lewandowski*, Helv. 4, 657 (1921); *E. Waser* und *E. Brauchli*, s. vorhergehende Abhandlung.

³⁾ Die beiden Körper wurden gemeinschaftlich mit Herrn Dr. *Labouchère* in der Absicht hergestellt, zum Trioxy-phenylalanin zu gelangen. Das Pyrogallyl-alanin ist aber so unbeständig, dass es uns bisher nicht gelang, es in reinem Zustand zu fassen. Wir werden später auf diese Versuche zurückkommen.

⁴⁾ *P. Karrer* und *W. Kaase*, Helv. 2, 436 (1919); 3, 244 (1920); s. a. *G. W. Clough*, Helv. 3, 233 (1920).

entgegengesetztem Sinne verlaufen, wo eine Änderung der Konfiguration anzunehmen ist. Man könnte erwarten, dass trotz der verschiedenen Drehrichtung sämtliche Rotationsdispersionskurven des Tyrosins und seiner Derivate gleichsinnig verlaufen, da durch keine der oben erwähnten Substitutionen die Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms geändert wird. Es hat mich interessiert, wenigstens bei den von mir und meinen Mitarbeitern in letzter Zeit hergestellten Tyrosinderivaten nachzusehen, ob diese Annahme gerechtfertigt sei. Die im Folgenden mitgeteilten Zahlen und Kurven zeigen aber sehr deutlich, dass der Verlauf der Rotationsdispersionskurven keineswegs gesetzmässig mit der Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms verknüpft ist und die Hoffnung, durch diese kleine Untersuchung vielleicht etwas Licht in die Verhältnisse bei der *Walden'schen* Umkehrung zu bringen, hat sich leider nicht erfüllt.

Experimenteller Teil.

Die Substanzen wurden, wo nichts anderes angegeben ist, stets in 4-proz. Salzsäure gelöst, um vergleichbare Verhältnisse zu haben. Die Konzentration konnte nicht überall gleich gewählt werden, weil verschiedene stark gefärbte Körper grössere Verdünnung erheischten.

1. l-Tyrosin. 0,4009 gr l-Tyrosin gelöst in 10,0 cm³ Salzsäure. Gesamtgewicht 10,6266 gr, $D_4^{15} = 1,0325$, Prozentgehalt = 3,7727¹⁾, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{15}$	= - 0,400	$[\alpha]_{C=656,3}^{15}$	= - 10,27°
$\alpha_{626,0}^{15}$	= - 0,440	$[\alpha]_{626,0}^{15}$	= - 11,30°
$\alpha_{D=589,3}^{15}$	= - 0,479	$[\alpha]_{D=589,3}^{15}$	= - 12,30°
$\alpha_{567,5}^{15}$	= - 0,512	$[\alpha]_{567,5}^{15}$	= - 13,14°
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{15}$	= - 0,536	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{15}$	= - 13,76°
$\alpha_{E=527,0}^{15}$	= - 0,569	$[\alpha]_{E=527}^{15}$	= - 14,61°

¹⁾ In die erste Abhandlung aus dieser Untersuchungsreihe (*Waser und Lewandowski*, *Helv.* **4**, 657 (1921)) hat sich, wie wir nachträglich bemerkten, ein Fehler eingeschlichen. Die dort für das natürliche l-Tyrosin angewandte Konzentration betrug nicht 3,6488 %, sondern wie hier, 3,7727%. Demgemäss steigt der Wert der spezifischen Drehung des Tyrosins auf - 12,30° und die Fussnote 2) auf S. 660 kann dann gestrichen werden.

2. 1-3-Nitrotyrosin. 0,4013 gr Substanz gelöst in 20,0 cm³ Salzsäure, Gesamtgewicht 20,7678 gr, $D_4^{15^\circ} = 1,0308$, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{15}$	= + 0,026	$[\alpha]_{C=656,3}^{15}$	= + 1,31°
$\alpha_{626,0}^{15}$	= + 0,047	$[\alpha]_{626,0}^{15}$	= + 2,36°
$\alpha_{D=589,3}^{15}$	= + 0,064	$[\alpha]_{D=589,3}^{15}$	= + 3,21°
$\alpha_{567,5}^{15}$	= + 0,076	$[\alpha]_{567,5}^{15}$	= + 3,82°
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{15}$	= + 0,079	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{15}$	= + 3,97°

Da das Nitrotyrosin-chlorhydrat ziemlich stark gelb ist, konnte die Drehung bei Licht von grösserer oder kleinerer Wellenlänge nicht untersucht werden.

3. 1-3-Amino-tyrosin. 0,4840 gr Substanz gelöst in 12,0 cm³ Salzsäure, Gesamtgewicht 12,6750 gr, $D_4^{15^\circ} = 1,0361$, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{15}$	= - 0,146	$[\alpha]_{C=656,3}^{15}$	= - 3,69°
$\alpha_{626,0}^{15}$	= - 0,146	$[\alpha]_{626,0}^{15}$	= - 3,69°
$\alpha_{D=589,3}^{15}$	= - 0,143	$[\alpha]_{D=589,3}^{15}$	= - 3,61°
$\alpha_{567,5}^{15}$	= - 0,141	$[\alpha]_{567,5}^{15}$	= - 3,56°
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{15}$	= - 0,140	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{15}$	= - 3,54°

Licht von grösserer oder kleinerer Wellenlänge konnte nicht mehr untersucht werden, da die Lösung für solches Licht nicht durchlässig genug war.

4. 1-Tyrosin-3-diazoniumchlorid. 0,98 gr 1-Amino-tyrosin wurden in 16,75 cm³ Salzsäure aufgelöst und mit 0,77 gr Silbernitrit bei -2° bis 0° diazotiert. Die ziemlich dunkle Diazolösung wurde mit 31,5 cm³ Salzsäure verdünnt, war aber auch dann noch so intensiv rot gefärbt, dass nur wenige Werte bestimmt werden konnten. Gewicht des Diazoniumchlorids (ber.) 1,22 gr, Gewicht der Salzsäure (ber.) 48,195 gr, $D_4^{20^\circ} = 1,0271$, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{661,5}^{20} = + 0,178$	$[\alpha]_{661,5}^{20} = + 7,02^{\circ}$
$\alpha_{C=656,3}^{20} = + 0,198$	$[\alpha]_{C=656,3}^{20} = + 7,81^{\circ}$
$\alpha_{626,0}^{20} = + 0,241$	$[\alpha]_{626,0}^{20} = + 9,50^{\circ}$
$\alpha_{D=589,3}^{20} = + 0,301$	$[\alpha]_{D=589,3}^{20} = + 11,87^{\circ}$

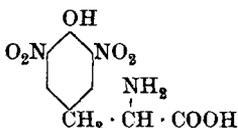
5. 1-3,4-Dioxy-phenylalanin. 0,4819 gr Substanz gelöst in 12,0 cm⁵ Salzsäure, Gesamtgewicht 12,6632 gr, $D_4^{15^{\circ}} = 1,0355$, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{15} = - 0,451$	$[\alpha]_{C=656,3}^{15} = - 11,44^{\circ}$
$\alpha_{626,0}^{15} = - 0,465$	$[\alpha]_{626,0}^{15} = - 11,80^{\circ}$
$\alpha_{D=589,3}^{15} = - 0,502$	$[\alpha]_{D=589,3}^{15} = - 12,74^{\circ}$
$\alpha_{567,5}^{15} = - 0,533$	$[\alpha]_{567,5}^{15} = - 13,53^{\circ}$
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{15} = - 0,592$	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{15} = - 15,02^{\circ}$

Es wurde ferner versucht, die Drehung in wässriger Lösung zu bestimmen. Die erhaltenen Werte sind allerdings nicht so genau, wie die bisher mitgeteilten, da sich die Lösung durch Ausscheidung des Dioxy-phenylalanins rasch trübte und sehr schnell abgelesen werden musste. 0,2042 gr Substanz gelöst in 15,5 cm³ heissem Wasser, Gesamtgewicht 15,6636 gr. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur konnte die Dichte und einige Drehwerte bestimmt werden. $D_4^{15^{\circ}} = 1,0049$, 2,5 cm-Rohr.

$\alpha_{626,0}^{15} = - 0,108$	$[\alpha]_{626,0}^{15} = - 32,3^{\circ}$
$\alpha_{D=589,3}^{15} = - 0,128$	$[\alpha]_{D=589,3}^{15} = - 39,5^{\circ}$
$\alpha_{560,0}^{15} = - 0,138$	$[\alpha]_{560,0}^{15} = - 42,5^{\circ}$

6. 1-3,5-Dinitro-tyrosin.



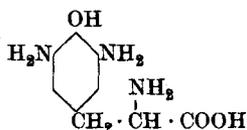
0,3033 gr Substanz gelöst in 20,0 cm³ Salzsäure, Gesamtgewicht 20,6688 gr, $D_4^{15^\circ} = 1,0296$, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{15} = + 0,118$	$[\alpha]_{C=656,3}^{15} = + 7,81^\circ$
$\alpha_{626,0}^{15} = + 0,142$	$[\alpha]_{626,0}^{15} = + 9,40^\circ$
$\alpha_{D=589,3}^{15} = + 0,173$	$[\alpha]_{D=589,3}^{15} = + 11,45^\circ$
$\alpha_{567,5}^{15} = + 0,199$	$[\alpha]_{567,5}^{15} = + 13,17^\circ$
$\alpha_{\text{gr Hg}=546,3}^{15} = + 0,216$	$[\alpha]_{\text{gr Hg}=546,3}^{15} = + 14,30^\circ$
$\alpha_{E=527,0}^{15} = + 0,249$	$[\alpha]_{E=527,0}^{15} = + 16,48^\circ$

Dasselbe Präparat wurde auch in alkalischer Lösung untersucht, was durch die intensiv rote Farbe der Lösung nicht gerade erleichtert wurde. Die Bestimmung der Drehung in wässriger Lösung wurde durch die äusserst geringe Löslichkeit des Dinitro-tyrosins in Wasser verunmöglicht. 0,1994 gr Substanz gelöst in 20 cm³ Wasser + 5 cm³ 0,2-n Kalilauge, Gesamtgewicht 25,8211 gr, $D_4^{15^\circ} = 1,0046$, 2,5 cm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{15} = + 0,005$	$[\alpha]_{C=656,3}^{15} = + 2,58^\circ$
$\alpha_{626,0}^{15} = + 0,001$	$[\alpha]_{626,0}^{15} = + 0,56^\circ$
$\alpha_{D=589,3}^{15} = + 0,003$	$[\alpha]_{D=589,3}^{15} = + 1,54^\circ$
$\alpha_{575,0}^{15} = + 0,014$	$[\alpha]_{575,0}^{15} = + 7,22^\circ$
$\alpha_{560,0}^{15} = + 0,030$	$[\alpha]_{560,0}^{15} = + 15,47^\circ$

7. 1-3,4-Diamino-tyrosin.

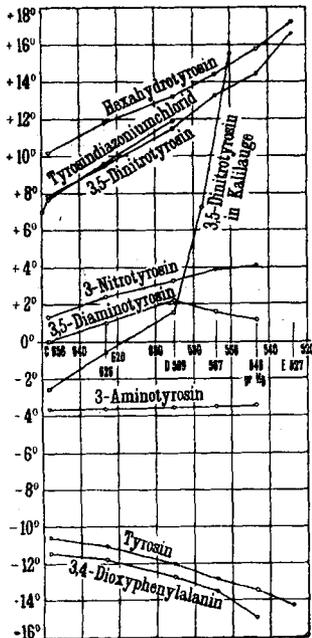


0,4821 gr 1-3,4-Diamino-tyrosin-sulfat gelöst in 12,8060 gr Wasser, Gesamtgewicht 13,2381 gr, $D_4^{20^\circ} = 1,0166$, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{20} = + 0,000$	$[\alpha]_{C=656,3}^{20} = + 0,00^{\circ}$
$\alpha_{626,0}^{20} = + 0,034$	$[\alpha]_{626,0}^{20} = + 1,02^{\circ}$
$\alpha_{D=589,3}^{20} = + 0,072$	$[\alpha]_{D=589,3}^{20} = + 2,17^{\circ}$
$\alpha_{567,5}^{20} = + 0,055$	$[\alpha]_{567,5}^{20} = + 1,66^{\circ}$
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 0,039$	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 1,18^{\circ}$

8. l-Hexahydro-tyrosin¹⁾. 1,0332 gr Substanz gelöst in 25,0 cm³ Salzsäure, Gesamtgewicht 26,4602 gr, $D_{40}^{20} = 1,028$, 1 dm-Rohr.

$\alpha_{C=656,3}^{20} = + 0,408$	$[\alpha]_{C=656,3}^{20} = + 10,16^{\circ}$
$\alpha_{626,0}^{20} = + 0,475$	$[\alpha]_{626,0}^{20} = + 11,83^{\circ}$
$\alpha_{D=589,3}^{20} = + 0,529$	$[\alpha]_{D=589,3}^{20} = + 13,18^{\circ}$
$\alpha_{567,5}^{20} = + 0,577$	$[\alpha]_{567,5}^{20} = + 14,37^{\circ}$
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 0,630$	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 15,70^{\circ}$
$\alpha_{E=527,0}^{20} = + 0,689$	$[\alpha]_{E=527,0}^{20} = + 17,16^{\circ}$



Das beistehende Kurvenbild zeigt die erhaltenen Zahlenwerte zur Erleichterung der Übersicht in graphischer Aufzeichnung. Es geht, kurz zusammengefasst, daraus hervor, dass das Tyrosin und seine, die Ebene des polarisierten Natriumlichts nach links drehenden Derivate (Dioxy-phenylalanin) einen stark ins Negative strebenden Verlauf der Rotationsdispersionskurven aufweisen, während die rechtsdrehenden Abkömmlinge im Gegensatz dazu eine starke, positive Zunahme der Rotationsdispersionswerte zeigen. Von diesem ausgesprochenen Verhalten machen nur die beiden Amino-derivate, das Amino-tyrosin und das Diamino-tyrosin eine Ausnahme, indem ihre Rotationsdispersionskurven einen gewissermassen unentschiedenen Verlauf nehmen.

¹⁾ Die Werte für das Hexahydro-tyrosin verdanke ich Herrn E. Brauchli.

Anhang. Über die Racemisierung des Tyrosins.

Es finden sich in der Literatur nur recht spärliche Angaben über das d,l-Tyrosin, und noch seltener sind die Angaben über seine Darstellung. *Erlenmeyer sen.* und *Lipp*¹⁾ erhielten die racemische Aminosäure durch die Synthese aus p-Nitro-phenylalanin. *E. Fischer*²⁾ verbesserte die Methode und arbeitete gleichzeitig die Zerlegung in die optisch aktiven Komponenten aus. *E. Abderhalden*³⁾ endlich erhielt das d,l-Tyrosin durch 20-stündiges Kochen von Seidenabfällen mit 25-proz. Natronlauge.

Die Racemisierung des natürlichen Tyrosins lässt sich relativ einfach auf folgende Weise durchführen: 50 gr reines l-Tyrosin wurden in 750 cm³ Wasser und 250 gr Ätznatron gelöst und in einem Rundkolben solange gekocht, bis eine herausgenommene und auf das Doppelte verdünnte Probe keine Drehung mehr zeigte. Dieser Punkt war nach dreitägigem Kochen erreicht, doch wurde zur Sicherheit noch während eines halben Tages weitergekocht. Im Kolben fand sich ein voluminöser Niederschlag (Natriumsilikat), von dem durch Absaugen durch Asbest getrennt wurde. Das glanzhelle, schwach bräunliche Filtrat wurde mit Salzsäure genau neutralisiert und das ausgeschiedene Tyrosin abgesaugt. Es enthielt noch Asche und wurde davon durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Abfiltrieren, Neutralisieren mit Natronlauge und Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser befreit. Es krystallisierte in sternförmig gruppierten, äusserst feinen Nadeln. Die Ausbeute an reinem d,l-Tyrosin betrug 36 gr. Sie könnte wahrscheinlich beträchtlich gesteigert werden bei Verwendung von kupfernen oder silbernen Kochgefässen, in denen sich keine anorganischen Verunreinigungen bilden können.

Das Chlorhydrat des d,l-Tyrosins kann beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung im Exsikkator erhalten werden. Es krystallisiert in sternförmig gruppierten, prachtvollen, centimeterlangen, farblosen, feinen Nadeln, die keinen charakteristischen Schmelzpunkt aufweisen. Sie sind in absolutem Alkohol recht gut löslich, dissociieren aber sehr bald.

Das auf die beschriebene Weise gewonnene d,l-Tyrosin wurde einem 11 kg schweren Hund an 4 aufeinanderfolgenden Tagen in Portionen von 6, 10, 10, 10 gr mit Milchreis verfüttert. Die Erwartung,

¹⁾ *Erlenmeyer, sen.* und *Lipp*, A. 219, 170 (1883).

²⁾ *E. Fischer*, B. 32, 3638 (1899).

³⁾ *E. Abderhalden*, H. 61, 205 (1909).

durch die Tierpassage d-Tyrosin zu erhalten, erfüllte sich aber leider nicht. Der sorgfältig gesammelte Urin zeigte zwar sehr starke *Millon*-sche Reaktion, aber diese Reaktion verschwand nach der Behandlung mit Äther vollständig; sie war nachher dem ätherischen Extrakt eigentümlich und ist auf das Vorhandensein von p-Oxyphenyl-brenztraubensäure und von p-Oxyphenyl-milchsäure zurückzuführen, die beide beim Abbau des Tyrosins entstanden sind. Hunde scheinen also das d,l-Tyrosin vollständig abzubauen, während beim Kaninchen, wie *Kotake*¹⁾ und seine Mitarbeiter zeigten, die d-Form neben unverändertem Racemkörper aus dem Harn isoliert werden kann.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über den Bernstein

von

A. Tschireh

(in Gemeinschaft mit *E. Aweng*, *C. de Jong* und *E. S. Hermann*).

(5. I. 23.)

Der Bernstein, der den Menschen schon in der ältesten Zeit bekannt war, den wir schon im zweiten Jahrtausend v. Chr. über ganz Europa und Westasien verbreitet finden, der sich ebenso in babylonischen Überresten, wie in ägyptischen Gräbern und in den Pfahlbauten findet und der, da sein Vorkommen ein engbegrenztes, nur auf das Samland an der Ostsee beschränktes, ist, auch für die Kenntnis der uralten Handelswege wichtig ist — er war bekanntlich ein Haupthandelsobjekt der Phönizier — hat die Phantasie und den Forschertrieb der Menschen von jeher viel beschäftigt. Die Phönizier erzählten, um die andern irre zu führen, man fange ihn an Leimruten; lange galt er als ein Mineral und noch in neuer Zeit finden wir ihn denn in Mineralogien abgehandelt, obwohl schon *Aristoteles* wusste, dass er ein erhärtetes Harz ist, wie der Weihrauch. Seine prachtvolle Farbe veranlasste die Griechen, ihn der Sonne zu vergleichen. Sie nannten ihn *ἤλεκτρον*. Und dieser Name tönt uns ja noch heute in dem Worte Elektrizität entgegen, da elektrische Erscheinungen zuerst bei ihm beobachtet wurden. Er steht aber nicht nur an der Wiege des Menschengeschlechtes, er steht auch an der Wiege der chemischen Wissenschaft. Schon *Avicenna*, der um das Jahr 1000 schrieb, sagt, dass „in succino odoratum camphoræ vim inesse“; der im XI. oder XII. Jahrh. lebende *Mesue* kannte das Bernsteinöl als Destillationsprodukt und *Agricola* hatte 1546 fast reine Bernsteinsäure in Händen, denn er sagt: „Partim vertitur in Oleum — partim in candidum

¹⁾ S. z. B. *Y. Kotake* und verschiedene Mitarbeiter, H. 122, 166 (1922).

quiddam et tenue quod similitudinem quamdam gerit speciemque salis“, aus welchem „Bernsteinsalz“ dann *Marggraf* 1759 „künstlichen Moschus“ darstellte. *Andreas Libavius* beschrieb die „Flores succini“ 1595 gut und *Oswald Croll* gibt 1687 in seiner *Chemia rationalis* eine Beschreibung ihrer Bereitung. Aber bereits *Nicolas Lémery* hatte das Bernsteinsalz richtig als eine Säure erkannt, was freilich von *Hoffmann*, *Glaser*, *Charas* und anderen bestritten wurde, die die Bernsteinsäure als ein flüchtiges Alkali ansahen. Als dann *Geoffroy* gezeigt hatte, dass man auch auf nassem Wege Bernsteinsäure aus Bernstein herstellen kann, wurde sie von *Pott* 1753 als eine „Pflanzensäure“ erkannt. Lange tobte der Streit darüber, ob die Bernsteinsäure im Bernstein präexistiere oder erst bei der Verarbeitung entstehe. Ihre Präexistenz wurde schon von *Wiegleb* (1774) behauptet. Auch die uns jetzt so geläufige Reinigung organischer Substanzen mit Kohle ist zuerst (von *Lowitz* 1793) an der Bernsteinsäure erprobt worden. Da sie also sich leicht in reiner Form herstellen liess, ist es nicht verwunderlich, dass sie sich auch unter den Substanzen befindet, die *Berzelius* in seiner berühmten grundlegenden Untersuchung der Elementaranalyse unterwarf und dass sie zu den ersten Substanzen gehört, deren Konstitution (durch *Liebig* und *Wöhler*) aufgeklärt wurde; *Liebig* war es, der ihre Beziehungen zur Apfelsäure erkannte.

So hat das Studium des Bernsteins und der Bernsteinsäure nicht nur die Entwicklung der organischen Chemie mannigfach beeinflusst, sondern es ist geradezu ein Abbild der Entwicklung der Phytochemie. Wie ja denn überhaupt das Studium der Harze die Chemie vielfach gefördert hat, denn auch die Benzoësäure, das Styrol, den Benzylalkohol, das Styracin (den ersten organischen Ester), Resorcin, Guajacol, Ferulasäure, Paracumarsäure u. v. a. verdanken wir Harzstudien.

Als ich mich Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts mit *Aweng* dem Studium des Bernsteins zuwandte, waren seine physikalisch-chemischen Eigenschaften, sein Verhalten beim Erhitzen, seine Löslichkeit etc. besonders durch *Helm* gut untersucht; *Baudrimont* hatte im Succinit 1865 Schwefel gefunden und *Berthelot* und *Buignet* (1860) die vis camphoræ des *Avicenna* als ein Borneol erkannt. Auch unterschied man schon den Succinit vom Gedanit, Glessit, Stantienit, Beckerit und Krantzit, anderen Bernsteinformen des Samlandes¹⁾. Besonders aber war durch die schöne Arbeit von *Conwentz*, Monographie der baltischen Bernsteinbäume (1890), die Bildung des Bernsteins in den Pflanzen aufgeklärt. Es zeigte sich, dass er ein Produkt des sekundären Harzflusses ist, und ich konnte dann später feststellen, dass sich durch Vergleich der unübertroffenen Schliche von *Conwentz* und meiner Präparate rezenter Coniferen nicht der geringste Unterschied erkennen liess. Der Bernstein war vor hunderttausenden, vielleicht sogar Millionen Jahren im Gewebe von *Pinus succinifera* (sowie *P. baltica*, *silvatica* und *cembraifolia*) genau in der gleichen Weise entstanden, wie die Harze noch heute in unseren rezenten Coniferen entstehen.

Das Hauptergebnis der Untersuchung von *Aweng*²⁾ war die Feststellung der Tatsache, dass sich sowohl die Bernsteinsäure, wie das Borneol, das als R-Borneol identifiziert wurde, in Ester- bez. Ätherbindung im Bernstein finden, erstere im in Alkohol unlöslichen Teile, letztere in dem in Alkohol löslichen und zwar in dem auch in Petroläther löslichen Anteile. Ferner ergab sich, dass Harzsäuren vom Typus der Coniferen-harzsäuren und Resinole im Bernstein vorkommen.

¹⁾ Die Literatur in *Tschirch*, Harze S. 736 u. ff.

²⁾ Archiv. d. Pharm. 1894, 660.

Ich habe nun in neuerer Zeit zunächst mit *De Jong* (1915), dann mit *E. S. Hermann* (1922) sowohl den Succinit wie den Gedanit¹⁾ einer erneuten Untersuchung unterworfen und wir haben festgestellt, dass keine wesentlichen Unterschiede zwischen beiden bestehen, vielleicht mit Ausnahme zweier Punkte.

Wir haben Succinit und Gedanit zunächst durch Alkohol zerlegt — ein mühsames und langandauerndes Verfahren, das aber schliesslich zum Ziele führt. Der in Alkohol lösliche Anteil wurde dann durch Petroläther zerlegt und *der in Petroläther unlösliche Anteil* in Äther gelöst und die Lösung zunächst mit 1-proz. Ammoniumcarbonat, dann mit 1-proz. Sodalösung ausgeschüttelt. Durch dies von mir auch bei anderen Coniferenharzen erfolgreich benutzte Verfahren gelang es, die Succino-abietinsäure *Awengs* zu zerlegen: in die in Ammoncarbonat lösliche Succoxy-abietinsäure und die Succino-abietinolsäure.

De Jong fand für Succoxy-abietinsäure aus Succinit:

				mittel	Ber. für C ₂₀ H ₃₀ O ₄	
C	71,59	71,90	71,77	71,75	71,85 %	Smp. 122°
H	9,09	9,06	9,11	9,08	9,00 %	

Hermann fand für Succoxy-abietinsäure aus Gedanit:

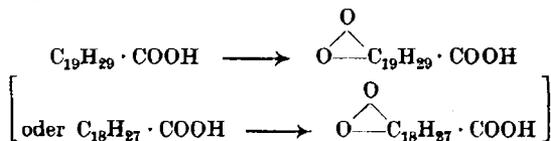
				mittel	Ber. für C ₁₉ H ₂₈ O ₄	
C	71,16	71,06	71,11	71,11	71,208 %	Smp. 120°
H	8,99	8,96	8,97	8,97	8,81 %	

Da C und H bei der Gedanit-succoxy-abietinsäure etwas niedrigere Zahlen geben wie bei der Succinit-succoxy-abietinsäure, so nehmen wir — vorläufig — an, dass beide nicht identisch, sondern Homologe sind.

Das Kalium- und das Silbersalz zeigen, dass die Säure eine Monocarbonsäure ist. Für die Salze der Succoxy-abietinsäure aus Succinit wurden

Gef. K	10,25; 10,28 %	Ber. für C ₂₀ H ₃₀ O ₄ K	K 10,5 %
„ Ag	24,57; 24,50 %	„ „ C ₂₀ H ₃₀ O ₄ Ag	Ag 24,47 %

Das bemerkenswerteste aber ist, dass beide sich von Harzsäuren rezenter Coniferen vom Typus der Abietinsäure C₂₀H₃₀O₂ (bez. C₁₉H₂₈O₂) ableiten lassen und da die Succoxy-abietinsäuren sich als einbasische Monocarbonsäuren erwiesen, offenbar Produkte der Autoxydation von Säuren vom Typus der Abietinsäure bzw. ihres Homologen sind:



¹⁾ Von dem ich durch die staatlichen Bernsteinwerke in Königsberg i. Pr. 2 kg erhalten hatte.

Diese Succoxy-abietinsäure ist nur in geringer Menge im Bernstein vorhanden (ca. 0,5%).

Die Succoxy-abietinsäure aus Gedanit löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Chinolin, Pyridin und Phenol. liquid.; in Petroläther ist sie unlöslich, schwerlöslich in Toluol und Benzol.

Die zweite in grösserer Menge (bis 12%) im Bernstein vorkommende, an Sodalösung aus dem Äther übertretende Säure wurde, meiner Terminologie bei den Coniferen-harzsäuren entsprechend, als Succino-abietinolsäure bezeichnet.

De Jong fand für Succino-abietinolsäure aus Succinit:

					Ber. für $C_{40}H_{80}O_6$		
C	77,31;	77,54;	77,02;	77,51;	77,25 %	C	77,41 %
H	9,84;	9,54;	9,92;	9,64;	9,50 %	H	9,67 %

Hermann fand für Succino-abietinolsäure aus Gedanit:

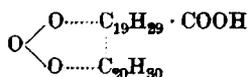
C	77,42;	77,25 %
H	9,68;	9,77 %

Die Succino-abietinolsäure aus Gedanit ist in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich ist sie in Methylalkohol, Petroläther und 80-proz. Chloralhydrat.

Auch diese zweite Harzsäure ist eine Monocarbonsäure, wie die Analyse des Kalium- und Silbersalzes zeigt:

Gef. K	6,01;	6,10 %	Ber. für $C_{40}H_{80}O_6K$	K	5,94 %
„ Ag	15,10;	14,98 %	„ „ $C_{40}H_{80}O_6Ag$	Ag	14,84 %

Bei dieser Säure müssen wir also ebenso wie bei der Succoxy-abietinsäure Autoxydation annehmen; aber, wenn wir Beziehungen zur Abietinsäure voraussetzen, auch Polymerisation, so dass sich die Formel in:



aflösen lässt.

Soviel über den in Petroläther unlöslichen Anteil des alkohol-löslichen Teils des Succinit und Gedanit. Behandelt man den in Petroläther löslichen Anteil nach Abziehen des Petroläthers mit 5-proz. Natronlauge, so bleibt ein Teil unangegriffen, der etwa 6—8% des Bernsteins ausmacht. Er wurde nach sorgfältigem Auswaschen durch wiederholtes Umfällen aus alkoholischer Lösung mit Salzsäure gereinigt und war dann neutral. Er wurde Succino-abietol genannt.

Er löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln, nur in Methylalkohol ist er unlöslich.

Die Analyse des Succino-abietols aus Succinit ergab folgende Zahlen.

De Jong fand:

		Ber. $C_{40}H_{60}O_2$
C	83,65; 83,80	83,91 %
H	10,50; 10,54	10,48 %

Hermann fand beim Succino-abietol aus Gedanit:

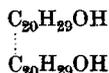
C	83,84; 83,80 %
H	10,51; 10,53 %

Auch *Aweng* hatte diese Substanz schon in Händen. Er fand bei Succino-abietol aus Succinit:

C	83,60; 83,39; 83,82; 83,92 %
H	10,87; 10,51; 10,53; 10,56 %

Er stellte bereits fest, dass sich das Succino-abietol acetylieren lässt, zwei Hydroxyle besitzt und also den Charakter eines Resinols trägt. Das Molekulargewicht wurde zu 584 bzw. 577 gefunden, die Formel $C_{40}H_{60}O_2$ hat ein Molekulargewicht = 572.

Nehmen wir wieder auch hier Beziehungen zur Abietinsäure ($C_{20}H_{30}O_2$) an, so können wir die Formel in



auflösen. Auch hier scheint also Polymerisation eingetreten zu sein.

Bei der Behandlung des in Petroläther löslichen Anteils mit 5-proz. Natronlauge in der Hitze destilliert mit dem Wasserdampf eine *Substanz von Camphergeruch* über und setzt sich z. T. im Kühler an. Sie wurde als rechtsdrehendes Borneol identifiziert. Smp. 184 bzw. 186°.

	Gef. von <i>Aweng</i>	von <i>Hermann</i>	ber. für $C_{10}H_{18}O$
C	77,69	77,78	77,85 %
H	11,74	11,58	11,77 %

Das Molekulargewicht wurde zu 156,5 gefunden. Das Molekulargewicht von $C_{10}H_{18}O$ ist 154.

Borneol ist höchstens zu 0,2% im Gedanit, zu 0,3% im Succinit enthalten.

Destilliert man so lange, bis der Kolbeninhalt nicht mehr nach Borneol riecht, versetzt mit frischer Lauge, filtriert von dem Succino-

abietol ab und fällt mit Salzsäure, so erhält man einen weissen Niederschlag, der sorgfältig ausgewaschen eine Substanz ergibt, deren alkoholische Lösung schwach sauer reagiert. Sie wurde Succino-silvinsäure genannt. Sie macht ungefähr 4% des Gedanits aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

De Jong fand bei Succino-silvinsäure aus Succinit (durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Soda gereinigt):

		Ber. für $C_{24}H_{36}O_2$	
C	80,96; 80,77	80,86 %	Smp. 104°
H	10,19; 10,15	10,17 %	

Hermann fand bei Succino-silvinsäure aus Gedanit:

C	80,88; 80,82 %
H	10,11; 10,21 %

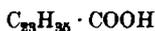
Auch *Aweng* hatte diese Harzsäure schon in Händen. Er fand

C	81,10; 80,52; 80,92 %
H	10,25; 10,03; 10,28 %

Auch diese Säure ist eine Monocarbonsäure, wie alle Harzsäuren der Coniferen, wie die Analysen des Kalium- und Silbersalzes zeigen:

Gef. K	9,68; 9,72 %	Für $C_{24}H_{36}O_2K$	ber. K 9,92 %
„ Ag	23,62; 23,71 %	Für $C_{24}H_{36}O_2Ag$	ber. Ag 23,31 %

Die Formel kann also in



aufgelöst werden. Diese Säure, die zu 4% im Gedanit enthalten ist, zeigt keine erkennbaren Beziehungen zur Abietinsäure, ist aber offenbar die Substanz, die im Succinit und Gedanit mit dem Borneol verestert ist.

Betrachten wir nun noch den in Alkohol unlöslichen Teil des Bernsteins, das Succinin des *Berzelius*, das bei weitem die Hauptmasse des Bernsteins ausmacht und seine hohe Resistenz bedingt. Durch Lösungsmittel ist er nicht zu trennen. Kocht man ihn aber mit 1-proz. alkoholischer Natronlauge längere Zeit am Rückflusskühler, so geht wenigstens ein Teil in Lösung, es tritt dabei Verseifung des Bernsteinsäure-esters ein und in Lösung geht das Natrium-salz der Bernsteinsäure und die Natriumverbindung des Resinols, des Harzalkohols, mit dem die Bernsteinsäure verestert ist. Die vollständige Verseifung erfordert wiederholte Erneuerung der Lauge.

Wenn nichts mehr aufgenommen wird, wird abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Es fällt eine farblose Substanz aus und die Bernsteinsäure bleibt in Lösung. Man dampft diese Lösung zur staubigen Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Die wiederholt umkrystallisierte Bernsteinsäure macht ca. 2% des Gedanits, ca. 7,8% des Succinins aus.

Sie wurde durch ihre Reaktionen, den Schmelzpunkt (183°) und die Analyse identifiziert:

	aus Gedanit		aus Succinit		Ber. für C ₄ H ₆ O ₄
Gef. C	40,62;	40,55	40,59;	40,56	40,66 %
H	5,17;	5,25	5,21;	5,16	5,12 %

Die mit Salzsäure ausfallende Substanz ist der Paarling der Bernsteinsäure, das mit dieser den Harzester bildende Resinol, das daher den Namen Succino-resinol erhielt. Den 2% Bernsteinsäure entsprechen im Gedanit ca. 3% Succino-resinol.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

De Jong fand (beim Succinit)

	Ber. für C ₁₃ H ₂₀ O			
C	79,79;	80,11;	80,04	80,00 %
H	10,89;	11,02;	11,19	11,11 %

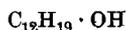
Hermann fand (beim Gedanit)

C	80,11;	80,07
H	10,86;	10,80

Aweng fand (beim Succinit)

80,48;	80,07 %
10,75;	11,04 %

Da sich der Körper acetylieren lässt, erweist er sich als ein Harzalkohol. Man kann also seine Formel



schreiben, und den im Bernstein enthaltenen Bernsteinsäure-ester:



Das Succino-resinol ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Chinolin, Pyridin und Phenol, unlöslich in Methylalkohol, Petroläther, Eisessig, Toluol, Benzol und 80-proz. Chloralhydrat.

Der übrigens sehr geringe Gehalt an Schwefel, der sich im Succinit findet — der Gedanit ist schwefelfrei — pflegt an das Succino-resinol gebunden zu sein.

Aber der Bernsteinsäure-ester des Succino-resinols bildet doch nur einen sehr geringen Bruchteil des Succinins, d. h. des in Alkohol

unlöslichen Anteils des Bernsteins. Die Hauptmasse des Succinins wird von einem Resen gebildet, d. h. einem Körper, der gänzlich indifferent gegen Alkali, auch Alkalihydrate ist. Dies Succino-resen, das ca. 65% des Bernsteins bildet und zwar sowohl des Succinits wie des Gedanits, ist ein in den meisten Lösungsmitteln (auch in 80-proz. Chloralhydrat) unlöslicher Körper, der sich nur in Anilin, Chinolin, Pyridin und Phenolum liquidum löst und einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt (Smp. 324°). *Er ist es, der die grosse Resistenz des Bernsteins bedingt.*

Die Analyse ergab:

		Ber. für $C_{22}H_{36}O_2$
C	79,46; 79,44	79,45 %
H	10,96; 10,63	10,91 %

Bei der Destillation im Vakuum liefert das Succino-resen neben Phenolen ein Gemisch von Terpenen.

Fassen wir die Resultate zusammen, so zeigt sich, dass der Succinit und der Gedanit in ihren Bestandteilen fast ganz übereinstimmen. Dass dem Gedanit Schwefel fehlt und dass die Succoxy-abietinsäure beim Gedanit, wie es scheint, eine etwas abweichende Zusammensetzung besitzt, kann, da die Succoxy-abietinsäure nur zu 0,5% im Bernstein vorkommt, die ganz verschiedene äussere Beschaffenheit der beiden Bernsteine nicht erklären: der Succinit bildet die bekannten klaren rotgelben Harzstücke, der Gedanit hellgelbliche Kugeln von spröder Beschaffenheit, die sich leicht pulvern lassen. Es scheint vielmehr, dass der Succinit durch die hohe Sommertemperatur jener entlegenen Erdperiode geschmolzener Bernstein ist und bei dem Schmelzen Schwefel aufgenommen hat, während der Gedanit durch irgendwelche Umstände — Einschluss in dem Holzkörper, Einbettung in Mulm — gegen diese Einflüsse geschützt war. Immerhin weichen beide doch auch etwas in ihren Löslichkeitsverhältnissen voneinander ab, so dass die Möglichkeit besteht, dass die relativen Mengenverhältnisse der Bestandteile etwas andere sind. Vielleicht hat *Helm* Recht, wenn er die leuchtende Farbe des Succinits (des eigentlichen Bernsteins) auf den Schwefelgehalt zurückführt, der allerdings gering ist und von *Helm* bei guten klaren Stücken auf 0,42%, bei Knochenberstein auf 0,34%, bei der Verwitterungsschicht desselben auf 0,30% angegeben wird. Im Schmelzpunkt weichen beide, wie *Olshausen* und *Rathgen* fanden (siehe *Tschirch*, Harze und Harzbehälter S. 747) kaum voneinander ab.

Abbau des Bernsteinsteins

(Succinit und Gedanit)

In 97-proz. Alkohol löslicher Teil (ca. 30 %)

In Alkohol unlöslicher Teil (ca. 70 %)

In Petroläther unlöslich;
in Äther löslich

In Petroläther löslich
Zerfällt beim Behandeln mit 5-proz. wässriger
Natronlauge in der Wärme

Zerfällt beim Kochen mit 1-proz.
alkoholischer Natronlauge:

Ausgeschüttelt
in Ammonium-
carbonat
(1 %) löslich

Un-
angegriffen

In Lösung gehen die
Bestandteile
des Bernstein säure-esters:

Un-
angegriffen
bleibt zurück:

Succoxy-ableitung

$C_{20}H_{90}O_4$ (aus Succinit)
[$C_{19}H_{88}O_4$ (aus Gedanit)]
Smp. 128°

SZd (i. M.) 147,2¹⁾
SZind „ 151,8
VZk „ 155,1
VZh „ 174,1
JZ „ 18,6

Succino-ableitungsäure
 $C_{40}H_{60}O_5$
Smp. 164°
SZd (i. M.) 87,0
SZind „ 95,2
VZk „ 97,3
VZh „ 144,9
JZ „ 50,9
ca. 12 %

Succino-abetol

$C_{40}H_{60}O_2$
neutraler
Harzalkohol
über
destilliert

Smp. 124°
(bei 105° getr.)
ca. 6 %
ca. 0,2 %
SZd (i. M.) 139,5
SZind „ 141,7
VZk „ 145,9
VZh „ 163,5
JZ „ 23,5
ca. 4 %

d-Borneol u. Succino-silvinol

$C_{10}H_{18}O$
über
destilliert

Smp. 104°
SZd (i. M.) 139,5
SZind „ 141,7
VZk „ 145,9
VZh „ 163,5
JZ „ 23,5
ca. 4 %

Bornsteinsäure u. Succino-resinol

$C_4H_6O_4$
ca. 2 %
neutraler
Harz-
alkohol

Smp. 228°
(bei 105°
getr.)
ca. 3 %

Succino-resen

$C_{22}H_{36}O_2$
indifferent
Smp. 324°
ca. 65 %²⁾

ca. 0,5 %

¹⁾ SZd = Säurezahl direkt; SZind = Säurezahl indirekt; VZk = Verseifungszahl kalt, d. h. auf kaltem Wege ermittelt; VZh = Verseifungszahl heiss, d. h. auf heissem Wege ermittelt; JZ = Jodzahl (vergl. *Tschirch*, Methoden der Gewinnung und des Abbaus der Harze etc., Analyse der Harze in *Aberkalden's* biologischen Arbeitsmethoden 1922).

²⁾ Die Prozentgehaltangaben beziehen sich auf den von uns untersuchten Gedanit. Die restierenden 7,3 % entfallen auf Feuchtigkeit und Verunreinigungen.

Der Grund, warum ich immer wieder zu dem Studium des Bernsteins zurückgekehrt bin, war aber nicht der, Verschiedenheiten und Übereinstimmungen bei den Bernsteinarten festzustellen und zu erklären, sondern die Erwägung, dass wir aus der Zusammensetzung des Bernsteins Schlüsse auf das Verhalten eines Coniferenharzes — denn um ein solches handelt es sich beim Bernstein zweifellos — innerhalb ungeheuer grosser Zeiträume würden ziehen und vielleicht auch durch diese Untersuchungen Einblicke in die Konstitution der Coniferenharzsäuren überhaupt würden erlangen können.

Das scheint nun in der Tat möglich.

Das erste, was beim Vergleiche des Bernsteins mit einem rezenten Pinusharz auffällt, ist, dass die Hauptsäure der Coniferen, die Abietinsäure, bis auf einen sehr geringen Bruchteil verschwunden ist und dass die erhaltene eine Autoxydation erfahren hat: die Succoxy-abietinsäure ist nur noch zu 0,5% vorhanden und enthält 2 O mehr als die Abietinsäure. Geringer, aber auch deutlich hervortretend ist die Autoxydation bei der Succino-abietinolsäure. Derartige Autoxydationen sind auch bei rezenten Coniferenharzsäuren eine bekannte Erscheinung.

Was ist nun aber aus der Hauptmasse der als ursprünglich vorhanden anzunehmenden Säure vom Typus der Abietinsäure geworden? Ich glaube zu der Annahme berechtigt zu sein, dass wir in dem Succinoresen, dem Borneolester und dem Bernsteinsäure-ester Umwandlungsprodukte dieser Säure vor uns haben, die im Laufe der Jahrhunderttausende aus ihr entstanden sind.

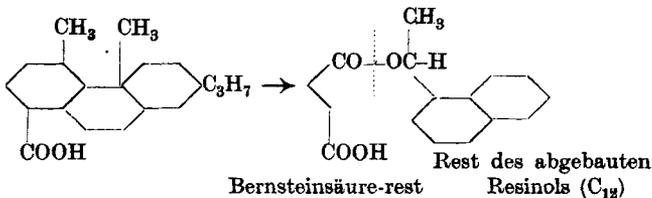
Kein rezentes Coniferenharz enthält eine so grosse Menge Resen wie der Bernstein. Die Mengen bewegen sich meist unter 10%, während der Bernstein ca. 65% davon enthält. Diese Menge ist viel zu gross, um sie etwa durch Verharzung beigemengten Terpentinöles erklären zu können, denn die Menge desselben bleibt selbst in den ausfliessenden Primärbalsamen weit unter dieser Zahl und die Hauptmenge des ätherischen Öles ist sicher schon bald nach dem Ausfliessen durch Verdunstung verloren gegangen, da das Zusammenschmelzen des Bernsteins auf eine in jenen Zeiten herrschende hohe Lufttemperatur schliessen lässt.

Aber auch die beiden andern oben erwähnten Bestandteile des Bernsteins können wir als durch Umwandlung der Bernstein-abietinsäure entstanden uns denken.

Zunächst sei der Bernsteinsäure-ester besprochen. In der Molekel der Harzsäuren der Coniferen muss ein Bernsteinsäure-rest stecken, denn wir haben bei allen von mir und meinen Schülern daraufhin untersuchten Coniferenharzsäuren bei der trocknen Destillation oder

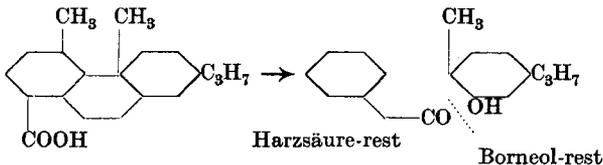
der Kalischmelze (nicht bei einfacher Hydrolyse) Bernsteinsäure erhalten, auch beim nordamerikanischen und französischen Harze. Aber beim Bernstein muss eine Umlagerung stattgefunden haben, die feste Verknüpfung der Bernsteinsäure an irgendeiner Stelle gelöst sein, so dass nun ein Ester entstand. Es darf jetzt als ausgemacht gelten, dass sich die Coniferenharzsäuren von einem hydrierten Reten ableiten, also den Phenanthrenkern enthalten, denn man erhält Reten z. B. bei der trockenen Destillation des nordamerikanischen Harzes; aber in welcher Weise die Seitenketten am Kern sitzen, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Jedenfalls steckt ein Terpenkern neben einem Bernsteinsäurekern in der Abietinsäure.

Vielleicht ist beim Bernstein beim Übergange der Bernsteinabietinsäure, bei der wir den Bernsteinsäure-rest ringförmig geschlossen annehmen müssen, in einen Bernsteinsäure-ester unter gleichzeitiger Oxydation der Ring gesprengt worden:



Ähnlich denke ich mir die Entstehung des Borneolesters. Obwohl Borneol bisher in keinem Coniferenharze gefunden wurde, habe ich doch bisher immer angenommen, das aus dem Bernstein isolierte Borneol möchte ein letzter Rest eines borneolhaltigen ätherischen Öls sein. Aber ein solches Öl, wenn es wirklich vorhanden gewesen wäre, würde sicher bei der damals herrschenden Temperatur, die sogar das Harz zum Schmelzen brachte, verdunstet sein. Dass die Temperatur damals sehr hoch war, ergibt sich ja auch daraus, dass Reste tropischer Gewächse (Palmen, Cinnamomum) im Bernstein gefunden wurden.

Wahrscheinlicher erscheint mir, dass das Borneol, wieder unter gleichzeitiger Oxydation, aus der Terpenhälfte der Bernsteinabietinsäure hervorgegangen ist und sich mit einem Harzsäurerest gepaart hat, bei dem man hier gleichzeitig Polymerisation annehmen müsste, um der Formel der mit dem Borneol gepaarten Harzsäure gerecht zu werden:



Ob derartige innere Umlagerungen in einem Harzsekrete möglich sind, lässt sich leider nicht experimentell prüfen, denn für sie ist hier ein Zeitraum von Jahrhunderttausenden Voraussetzung.

Die von mir oben entwickelten Vorstellungen bauen sich einerseits auf den bei rezenten Coniferenharzen beobachteten Autoxydations- und Polymerisationserscheinungen und andererseits auf den beim Bernstein ermittelten analytischen Daten auf. Neu ist eigentlich nur die Ringsprengung, aber auch diese kennen wir ja dort, wo aktivierter Sauerstoff in Aktion tritt, und der scheint denn hier in der Tat das die inneren Umlagerungen in Gang bringende Agens zu sein. Schliesslich müssen wir auch die ungeheuer lange Zeit in Rechnung setzen, denn der Bernstein findet sich im Unter-oligocän des Tertiär und die Bernsteinbäume bilden die älteste uns bekannte Coniferenflora, die wir wohl in die Zeit der Eocän verlegen müssen. Diese Flora ist längst ausgestorben, keiner der Bernsteinbäume des Samlandes findet sich in unserer heutigen Flora.

Noch sei bemerkt, dass die beiden Ester nur einen geringen Bruchteil des Bernsteins ausmachen, der Bernsteinsäure-ester ca. 5%, der Borneol-ester ca. 4%. Der wichtigste Körper ist das Succino-resen. Aber sein Studium bietet besondere Schwierigkeiten.

Der von uns untersuchte Gedanit hatte ein spez. Gew. 1,058 bis 1,068, die Härte betrug 1,5 bis 2, die Asche 0,287%. Er zeigte äusserlich eine Verwitterungsschicht.

Bern, Pharmazeutisches Institut der Universität.

Über Perchlorate von Wismut und Antimon

von

Fr. Fichter und Ernst Jenny.

(13. X. 22.)

A) Wismutperchlorate.

1. Historisches.

*Muir*¹⁾ hat ein Wismutperchlorat der Formel $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4$ beschrieben, mit folgenden Worten:

“If metallic bismuth be heated with an aqueous solution of perchloric acid, it is slowly converted into a white non-crystalline mass. This substance is insoluble in water;

¹⁾ Ch. N. 33, 15 (1876).

when thoroughly washed and dried between folds of blottingpaper it presents the appearance of a bulky, pure white powder which it is difficult to obtain equally divided as the particles tend to gather together and form small more or less compact masses. This substance yields the following numbers on analysis: Calculated for $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4$ 64,52 % Bi, found 65,44, 63,98, 64,44 %. These numbers agree very well with those required by the formula $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4$, or it may be written $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$.

Basic bismuth perchlorate is almost perfectly insoluble in water, even at 100°; it is very readily dissolved by hydrochloric or nitric acid, less readily by sulfuric acid. At a redheat it is decomposed with formation of bismuth chloride which is slowly volatilised¹.

Diese Angaben, die von der Handbuchliteratur gutgläubig weitergegeben werden, enthalten nicht nur Unrichtigkeiten, sondern eine direkte Gefahr für den, der sie nachzuprüfen wünscht. Perchlorsäure kann so wenig als andere Säuren Wismut unter Wasserstoffentwicklung auflösen, es muss eine Oxydation des Wismuts vorangehen, und diese vollzieht sich nur unter gleichzeitiger Reduktion der Perchlorsäure zu Chlorsäure und Chlordioxyd, welche zu Explosionen Veranlassung geben; solche treten unfehlbar ein, wenn man Wismutpulver mit etwa 70-proz. Perchlorsäure erhitzt¹). Unmittelbar vor der Explosion zeigt sich eine Braunfärbung und Gasentwicklung. Die Auflösung gelingt nur, wenn man von 40-proz. Perchlorsäure ausgeht und diese sich allmählich unter vorsichtigem Erwärmen und Schütteln mit dem Metallpulver konzentrieren lässt; aus 0,3 gr Wismut und 4 gr Perchlorsäure erhielten wir so eine klare Lösung, die genau dieselben Eigenschaften besass wie die unten beschriebenen, aus Wismutoxyd dargestellten Präparate.

2. Analytische Methoden.

Bevor wir zur Beschreibung der Präparate übergehen, seien kurz die analytischen Methoden geschildert, deren wir uns bedienen.

Das Wismut wurde durch Fällung mit Ammoniumcarbonat und Wägung als Oxyd bestimmt. Glüht man die Perchlorate direkt, so tritt in Übereinstimmung mit den Angaben von *Muir* ein Verlust durch Verflüchtigung von intermediär entstandenem Chlorid ein.

Zur Bestimmung des Perchlorations versuchten wir der Reihe nach die Methoden von *V. Rothmund*²) (Reduktion durch Titanosalze

¹) Vor einigen Jahren ereignete sich dadurch im hiesigen Laboratorium ein bedauerlicher Unfall, indem ein Praktikant im Vertrauen auf die Angaben von *Muir* (die leider über die Konzentration der Perchlorsäure nichts Präzises aussagen) infolge der Explosion an den Augen geschädigt wurde.

²) Z. an. Ch. 62, 108 (1909).

mit nachfolgender Titration des Chlorions nach *Volhard*), von *M. Dittrich* und *H. Bollenbach*¹⁾ (Reduktion durch Schmelzen mit Nitrit, ebenfalls kombiniert mit Titration des Chlorions nach *Volhard*) und von *Fr. Fichter* und *Max Schmid*²⁾ (gravimetrische Fällung des Perchlorations mit dem „Nitron“ von *M. Busch*). Die letzte Methode ist ausserordentlich bequem und rasch, und erlaubt die Perchloratbestimmung im Filtrat vom Wismuthydroxyd auszuführen, aber wegen der Löslichkeit des Nitronperchlorats in Wasser ist sie nur unter ganz bestimmten Bedingungen scharf. Nach unseren Beobachtungen hinterlassen 100 cm³ einer 8 Stunden lang bei 0° gestandenen Lösung von reinem Nitronperchlorat beim Eindunsten 0,0164, 0,0170, 0,0172, im Mittel 0,0168 gr Salz (während *F. P. Treadwell*³⁾ als angenäherten Wert für gewöhnliche Temperatur und angesäuertes Wasser nur die Hälfte, 0,008 gr/100 cm³ angibt). Diese zu grosse Löslichkeit des Nitronperchlorats korrigiert sich freilich bei den Analysen dadurch, dass dort nicht reines Wasser, sondern Nitronacetatlösung im Überschuss zur Anwendung kommt; man kann durch Zusatz des gleichen Volumens Nitronacetatlösung zu einer bei 0° gesättigten Lösung von Nitronperchlorat durch die Massenwirkung nach kurzem Stehen direkt einen deutlichen Niederschlag erzeugen⁴⁾. Immerhin ist es notwendig, bei den Analysen das Volumen der Lösung auf 30—40 cm³ zu beschränken, während der Fällung und Filtration abzukühlen, und als Waschflüssigkeit bei 0° gesättigte Nitronperchloratlösung anzuwenden. Ein grundsätzlicher Vorzug der Methode, die wir zuletzt fast ausschliesslich anwandten, besteht darin, dass das Gewicht des Niederschlags mehr als viermal so gross ist als dasjenige des darin enthaltenen Perchlorations, während bei allen Reduktionsmethoden an Stelle des Perchlorations das nur ein Drittel so schwere Chlorion bestimmt wird.

3. Neutrales Wismutperchlorat, $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Man löst langsam in kleinen Portionen Wismutoxyd in 70-proz. Perchlorsäure auf, mit der Vorsicht, dass auf 10 gr Perchlorsäure nicht

¹⁾ B. **38**, 751 (1905).

²⁾ Z. an. Ch. **98**, 141 (1916).

³⁾ Lehrb. d. analyt. Chemie, II. Bd., 8. Aufl. (1919), S. 384.

⁴⁾ Nach Bestimmungen von Herrn *F. Tschudin* sind in 25 cm³ einer 20 Stunden lang bei 0° gestandenen Nitronperchloratlösung 0,0030 gr Nitronperchlorat gelöst (also 0,0120 in 100 cm³, noch weniger als nach achtstündigem Stehen) und beim Zusatz von 25 cm³ Nitronacetatlösung scheiden sich nach zweistündigem Stehen bei 0° 0,0027 gr Nitronperchlorat wieder aus, so dass nur noch 0,0003 gr in Lösung blieben.

mehr als 3 gr Wismutoxyd kommen, und dass nach jeder Zugabe von Oxyd bis zum Auftreten von Perchlorsäurenebeln erhitzt wird, um das freigewordene Wasser zu entfernen. Im Vakuumexikkator erhält man dann kleine sechseitige Täfelchen, die zu kugelförmigen Aggregaten zusammengesetzt sind. Das Salz ist ausnehmend empfindlich gegen jede Feuchtigkeitsspur; obschon das Absaugen in einem Alundumtiegel erfolgte, der gegen die äussere Atmosphäre durch einen übergestülpten weiten Vorstoss mit langem Calciumchloridrohr und Schwefelsäurebimssteinrohr geschützt war, so gelang es doch nie, den vollen Perchlorsäuregehalt zu erhalten¹⁾.

0,3743 gr Subst. gaben 0,1463 gr Bi_2O_3 und 0,7365 gr $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$

0,3165 gr Subst. gaben 0,1265 gr Bi_2O_3 und 0,6203 gr $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$

$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Ber. $\text{Bi}^{2)}$ 34,87 ClO_4 50,03 H_2O 15,10 %

Gef. „ 35,83; 35,07 „ 47,42; 47,23

Verhältnis $\text{Bi} : \text{ClO}_4$ Ber. 1 : 3 Gef. 1 : 2,77, 1 : 2,83

Lässt man das Salz nur fünf Minuten auf einem Tontellerstück an der Luft liegen, so steigt sein Wismutgehalt auf 46,07 %, während der Perchloratgehalt auf 41,51 % zurückgeht, so dass das Verhältnis $\text{ClO}_4 : \text{Bi}$ bereits auf 1,865 : 1 gesunken ist. Der Krystallwassergehalt unserer Präparate ist nur errechnet, nicht direkt bestimmt; er steht in Übereinstimmung mit der Formel des krystallisierten Nitrats.

Unter dem Mikroskop beobachtet man unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit eine Umkrystallisation in Nadelchen und rhomboëderförmige Täfelchen des basischen Salzes $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s. u.). Beim Auflösen von $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser, auch bei grosser Verdünnung und in der Wärme, fällt kein Niederschlag aus; denn auch die basischen Perchlorate des Wismuts sind, entgegen den Angaben von *Muir*, in Wasser löslich.

Eine optisch-krystallographische Untersuchung³⁾ unter absolutem Benzol ergab mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das Salz hexagonale Tafeln von optisch negativem Charakter bildet.

4. *Bismutylperchlorat-trihydrat*, $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Löst man Wismutoxyd in verdünnter Perchlorsäure oder das eben beschriebene neutrale Perchlorat in Wasser und lässt durch Verdunsten

¹⁾ Das gesamte reichhaltige analytische Material ist in der Diss. von Dr. *E. Jenny*, Stäfa 1922, niedergelegt.

²⁾ $\text{Bi} = 209,0$.

³⁾ bei der wir uns der ausgezeichneten Unterstützung des Herrn Dr. *Romang* erfreuen durften.

im Calciumchlorid-exsikkator krystallisieren, so erhält man Nadelchen in radialstrahlig angeordneten Aggregaten.

- I. 0,2622 gr Subst. gaben 0,1590 gr Bi_2O_3
 II. 0,2491 gr Subst. gaben 0,1526 gr Bi_2O_3
 III. 0,2692 gr Subst. verbrauchten (nach Reduktion durch Schmelzen mit Nitrit) 7,15 cm^3 AgNO_3 -Lösung¹⁾
 IV. 0,3995 gr Subst. verbrauchten 11,9 cm^3 AgNO_3 -Lösung¹⁾
- | | | |
|---|----------------------|------------------------------|
| $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Ber. Bi 55,21 | ClO_4 26,28 | H_2O 14,28 % |
| Gef. „ 54,37; 54,92 | „ 25,91; 26,69 % | |
| Verhältnis Bi : ClO_4 Ber. 1 : 1 Gef. 1 : 1,00, 1 : 1,01 | | |

Krystallographisches: Prismen mit pyramidenförmiger Spitze, Pyramidenwinkel 103° ; doppelbrechend, gerade Auslöschung, Charakter der Hauptzone positiv; zweiachsig, monosymmetrisch oder rhombisch.

Das Trihydrat ist unbeständig und hat grosse Neigung, in das Monohydrat überzugehen; schon in der Mutterlauge, bei zunehmender Konzentration der Perchlorsäure, verwandeln sich die Nadelchen von selbst, manchmal durch Erschütterung plötzlich in die unten zu beschreibenden Rhomboëderchen. Ebenso geschieht dies beim Stehen der abgesaugten Krystalle über Calciumchlorid im Exsikkator.

5. Bismutylperchlorat-monohydrat, $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Dieses beständigste aller Salze krystallisiert aus allen Lösungen, die nicht zu konzentriert sind in Beziehung auf Perchlorsäure, seien sie aus Wismutoxyd mit Perchlorsäure dargestellt oder durch Auflösung eines der anderen Salze in Wasser erhalten, schliesslich in gut ausgebildeten Rhomboëderchen aus.

- 0,4482 gr Subst. gaben 0,3006 gr Bi_2O_3 und 0,5287 gr $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$
 0,2571 gr Subst. gaben 0,1728 gr Bi_2O_3 und 0,3091 gr $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$
- | | | |
|--|----------------------|-----------------------------|
| $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ber. Bi 61,03 | ClO_4 29,04 | H_2O 5,26 % |
| Gef. „ 60,16; 60,29 | „ 28,43; 28,97 % | |
| Verhältnis Bi : ClO_4 Ber. 1 : 1 Gef. 1 : 0,993, 1 : 1,010 | | |

Eine eingehende krystallographische Untersuchung wurde durch die Hygroskopizität des Salzes verhindert. Das Salz löst sich auch in viel Wasser ohne Trübung auf.

6. Wasserfreies Bismutylperchlorat, $\text{BiO} \cdot \text{ClO}_4$.

Trocknet man das Monohydrat bei $80\text{--}100^\circ$ ²⁾, so zerfallen die Rhomboëderchen in ein weisses Pulver, unter Verlust von 5,35 %

¹⁾ 1 cm^3 $\text{AgNO}_3 = 0,009755$ gr ClO_4 ' (statt 0,009946 ClO_4 '). I und III, sowie II und IV beziehen sich auf Substanzen derselben Darstellung.

²⁾ Auch bei 160° findet noch keine weitergehende Zersetzung statt.

Wasser (ber. 5,26). Die Analyse desselben ergab 64,0% Bi und 30,63% ClO_4 , statt der ber. Werte 64,42% Bi und 30,65% ClO_4 ; das Verhältnis von Bi: ClO_4 ist ber. 1:1, gef. 1:1,005. Dieses Salz entspricht der Formel nach dem Produkt, das *Muir* erhalten hat; doch weicht es in einer Eigenschaft grundsätzlich von jenem ab¹⁾. Denn *Muir* fand sein Präparat fast völlig unlöslich in Wasser²⁾, während das unsrige sich restlos wieder auflöst, wenn auch langsamer als die wasserhaltigen Salze. Die entstandene Lösung verhält sich sonst wie ein normales Wismutsalz, sie gibt z. B. mit verdünnter Schwefelsäure sofort einen Niederschlag von basischem Sulfat.

7. Basisches Wismutperchlorat, $\text{Bi}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$?

Sättigt man konzentrierte Perchlorsäure mit Wismutoxyd, so erstarrt die Lösung beim Abkühlen zu einem steifen Krystallbrei; zur Darstellung des neutralen Wismutperchlorats muss man darum die Menge des Wismutoxyds richtig beschränken, und zur Gewinnung der Bismutylperchlorate verdünntere Säure anwenden, oder eines der Salze in Wasser auflösen und durch Verdunsten krystallisieren lassen. Weil die aus den konzentrierten Lösungen erhaltene Krystallmasse so fein und dicht ist, dass man keine Formen darin erkennen kann, so ist es uns nicht möglich, zu entscheiden, ob wirklich ein chemisches Individuum oder nur ein Gemenge vorliegt. Unter den vielen Analysen erhielten wir einzelne Werte, die fast genau das Verhältnis 1 Bi: 2 ClO_4' ergaben, in andern Fällen wieder lagen die Äquivalente ClO_4' bei 1,7—1,9.

0,2319 gr Subst. gaben 0,1180 gr Bi_2O_3 und 0,3862 gr $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$

0,4588 gr Subst. gaben 0,2455 gr Bi_2O_3 und 0,7554 gr $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HClO}_4$

$\text{Bi}(\text{OH})(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ber. Bi 47,18 ClO_4' 44,91 H_2O 4,07%

Gef. „ 45,64; 48,00 „ 40,14; 39,68%

Verhältnis Bi: ClO_4' Ber. 1:2 Gef. 1:1,85, 1:1,74

Die Krystalle sind hygroskopisch, lösen sich in Wasser klar auf, und verwandeln sich beim Liegen an der Luft in Bismutylperchlorate.

Die Existenz eines Salzes von der angegebenen Formel fände eine Stütze in dem Sulfat $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von *Heintz*³⁾.

B. Antimonylperchlorat.

Nachdem wir in den letzten Jahren die Perchlorate des vierwertigen Tellurs⁴⁾ und des dreiwertigen Jods⁵⁾ gewonnen hatten, schien es uns

¹⁾ Ganz abgesehen davon, dass es als Anhydrid nicht aus wässriger Lösung dargestellt werden kann.

²⁾ Dass er dazu heisses Wasser anwandte, war im Sinne seiner Auffassung eigentlich ein Fehler, da die Hydrolyse doch verstärkt wurde.

³⁾ Pogg. Ann. **63**, 77 (1844); weitere Literatur siehe *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Ch. III. II, 982.

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *Max Schmid*, Z. an. Ch. **98**, 141 (1916).

⁵⁾ *Fr. Fichter* und *Hans Kappeler*, Z. an. Ch. **91**, 133 (1915).

notwendig, zur Ergänzung auch dasjenige des im System der Elemente benachbarten Antimons zu untersuchen. Da nur ein derartiges Salz dargestellt werden konnte, werden wir uns hier kurz fassen.

1 gr Antimonhydroxyd, gewonnen durch Auskochen von frisch gefälltem basischen Antimonchlorid mit verdünnter Ammoniaklösung bis zum Aufhören der Chlorionreaktion, wurde in 10 gr 70-proz. heisser Perchlorsäure aufgelöst (mehr Antimonhydroxyd gibt keine klare Lösung). Man darf nicht zu hoch erhitzen, sonst tritt Zersetzung der Perchlorsäure (unter Oxydation des Antimonoxyds zu Antimonsäure) ein. Beim Abkühlen scheiden sich kleine nadelförmige Kryställchen aus, die wegen ihrer ungemein grossen Empfindlichkeit gegen Wasser¹⁾ unmittelbar nach dem Absaugen, also in perchlorsäurefeuchtem Zustand analysiert wurden. Zur Bestimmung des Antimons bedienten wir uns der titrimetrischen Methode von Györy²⁾, mit einer auf Antimon oder Brechweinstein eingestellten 0,1-n. Kaliumbromatlösung in schwefelsaurer Lösung und mit Methylorange als Indikator (Farbenumschlag von rot auf farblos) arbeitend. Die Bestimmung der Perchlorationen wurde mit Nitron durchgeführt.

0,3175 gr Subst. verbr. 22,8 cm³ 0,1-n. KBrO₃³⁾ u. gab. 0,5291 gr C₂₀H₁₆N₄ · HClO₄
 0,6206 gr Subst. verbr. 44,8 cm³ 0,1-n. KBrO₃ u. gab. 0,9567 gr C₂₀H₁₆N₄ · HClO₄
 SbO · ClO₄ · 2H₂O⁴⁾ Ber. Sb 44,25 ClO₄' 36,6 H₂O 13,25 %
 Gef. „ 45,32; 45,53 „ 40,16; 37,15 %
 Verhältnis Sb: ClO₄' Ber. 1; 1 Gef. 1: 1,07, 1: 0,986

Krystallographisches: Das gut krystallisierte Salz ist morphologisch dem Bismutylperchlorat BiO · ClO₄ · 3H₂O recht ähnlich. Die Krystalle, Prismen mit pyramidenförmiger Spitze, sind doppelbrechend, zeigen gerade Auslöschung, Charakter der Hauptzone positiv, und sind zweiachsig (also entweder rhombisch oder monosymmetrisch).

Versucht man, das Salz in Wasser zu lösen, so tritt sofort völlige Hydrolyse unter Abscheidung von Antimonhydroxyd ein. Beim Erhitzen des trockenen Salzes über 60° zeigt sich heftige Dekrepitation unter Bildung höherer Antimonoxyde.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Sogar beim Stehen unter der Mutterlauge vermindert sich der Perchlorsäuregehalt der Krystalle.

²⁾ Fr. 32, 415 (1893).

³⁾ 1 cm³ entspricht 0,006307 gr Sb.

⁴⁾ Analysen von andern Darstellungen ergaben auch krystallwasserfreie Salze.

Berichtigung über die Zusammensetzung der „Chelalbine“

von

P. Karrer.

Die Chelalbine sind die Einwirkungsprodukte der Alkylmagnesiumsalze auf Chelerythrin¹⁾. Für sie ist die Formel $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot \text{Alkyl}$ abgeleitet worden. Erneut durchgeführte Analysen zeigten, dass die früheren Stickstoffbestimmungen²⁾ um 1% zu hoch ausgefallen sind. Unter Zugrundelegung der alten Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen und der neuen Stickstoffwerte ist die Zusammensetzung des Methylchelalbins durch die Formel $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot CH_3$ wiederzugeben (Ber. C 72,90% H 5,5% N 3,86%; Gef. C 72,51, 72,64% H 5,70, 5,78% H 4,1,4,1%) und analog sind die Homologen zu formulieren. Das heisst, die Chelalbine sind als Alkyl-dihydrochelerythrine aufzufassen; ihre Bildung entspricht derjenigen der Alkyl-dihydroberberine aus Berberin und Alkylmagnesiumsalz.

Da es mir in absehbarer Zeit nicht möglich ist, die Untersuchung des Chelerythrins wieder aufzunehmen, wollte ich nicht unterlassen, die Bruttoformel der Chelalbine separat zu berichtigen. Die Nachprüfung wurde veranlasst durch die Mitteilung von Hrn. J. Gadamer, wonach er ebenfalls etwas tiefere Stickstoffwerte gefunden hatte.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ B. 50, 212 (1920).

²⁾ Das *Georg-Speyer-Haus* hat sie auswärts ausführen lassen.

Untersuchungen über die qualitative Bestimmung der Peroxyde und Persalze

von

A. Blankart.

(9. I. 23.)

Zuverlässige Methoden zur Unterscheidung der Peroxyde von den Persalzen und besonders dieser letztern untereinander sind in der Literatur nirgends zu finden. Der Mangel wurde immer fühlbarer, seitdem solche Körper in steigendem Masse als Bestandteil von Waschmitteln auf dem Marke auftauchten. Denn dem Käufer kann es nicht gleichgültig sein, welches Persalz in einem bleichenden Waschpulver enthalten ist, da sein Wert wesentlich von dessen Haltbarkeit abhängt und von der Geschwindigkeit, mit der daraus Wasserstoffperoxyd entsteht. Eine blosse Bestimmung des aktiven Sauerstoffs genügt also nicht; ein Bleichmittel aus Perborat ist mehr wert, als ein anderes, das Perphosphat enthält, weil dieses Salz sich leichter zersetzt. Ein persulfathaltiges Waschpulver würde sich zwar länger halten, aber es bildet so langsam Wasserstoffperoxyd, dass es sich nur zu besonderen Zwecken verwenden lässt.

Reine Präparate bieten dem Analytiker keine Schwierigkeiten, weil sie aus ihrer Zusammensetzung erkannt werden können. Ein Waschpulver wird jedoch beinahe immer Soda enthalten, eventuell auch Pyrophosphat oder Borax als Stabilisierungsmittel, so dass sich nicht entscheiden lässt, ob der aktive Sauerstoff als Perborat oder Perhydro-pyrophosphat¹⁾, oder aber als Natriumperoxyd, Percarbonat oder Perhydro-carbonat¹⁾ vorliegt. Hiezu sind spezifische Reaktionen notwendig.

Einige Reaktionen zur Unterscheidung der Persalze wurden schon von *W. Lenz* und *E. Richter*²⁾ beschrieben. Sie arbeiteten jedoch mit den wässrigen Lösungen der Persalze und konnten deshalb keine brauch-

¹⁾ Perhydrosalze sind Stoffe, die den aktiven Sauerstoff in Form von Wasserstoffperoxyd enthalten, das krystallwasserartig an fertige Molekeln angelagert ist, z. B. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, Perhydro-pyrophosphat. Unter Perhydro-carbonat verstehe ich das Natriumcarbonat-sesquiperhydrat der Formel $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$.

²⁾ Fr. 50, 537 (1911).

baren Resultate erhalten. Denn aus allen entsteht durch Hydrolyse Wasserstoffperoxyd. Bei Persulfat geht dieser Prozess nur sehr langsam vor sich, von Perborat und Percarbonat sind aber nach kurzer Zeit schon beträchtliche Mengen zersetzt. Die Lösungen zeigen daher die Reaktionen des Wasserstoffperoxyds nur wenig verändert durch die Alkalinität der Salze. Um deutliche Unterschiede zu erhalten, muss man die feingepulverten Präparate in die Lösung der Reagenzien eintragen, wie dies schon *E. H. Riesenfeld*¹⁾ getan hat, und die Reaktion beobachten, die im ersten Augenblick auftritt. So kann man verschiedenes Verhalten erkennen, wo *Lenz* und *Richter* nur Gleichartigkeit feststellten.

Es wäre vorzuziehen, organische Lösungsmittel zu verwenden, weil dadurch jede Hydrolyse vermieden würde. Da aber die Persalze darin ganz unlöslich sind, kann die Einwirkung nur auf der Oberfläche stattfinden, und sie tritt deshalb immer nur sehr schwer und langsam ein, so dass es nicht leicht ist, genügend empfindliche Stoffe ausfindig zu machen.

Wenig Schwierigkeiten bietet noch die Unterscheidung der Peroxyde und Persalze. In vielen Fällen kann dazu jede Reaktion dienen, die freies Alkali anzeigt. Ist das Peroxyd aber mit sauren Salzen gemischt, so versagt jedes Verfahren, das in wässriger Lösung arbeitet, so dass ein organisches Lösungsmittel verwendet werden muss. Am besten bewährte sich eine alkoholische Lösung von p-Amidophenol. Beim Schütteln mit Alkaliperoxyd wird sie tiefblau bis schwarz gefärbt. Bariumperoxyd gibt die gleiche Reaktion, aber langsamer. Magnesiumperoxyd reagiert nicht. Die Persalze erzeugen keine Veränderung. Wenn nur wenig Peroxyd im Salzgemisch vorhanden ist, so wird die Lösung nicht gefärbt, aber nach 10 Minuten ruhigen Stehens treten im weissen Niederschlag dunkle Flecken auf. Man kann so noch 1% Natriumperoxyd in Mischung mit Bicarbonat mit Sicherheit erkennen.

Weniger einfach gestaltet sich die Unterscheidung der Persalze untereinander.

Das erste Reagens, das zu diesem Zwecke beschrieben wurde, ist eine 30-proz. Lösung von Kaliumjodid, die *E. H. Riesenfeld* und *B. Reinhold*²⁾ zur Erkennung von Percarbonat neben Perhydro-

¹⁾ B. 42, 4377 (1909).

²⁾ B. 42, 4377 (1909).

carbonat vorschlugen. Sie behaupteten, dass echte Persalze Jod ausscheiden, Wasserstoffperoxyd nicht. Aber *Riesenfeld* selbst beobachtete später, dass zwar elektrolytisch dargestelltes Peroxyd-carbonat quantitative Jodausscheidung gibt, aus Kaliumperoxyd und Kohlensäure dargestelltes Kaliumdioxydbicarbonat jedoch nur bis zu einem Drittel der theoretischen Menge. Es sei noch hinzugefügt, dass die Reaktion undeutlich wird, wenn viel Soda zugegen ist, und ganz ausbleibt bei Anwesenheit von Ätzalkali oder Natriumperoxyd. Umgekehrt färben auch Perhydro-carbonat und andere Per- und Perhydro-salze die Lösung langsam aber deutlich braun, wenn Bicarbonat vorhanden ist. Die Reaktion muss also so ausgeführt werden, dass zu einem Überschuss von neutraler Kaliumjodidlösung etwas feste Substanz gegeben wird. Tritt momentan starke Braunfärbung auf, so ist Percarbonat vorhanden. Langsame Jodausscheidung kann von Perborat, Perhydro-orthophosphat oder Persulfat herrühren, oder auch von einer Mischung von Perhydro-carbonat oder Perhydro-pyrophosphat mit Bicarbonat. Man muss beachten, dass dauernde Braunfärbung nur möglich ist, wenn die Lösung bicarbonatalkalisch ist, und in diesem Falle zwar langsam aber immer eintritt, wenn Wasserstoffperoxyd oder Salze, die in wässriger Lösung solches ausscheiden, zugegen sind.

Silbernitratlösung (0,05-n.) bildet das Gegenstück zu dem eben beschriebenen Reagens. Während Kaliumjodidlösung durch Braunfärbung das echte Percarbonat anzeigt, beweist momentane Silberausscheidung die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd. Denn Percarbonat oxydiert, Wasserstoffperoxyd reduziert. Man fügt auch hier eine Probe der festen Substanz zur Lösung. War reines Percarbonat vorhanden, so fällt gelbliches Silberpercarbonat aus, das sich erst nach 10 bis 20 Minuten durch Hydrolyse zersetzt und dann langsam graue Farbe annimmt. Da viele Percarbonate sich jedoch allmählich in Perhydro-carbonate umwandeln, so tritt bei älteren Präparaten diese Färbung immer rascher ein.

Perhydro-carbonat gibt unter starker Sauerstoffentwicklung augenblicklich eine Ausscheidung von schwarzem Silber. Die bei reinen Salzen sehr charakteristische Reaktion wird weniger deutlich, wenn neben wenig Perhydro-carbonat viel Carbonat, Bicarbonat oder Percarbonat vorliegt, und kann ganz ausbleiben bei Gegenwart von Anionen, die schwerlösliche Silbersalze fällen. Aus diesem Grunde geben Perhydro-phosphate keine Silberausscheidung, sondern gelbes Phosphat oder weisses Pyrophosphat.

Perborate verhalten sich verschieden. Einzelne besonders reine Präparate geben keine sichtbare Reaktion. Enthalten sie aber Spuren von Natriumperoxyd, wie das bei den Präparaten, die aus Natriumperoxyd und Borsäure hergestellt wurden, meist der Fall ist, so bemerkt man anfangs das Auftreten von braunem Silberoxyd, das so gleich zerfällt, und nun tritt offenbar katalytisch beschleunigt unter lebhafter Sauerstoffentwicklung eine starke Silberausscheidung ein.

Persulfate reagieren mit Silbernitrat nicht. Sie werden in neutraler oder schwach saurer Lösung sehr langsam hydrolysiert. Die geringen Mengen entstehenden Wasserstoffperoxyds reduzieren das Silbernitrat zu Silber, das aber in diesem Falle kolloidal ausfällt und die Lösung violett färbt.

Frisch bereitetes Anilinwasser wurde zuerst von *Schmidlin* und *Massini* zur Unterscheidung der Perphosphorsäure von der Phosphor-monopersäure empfohlen¹⁾. Jene bildet Anilinschwarz, diese bleibt ohne Wirkung. Die anderen Persalze vermögen zwar Anilin nicht so stark zu oxydieren, zeigen aber unter sich doch deutliche Unterschiede. Natriumdioxyd-carbonat und Persulfat, etwas weniger Perborat färben die Lösung langsam braun. Perhydro-carbonat und die Perhydrophosphate bleiben ohne Wirkung, ebenso Natriumperoxyd. Das Reagens ist wenig empfindlich und färbt sich zudem immer etwas durch Autoxydation, so dass eine Kontrolle durch blinde Versuche nebenher gehen muss.

Der gleiche Zweck wird mit viel grösserer Sicherheit durch eine alkoholische Lösung von Cochenille erreicht, da hier Umsetzungen zwischen den vorhandenen Stoffen so gut wie ausgeschlossen sind. Die Empfindlichkeit ist jedoch nur gering, da die Reaktion mit den festen Körpern nur sehr langsam vor sich geht.

Man fügt zu einer stark verdünnten, hellroten Lösung des Farbstoffes in absolutem Alkohol soviel der zu untersuchenden Substanz, dass der Niederschlag etwa ein Drittel des Volumens einnimmt und hält unter häufigem Umschütteln bei 70° oder in gelindem Sieden. Da der Niederschlag sich immer etwas rosa anfärbt, muss man ihn von Zeit zu Zeit sich setzen lassen und die überstehende Flüssigkeit beobachten. Percarbonat entfärbt rasch, Perborat etwas langsamer, Persulfat nur bei Anwesenheit alkalisch reagierender Substanzen. Bei Perhydro-salzen wie Perhydro-carbonat und Perhydro-phosphat ist nur ein leichtes Hellerwerden zu beobachten. Entfärbung tritt aber immer ein, wenn freies Alkali zugegen ist. Es ist also jedesmal eine Prüfung mit p-Amidophenol vorzuschicken.

¹⁾ Ch. Z. 45, 437 (1921); B. 43, 1162 (1910).

Übersicht über einige Reaktionen der Peroxyde und Persalze.

Reagens	Na_2O_2	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$	Na_2CO_4	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	NaBO_3	$\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
p-Amidophenol alkoholisch	schwarz	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
KJ 30 %	farblos	braun	braun	farblos	gelb oder farblos	langsam braun	farblos	langsam braun
0,05-n. AgNO_3	braun	gelblich	gelblich	schwarz	schwarz ev. weiss	gelb	weiss	violett
Anilinwasser	farblos	—	braun	farblos	hellbraun	gelbbraun	—	braun
Cochennille alkoholisch	entfärbt	—	entfärbt	rot	wenig entfärbt	rot	rot	rot, alk. entfärbt
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,25 %	braun	—	grün	graubraun	hellbraun	blau	rosa	rosa
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und Soda	grün	—	grün	braun	graubraun	graugrün	braun	violett

Der sehr leicht oxydierbare Niederschlag von Kobaltohydroxyd eignet sich auch zur Unterscheidung der Persalze. Die Reaktion wird derart ausgeführt, dass man eine 0,25-proz. Lösung von Kobaltnitrat mit Benzol überschichtet und eine Messerspitze der zu untersuchenden Substanz hinzufügt. Die Farbe des Niederschlages wird nach einer Minute beobachtet. Sie ist stark von der Alkalinität der entstehenden Lösung abhängig, so dass z. B. eine Beimischung von Soda starke Veränderungen hervorruft. Natriumperoxyd gibt einen braunen, bei Anwesenheit von Soda einen grünen Niederschlag. Percarbonat fällt ein grünes, basisches Salz. Bei Perhydrocarbonat ist dieses graubraun. Bei Perborat mehr hellbraun, bei Gegenwart von Soda jedoch auch graubraun. Perhydropyrophosphat gibt eine blaue Fällung, die durch Soda in graugrün übergeht. Der rosafarbene Niederschlag des Perhydroorthosphats wird durch Soda nach braun hin verschoben. Auch Persulfat erzeugt eine Rosafärbung, die jedoch durch Soda in Violett übergeht.

Die angeschlossene Tabelle soll eine Übersicht über die Reaktionen erleichtern. Zur Aufstellung derselben wurden nur reine Präparate verwendet. Das Verhalten von Mischungen, das stark abweichen kann, muss den obigen Ausführungen entnommen werden.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass es meist möglich ist, mittels der beschriebenen Reaktionen ein Persalz in Salzgemischen zu erkennen. In einzelnen seltenen Fällen können aber Beimengungen, vor allem Ätzalkali, einen so starken Einfluss ausüben, dass es nicht gelingt, damit allein mit Sicherheit den Sauerstoffträger zu ermitteln. In einem solchen Falle müssen zuerst auf gewöhnlichem Wege die vorhandenen Anionen bestimmt werden. Die spezifischen Reaktionen sollen dann dazu dienen, den aktiven Sauerstoff einer der gefundenen Säuren zuzuweisen.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule (Vorstand: Prof. Dr. *E. Bosshard*).

Über Fluorindinium-salze

von

F. Kehrman und Peter Leuzinger¹⁾.

(3. II. 23.)

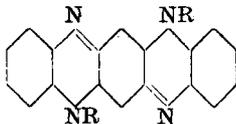
In dem (erloschenen) D.R.P. Nr. 142565²⁾ von *L. Cassella & Co.* (*Kehrman*) sind Einwirkungsprodukte von Dimethylsulfat auf Fluorindinbasen beschrieben, welche im Gegensatz zu den bisher bekannten Vertretern dieser Körperklasse alkali-beständige Salze von Ammoniumsalzcharakter geben und als Tanninfarbstoffe Verwendung finden können.

Herr *C. Stampa* hatte schon damals, auf meine Veranlassung, im Genfer Universitätslaboratorium Versuche zur Feststellung ihrer Konstitution gemacht, welche aber unterbrochen werden mussten, ehe sie zu einem Abschlusse gekommen waren.

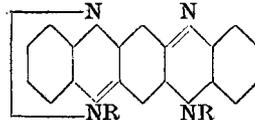
In Anbetracht des Umstandes, dass, im Zusammenhang mit der Entwicklung, welche dank besonders den durch *A. Werner* gegebenen Impulsen die Theorie der Salze in neuerer Zeit erfahren hat, das Studium der organischen Oniumbasen neuerdings stark in den Vordergrund des theoretischen Interesses gerückt ist, haben wir es für angezeigt gehalten, die damals abgebrochenen Versuche wieder aufzunehmen.

Es ist uns gelungen, eine Anzahl solcher alkaliechter Additionsprodukte in reinem Zustande darzustellen und sie als Fluorindiniumsalze zu charakterisieren.

Sie verdanken ihre Entstehung dem Umstand, dass insbesondere in den symmetrischen Diaryl-fluorindinen³⁾ vom Typus I und auch in deren asymmetrischen Isomeren⁴⁾ (II) je eines der vier Stickstoffatome,



I.



II.

höchstwahrscheinlich eines der beiden nicht arylierten, befähigt ist, eine Molekel Methylsulfat zu addieren. Aus dem symmetrischen Di-

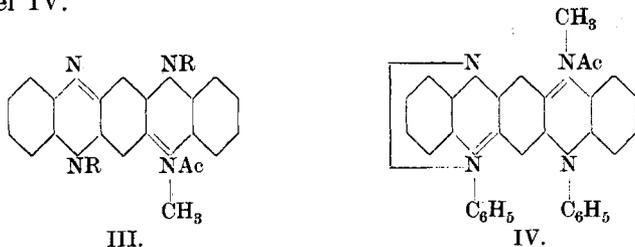
¹⁾ *P. Leuzinger*, Diss. Lausanne 1922.

²⁾ Frdl. **7**, 345 (1902).

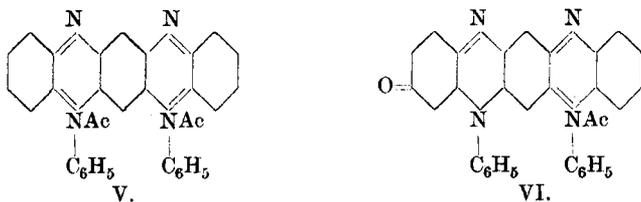
³⁾ B. **29**, 1251 (1896).

⁴⁾ B. **29**, 1820 (1896); **31**, 2442 (1898).

phenyl-fluorindin entsteht so das methylschwefelsaure Salz des Diphenylmethyl-fluorindiniums (F. III) und aus dem as. Isomeren das Salz der Formel IV.



Wir wollen uns nicht verhehlen, dass die Formeln II und IV der beiden asymmetrischen Verbindungen Notbehelfe sind. In welcher Weise in Wirklichkeit der Ausgleich der Stickstoffvalenzen in diesen Molekeln stattfindet, darüber kann man verschiedene Hypothesen aufstellen, jedoch wollen wir hier dieser Frage nicht näher treten. Betrachtet man die Formel II des asymmetrischen Diphenyl-fluorindins, so sollte man daraus durch Oxydation möglicherweise eine Di-azonium-Verbindung der Formel V erhalten können.



Unsere Versuche haben gezeigt, dass sich der Körper leicht durch Chromsäure oxydieren lässt, jedoch bleibt der Prozess nicht bei der Bildung der Di-azoniumverbindung stehen, sondern geht weiter, indem ein zu der Klasse der Indone gehörender Körper der Formel VI entsteht. Infolge seiner Azoniumnatur besitzt er stark basische Eigenschaften.

Experimenteller Teil.

Was zunächst die Darstellung des Ausgangsmaterials betrifft, so haben wir einige neue Erfahrungen gesammelt, die wir hier mitteilen wollen.

Das grüne Iso-diphenyl-fluorindin ist neben dem roten Diphenyl-fluorindin durch Zusammenschmelzen von o-Amido-diphenylamin-chlorhydrat mit Anilino-apsafranin-chlorid erhalten worden¹⁾. Öfter wiederholte Darstellungen haben seitdem gezeigt, dass zwar nicht die Gesamt-

¹⁾ B. 29, 1820 (1896); 31, 2442 (1898).

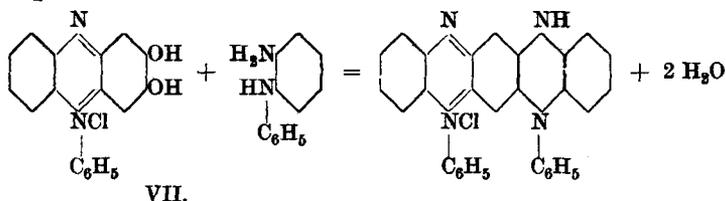
ausbeute an Fluorindin, wohl aber die relativen Ausbeuten an beiden Isomeren stark schwanken und vielleicht durch die Gegenwart geringer Mengen eines Katalysators, vielleicht Spuren von Eisensalzen, beeinflusst werden. Wir fanden schliesslich, dass fast nur Iso-diphenyl-fluorindin entsteht, wenn man das Oxy-aposafanon¹⁾ (F. VII), erhalten durch Kondensation von Dioxy-chinon mit o-Amidodiphenylamin, nochmals mit 1 Molekel dieser Base, oder mit ihrem Chlorhydrat, und Benzoë-säure als Lösungsmittel erhitzt.

2 gr Oxy-aposafanon-chlorhydrat, 4,2 gr o-Amino-diphenylamin-chlorhydrat und 50 gr Benzoë-säure wurde während 20 bis 30 Minuten im Ölbad auf 220 bis 230° erhitzt, bis die Schmelze rein blau geworden war. Sie wurde dann in Alkohol gelöst und heiss mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt. Während des Erkaltes schied sich dann das Dichlorhydrat des Farbstoffes in metallisch grünen Nadeln ab, welche nach einigen Stunden abfiltriert und zweimal aus kochendem Alkohol unter jedesmaligem Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure zur Abscheidung gebracht wurden. Dann wurde aus der heissen alkoholischen Lösung des Salzes die Base mit wässrigem Ammoniak ausgeschieden, abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 1,9 gr.

Wir haben sie nochmals analysiert und das frühere Resultat²⁾ bestätigt gefunden.

$C_{30}H_{20}N_4$	Ber. C 82,56	H 4,57	N 12,85%
	Gef. „ 82,99	„ 4,20	„ 18,87%

Ihre Bildung aus Oxy-aposafanon-chlorhydrat entspricht folgender Gleichung

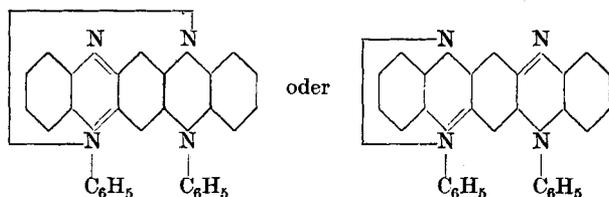


Während die Formel des Chlorids eindeutig ist und besonders sehr gut zu der Tatsache stimmt, dass es noch eine zweite Molekel HCl locker zu binden vermag, welche beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol abdissoziiert unter Bildung des beständigen einsäurigen Salzes, ist die Konstitution der wasserfreien Base ein ungelöstes

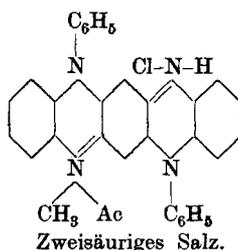
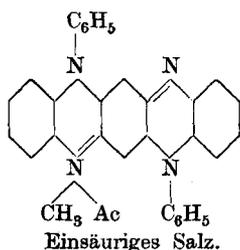
¹⁾ A. 290, 301 (1896).

²⁾ In Folge eines Rechenfehlers war früher die Theorie für $C_{30}H_{22}N_4$ berechnet worden, anstatt $C_{30}H_{20}N_4$. B. 31, 2442 (1898).

Problem, dem man mit den Hilfsmitteln der gewöhnlichen Valenztheorie nur schwierig oder gar nicht beikommen kann. Formeln, wie die beiden folgenden, sind der berechte Ausdruck dieser Unzulänglichkeit.



Salze des Methyl-diphenyl-fluorindiniums.

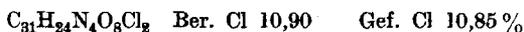


1,3 gr symmetrische Diphenyl-fluorindin-base¹⁾ wurden mit 90 gr frisch fraktioniertem Nitrobenzol auf 100° erhitzt, 1,1 gr säurefreies Dimethylsulfat hinzugefügt und dann noch während ungefähr 10 Minuten auf 125 bis 130° erwärmt, wobei eine klare, tief dunkelblaue Lösung erhalten wurde. Man liess nun abkühlen und entfernte das Nitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf, wobei eine wässrige Lösung des Farbsalzes resultierte, welche noch etwas unangegriffenes Diphenylfluorindin enthielt. Dieses wurde durch Zusatz von etwas Natriumbicarbonat ausgefällt, und die vom Niederschlag abfiltrierte dunkelblaue Lösung mit etwas Überchlorsäure versetzt. Das nach 12 Stunden ausgeschiedene bronzeglänzende pulverig-krystallinische Perchlorat wurde abgesaugt und einmal aus 80 bis 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. So wurden 1 gr hübsche bronzeglänzende Nadelchen erhalten, die sich als Mono-perchlorat des Monomethyl-diphenyl-fluorindiniums erwiesen. Sie wurden zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{31}H_{23}N_4O_4Cl$	Ber. C 67,57	H 4,19	Cl 6,44 %
	Gef. „ 66,90	„ 4,56	„ 6,81 %

Wenn man die kochende alkoholische Lösung mit einigen Kubikzentimetern wässriger Überchlorsäure versetzt und abkühlen lässt, so krystallisiert ein Diperchlorat in messingglänzenden Nadelchen. Nach dem

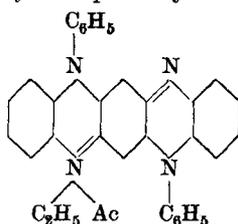
Absaugen, Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen bei 90° wurde gefunden:



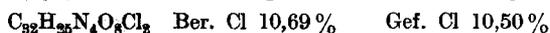
In kaltem Wasser sind diese Salze fast unlöslich, lösen sich jedoch ziemlich gut in siedendem Alkohol von 80 bis 90%, viel weniger in absolutem Alkohol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlich blau und stark rot fluoreszierend, ähnlich wie Methylenblau gefärbt; durch Verdünnen mit Wasser erfolgt keine Farbänderung, wohl aber auf Zusatz von Alkalien bis zur fast völligen Neutralisation der freien Säure, indem die Farbe infolge der Bildung des einsäurigen Salzes in reinblau umschlägt und die Fluoreszenz fast verschwindet. Überschüssige Alkalien, auch Ätzlauge, bedingen bei gewöhnlicher Temperatur zunächst keine Farbänderung, erwärmt man jedoch die mit Lauge versetzte alkoholische Lösung einige Zeit, so wird sie violettrot und nimmt intensive feurigrote Fluoreszenz an, indem unter Abspaltung des Methyls gewöhnliches Diphenyl-fluorindin regeneriert wird. Die wässrigen Lösungen der Fluorindiniumsalze besitzen, wie viele quartäre Ammoniumverbindungen, einen intensiv bitteren Geschmack, während die Salze des Diphenyl-fluorindins geschmacklos sind.

Tannierte Baumwolle und Seide werden ähnlich, wie durch Methylenblau angefärbt, jedoch ist die Farbstärke geringer, die Lichtechtheit auf Seide hingegen viel besser, wie bei diesem Farbstoff.

Salze des Äthyl-diphenyl-fluorindiniums.

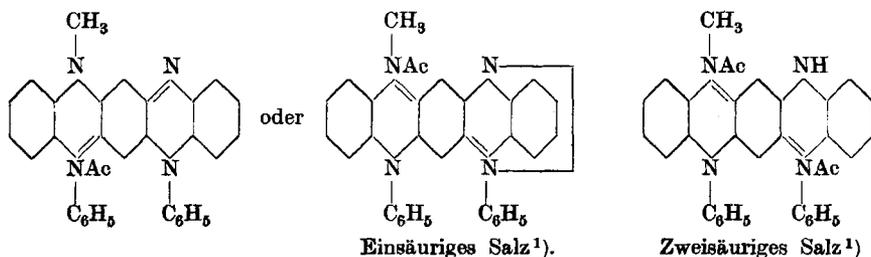


0,75 gr Diphenylfluorindinbase wurden mit 70 gr Nitrobenzol vermischt und zu der 110 bis 120° warmen Lösung 1½ gr Diäthylsulfat hinzugefügt. Nach einstündigem Erhitzen auf 135 bis 140° war klare Lösung eingetreten. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem bei der Beschreibung des Methylderivats angegebenen Verfahren aufgearbeitet und als Diperchlorat aus seiner alkoholischen Lösung abgeschieden. Ausbeute 0,41 gr reines Salz. Offenbar aus sterischen Gründen reagiert Diäthylsulfat wesentlich langsamer wie Dimethylsulfat. Zur Analyse wurde das Diperchlorat bei 90° getrocknet.



Rotviolett-metallglänzende Blättchen, in Wasser sehr wenig, recht gut in verdünntem Alkohol löslich. Die grünlichblaue Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert stark dunkelrot und ändert auf Wasserzusatz die Farbe nicht, wohl aber deutlich nach dem Abstumpfen der Säure durch Ammoniak. Sie wird dann rein blau und die Fluoreszenz verschwindet. Versetzt man die blaue alkoholische Lösung mit Lauge, so ändert sich die Farbe nicht; erhitzt man zum Sieden, so wird die Ammoniumbase nur sehr langsam, innerhalb von etwa einer halben Stunde unter Regenerierung von Diphenyl-fluorindin gespalten, während die analoge Spaltung des niederen (Methyl) Homologen innerhalb einiger Minuten zu Ende geht, indem sich auch hier offenbar sterische Einflüsse geltend machen.

Salze des Methyl-iso-diphenyl-fluorindiniums.



0,6 gr grüne Base des Iso-diphenyl-fluorindins und 90 cm³ Nitrobenzol wurden auf 110 bis 120° erwärmt, 1,5 gr Dimethylsulfat hinzugefügt und 10 Minuten auf 140 bis 150° gehalten. Die Reaktion verläuft bei der Isobase viel rascher, wie bei der anderen. Die Aufarbeitung geschah in der beschriebenen Weise und lieferte 0,6 gr reines aus verdünntem Alkohol krystallisiertes Monoperchlorat, welches zur Analyse bei 100° getrocknet wurde.

$C_{31}H_{23}N_4O_4Cl$	Ber. C 67,57	H 4,19	Cl 6,44 %
	Gef. „ 66,88	„ 4,33	„ 6,64 %

In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas besser in siedendem, ziemlich gut in siedendem, etwas verdünntem Alkohol. Versetzt man letztere Lösung mit Überchlorsäure und lässt krystallisieren, so erhält man ein Diperchlorat.

Die Farben der sauern und neutralen wässrigen oder alkoholischen bitterschmeckenden Lösungen sind von den entsprechenden des weiter

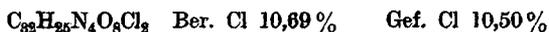
¹⁾ Ausser diesen sind noch verschiedene andere Konstitutionsformeln denkbar, z. B. orthochinoide.

vorn beschriebenen Isomeren nicht zu unterscheiden; ein Unterschied zeigt sich aber in dem Verhalten Alkalien gegenüber. Während auch hier kalte Lauge in der alkoholischen Lösung keine Änderung bewirkt, färbt sie sich beim Erwärmen schnell olivengrün, d. h. sie nimmt die Farbe einer alkoholischen Lösung der Iso-diphenyl-fluorindin-base an. Setzt man das Erhitzen einige Zeit fort, so wird die Lösung langsam rotviolett, indem eine leuchtend rote Fluoreszenz erscheint. Die als Zwischenprodukt auftretende grüne Verbindung ist jedoch mit Iso-diphenyl-fluorindin-base nicht identisch, da letztere, wie wir ausdrücklich feststellten, auch bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Lauge unverändert bleibt. Was demnach hier vorgeht, das festzustellen muss weiterm Studium vorbehalten werden.

Salze des Äthyl-iso-diphenyl-fluorindiniums.

(Vergleiche die Formeln der analogen Methylverbindung.)

0,7 gr grüne Iso-diphenyl-fluorindin-base und 70 gr Nitrobenzol wurden auf 110 bis 120° erhitzt und langsam mit 1,5 gr Diäthylsulfat versetzt. Nach 25 Minuten langem Erhitzen auf 135 bis 140° war die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung geschah wie immer, indem das Diperchlorat dargestellt wurde. Es wurde bei 90° getrocknet. Ausbeute 0,55 gr reines Salz.

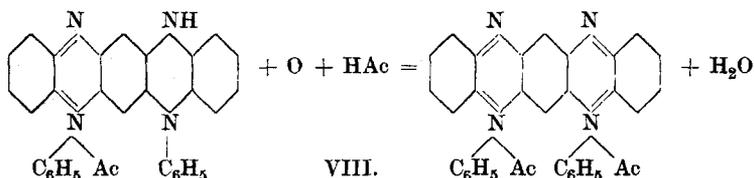


Bronzeglänzende, ziemlich grosse Krystalle, in Wasser wenig, recht gut in verdünntem Alkohol löslich. Die Lösungsfarben sind nahezu dieselben wie diejenigen des Isomeren und des niederen Homologen. Hingegen ist auch hier die Resistenz beim Sieden in alkoholisch-alkalischer Lösung grösser wie beim letzteren, indem nur sehr langsam eine violettrote stark rot fluoreszierende Verbindung gebildet wird, während die grüne Zwischenstufe auch hier rasch erscheint.

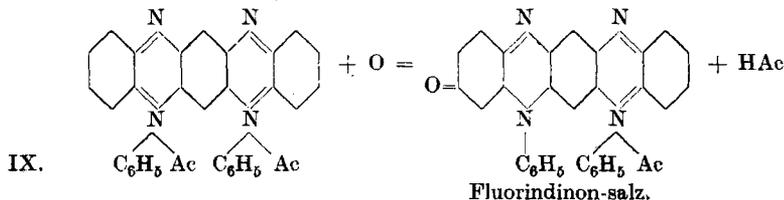
Alle Versuche, mehr als eine Molekel Alkylsulfat an die Diaryl-fluorindine anzulagern, sind bisher gescheitert. Bekanntlich gelingt es auch nicht, an die Azine mehr als 1 Äquivalent davon anzulagern.

Oxydation des Iso-diphenyl-fluorindins.

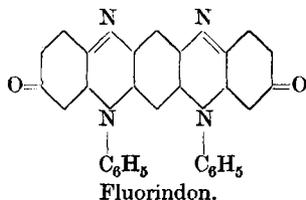
Wenn man die Formel des Iso-diphenyl-fluorindin-salzes folgendermassen schreibt, so sollte man erwarten, dass es, als sozusagen halbcinoide Verbindung, sich zu dem holochinoiden Di-phenazonium sollte oxydieren lassen.



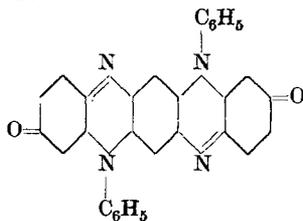
Unsere Versuche haben nun gezeigt, dass die Oxydation durch Chromsäure zwar in dem erwarteten Sinn verläuft, dass es aber anscheinend nicht gelingt, sie bei dieser Stufe festzuhalten. Selbst bei der vorsichtigsten Art des Vorgehens erhielten wir immer einen wohlcharakterisierten, stark basischen Körper, der seine Entstehung einer weitergehenden Oxydation des zuerst gebildeten Di-azoniums verdankt, indem halbseitige Indonbildung gemäss der Gleichung



Platz greift. Diese zweite Stufe des Oxydationsvorganges entspricht vollkommen der Umwandlung des Phenyl-phenazoniums in Apo-safranon durch den Sauerstoff der Luft, oder der Umwandlung des Thio-diphenylamins durch Ferrichlorid zuerst in Phenazthioniumsalz und dann in Phenthiazon. Wir bezeichnen die so entstehenden neuen Typen als Fluorindinone, während die noch unbekanntes doppelten Indone des folgenden Typus als Fluorindone zu benennen wären.



Das gewöhnliche Diphenyl-fluorindin sollte durch Oxydation ähnliche Körper ergeben, wie z. B.



jedoch haben wir solche bisher nicht dargestellt. Auch sollte man solche Fluorindone aus den früher¹⁾ beschriebenen Chlor- bzw. Anilino-fluorindinen erhalten können. Wir behalten uns Versuche in dieser Richtung vor.

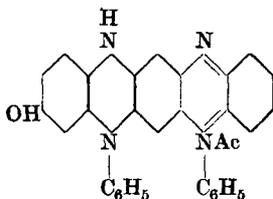
Die Darstellung des Oxydationsproduktes gelang am besten, wenn mit ganz kleinen Mengen, 0,3 bis 0,5 gr operiert wurde. Zum Beispiel wurde 0,4 gr grüne Iso-diphenyl-fluorindin-base in 20 cm³ Eisessig gelöst, und die tiefblaue Lösung mit 8 cm³ Überchlorsäure von 60% versetzt, wodurch das Perchlorat in fein krystallinischer Form zur Ausscheidung gelangte. Nun wurde unter Kühlen mit Eiswasser tropfenweise unter Umschütteln eine 2,4-proz. Auflösung von Kaliumbichromat in Eisessig hinzugefügt, wobei die blaue Farbe erst misstarbig wird, um dann in blauviolett und schliesslich in Permanganatrot umzuschlagen. Sobald erneuter Zusatz des Oxydationsmittels keine Änderung des Farbtons mehr bewirkte, was nach Hinzufügen von 8,5 bis höchstens 9 cm³ der Chromsäurelösung der Fall war, wurden so lange kleine Eisstückchen hinzugesetzt, bis das Reaktionsprodukt in metallisch grünen Nadelchen auszukrystallisieren begann. Ein irgendwie beträchtlicher Überschuss des Oxydationsmittels ist zu vermeiden, da sonst unlösliches Bichromat des neuen Körpers entsteht. Nun wurde die Ausscheidung durch Wasserzusatz vervollständigt, der Niederschlag abgesaugt und so lange mit kochendem Wasser extrahiert, als sich dieses noch rot färbte. Ungelöst blieb eine geringe Menge eines dunkelblauen flockigen Produktes. Die vereinigten roten Extrakte schieden auf Zusatz von etwas Überchlorsäure das nun schon recht reine Perchlorat als grünläzendes krystallinisches Pulver fast vollständig aus. Es wurde in der gerade hinreichenden Menge 80-proz. Alkohols kochend gelöst und durch Zusatz einiger Kubikzentimeter verdünnter Überchlorsäure und langsames Abkühlenlassen zur Ausscheidung gebracht. So wurden hübsche, grünlich messingglänzende Nadelchen erhalten, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

$C_{30}H_{19}N_4O_5Cl$	Ber. Cl 6,44	N 10,17%
	Gef. „ 6,29	„ 9,92%

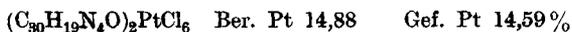
In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas mehr mit permanganat-roter Farbe in siedendem, noch etwas besser in kochendem 80-proz. Alkohol und in verdünnter Essigsäure. Diese Lösungen schmecken bitter. Ammoniak und Carbonate verändern die Farbe nicht, versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Natronlauge, so wird sie orange-gelb. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist gelblich-grün und wird auf Wasserzusatz violettrot.

¹⁾ B. 34, 1217 (1901) *Kehrmann* und *B. Guggenheim*.

Versetzt man die rote alkoholische Lösung mit Stannochlorid, so wird sie sofort intensiv grünstichig blau, genau wie saure Lösungen von Iso-diphenyl-fluorindin. Dass dieses jedoch hierbei nicht entsteht, geht daraus hervor, dass durch Zusatz von genügend Ferrichloridlösung die rote Verbindung wieder regeneriert wird, während freie Lösungen des Iso-diphenyl-fluorindins durch Ferrichlorid nicht oxydiert werden. Das blaue Reduktionsprodukt ist wahrscheinlich ein Oxy-iso-diphenyl-fluorindinsalz der nachstehenden Formel



Das Nitrat wurde wie folgt dargestellt. 0,3 gr Iso-diphenyl-fluorindin-base wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und mit 2 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde mit Eisessig-chromsäurelösung, wie weiter oben beschrieben, oxydiert, mit Eis verdünnt und die Lösung mit krystallisiertem Natriumnitrat ausgesalzen. Der Niederschlag des Nitrats wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, mit kochendem Wasser ausgezogen und das rote Filtrat mit etwas festem Natriumnitrat und einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das nach dem Erkalten auskrystallisierte Salz wurde noch einmal aus salpetersäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. So wurden ziemlich grosse messingglänzende Krystalle erhalten, die in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in siedendem und in Alkohol löslich sind. Dieses Salz wurde nicht analysiert, sondern zur Darstellung des Chloroplatinats benutzt, indem seine heisse wässrige Lösung mit einer Lösung von Kaliumplatinchlorid gefällt wurde. Das Chloroplatinat, ein in Wasser völlig unlösliches mikrokrystallinisches, schweres grünlichgrau-metallglänzendes Pulver, wurde zur Analyse bei 110^o getrocknet.



Das Chlorid haben wir ebenfalls darzustellen versucht, jedoch noch nicht rein erhalten. Es ist in Wasser viel leichter löslich, wie die beschriebenen Salze.

Lausanne, Organisches Labor. der Universität, 6. Januar 1923.

Recherches sur l'action des sels organo-magnésiens sur le chlorure de sulfuryle: Préparation des chlorures et bromures sulfoniques aliphatiques

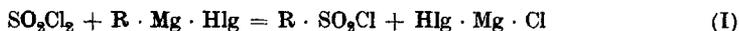
par

E. Cherbultez et O. Schnauder.

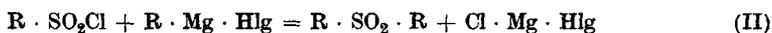
(26. I. 23.)

L'action des sels organo-magnésiens sur le chlorure de sulfuryle a déjà fait l'objet de plusieurs travaux entrepris en vue de l'obtention de dérivés sulfoniques.

Lorsqu'on applique à cette réaction le schéma des doubles décompositions réalisées avec un grand nombre de corps à halogène mobile, on s'attend à la formation d'un chlorure sulfonique comme premier produit de réaction d'après l'équation:

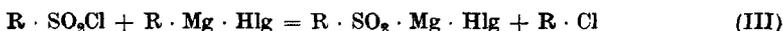


Le chlorure sulfonique à son tour pourrait donner naissance à une sulfone par l'action d'une seconde molécule d'organo-magnésien selon:



Les résultats publiés jusqu'à présent sont presque tous négatifs au point de vue de la préparation de dérivés sulfoniques et ne paraissent en outre guère compatibles entre eux.

En faisant réagir deux molécules d'organo-magnésien avec une molécule de chlorure de sulfuryle, *B. Oddo*¹⁾ a obtenu des acides sulfoniques aliphatiques et aromatiques à la place des sulfones dont il attendait la production. A partir du bromobenzène par exemple, ce savant a préparé ainsi l'acide benzène-sulfinique. L'auteur italien admet qu'il se forme d'abord un chlorure sulfonique d'après (I) qui serait transformé en sel sulfinique selon (III):



¹⁾ R. A. L. [5] 14, I, 169 (1905); G. 35, II, 136 (1905).

La marche de la réaction entre les organo-magnésiens et le chlorure de sulfuryle dépend du reste beaucoup des conditions de l'expérience. En procédant à peu près comme *Oddo, Spinelli*¹⁾ a obtenu, à partir du bromure de phénylmagnésium, à côté de bromo- et de chlorobenzène un corps de formation tout à fait surprenante, le sulfure de p-bromophényle, sans qu'il y eut production d'acide sulfinique.

*Wedekind et Schenk*²⁾ ont étudié l'action des organo-magnésiens sur les chlorures sulfoniques, produits intermédiaires hypothétiques de *Oddo*. Par l'action d'un excès de différents organo-magnésiens sur des chlorures sulfoniques aromatiques, ces auteurs ont obtenu toute une série de dérivés disubstitués du soufre (thio-éthers, disulfoxydes, sulfoxydes). Dans un cas seulement ($\text{Br} \cdot \text{Mg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$), les auteurs ont trouvé un peu de sulfone ($\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$), dont ils attribuent la formation à une réaction selon l'équation (II).

En reprenant l'étude de cette réaction, nous nous sommes proposé avant tout de rechercher les chlorures sulfoniques, de formation encore hypothétique. A cette fin, nous avons opéré en introduisant la solution étherée ou benzénique de l'organo-magnésien dans une solution de plus de 2 molécules de chlorure de sulfuryle dans le même véhicule. L'organo-magnésien se trouve ainsi toujours en présence d'un excès de chlorure inorganique dont la concentration sera constamment supérieure à celle du premier produit de réaction.

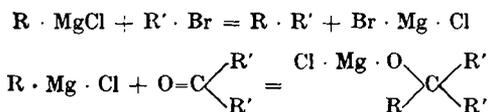
Dans ces conditions, on peut obtenir effectivement les dérivés sulfoniques aliphatiques et aromatiques. Dans la série aromatique, les rendements sont très mauvais. Les rendements en dérivés aliphatiques par contre, rapportés aux hydrocarbures halogénés, sont de 25 à 35%. Comme on obtient les acides sulfoniques directement sous une forme permettant leur transformation facile en d'autres dérivés, la méthode nouvelle pourra rendre quelques services dans la série aliphatique où l'on manquait d'une méthode de sulfonation rapide et simple.

En outre, nos observations jettent un peu de lumière sur les résultats contradictoires que nous avons mentionnés plus haut et apportent quelques données sur la constitution et le mécanisme de transformation des organo-magnésiens en thèse générale.

¹⁾ Thèse No. 434, Genève (1909).

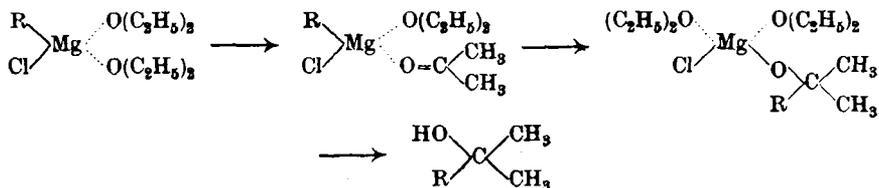
²⁾ B. 54, 1604 (1921).

On avait l'habitude jusqu'à présent de considérer les transformations de ces corps soit comme de doubles décompositions, soit comme des additions de l'organo-magnésien à une double liaison, selon les équations:



Quant au fait qu'on obtient les sels organo-magnésiens en solution étherée toujours sous la forme de produits d'addition très stables avec deux molécules d'éther, cette manière de voir n'en tient pas compte et n'en fournit aucune explication.

Récemment, différents auteurs, notamment *Meisenheimer* et *Casper*¹⁾, ont montré qu'en considérant ces produits d'addition comme dérivés complexes du magnésium, on pouvait arriver à une explication satisfaisante de la plupart des réactions des organo-magnésiens. Le magnésium manifeste ses valences de coordination, après saturation des deux valences principales, par addition de deux molécules d'éther. Dans ce complexe, l'éther est remplacé facilement par d'autres molécules contenant des atomes ou groupements d'atomes dont l'affinité résiduelle est supérieure à celle de l'éther, par exemple l'acétone. Par transposition intramoléculaire de ce nouveau complexe, hypothétique, et par sa décomposition, on obtient les produits définitifs de la réaction. Les formules suivantes représentent schématiquement la marche de la réaction selon *Meisenheimer* et *Casper*:



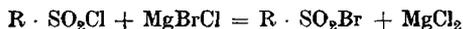
La formation de ces complexes intermédiaires instables n'est établie par aucune preuve directe. Les auteurs mentionnés la rendent plausible en rappelant l'existence de corps analogues dérivés du bromure de magnésium. Par une réaction de déplacement, ce sel cristallisé avec deux molécules d'éther est transformé, en solution étherée, en un produit d'addition d'une molécule d'éther et d'une molécule d'une aldéhyde, d'une cétone ou d'une amine en présence d'une de ces substances.

¹⁾ B. 54, 1655 (1921).

Nous avons fait quelques observations qu'on ne peut pas comprendre à moins d'admettre la formation intermédiaire d'un dérivé magnésien complexe par addition du chlorure de sulfuryle au sel organomagnésien, conformément à l'interprétation que nous venons de résumer.

Les chlorures et les iodures organomagnésiens fournissent les chlorures sulfoniques correspondants dans une réaction qu'on peut formuler selon (I). Le sel inorganique formé dans le premier cas, $MgCl_2$, est précipité, tandisque les dérivés iodés donnent une solution limpide, le sel $MgICl$ étant assez soluble dans l'éther. On peut constater cependant qu'à très basse température, la formation du précipité n'est pas immédiate; quelquefois on obtient une solution limpide qui ne se trouble que peu à peu, comme si on était en présence d'un produit d'addition qui se décomposerait lentement.

Les dérivés bromés présentent une particularité. Dans la série aliphatique, ils fournissent exclusivement les bromures sulfoniques, dans la série aromatique, on obtient un mélange renfermant un peu de chlorure à côté du bromure. Ce résultat ne peut pas être dû à une transformation d'un chlorure sulfonique formé d'abord selon (I), par double décomposition avec le sel $MgBrCl$ qui aurait pris naissance au cours de la réaction, d'après:



Car dans ce cas les dérivés iodés devraient donner les iodures sulfoniques, au lieu des chlorures obtenus effectivement.

Le schéma de réaction donné en (I) est insuffisant. Si on admet par contre la formation d'un dérivé complexe par addition du chlorure de sulfuryle au magnésium, on peut comprendre la formation de ces différents corps. Comme nous n'avons guère de données au sujet de la constitution de ce complexe, nous proposerons, pour fixer les idées, une formule déterminée dans laquelle les 6 places de coordination du magnésium sont occupées:



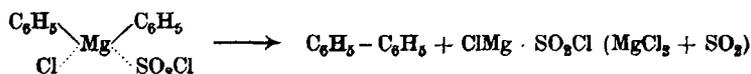
Par dissociation de ce complexe, on pourra obtenir soit $R \cdot SO_2Hlg$, soit $R \cdot SO_2Cl$. Le mode de dissociation dépendra de la nature de l'halogène.

Le chlorure de sulfuryle peut se comporter comme agent chlorurant par dissociation en $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$. On pouvait donc s'attendre à trouver parmi les produits de réaction des corps dus à cette action, notamment des hydrocarbures chlorés. Comme la dissociation du chlorure de sulfuryle est favorisée par l'élévation de température, on pouvait espérer que les rendements en dérivés sulfoniques seraient maxima à basse température. Or, on constate précisément l'inverse. A très basse température (au-dessous de -20°), nous n'avons pu retrouver que de l'hydrocarbure halogéné à côté de très petites quantités de dérivé sulfonique. Ce n'est qu'au-dessus de 0° que les rendements en dérivés sulfoniques sont appréciables. La transformation du sel organo-magnésien en hydrocarbure halogéné doit donc être le résultat non pas d'une dissociation, mais d'une addition du chlorure de sulfuryle, telle que nous l'avons formulée plus haut.

Dans cette réaction le brome occupe de nouveau une place à part; les dérivés bromés sont transformés en un mélange de $\text{R} \cdot \text{Cl}$ et de $\text{R} \cdot \text{Br}$.

Nous admettons que c'est encore le même produit d'addition qui s'est formé. Sa dissociation, fonction de la température, nous fournira au-dessous de 0° avant tout des hydrocarbures halogénés à côté d'un sel inorganique ($\text{Hlg} \cdot \text{Mg} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}?$) dont nous trouverons les réactions dans le précipité formé au cours de la réaction. Lorsque nous n'aurons pas de précipité (iodures), la solution organique contiendra un corps ($\text{IMg} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}?$) qui dégage de l'anhydride sulfureux en présence d'eau.

On peut rapprocher de ce qui précède une observation faite par *Waga*¹⁾ il y a bientôt 30 ans. Le magnésium-phényle $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ fournit avec le chlorure de sulfuryle, du biphenyle à côté de chlorure de magnésium et d'anhydride sulfureux. La formation d'un complexe magnésien peut encore rendre compte de cette réaction:

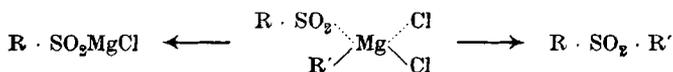


Nous avons vérifié la réduction des chlorures sulfoniques en sels sulfoniques par action d'une molécule d'organo-magnésien que *Oddo*²⁾ avait déjà admise. Le même schéma peut s'appliquer encore à cette

1) A. 232, 320 (1894).

2) loc. cit.

réaction. Il montre en outre qu'elle peut très bien s'accompagner de la formation d'une sulfone, fait observé déjà par *Wedekind* et *Schenk*¹⁾:



Au cours de la réaction du chlorure de sulfuryle avec les bromures et iodures organo-magnésiens, on constate la mise en liberté de brome ou d'iode en proportion d'autant plus considérable que la température est plus élevée. On comprend maintenant que *Spinelli*²⁾ ait pu obtenir le sulfure de p-bromophényle à partir du bromure de phénylmagnésium, par l'intermédiaire du chlorure sulfonique et du sulfure (*Wedekind* et *Schenk*).

Préparation des chlorures et bromures sulfoniques aliphatiques.

Toutes nos réactions ont été faites en introduisant par un entonnoir à robinet la solution du sel organo-magnésien ($\frac{1}{10}$ gr.-mol.) dans une solution de 30 à 35 gr. de chlorure de sulfuryle (calculé pour 2 gr.-mol. 27 gr.). Le ballon-laboratoire est muni d'un agitateur et d'un thermomètre plongeant dans le liquide. La réaction, très vive, est accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur. On maintient la température au sein du liquide dans les limites voulues en utilisant un mélange réfrigérant approprié et en réglant la vitesse d'introduction de l'organo-magnésien.

Le chlorure de sulfuryle entre en réaction avec l'éther déjà à la température ordinaire. Pour voir si la présence des produits de cette réaction accessoire se faisait sentir, nous avons fait un certain nombre d'expériences en solution benzénique. A cet effet nous avons distillé la solution étherée du sel organo-magnésien, obtenue par la méthode classique, après addition de benzène jusqu'à ce qu'il passât du benzène pur. A ce moment la solution ne renfermait plus que les deux molécules d'éther de constitution de l'organo-magnésien. Comme les résultats étaient indépendants du dissolvant utilisé (benzène ou éther), nous ne décrivons que les expériences faites en solution étherée.

Les iodures fournissent toujours une solution limpide, plus ou moins colorée par de l'iode. A température très basse (-40^0), on obtient

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

quelquefois aussi avec les chlorures et les bromures un liquide homogène, presque incolore, qui se trouble peu à peu, surtout lorsque sa température s'élève. A température moins basse, l'introduction des chlorures et bromures provoque la formation presque immédiate d'un précipité blanc.

Ce précipité se compose essentiellement de chlorure (bromure ou chlorobromure) de magnésium. Il contient une quantité variable de sulfite ($\text{ClMg} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$), un peu de sulfate (de traces d'humidité) ainsi qu'un peu de substance organique (sulfinat?) à côté d'éther de cristallisation. La solution filtrée ne contient plus que très peu de magnésium.

La solution obtenue avec les chlorures est presque incolore. Avec les bromures et les iodures, on obtient un liquide d'autant plus coloré par de l'halogène libre que la température pendant la réaction a été plus élevée. Pour mettre en évidence la présence du brome à côté du grand excès de chlorure de sulfuryle, on additionne la liqueur filtrée d'acide cinnamique. A la lumière, il y a décoloration progressive de la solution brunâtre avec formation d'acide phényl-dibromopropionique. La solution limpide résultant dans le cas des iodures présente la couleur de l'iode. Par addition de peu d'eau on provoque un dégagement abondant d'anhydride sulfureux (de $\text{IMg} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$) ainsi que la mise en liberté de beaucoup d'iode (de SO_2Cl_2 en excès + MgICl).

Les rendements en dérivés sulfoniques sont très faibles à -40° pour atteindre dans le cas des organo-magnésiens aliphatiques un maximum vers $+10^\circ$. Les dérivés aromatiques examinés ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, $\text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$) ont donné des rendements très faibles. Le chlorure de benzylmagnésium se comporte comme un dérivé aliphatique.

Pour préparer les dérivés sulfoniques, on introduit dans l'appareil décrit la solution de 30 à 35 gr. de chlorure de sulfuryle pur dans 50 cm^3 d'éther et on y ajoute 0,1 gr.-mol. de sel organo-magnésien dans le même volume d'éther. Le ballon est plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel. La vitesse d'introduction est réglée de façon à maintenir au sein du liquide une température d'environ $+10^\circ$. L'addition terminée, le produit de la réaction est coulé sans filtration en un jet mince dans de l'eau glacée agitée mécaniquement. L'agitation est poursuivie jusqu'à destruction complète de l'excès du chlorure inorganique (environ $\frac{1}{4}$ d'heure). La couche étherée est débarrassée éventuellement d'halogène libre par un lavage rapide avec de l'alcali dilué. Après dessiccation, elle est concentrée jusqu'à cristallisation ou fractionnée dans le vide.

Nous avons obtenu de cette manière les chlorures et bromures aliphatiques suivants. Les chlorures sont tous connus, les bromures n'avaient pas encore été décrits. Ils ne se distinguent des chlorures correspondants que par leur point d'ébullition un peu plus élevé et leur instabilité plus grande à la chaleur.

Chlorure méthane-sulfonique, à partir de l'iode de méthyle (rendement 26%).

Chlorure éthane-sulfonique, à partir du chlorure d'éthyle (rendement 31%) et de l'iode d'éthyle (rendement 22%).

Chlorure benzyl-sulfonique, à partir du chlorure de benzyle (rendement 34%).

Bromure méthane-sulfonique, à partir du bromure de méthyle (rendement 21%), liquide incolore, à odeur un peu piquante, passant à 72—73° sous 15 mm. La distillation à la pression ordinaire, vers 173°, est accompagnée de décomposition partielle.

0,0683 gr. de subst. ont neutralisé 8,8 cm ³ de soude caustique 0,1-n.				
Calculé pour le bromure	8,6
Calculé pour le chlorure	11,2

Bromure éthane-sulfonique, à partir du bromure d'éthyle (rendement 35%), liquide incolore, à odeur légèrement piquante, passant sous 13 mm. à 80°. La distillation à la pression ordinaire est accompagnée d'une très forte décomposition (point d'ébullition au-dessus de 170°).

0,0627 gr. de subst. ont neutralisé 7,0 cm ³ de soude caustique 0,1-n.				
Calculé pour le bromure	7,2
Calculé pour le chlorure	9,7

L'homogénéité des bromures sulfoniques aliphatiques obtenus ressort de la constance de leurs points d'ébullition. Nous avons établi la présence du brome par une réaction qualitative (oxydation de la solution obtenue par hydrolyse alcaline au moyen du chlore, après acidulation). Pour le dosage quantitatif de cet élément, nous avons préféré le titrage des produits d'hydrolyse à la méthode gravimétrique, qui est moins précise dans ce cas. La quantité de sel d'argent correspondant à 1 gr. de bromure méthane-sulfonique ne diffère que de 6 % de son poids de celle qui serait fournie par 1 gr. de chlorure; pour les dérivés éthane-sulfoniques la différence n'est que de 3 %. Pour l'acidimétrie par contre, les résultats théoriques sont à peu près dans le rapport de 3 à 4.

Le tableau suivant contient le résumé des principaux résultats obtenus à +10° en solution étherée.



Organo-magn. de	Produit obtenu	Pt. éb. ou pt. fus.	Rend ^t %	Ident. par transf. en	Remarques
CH ₃ Br	CH ₃ · SO ₂ Br	72–73° 15 mm	21	Anilide	—
CH ₃ I	CH ₃ · SO ₂ Cl	58° 17 mm	26	Anilide	Produit brut légèrement iodé
C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₅ · SO ₂ Cl	65° 13 mm	31	Amide	—
C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₅ · SO ₂ Br	90° 13 mm	35	Amide	—
C ₂ H ₅ I	C ₂ H ₅ · SO ₂ Cl	65° 13 mm	22	Amide	Produit brut légèrement iodé
C ₆ H ₅ · CH ₂ Cl	C ₆ H ₅ · CH ₂ · SO ₂ Cl	pt. fus. 92°	34	Amide	Chlorure obt. par crist. directe de la sol. conc.
C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ · SO ₂ Br (78 %) + C ₆ H ₅ · SO ₂ Cl (22 %)	Bromure pas distillable	5, en amide	Amide	Amide obtenue en traitant le résidu de la dist. dans le vide au bain-marie, au gaz ammoniac; compos. du produit brut établie par analyse quant. des sels ammoniacaux formés
C ₆ H ₅ I	—	—	très faible	Amide	—

Les amides et anilides ont été identifiées soit par dosage d'azote, soit par comparaison directe avec des produits de provenance connue (point de fusion du mélange).

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic, II

par

O. Billeter.

(9. II. 23.)

Il y a quelques années, j'ai publié une méthode¹⁾ pour la recherche de minimes quantités d'arsenic fondée sur le principe suivant: Distiller l'arsenic au moyen de l'acide chlorhydrique à l'état de trichlorure d'arsenic et éliminer, dans le produit de la distillation, l'acide chlorhydrique par l'acide hypochloreux; il résulte une solution purement aqueuse d'acide arsénique dont le résidu d'évaporation représente ainsi *pour la première fois la totalité de l'arsenic isolé sous une forme pouvant être introduite dans l'appareil de Marsh.*

Cet appareil peut dès lors être réduit à des dimensions minuscules qui permettent d'atteindre le plus haut degré de sensibilité dont le principe de *Marsh* est susceptible.

L'inconvénient le plus sérieux qui s'opposait à une application générale de la méthode consistait dans l'obligation de préparer l'acide hypochloreux, ce produit ne se trouvant pas dans le commerce.

Cet inconvénient a disparu: l'acide hypochloreux peut être remplacé par l'acide azotique fumant, comme je l'ai fait savoir d'ailleurs il y a quelque temps déjà²⁾. Si de cette façon l'opération qui semblait constituer la pierre angulaire de la nouvelle méthode a disparu, elle n'en formait pas moins le point de départ pour la modification qui est intervenue en m'obligeant de volatiliser l'arsenic au moyen de la plus petite quantité possible de gaz acide chlorhydrique sans l'intervention de la vapeur d'eau: Il suffit de recevoir le courant gazeux dans de l'acide azotique fumant dont on aura introduit 4 à 5 cm³ dans le récipient; l'acide chlorhydrique est transformé en chlorure de nitrosyle qui s'échappe (avec les minimes quantités de bromure de nitrosyle fournies de même par l'acide bromhydrique qui l'accompagnait), tandis que l'arsenic reste dissous

¹⁾ Helv. I, 475 (1918).

²⁾ Schw. Ch. Z. 1920, 360.

sous forme d'acide arsénique; le résidu d'évaporation de cette solution est l'*acide arsénique à l'état isolé*.

L'acide azotique présente même un avantage sur l'acide hypochloreux: la solution de ce dernier contient toujours de l'acide chlorique qui, à l'évaporation, fournit de l'acide perchlorique qu'il faut éliminer par un traitement à l'acide sulfurique concentré.

Deux millièmes de mg d'arsenic ajoutés au mélange à distiller furent retrouvés à l'état de miroir.

La sensibilité de la méthode atteint le millionième de milligramme.

Une prochaine communication fera connaître quelques perfectionnements de la méthode, ainsi que quelques applications intéressantes.

Neuchâtel, Laboratoire de chimie de l'Université.

Ein Übergang von der Campholsäure zum Campher

von

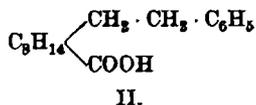
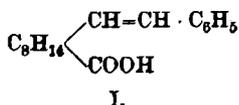
H. Rupe und A. Sulger.

(12. II. 23.)

Vor einiger Zeit hat *A. Blechschmidt*¹⁾ in unserem Laboratorium die Benzyliden-campholsäure I aufgefunden und einen bequemen Weg zu ihrer Darstellung beschrieben. Er hatte auch schon das Chlorid dieser Säure in Händen, untersuchte es aber nicht weiter, sondern stellte daraus durch Behandeln mit Alkohol die Ester dar. Wir haben nun festgestellt, dass dieses Chlorid überraschend leicht in eine altbekannte Verbindung übergeht und zwar in Benzyliden-campher III.

¹⁾ *Rupe und Blechschmidt*, B. 51, 170 (1918).

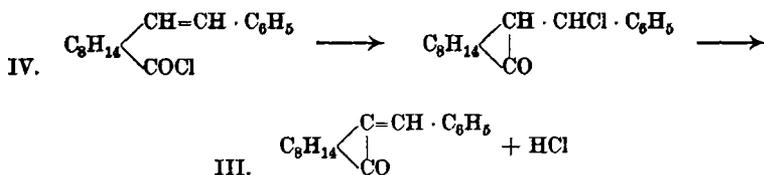
Versucht man das Chlorid unter vermindertem Drucke zu destillieren, so erhält man unter Chlorwasserstoffabspaltung sogleich das Benzalderivat in fast reinem Zustande, ja man braucht das Säurechlorid nur längere Zeit stehen zu lassen, um jenen Körper in erheblicher Menge zu gewinnen. Im Gegensatz dazu ist das Chlorid der hydrierten Säure, der Benzyl-campholsäure II (ebenfalls zuerst von *Bleischmidt* beschrieben) durchaus beständig, es lässt sich unter vermin-



dertem Drucke ohne Zersetzung destillieren, eine Bildung von Benzalcampher konnte hier nie beobachtet werden. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Säurechloride lieferte nun aber auch die Erklärung für diese eigentümliche Entstehung des Benzalcamphers. Zweifellos lagert sich der Rest



im Benzyliden-campholsäurechlorid IV leicht an die Doppelbindung an, in zweiter Phase wird Chlorwasserstoff abgespalten:

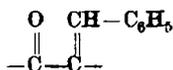


Eine derartige Anlagerung lässt sich natürlich mit dem Chloride der gesättigten Säure II nicht erreichen, deshalb unterbleibt hier der Ringschluss, während die Neigung zu einem solchen gerade bei der ungesättigten Säure eine sehr grosse zu sein scheint.

Der Einfluss der Ringbildung auf das *optische Drehungsvermögen* tritt hier besonders anschaulich zutage. Benzyliden-campholsäure besitzt ein verhältnismässig sehr kleines Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = 12,60^\circ$, während Benzyliden-campher die sehr starke Drehung von $[\alpha]_D^{20} = 426,55^\circ$ aufweist.

$[\alpha]_{20^\circ}$	C	D	Hg ¹⁾	F	$\frac{[F]}{[C]}$	λ_α	$\lambda_{\alpha\beta}$	P.R.D. ⁵⁾
Campholsäure-Äthylester ²⁾	31,99°	39,79°	46,46°	63,14°	1,93	676,7	0,02536	108,8
Benzyliden-campholsäure ³⁾	9,94°	13,60°	14,48°	19,01°	1,91	683,6	0,02336	102,0
Benzyliden-campher ⁴⁾	322,48°	428,55°	530,40°	741,87°	2,30	601,7	0,0690	179,5
Benzyl-campholsäure ³⁾	43,65°	55,39°	64,81°	83,97°	1,92	676,2	0,02306	102,7
Benzyl-campholsäure · CH ₃ · ester ³⁾ .	39,03°	49,38°	57,69°	75,32°	1,92	674,6	0,02366	103,8

Ferner sieht man auch, wie bei dem Übergange zum Ring ganz neue Konstanten auftreten; wir gelangen vom Camphol- zum Campher-typus; die Konstante P. R. D. beträgt für Methylenecampherderivate = 179,3, für Campholsäurederivate ca. 104 (noch nicht ganz sicher bestimmt). Dieser Fall, der vollkommen als Schulbeispiel hingestellt werden mag, ist um so wertvoller, als hier ein asymmetrisches Kohlenstoffatom weder neu gebildet wird, noch verschwindet, so dass die beiden Körper, Campholsäure und Benzyliden-campher, optisch direkt miteinander vergleichen werden können. Wohl ist die enorm starke Drehung des letzteren teilweise zurückzuführen auf den mächtigen Einfluss der Konjugation der beiden Gruppen



doch das allein erklärt diese Wirkung noch nicht genügend, sondern es ist klar, dass der Ring als solcher noch einen starken Einfluss ausübt. Schon *Landolt* in seinem klassischen Buche⁶⁾ kennt diese Wirkung der Ringbildung auf das Drehungsvermögen (z. B. bei der Bildung der Lactone aus den Oxyssäuren).

Überraschend war seinerzeit in der Arbeit von *Bleichschmidt* die starke Drehung seines Benzyliden-campholsäure-methylesters, welche beinahe die des Benzalcamphers erreichte ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 420,31^\circ$, bisher

¹⁾ $\lambda = 546,3$.

²⁾ Campholsäure selbst besitzt eine Rotationsdispersion, die von der ihrer Ester stark abweicht und vermutlich eine Anomalie bedeutet. *Vergl. A. 428, 181 (1922)*.

³⁾ Diese Messung wurde bisher noch nicht veröffentlicht.

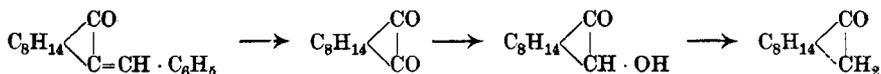
⁴⁾ *A. 409, 332 (1915)*.

⁵⁾ *A. 428, 188 (1922)*.

⁶⁾ *Landolt, Das optische Drehungsvermögen, II. Auflage (1898) S. 263.*

noch nicht veröffentlicht). Es war ihm nicht gelungen, diesen Ester durch Erhitzen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali darzustellen, er erhielt ihn erst, als er das Säurechlorid, mit Thionylchlorid dargestellt, auf Methylalkohol, anfangs unter Kühlung, dann unter Erwärmen, einwirken liess. Sein auf solche Weise gewonnener Ester schmolz bei 97,5 bis 98°. Jetzt hat es sich herausgestellt, dass dieser vermeintliche Ester reiner Benzalcampher war¹⁾, ein noch vorhandenes Präparat schmolz genau wie eine Probe Benzalcampher bei 96 bis 97° (in der Literatur ist der Smp. = 98° angegeben) und genau ebenso hoch lag der Smp. eines Gemisches der beiden Substanzen. Auch der von *Bleichschmidt* kurz erwähnte Äthylester (wurde nicht analysiert) war zweifellos, seinem Smp. nach, Benzalcampher.

Schliesslich kann man diesen Übergang von der Benzalcamphol-säure zum Benzalcampher auch als eine *Partialsynthese des Camphers* auffassen. Denn Derivate des Methylencamphers werden durch Ozon leicht zu Campherchinon oxydiert²⁾, und aus diesem lässt sich nach *Manasse* unschwierig Campher darstellen, indem man es zuerst zu Oxycampher und diesen dann zu Campher reduziert³⁾.



Experimenteller Teil.

3 gr reine Benzyliden-campholsäure wurden mit 6 gr frisch destilliertem Thionylchlorid übergossen und unter Calciumchlorid-Verschluss sich selbst überlassen. Die Säure löste sich, und nach kurzer Zeit begann eine schwache Reaktion unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff sich bemerkbar zu machen; nachdem noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bei 60° erwärmt worden war, liess man über Nacht stehen und saugte dann das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum bei 50° ab. Eine feste, dunkelbraune Masse blieb zurück, sie konnte durch Destillation unter 12 mm Druck, wobei sie bei 187° glatt überging, gereinigt werden. Das Destillat erstarrte

¹⁾ Diese Tatsache wäre selbstverständlich schon damals gefunden worden, läge nicht eine von *Bleichschmidt* ausgeführte Analyse des Körpers vor, die genau auf die für den Methylester berechneten Zahlen stimmt.

²⁾ *Rupe und Iselin*, B. 49, 27 (1916).

³⁾ *Manasse*, B. 30, 659 (1897); 35, 3820 (1902).

nach kurzer Zeit zu weissen Krystallklumpen. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte einen in schönen weissen Prismen krystallisierenden, vollkommen chlorfreien Körper vom Smp. 97°. Es war reiner Benzylidencampher.

0,2121 gr Subst. gaben 0,6618 gr CO₂ und 0,1596 gr H₂O

C ₁₇ H ₂₀ O	Ber. C 85,00	H 8,33%
	Gef. „ 85,11	„ 8,40%

Als eine Lösung des Chlorides in wenig Thionylchlorid während zwei Wochen in einem verschlossenen Kölbchen stehen blieb, wuchsen darin allmählich schöne, grosse, monokline Krystalle an, welche bei 96° schmolzen; sie waren ebenfalls reiner Benzalcampher. Bei den Versuchen, das rohe Chlorid durch Behandeln mit Ammoniak oder mit p-Toluidin in das Säure-amid oder -toluidid zu verwandeln, wurde bloss Benzalcampher erhalten.

Im Gegensatz zu dem Chloride der Benzal-campholsäure ist das der Dihydrosäure, der Benzyl-campholsäure II, ganz beständig. Die Säure wurde nach *Bleichschmidt* aus der ungesättigten Benzylidencampholsäure durch Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel dargestellt; ihr Chlorid, mit Thionylchlorid gewonnen, destillierte unter einem Drucke von 12 mm bei 167—169° ohne jegliche Zersetzung. Farbloses Öl.

0,2257 gr Subst. gaben 0,1141 gr AgCl¹⁾

Ber. Cl 12,73%
Gef. „ 12,51%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ Diese Analyse wurde von Herrn stud. phil. *Wirz* ausgeführt.

Beitrag zur rhythmischen Krystallisation

von

Hans Kägi.

(16. II. 23.)

Anlässlich einer optischen Untersuchung des Benzylacetessigsäurementhylesters¹⁾ wurde die Beobachtung gemacht, dass dieser Körper oft in bemerkenswert schönen konzentrischen Ringen auskrystallisiert. Obwohl diese Erscheinung, die „rhythmische Krystallisation“, schon lange bekannt und beschrieben ist, so möge dennoch diese Tatsache hier mitgeteilt werden, weil mit jener Substanz leicht und in kurzer Zeit gut ausgebildete rhythmische Krystallfiguren erhalten werden können, die ohne Vergrößerung sichtbar sind.

*Ernst Küster*²⁾ beschreibt rhythmische Krystallbilder, die er erhalten hat durch Verdunsten von Lösungen anorganischer Salze (z. B. Trinatriumphosphat) auf oder in Gelatine. Diese, allerdings mit Hilfe von Schutzkolloiden hergestellten periodischen Ausscheidungen sind aber nur unter dem Mikroskop sichtbar.

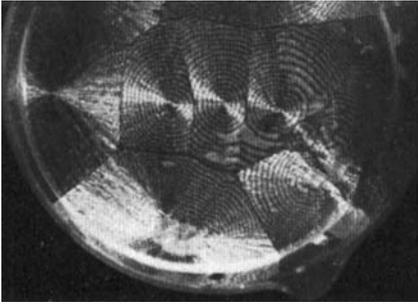
Typische rhythmische Krystallisationen ohne Gele erwähnt *Alexejew*³⁾. Beim Erstarrenlassen unterkühlter Schmelzen von Äthantetracarbonsäure-ester, Cumarin oder Benzophenon erfolgte die Krystallisation in konzentrischen Ringen um die Krystallisationskeime. Infolge des raschen Erstarrens der Schmelze liegen die Ringe ziemlich enge beieinander (gewöhnlich mehrere pro Millimeter). *Alexejew* erklärt das Zustandekommen dieser periodischen Krystallisation durch Änderungen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit infolge der auftretenden Krystallisationswärme. In dem zu beschreibenden Falle trifft aber wahrscheinlich die Ansicht *Küster's*⁴⁾ zu, der die Bildung von Verarmungszonen als Grund der Periodizität der Krystallisation annimmt. Bei dem Benzylacetessigsäurementhylester kann unter dem Mikroskope verfolgt werden, wie die vom Krystallisationszentrum radial angeordneten Krystallnadeln immer häufiger und dichter werden, bis in einem gewissen Moment aus dem festen Wall von Krystallen

¹⁾ A. 420, 68 (1919).

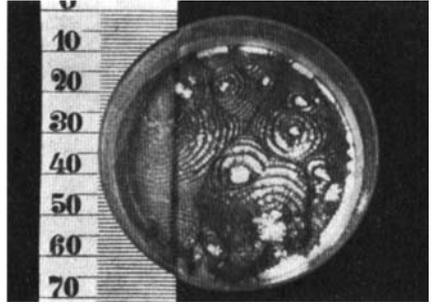
²⁾ Koll. Z. 14, 307 (1914).

³⁾ C. 1907, I, 875.

⁴⁾ Koll. Z. 14, 308 (1914).



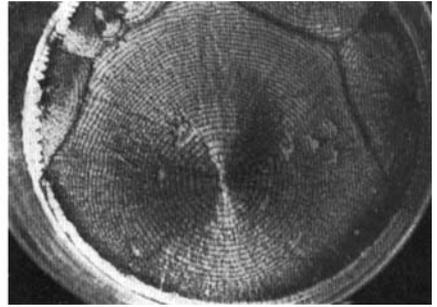
Schalendurchmesser = 87 mm
Figur 1



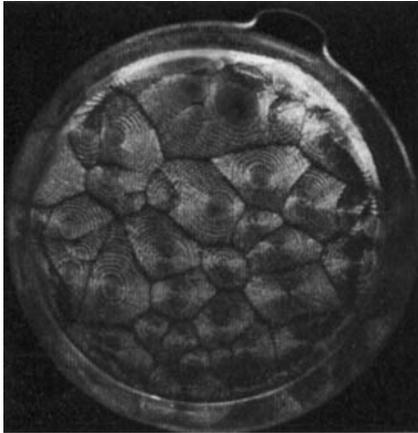
Schalendurchmesser = 57 mm
Figur 2



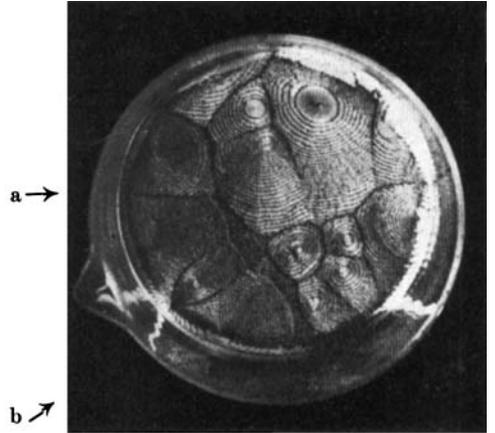
Länge des Bildausschnittes = 77 mm
Figur 3



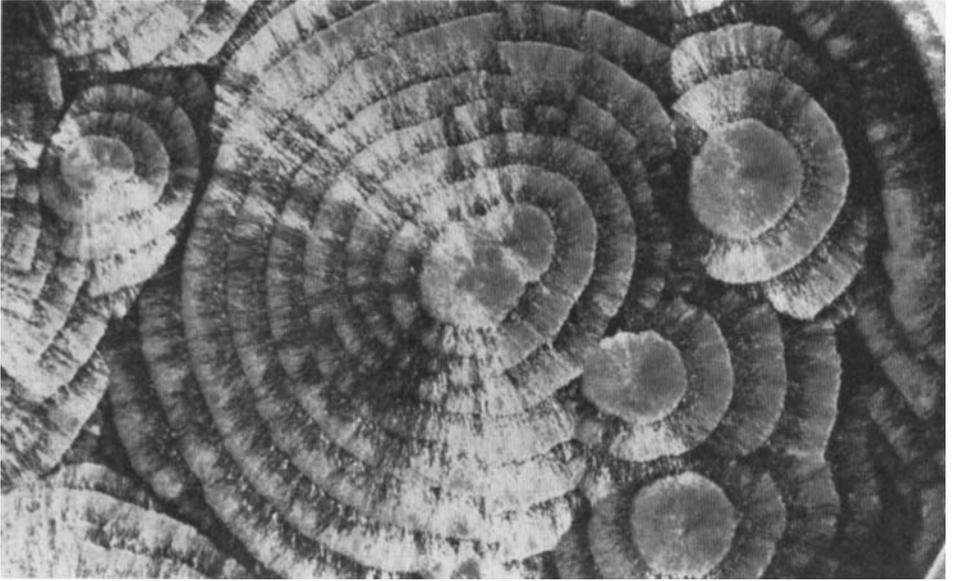
Schalendurchmesser 77 mm
Figur 4



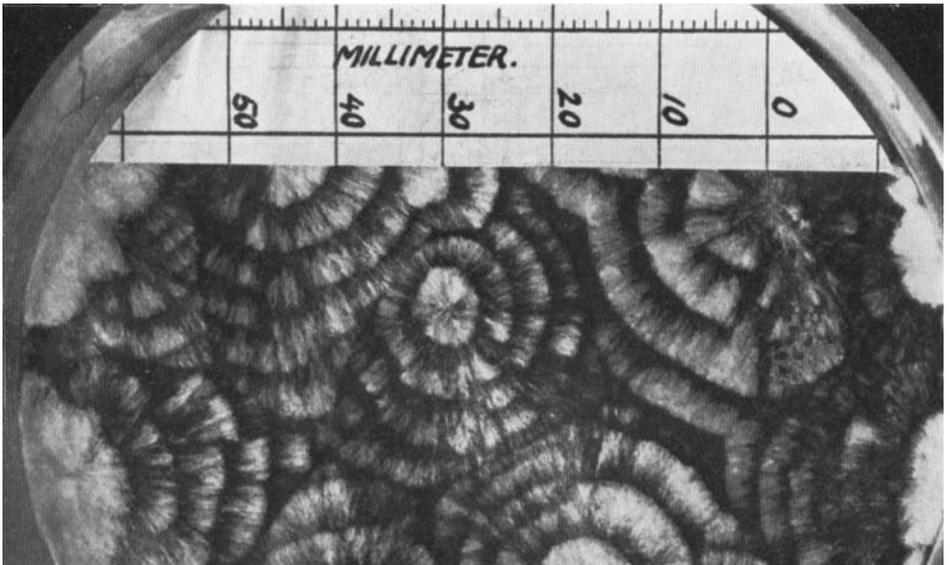
Schalendurchmesser = 67 mm
Figur 5



Schalendurchmesser = 67 mm
Figur 6



Länge des Bildausschnittes = 87 mm
Figur 7



Länge des Bildausschnittes = 87 mm
Figur 8

nur einzelne Nadeln hervorschiessen, die sich dann ihrerseits wiederum verdichten zum nächstfolgenden Ringwall.

Zur Bildung periodischer Krystallfiguren geeignet ist nur der aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisierte racemische Benzylacetessigsäure-menthylester vom Smp. 48 bis 51°¹⁾. Der l-Ester vom Smp. 68° zeigt dieses Krystallisationsphänomen nicht. Durch Erstarrenlassen einer unterkühlten Schmelze des rac Esters kann manchmal eine Periodizität in der Krystallisation konstatiert werden. Die eigentliche rhythmische Ausscheidung erfolgt aber am schönsten und besten aus dem Rückstand einer an der Luft freiwillig verdunsteten Benzollösung des Esters. Ersetzt man das Benzol durch andere Lösungsmittel z. B. Essigester oder Toluol, so erhält man keine oder nur schlecht ausgebildete Ringsysteme; die Substanz krystallisiert dann gewöhnlich strahlig. Die Krystallisation schreitet ziemlich langsam vorwärts, ungefähr 1 cm pro Minute, so dass der Vorgang leicht unter dem Mikroskop verfolgt werden kann. Was die Distanz der einzelnen Ringe voneinander anbelangt, so ist diese sehr verschieden. Manchmal beträgt sie nur einen Bruchteil eines Millimeters, manchmal misst sie einen halben Zentimeter. Die Breite der Ringe hängt hauptsächlich von der pro Flächeneinheit verwendeten Menge Substanz ab; mit viel Ester erhält man breite, mit wenig Ester schmale Zonen. Aber auch die Schnelligkeit der Verdunstung des Lösungsmittels und speziell die Menge des bei der Krystallisation von der Substanz noch zurückgehaltenen Benzoles sind ausschlaggebend für die Grösse der Ringe.

Darstellung guter, makroskopisch sichtbarer Krystallbilder.

Man giesst die Lösung eines Teiles rac. Benzylacetessigsäurementhylesters in zwei Teilen Benzol auf eine Glasplatte, verteilt die Lösung etwas durch vorsichtiges Neigen der Platte und überlässt das Ganze der freiwilligen Verdunstung. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation gewöhnlich von selbst an vielen Punkten. In der Mitte der Platte sind die Ringe am engsten. Gegen den Rand hin werden sie breiter, weil durch die Oberflächenwirkung des verdunstenden Benzoles die Substanz hauptsächlich an die Ränder abtransportiert wird. Bei Anwendung von Krystallisierschalen mit ganz ebenem Boden werden die Ringe unter sich gleichmässiger.

Die auf beigehefteter Tafel abgebildeten, rhythmischen Krystallfiguren sind alle in Krystallisierschalen hergestellt und dann photo-

¹⁾ A. 420, 69 (1919).

graphiert worden. Die Bilder wurden ausser Fig. 2 und 8 so hergestellt dass die Schale gegen einen schwarzen Hintergrund gehalten von hinter seitwärts beleuchtet wurde¹⁾. Aus technischen Gründen musster einzelne Bilder verkleinert werden. Um einen Begriff der Grössenordnung der Krystallfiguren zu übermitteln, wurde jeweilen das Originalmass angegeben. Die Bilder 7 und 8 sind in etwas mehr als natürlicher Grösse.

Fig. 1. In der Durchsicht. Verschieden breite Ringe.

Fig. 2. In der Aufsicht (von vorne beleuchtet). Gleichzeitig mit Massstab. Wenig aber breite Ringe.

Fig. 3 und **4.** Wenig Krystallisationskeime, daher wenig Störung der konzentrischen Ringe.

Fig. 5 und **6.** Zeigt die ganze Schale auf schwarzem Grund in der Durchsicht. Bemerkenswert sind die substanzfreien Berührungszonen der einzelnen Ringsysteme. Auf Fig. 6 ist auch die Gesetzmässigkeit gut sichtbar, wonach die Berührungslinie eine Gerade ist, wenn sie von den beiden Krystallzentren gleich weit entfernt ist (a), eine Kurve dagegen bei ungleicher Distanz (b).

Fig. 7 und **8** stellen ähnliche Krystallisationen einmal in der Aufsicht (Fig. 8) und einmal in der Durchsicht (Fig. 7) dar. Die Ringbreite ist hier ausserordentlich gross, 4 bis 5 mm. Deutlich sichtbar sind beim Präparat 7 (bei ↓) „Verwerfungen“, wie sie auch *Küster*²⁾ in seiner Arbeit erwähnt.

Basel, Anstalten für Organische und für Anorganische Chemie.

¹⁾ Es sei mir hier gestattet, Herrn Prof. *Fichter* für seine wertvolle Hilfe und seinem Assistenten, Herrn cand. phil. *Jacques Meyer* für die Ausführung der photographischen Aufnahmen meinen bleibenden Dank auszusprechen.

²⁾ loc. cit.

Zur Kenntnis der Wagner'schen Umlagerung II¹⁾. Über die Bildung des Santens

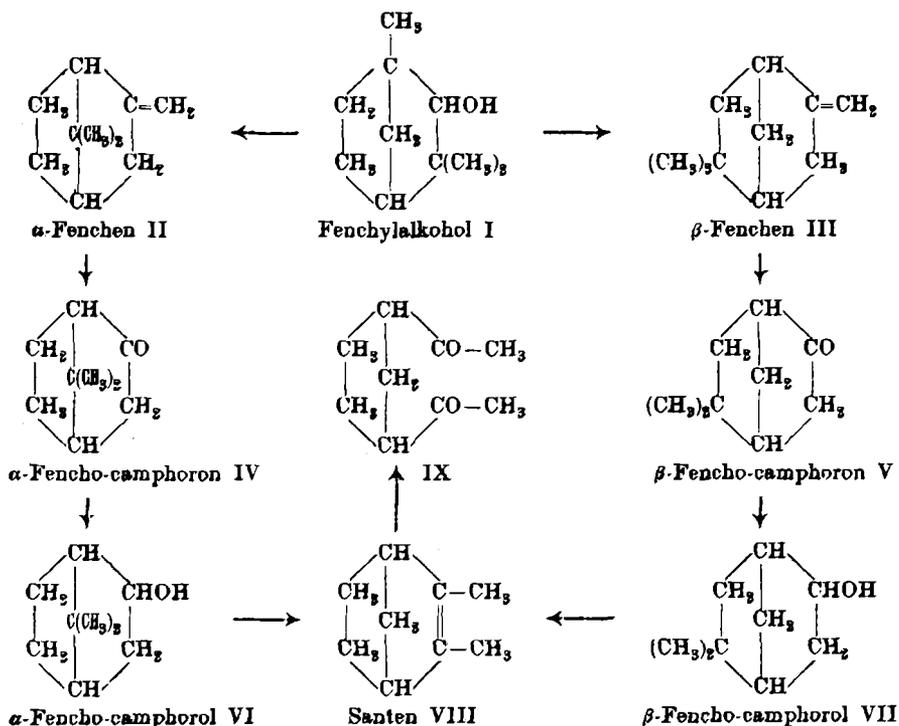
von

L. Ruzicka und Fr. Liebl.

(12. II. 23.)

A. Über die Bildung des Santens bei der Wagner'schen Umlagerung.

Aus dem Fenchylalkohol (I) können zwei Kohlenwasserstoffe, das α - und β -Fenchen²⁾ (II und III), gewonnen werden, die bei der Ozonisation ins α - bzw. β -Fencho-camphoron (IV und V) übergehen, denen weiter die Alkohole VI und VII entsprechen. Während die schon



¹⁾ I. Mitt. Helv. I, 110 (1918).

²⁾ An Stelle der Wallach'schen Bezeichnung D-l-Fenchen und D-d-Fenchen wenden wir die obige von G. Komppa und R. H. Roschier, C. 1917, I. 407, vorgeschlagene an.

von O. Wallach¹⁾ für die Verbindungen II, IV und VI angenommene Konstitution später durch die Totalsynthesen G. Komppa's²⁾ bewiesen ist, beruhen die Formeln der β -Reihe auf noch nicht völlig aufgeklärten Abbauresultaten. F. W. Semmler³⁾ diskutierte die Möglichkeit, dass einem der Fenchene die Formel III zukommen könnte und W. Quist⁴⁾ sowie R. H. Roschier⁵⁾ erteilten diese speziell dem β -Fenchene.

Das α -Fencho-camphorol kann auch als Apo-borneol bezeichnet werden und im Hinblick auf den Übergang des Borneols in Camphen untersuchten wir die Wasserabspaltung des α -Fencho-camphorols. Vor einigen Jahren hat der eine von uns auf Grund bestimmter Voraussetzungen gefolgert⁶⁾, dass dabei Santen (VIII) entstehen sollte, was wir jetzt in der Tat nachweisen konnten. Bei der gleichen Gelegenheit⁶⁾ wurde das Santen auch als Wasserabspaltungsprodukt des β -Fencho-camphorols angenommen. Da reines⁷⁾ (von der α -Verbindung völlig freies) β -Fencho-camphorol nicht oder doch nur äusserst mühsam zugänglich wäre, wurde ein leicht zugängliches Gemisch des β - und α -Alkohols der Wasserabspaltung mittels Kaliumbisulfat unterworfen, wobei wieder Santen gebildet wurde. Es ist so allerdings nicht sichergestellt, dass Santen auch aus dem β -Alkohol entsteht. Es spricht aber doch eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, da der aus dem Alkoholgemisch entstehende Kohlenwasserstoff völlig optisch inaktiv ist, und andere aus dem β -Fencho-camphorol sich ableitende Kohlenwasserstoffe⁸⁾ optisch aktiv sein sollten. Dabei ist vorausgesetzt, dass bei der Wasserabspaltung keine Racemisierung eintritt, was ja auf Grund der Bildung der optisch aktiven Fenchene aus Fenchylalkohol vielleicht erlaubt ist.

Ausser dem α -Fencho-camphorol ist noch ein „Apo“-borneol bekannt, das Santenol (X), das auch als π -Norborneol bezeichnet wird⁹⁾.

¹⁾ A. 315, 273 (1901).

²⁾ B. 47, 933 (1914) (gemeinsam mit Hintikka) und C. 1917, I. 751 (gemeinsam mit Roschier).

³⁾ Ätherische Öle III. 550, Leipzig 1906.

⁴⁾ A. 417, 278 (1919).

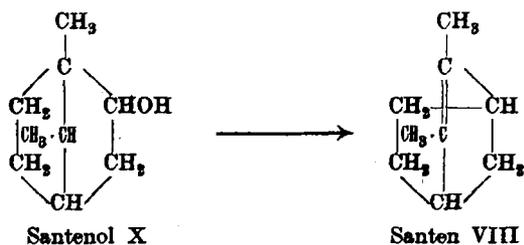
⁵⁾ C. 1919, I. 726; A. 429, 180 (1922).

⁶⁾ Helv. I, 128—129 (1918).

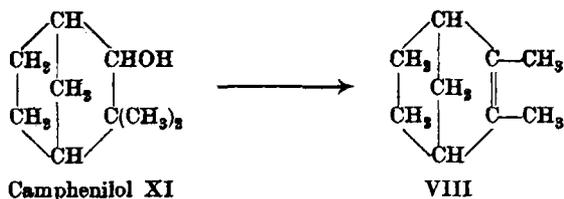
⁷⁾ Wir beabsichtigen die Reaktion an reinem (ev. synthetischem) β -Fencho-camphorol nochmals zu untersuchen.

⁸⁾ Ausser dem Bornylen, das aber hier in einigermaßen grösserer Menge nicht vorliegen kann.

⁹⁾ Vergl. darüber Seite 274. Die Konstitution des Santenols ist nicht vollständig sichergestellt.



Bei der Wasserabspaltung erhielten wir daraus gleichfalls Santen. Schliesslich sei noch erwähnt, dass *G. Komppa* und *Hintikka*¹⁾ auch aus Camphenilol²⁾ (XI) den gleichen Kohlenwasserstoff gewonnen hatten:



Während nun die Bildung des Santens aus Santenol und Camphenilol — gleich der Camphen-umlagerung — in der Pinakolin-umlagerung



eine Analogie findet, ist dies beim α - und β -Fencho-camphorol nicht mehr der Fall. Im Abschnitt B dieser Abhandlung soll geprüft werden, wie sich alle diese Reaktionen erklären lassen³⁾.

Darstellung des α -Fenchens (II) und α -Fencho-camphorons (IV).

Nach *O. Wallach*⁴⁾ entsteht beim Erhitzen des Fenchylchlorids mit Chinolin je nach den Eigenschaften des angewandten Chlorids ein Fenchon, dessen $[\alpha]_D$ zwischen $\pm 21^\circ$ schwankt und das danach aus einem Gemisch von α - und β -Fenchen besteht. Sehr reines α -Fenchen, das nach *O. Wallach*⁵⁾ aus Fenchylamin-nitrit erhalten werden kann,

¹⁾ Bl. [4] 21, 13 (1917).

²⁾ Dessen Konstitution ist durch die Totalsynthesen von *G. Komppa*, B. 47, 1550 (1914) und *P. Lipp*, B. 47, 871 (1914) festgelegt.

³⁾ Zusammenfassend sei noch erwähnt, dass wir es für möglich halten, dass das nach den beschriebenen Methoden gewonnene Santen noch durch geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe verunreinigt sein kann.

⁴⁾ Terpene und Campher, S. 549, Leipzig 1909.

⁵⁾ A. 362, 181 (1908).

zeigt $[\alpha]_D = -32^\circ$. Zur Beurteilung der Reinheit des α -Fenchens dient dessen Überführbarkeit in die α -Oxyfenchensäure von Smp. 153° und weiter ins α -Fencho-camphoron vom Smp. 109° , das ein Semicarbazon von Smp. 210 bis 212° und $[\alpha]_D = -181,8^\circ$ liefert.

R. H. Roschier¹⁾ konnte auch nach der Wallach'schen Methode aus Fenchylchlorid anscheinend reines α -Fenchen von $\alpha_D = -32^\circ$ gewinnen, woraus durch Ozonisation α -Fencho-camphoron (Smp. des Semicarbazons 220°) erhalten wurde. Sowohl Roschier wie auch Komppa und Hintikka²⁾, die ein gleichschmelzendes α -Fencho-camphoron-semicarbazon, ausgehend von Fenchylamin-nitrit, beschreiben, geben keine Werte für $[\alpha]_D$ an.

Wir haben ein nach Wallach aus Fenchylchlorid gewonnenes Fenchen von $\alpha_D = -9^\circ$ in der zehnfachen Menge Kohlenstofftetrachlorid ozonisiert, hierauf das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und den Rückstand mehrere Stunden am Dampfbade mit Wasser erhitzt. Das durch Destillation der neutralen Spaltprodukte erhaltene Keton wurde ins Semicarbazon übergeführt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 211 bis 212° schmolz und entsprechend seinem $[\alpha]_D = -137^\circ$ (in 5-proz. Eisessiglösung) reines α -Fencho-camphoron-semicarbazon darstellt. Die im Vergleich zu der von Wallach beobachteten etwas höheren Drehung kann nicht vom etwa beigemengten β -Fencho-camphoron-semicarbazon herrühren, da dieses nach Wallach³⁾ $[\alpha]_D = +58^\circ$ zeigt.

Neue Methode. Zur Darstellung des Fenchylchlorids lässt Wallach⁴⁾ auf eine Ligroinlösung von Fenchylalkohol unter Eiskühlung Phosphor-pentachlorid einwirken. Als wir diesen Versuch bei gelinderen Bedingungen vornahmen, entstand als Hauptprodukt α -Fenchen. 74 gr Fenchylalkohol (aus d -Fenchen) wurden in 150 cm^3 tiefsiedenden Petroläthers gelöst und dazu unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz im Laufe von zwei Stunden 100 gr Phosphor-pentachlorid in kleinen Portionen eingetragen. Die klare Lösung wurde mit Eiswasser kräftig durchgeschüttelt und das Reaktionsprodukt bei 12 mm destilliert. 40 gr sotten unter 70° und der Rest bestand aus geringen Mengen Fenchylchlorid und Phosphorverbindungen. Nach nochmaligem Fraktionieren über Natrium sieden 30 gr bei 153 bis 154° (720 mm) und zeigen folgende Daten:

$$n_D^{13} = 1,4750 \quad d_4^{13} = 0,870 \quad [\alpha]_D = -38^\circ$$

¹⁾ C. 1919, I. 726.

²⁾ B. 47, 936 (1914).

³⁾ A. 302, 384 (1898).

⁴⁾ A. 302, 372 (1898) und 315, 280 (1901).

Durch Ozonisation wurde daraus das α -Fencho-camphoron hergestellt, dessen Semicarbazon durch Umkrystallisieren aus Alkohol in zwei Fraktionen zerlegt wurde. Der schwerer lösliche Anteil schmolz bei 217 bis 218° und zeigte $[\alpha]_D = -171,5^\circ$ (in 5-proz. Eisessiglösung), während der leichter lösliche Anteil einen Smp. von 210 bis 211° und $[\alpha]_D = -141^\circ$ (in 4,7-proz. Eisessiglösung) besass. Das aus dem gesamten Semicarbazon durch Erwärmen mit Salzsäure regenerierte α -Fencho-camphoron schmolz nach dem Reinigen durch Sublimation bei 107°.

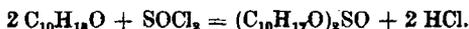
Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Fenchylalkohol ¹⁾.

25 gr Fenchylalkohol und 25 gr wasserfreies Pyridin wurden in 50 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 21 gr Thionylchlorid zusetzt. Aufgearbeitet wurde durch nacheinander erfolgendes Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser. Das Reaktionsprodukt erstarrt vollständig und ist schwefelhaltig und chlorfrei. Die nach dem Auskrystallisieren aus wenig Äther (bei -20°) erhaltenen farblosen Krystalle schmelzen bei 72°

0,1187 gr Subst. gaben 0,2949 gr CO₂ und 0,1040 gr H₂O

$C_{20}H_{34}O_3S$	Ber. C 67,76	H 9,80%
	Gef. „ 67,76	„ 9,80%

Das Produkt besteht also aus dem Schwefligsäure-ester des Fenchylalkohols, entstanden nach der Gleichung:



Über die Gewinnung von Santen aus α -Fencho-camphorol (VI).

Der Alkohol wurde nach der Vorschrift von Wallach²⁾ durch Behandlung der ätherischen Lösung des α -Fencho-camphorons mit Natrium und Wasser hergestellt. Zur Wasserabspaltung wurde das α -Fencho-camphorol mit der doppelten Gewichtsmenge wasserfreien Kaliumbisulfats im Kohlendioxydstrome auf etwa 190° erhitzt, wobei sehr rasch und in guter Ausbeute der Kohlenwasserstoff überdestilliert. Derselbe wurde durch Aufnehmen in Äther vom beigemengten Wasser

¹⁾ Ausgeführt in der Absicht, eine Darstellungsmethode für Fenchylchlorid zu finden.

²⁾ A. 300, 316 (1898) und 315, 288 (1901).

abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Der Sdp. liegt bei 140 bis 142°.

$$d_4^{17} = 0,8720 \quad n_D^{17} = 1,4657 \quad \alpha_D = 0$$

$$M_D = 38,74 \quad M_D \text{ ber. für } C_9H_{14} = 38,89.$$

Die früher beobachteten Daten für Santen verschiedener Provenienz sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Sdp.	α_D	d	n_D
Aus Sandelholzöl a ¹⁾ .	140–141°	– 16'	$d_{15} = 0,869$	$n_D^{20} = 1,4643$
„ „ b ²⁾ .	140°	—	$d_{15} = 0,8708$	$n_D^{17,5} = 1,4688$
„ sibir. Fichtennadelöl ³⁾	140°	0	$d_{15} = 0,8698$	$n_D^{19,2} = 1,4696$
„ Camphenilol ³⁾ . .	140–142°	—	$d_4^{17} = 0,8700$	$n_D^{17} = 1,4676$

Das so gewonnene Santen wurde in der zehnfachen Menge Kohlenstofftetrachlorid gelöst und mit Ozon behandelt. Die Lösung wurde darauf mit etwas Wasser versetzt, das Kohlenstofftetrachlorid am Dampfbade abdestilliert und der Rückstand einige Stunden weiter erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt, mit Soda alkalisch gemacht und mit Äther mehrmals ausgezogen. Das entstandene 1,3-Diacetyl-cyclopentan (Santen-diketon) (IX) siedet als farbloses Öl bei 130° (12 mm) und liefert in alkoholischer Lösung, mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, das von *F. W. Semmler* und *K. Bartelt*⁴⁾ beschriebene Disemicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 216° schmilzt. Die Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Disemicarbazon des Diketons, das durch Ozonisation von Santen aus Sandelholzöl⁵⁾ nach *F. W. Semmler* und *K. Bartelt*⁶⁾ hergestellt war, ergab keine Depression.

2,458 mgr Subst. gaben 4,460 mgr CO₂ und 1,70 mgr H₂O

C ₁₁ H ₂₀ O ₂ N ₆	Ber. C 49,23	H 7,50%
	Gef. „ 49,50	„ 7,74%

¹⁾ *Schimmel & Co.*, Bull. semestr. octobre 1910, 118.

²⁾ *O. Aschan*, B. 40, 4918 (1907).

³⁾ *Komppa* und *Hintikka*, Bl. [4] 21, 13 (1917).

⁴⁾ B. 40, 4595 (1907).

⁵⁾ Dieses verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Firma *Schimmel & Co.* in Miltitz.

⁶⁾ B. 40, 4595 (1907).

Über die Gewinnung von Santen aus einem Gemisch von β - und α -Fencho-camphorol (VII und VI).

G. Komppa und R. H. Roschier¹⁾ zeigten, dass bei der Wasser-
absplaltung aus Fenchylalkohol mit Kalium- oder Natriumbisulfat
 β -Fenchen entsteht. R. H. Roschier²⁾ wies dann später nach, dass
demselben α -Fenchen beigemischt ist.

Ein von uns nach diesem Verfahren gewonnenes Fenchen-gemisch
wurde in der beim α -Fenchen beschriebenen Weise ozonisiert und die
bei 80 bis 100° (12 mm) siedende Ketonfraktion (Gemisch von β - und
 α -Fencho-camphoron) ins Semicarbazon verwandelt. Dieses schmilzt
nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 204 bis 206° entsprechend
den Angaben von O. Wallach³⁾ für das Semicarbazon des β -Fencho-
camphorons. Aus dem Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit
Salzsäure das Keton regeneriert und nach der oben für die Réduktion
des α -Fencho-camphorons erwähnten Vorschrift in den Alkohol über-
geführt, der naturgemäss aus einem Gemisch von β - und α -Fencho-
camphorol⁴⁾ bestehen muss und nicht näher untersucht wurde.

Das daraus durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Kohlendioxyd-
strom auf 190° gewonnene Destillat wurde in Äther aufgenommen,
mit Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Es er-
wies sich nach allen Eigenschaften als Santen. Sdp. 140 bis 142°.

$$\begin{array}{l} \alpha_D = 0 \quad d_4^{16} = 0,8664 \quad n_D^{16} = 1,4676 \\ M_D = 39,12 \quad M_D \text{ ber. f. } C_9H_{14} \sqrt{17} = 38,89 \\ 0,1216 \text{ gr Subst. gaben } 0,3932 \text{ gr } CO_2 \text{ und } 0,1270 \text{ gr } H_2O \\ \begin{array}{l} C_9H_{14} \quad \text{Ber. C } 88,51 \quad H \ 11,49\% \\ \text{Gef. } \text{,, } 88,22 \quad \text{,, } 11,69\% \end{array} \end{array}$$

Dieses Santen wurde durch Ozonisation ins Disemicarbazon des
1,3-Diacetyl-cyclopentans übergeführt, das nach dem Umkrystalli-
sieren aus Alkohol bei 216° schmolz. Die Mischprobe mit dem ent-
sprechenden Disemicarbazon aus dem Santen des Sandelholzöls
schmilzt bei der gleichen Temperatur.

$$\begin{array}{l} 3,378 \text{ mgr Subst. gaben } 6,125 \text{ mgr } CO_2 \text{ und } 2,30 \text{ mgr } H_2O \\ C_{11}H_{20}O_2N_6 \quad \text{Ber. C } 49,23 \quad H \ 7,50\% \\ \text{Gef. } \text{,, } 49,49 \quad \text{,, } 7,82\% \end{array}$$

¹⁾ C. 1917, I. 407.

²⁾ C. 1919, I. 729.

³⁾ A. 302, 384 (1898). Wir möchten jedoch damit nicht behaupten, dass hier
reines β -Fencho-camphoron-semicarbazon vorliegt.

⁴⁾ Reines β -Fencho-camphorol ist noch nicht bekannt.

Über die Gewinnung des Santens aus Santenol (X).

F. W. Semmler und K. Bartelt¹⁾ erhielten aus π -Norisoborneol (= Isosantenol)²⁾ mit Phosphorpentachlorid das bei 59 bis 61° schmelzende π -Norisobornylchlorid, das mit alkoholischem Kali Santen liefert. Ebenso konnte O. Aschan³⁾ aus dem Santenchlorhydrat (Smp. 80 bis 81°) mittels Anilin das Santen regenerieren. Die Wasserabspaltung aus Santenol oder aus Isosantenol (= π -Norisoborneol) ist noch nicht untersucht worden.

Wir haben aus dem Santenon⁴⁾ des ostindischen Sandelholzöls durch Reduktion mit Natrium und Wasser in ätherischer Lösung das Santenol⁵⁾ hergestellt und dasselbe zur Wasserabspaltung mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat im Kohlendioxidstrome auf 190° erhitzt. Der übergelassene Kohlenwasserstoff konnte, wie oben beim α - und β -Fencho-camphorol beschrieben wurde, als Santen identifiziert werden. Sdp. 140 bis 142°.

$$\begin{array}{lll} \alpha_D = 0 & d_4^{14} = 0,8680 & n_D^{14} = 1,4710 \\ M_D = 39,30 & M_D \text{ ber. f. } C_9H_{14} & \bar{M} = 38,89 \end{array}$$

Auch daraus konnte über die Ozonisation das Disemicarbazon des 1,3-Diacetyl-cyclopentans von Smp. und Mischprobe 216° erhalten werden. Es sei noch erwähnt, dass allgemein aus dem neutralen Ozonidsplaltprodukt des Santens vor der Destillation kein krystallisiertes Semicarbazon erhalten wird; es liegt in diesem Produkt wohl ein Peroxyd des Diacetyl-cyclopentans vor, das vielleicht erst bei der Destillation ins freie Diketon übergeht.

B. Über den Mechanismus der Wagner'schen Umlagerung.

Unter der Bezeichnung der Wagner'schen Umlagerung fasste L. Ruzicka⁶⁾ die Gruppe der für das bicyclische Pentoceansystem charakteristischen Umlagerungsreaktionen vom Typus der Camphenumlagerung zusammen. Um den Mechanismus des Übergangs von Borneol (XI a) bzw. Isoborneol (XI b) in Camphen (XVI a bzw. b) zu erklären, wurden bisher vier verschiedene Annahmen über das

¹⁾ B. 41, 128 (1908).

²⁾ Schimmel & Co., Bull. semestr., octobre 1910, 121.

³⁾ B. 40, 4918 (1907).

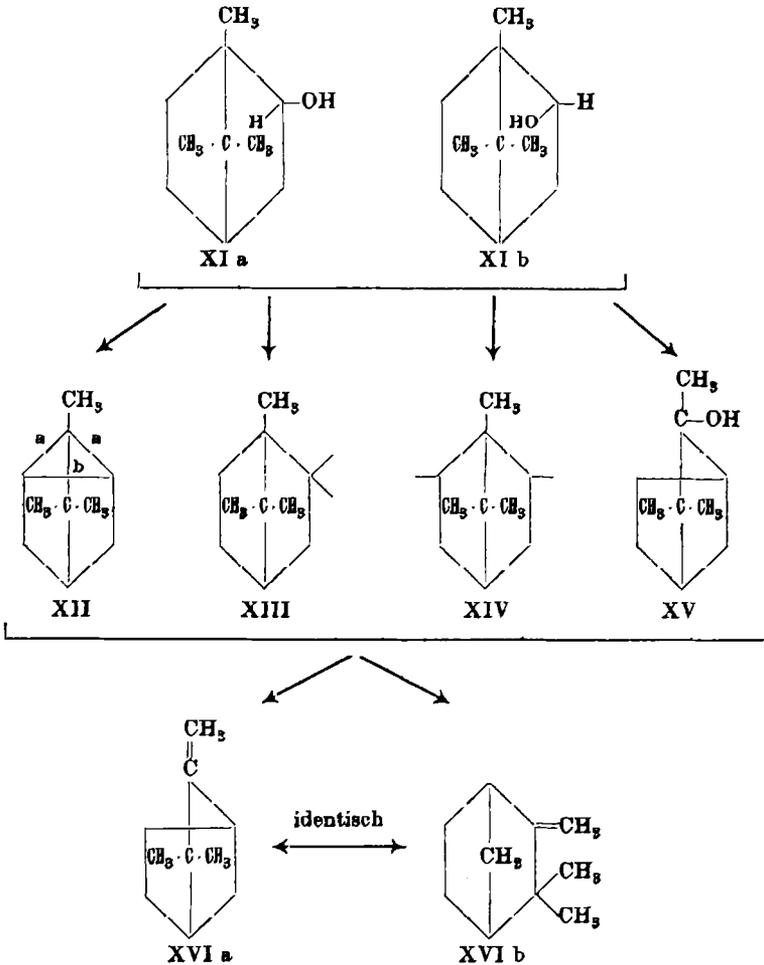
⁴⁾ Auch dieses lieferte uns die Firma Schimmel & Co. Das Santenon schmolz bei 48–50° und das Semicarbazon bei 224°.

⁵⁾ Vergl. Semmler und Bartelt, B. 40, 4468 (1907).

⁶⁾ Helv. 1, 110 (1918).

mutmassliche Zwischenprodukt der Reaktion gemacht, die im folgenden Formelschema zusammengestellt sind.

Nachdem es beim Übergang von Borneol in Camphen¹⁾ noch nicht gelungen ist, ein Zwischenprodukt zu fassen, so scheint uns vom Standpunkte der experimentellen Chemie die Diskussion hypothetischer Zwischenprodukte nur dann eine Berechtigung zu besitzen, wenn durch die Konstitution dieses Zwischenproduktes der Umlagerungsmechanismus so charakterisiert wird, dass die Übertragung desselben auf andere



Beispiele der Wagner'schen Umlagerung den Verlauf der Reaktion vorausszusehen erlaubt.

¹⁾ Dagegen ist dies bei anderen Beispielen der Wagner'schen Umlagerung gelungen, s. S. 280.

Schon früher (l. c.) wurden die beiden Zwischenprodukte XII und XIII eingehend diskutiert und experimentell nachgewiesen, dass die Bildung der Verbindung XIII (Vorschlag von *Meerwein*¹⁾) nicht in Betracht kommt, da auch bei den tertiären Alkoholen Methylborneol (XVII) und Methyl-fenchylalkohol (XVIII) — wo ein derartiges Zwischenprodukt mit zweiwertigem Kohlenstoff nicht möglich ist — die *Wagner*'sche Umlagerung verwirklicht werden konnte. Die bei dieser Gelegenheit von uns als geeignet für die Erklärung der Reaktion herangezogene *Semmler*'sche Annahme der Zwischenbildung des Tricyclens (XII) wurde dann später von *P. Lipp*²⁾ und *H. Meerwein* und *K. v. Emster*³⁾ verworfen. Diese Forscher haben das Tricyclen nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt und gezeigt, dass es unter den Reaktionsbedingungen, die den Übergang des Borneols in Camphen bewirken, recht beständig ist und danach nicht als Zwischenprodukt auftreten könne.

P. Lipp empfiehlt statt dessen den älteren Erklärungsversuch *Bredt*'s⁴⁾, der die Verbindung XIV und ähnliche mit zwei freien Valenzen vorgeschlagen hatte. *H. Meerwein* und *K. v. Emster* halten dagegen Methyl-camphenilol (XV) für das Zwischenprodukt der Camphenumlagerung.

Diese beiden Vorschläge sind jedoch als Arbeitshypothesen unzureichend. Die *Bredt*'sche Hypothese sagt über den Verlauf der Reaktion zu wenig aus, da sie nur die erste Vorstufe andeutet. Der Mangel der Annahme von *H. Meerwein* und *K. v. Emster* scheint uns in entgegengesetzter Richtung zu liegen, denn mit der Bildung des Methyl-camphenilols, das das gleiche Kohlenstoffgerüst wie Camphen besitzt, ist die *Wagner*'sche Umlagerung schon erledigt; das Methyl-camphenilol ist nach seiner Konstitution ein charakteristisches Endprodukt dieser Reaktionsart. *H. Meerwein* und *K. v. Emster* bezeichnen demzufolge auch die Camphenumlagerung als „wahre intramolekulare Atomverschiebung“.

Das Unzureichende der Zwischenprodukte vom Typus XIV und XV tritt besonders auffallend zutage, wenn man dieselben auf die im Abschnitte A beschriebene Bildung des Santens aus α - und β -Fenchocamphorol zu übertragen versucht⁵⁾. Bei Annahme einer Tricyclen-

¹⁾ A. 405, 140 (1914).

²⁾ B. 53, 769 (1920).

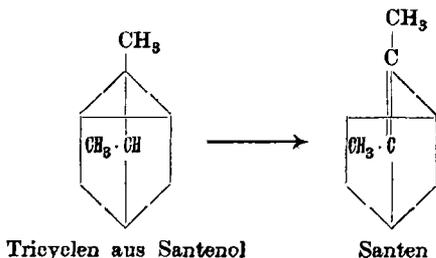
³⁾ B. 53, 1815 (1920).

⁴⁾ *Wüllner-Festschrift*, Leipzig 1905, S. 123.

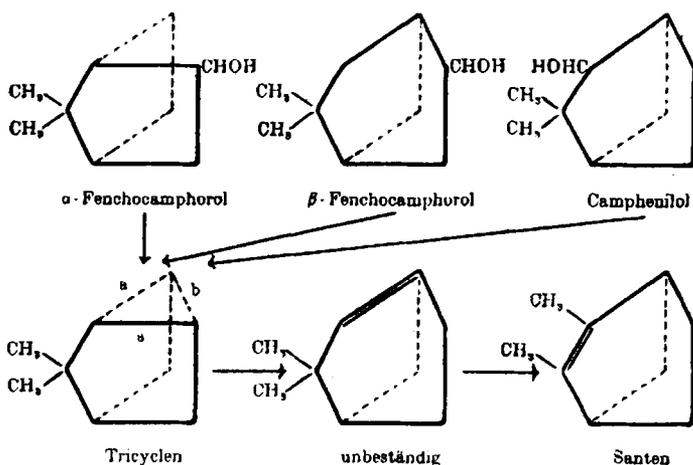
⁵⁾ Man müsste hier zur Erklärung sehr gezwungene Annahmen machen.

zwischenbildung lassen sich dagegen alle Bildungen des Santens klar und einheitlich erklären.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der Wasserabspaltung aus Santenol, da hier schon beim Ausgangskörper die beiden Methylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden sind:



Die auf den ersten Blick merkwürdige und scheinbar unregelmässige Wanderung der Methylgruppen bei der Wasserabspaltung aus den drei anderen Alkoholen wird in überaus durchsichtiger Weise



aufs gleiche Prinzip zurückgeführt, da sich aus allen drei Alkoholen nach den Raumformeln das gleiche Tricyclen ableiten lässt. Der weitere Verlauf der Umlagerung entspricht vollständig der vom einen von uns¹⁾ aufgestellten Regel, wonach eine der Bindungen *a* in obigem Tricyclen aufgespalten wird. Der zunächst entstehende Kohlenwasserstoff besitzt eine Doppelbindung an einem Brückenkohlenstoffatom²⁾

¹⁾ Helv. 1, 125 (1918).

²⁾ Vergl. darüber Ruzicka und Trebler, Helv. 4, 567 (1921).

und derartige Verbindungen isomerisieren sich erfahrungsgemäss unter Wanderung der Doppelbindung, was hier nur bei gleichzeitiger Verschiebung einer Methylgruppe möglich ist.

Wir besitzen also in der Annahme der Zwischenbildung eines Tricyclens bei der *Wagner*'schen Umlagerung eine experimentell wertvolle Arbeitshypothese, die uns sowohl bei der Santenbildung wie auch früher (l. c.) bei der Wasserabspaltung aus Methylborneol und Methyl-fenchylalkohol erlaubte, den Verlauf der Reaktion vor auszusehen. Auch alle anderen bekannten Fälle der *Wagner*'schen Umlagerung entsprechen genau der oben angeführten Regelmässigkeit, indem jeweils bei der Wasserabspaltung aus Alkoholen, von denen sich das gleiche Tricyclen ableiten lässt, identische Reaktionsprodukte entstehen¹⁾.

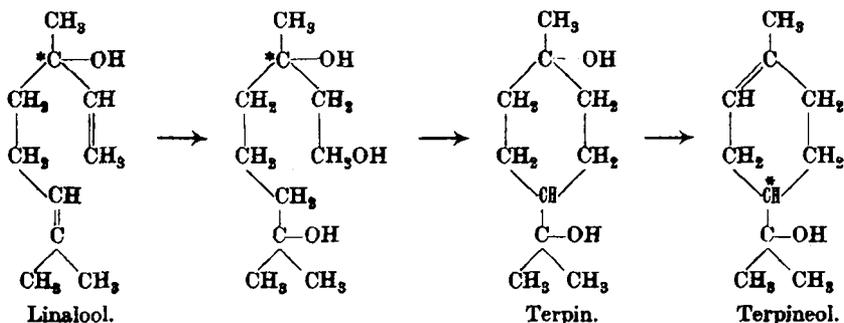
Nach den schon erwähnten Untersuchungen von *P. Lipp* und *H. Meerwein* und *K. v. Emster* ist jedoch die Annahme eines Tricyclens bei der *Wagner*'schen Umlagerung nicht erlaubt. Wie soll man nun den Mechanismus dieser Reaktion erklären?

Um einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu gewinnen, wollen wir von dem zweiten Widerspruch gegen die Tricyclenhypothese ausgehen. Es wird nämlich gegen die Annahme des Tricyclens als Zwischenprodukt beim Übergang des Borneols in Camphen oft der Umstand ins Feld geführt, dass das Tricyclen nach der üblichen Formulierung als symmetrisch²⁾ gebauter Körper optisch inaktiv sein müsse und daraus kein aktives Camphen (wie es in manchen Fällen beobachtet wird) entstehen könne. Diese sonst allgemein gültige stereochemische Regel, dass aus einem optisch aktiven Ausgangskörper bei Passage einer symmetrischen Zwischenstufe ein optisch inaktives Endprodukt entstehen muss, besitzt gerade in der Terpenreihe eine interessante Ausnahme, auf die *F. W. Semmler* aufmerksam gemacht

¹⁾ Vergl. die Tabellen Helv. I, 128—129 (1918). Ausser den Hauptprodukten der Reaktion wurden manchmal davon ableitbare Nebenprodukte isoliert und werden sich wohl auch in anderen Fällen beim Arbeiten mit grösseren Materialmengen noch isolieren lassen.

²⁾ Es sei dahingestellt, ob sich nicht intermediär auch eine instabile asymmetrische Modifikation des Tricyclens bilden kann. Dagegen ist die Anschauung von *Semmler*, B. 44, 463 (1911) über die Asymmetrie der Tricyclen-carbonsäure *Bredts* sowie die danach vom einen von uns (l. c.) gefolgerte Asymmetrie des gewöhnlichen Tricyclens unrichtig. Die geringe von *H. Meerwein* und *K. v. Emster* (l. c.) beobachtete optische Aktivität des Tricyclens wird, wie diese Autoren vermuten, sicherlich auf einer Verunreinigung beruhen.

hat¹⁾. Beim Übergang des optisch aktiven Linalools in Terpeneol wird letzteres immer in optisch aktiver Form (von dem Linalool entgegengesetzter Drehung) gewonnen, trotzdem alle denkbaren Zwischenprodukte der Reaktion (z. B. Terpin) nach der üblichen Formulierung symmetrisch gebaut sind.



Da die optische Aktivität des Linalools und Terpeneols auf der Asymmetrie zweier verschiedener Kohlenstoffatome beruht, muss bei der Entstehung der Asymmetrie des Terpeneols noch das asymmetrische Kohlenstoffatom des Linalools beteiligt sein, was jedoch nach der Formulierung nicht möglich ist. Um diesen Widerspruch zu erklären, nimmt *Semmler* an, dass der Ringschluss (und somit Entstehung des neuen asymmetrischen Kohlenstoffs) und die Abspaltung des Linaloolhydroxyls (gleichbedeutend mit dem Verschwinden des ursprünglichen asymmetrischen Zentrums) gleichzeitig verlaufen. Auch wenn man irgendeinen anderen Reaktionsmechanismus zur Erklärung der optischen Aktivität des Terpeneols annimmt²⁾, so bleibt doch die Tatsache bestehen, dass die Passage durch ein nach gewöhnlicher Formulierung symmetrisches Zwischenprodukt nicht immer zum Verlust der optischen Aktivität führen muss.

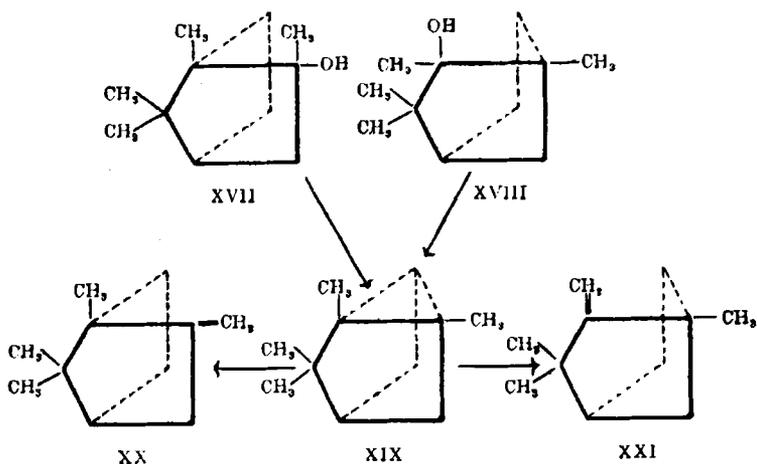
Überträgt man diese Erfahrungen auf die Camphen-umlagerung, so kann man folgern, dass die Eigenschaften des Tricyclens (symmetrischer Bau, relative Beständigkeit gegen Säuren und anderes)

¹⁾ Ätherische Öle, Leipzig 1906, Bd. I, 533. Die Lehrbücher der Stereochemie übergehen leider diesen Fall.

²⁾ Die Möglichkeit einer katalytisch durch noch unverändertes Linalool beeinflussten asymmetrischen Synthese ist unwahrscheinlich, da in anderen analogen Fällen kein asymmetrischer Reaktionsverlauf konstatiert werden konnte. Vergl. *Walden*, B. 32, 1846 (1899); *E. u. B. Wedekind*, B. 41, 456 (1908); *Bredig und Balcom*, B. 41, 740 (1908). Nimmt man hier dennoch eine katalytische Aktivierung an, so könnte man dies natürlich auch bei der Camphen-umlagerung tun.

nicht unbedingt dessen Rolle als Zwischenprodukt bei dieser¹⁾ Reaktion ausschliessen. Es ist möglich, dass gleichzeitig mit der Bildung des Dreiringes des Tricyclens auch dessen Aufspaltung stattfindet, indem durch die Umlagerungsreaktion die Atome soweit aus ihrer Gleichgewichtslage herauskommen, dass ein energisch wirkendes Reagens, welchem das fertig gebildete Tricyclen gerade noch standhalten kann, dieses während des status nascendi zum ungesättigten Endprodukte isomerisiert. Bei Anwendung gelinder wirkender (im Prinzip gleichartiger) Reagenzien ist es bei einer Gruppe *Wagner'scher* Umlagerungen übrigens gelungen, die Tricyclenzwischenstufe zu fassen.

Der eine von uns hatte bei der Behandlung von Methylborneol (XVII) und Methyl-fenchylalkohol (XVIII) mit Natriumbisulfat im Reaktionsprodukte die Kohlenwasserstoffe Methyl- α -fenchon (XX) und Methylcamphen (XXI) in gleichen Mengenverhältnissen erhalten und diese Reaktion mit dem Hinweis zu erklären versucht, dass sich von beiden Alkoholen das gleiche Tricyclen ableitet²⁾. *J. Bredt*³⁾ könnte



tatsächlich kurz darauf zeigen, dass sowohl aus XVII (mit Methylmagnesiumjodid) wie aus XVIII (mit Essigsäure-anhydrid) derselbe tricyclische Kohlenwasserstoff entsteht. Es wäre auch nicht einzusehen, warum ein schwächer (Essigsäureanhydrid) und ein stärker

¹⁾ Das gleiche gilt auch für die Umkehrung der Camphen-umlagerung, den Übergang des Camphens in Isoborneol.

²⁾ *Helv.* **1**, 116, 123 (1918).

³⁾ *J. pr.* [2] **98** (1918).

saures Reagens (Natriumbisulfat) verschiedenartige Reaktionsarten zur Folge haben sollten.

Zusammenfassend möchten wir daher hervorheben, dass, wenn man auch die Wagner'sche Umlagerung als „wahre intramolekulare Atomverschiebung“ betrachten kann, diese sich dennoch wahrscheinlich im Sinne der Tricyclenstufe abspielt. Jedenfalls bildet die Tricyclenhypothese einen wertvollen Wegweiser experimenteller Arbeit.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Les propriétés basiques du groupe nitro

par

Emile Cherbullez.

(14. II. 23.)

Le nitrobenzène et l'acide sulfurique se combinent en proportion équimoléculaire pour donner naissance à un produit d'addition parfaitement stable, répondant à la formule $C_6H_5NO_3 \cdot H_2SO_4$. On obtient cette substance en refroidissant un mélange équimoléculaire des deux composants. A 0°, ce mélange n'est pas sursaturé par rapport aux deux corps à partir desquels il a été préparé; on ne peut pas y provoquer de cristallisation par addition soit de nitrobenzène, soit d'acide sulfurique cristallisés. L'introduction d'un fragment du nouveau corps par contre détermine immédiatement une cristallisation assez rapide du liquide qui finit par se solidifier complètement lorsqu'on a travaillé avec des corps purs en proportion théorique. C'est donc bien un nouvel individu chimique auquel on a affaire. On obtient ainsi de belles aiguilles incolores qui fondent à 11°. En présence d'eau, ce corps est transformé quantitativement en ses constituants, nitrobenzène et acide sulfurique. Cette réaction prouve qu'il s'agit d'un produit d'addition et non de substitution. A l'état liquide, le nouveau corps doit être dissocié en majeure partie en acide et nitrobenzène, car en présence de dissolvants non aqueux auxquels l'acide sulfurique n'est pas miscible, on observe toujours la formation de deux couches, l'une essentiellement organique, l'autre sulfurique.

La conductibilité de l'acide sulfurique pur est augmentée sensiblement par addition de nitrobenzène. Le produit d'addition se comporte donc comme un sel. Le noyau aromatique en lui-même n'a guère la faculté de s'additionner à l'acide sulfurique en une réaction réversible. Les hydrocarbures aromatiques ne se dissolvent dans l'acide sulfurique qu'en se sulfonant. C'est donc à la présence du groupe nitro que la formation de ce « sel » doit être imputée. Dès lors, on s'attendra à retrouver les mêmes phénomènes dans le cas d'autres dérivés nitrés. Tous les hydrocarbures mononitrés examinés, des séries aromatique et aliphatique (nitrométhane), se comportent effectivement d'une manière analogue. Leurs solutions sulfuriques ont une conductibilité supérieure à celle du dissolvant pur.

Cette augmentation de conductibilité n'est pas due au caractère acide que peuvent présenter ces corps, en particulier le nitrométhane. Car les dérivés dinitrés (m- et p-dinitrobenzène) ne forment pas de produits d'addition conducteurs du courant en solution sulfurique. *Hantzsch*¹⁾ avait déjà fait cette constatation pour des hydrocarbures aromatiques polynitrés ainsi que pour le trinitrophénol, corps qui présente tous les caractères d'un acide fort.

La cumulation du groupe nitro, qui est plutôt électronégatif, a pour effet de diminuer encore le caractère basique que peut présenter chaque groupement NO₂ individuel dans certaines conditions. C'est ainsi que nous devons interpréter l'absence de conductibilité chez les dérivés polynitrés en solution sulfurique. On peut rappeler d'ailleurs un phénomène analogue dans le cas du groupe NH₂: les hydrocarbures diamminés sont en thèse générale des bases plus faibles que les dérivés monoaminés. L'introduction de deux groupes nitro dans l'aminobenzène transforme ce corps en une base très faible, sa conductibilité en solution sulfurique n'est que le double de celle du p-nitrotoluène (v. plus loin les résultats numériques). Il ne faut pas s'étonner alors que le dinitrobenzène ne manifeste plus de propriétés basiques du tout.

Ce n'est qu'avec le nitrobenzène que j'ai pu obtenir un produit d'addition cristallisé. La possibilité d'isoler ces corps du mélange de

¹⁾ Z. ph. Ch. 61, 257 (1908). Dans ce travail, l'auteur étudie l'état moléculaire de nombreux corps en solution sulfurique par l'examen cryoscopique et par la détermination des conductibilités. Il y constate qu'il y a une différence entre les dérivés aromatiques polynitrés, présentant d'après le résultat de la cryoscopie en solution sulfurique un poids moléculaire normal, et les dérivés mononitrés. „Mononitrobenzole verhalten sich anders und sind deshalb erst später zu behandeln.“ Je n'ai pas pu trouver une autre mention de ce problème.

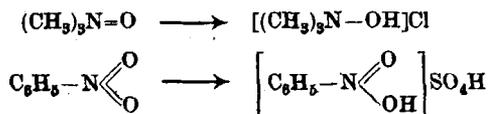
l'acide et du dérivé nitré par refroidissement dépendra d'abord du degré de la dissociation du produit d'addition en ses constituants, ensuite de la solubilité réciproque de produit d'addition, d'acide sulfurique et de dérivé nitré. La plupart des hydrocarbures nitrés examinés cristallisent très facilement de leurs solutions sulfuriques par refroidissement. Dans le cas du nitrométhane et de l'o-nitrotoluène (fondant à -4°), on a pu employer de très basses températures, mais sans résultat positif. La dinitraniline-1,2,4 dont on ne contestera pas les propriétés basiques — elle se dissout dans l'acide sulfurique pur avec un dégagement très net de chaleur — ne m'a du reste pas non plus donné de sulfate cristallisé.

Je n'ai pas pu préparer un « sulfate neutre » de nitrobenzène. On sait que le second hydroxyle de l'acide sulfurique a une constante de dissociation beaucoup plus petite que le premier; comme le nitrobenzène, certaines bases faibles ne donnent naissance, à l'état cristallisé, qu'à des sulfates acides. La diméthylaniline¹⁾ ne se combine au monohydrate qu'en proportion équimoléculaire. Un excès de diméthylaniline se sépare du sulfate acide qui cristallise par refroidissement. La diphenylamine¹⁾ ne fournit également qu'un sulfate acide.

On connaît la tendance de l'acide perchlorique à former des sels par addition à des groupements même très faiblement basiques. En solution aqueuse à 70%, cet acide présente un pouvoir dissolvant remarquable pour les dérivés nitrés. Les substances non nitrées telles que le benzène ou le chloroforme sont tout à fait insolubles dans ce véhicule. La formation d'une combinaison instable par addition de cet acide au groupe nitro est peut-être la cause de ce phénomène.

Le gaz chlorhydrique ne se dissout guère dans le nitrobenzène.

Nous pouvons interpréter la formation de sels par addition d'un acide au groupe nitro de deux manières. Nous pouvons voir dans ces corps des dérivés complexes soit de l'oxygène, des sels oxonium, soit de l'azote. Dans ce dernier cas, le nitrobenzène se comporterait comme un aminoxyde dans lequel deux radicaux organiques seraient remplacés par un atome d'oxygène. Les formulés suivantes font voir cette analogie :



¹⁾ L. Vignon, Bl. [2] 50, 206 (1888).

L'introduction d'oxygène à la place des atomes d'hydrogène ou des radicaux d'hydrocarbures dans les bases ammonium en fait diminuer les propriétés basiques qui ne peuvent être mises en évidence, pour les dérivés nitrés, que dans des conditions particulières.

Sulfate acide de nitrobenzène.

(Acide nitrobenzène-sulfurique.)

Le nitrobenzène se dissout dans le monohydrate avec un dégagement de chaleur à peine perceptible, en fournissant une solution plus fortement colorée en jaune que le nitrobenzène pur. La cristallisation spontanée du nouveau corps ne se fait pas très facilement. On la réalise le mieux en maintenant le mélange des deux constituants en quantités théoriques à une température de -10° à -20° , en présence d'un peu d'acide sulfurique congelé. Une fois en possession de cristaux du sulfate acide de nitrobenzène, on peut faire cristalliser sans aucune difficulté les mélanges équimoléculaires de monohydrate et de nitrobenzène en les refroidissant dans la glace. On obtient le nouveau corps même avec l'acide sulfurique concentré du commerce dans un mélange réfrigérant ordinaire.

Obtenu par cristallisation lente, le sulfate acide de nitrobenzène forme de belles aiguilles presque incolores qui ne présentent qu'une très faible nuance verdâtre. Leur point de fusion de $+11^{\circ}$ est supérieur à ceux des composants (H_2SO_4 : $+10,5^{\circ}$, $C_6H_5NO_2$: $+6^{\circ}$).

Les cristaux ne sont solubles sans décomposition apparente que dans les dissolvants miscibles à l'acide sulfurique, tels que l'éther et le nitrométhane. La solution étherée ne laisse cristalliser par refroidissement que du nitrobenzène. La dissociation presque totale du produit d'addition en solution étherée s'explique probablement par le fait que l'éther se combine lui-même à l'acide sulfurique pour donner un sel oxonium¹⁾. Par refroidissement de la solution dans le nitrométhane par contre, on peut obtenir une cristallisation de sulfate régénéré. Conservé à la glacière, le produit d'addition est parfaitement stable, au moins pendant quelques semaines.

Par cristallisation partielle du produit brut essoré sur plaque poreuse on obtient le sulfate de nitrobenzène tout à fait pur. Pour l'analyse, on décompose par l'eau et reprend le nitrobenzène à l'éther. La solution étherée séchée est évaporée au bain-marie. Le résidu est porté à l'ébullition sur la flamme nue pour le débarrasser complètement

¹⁾ *Hantzsch*, loc. cit.

du dissolvant. Le résidu possède l'odeur caractéristique du nitrobenzène ainsi que ses constantes physiques, fondant à +6° et passant à 203°. L'acide sulfurique dans la couche aqueuse est dosé par voie acidimétrique et gravimétrique.

I. 4,042 gr. de subst. ont donné 2,213 gr. de nitrobenzène; 25 cm³ de la couche aqueuse portée à 500 cm³ ont neutralisé 1,82 cm³ de soude caustique normale et ont donné 0,2119 gr. BaSO₄.

II. 3,064 gr. de subst. ont donné 1,691 gr. de nitrobenzène et ont neutralisé 28,9 cm³ de soude caustique normale.

Calculé pour C ₆ H ₅ NO ₂ · H ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ NO ₂	55,65	H ₂ SO ₄	44,35%
Trouvé I	„	54,7	„	44,2; 44,1%
Trouvé II	„	55,1	„	44,1%

Conductibilités de dérivés nitrés en solution sulfurique.

Le tableau suivant contient les conductibilités, κ_{sol} , en ohms réciproques, de solutions à peu près 0,7-n. de quelques hydrocarbures nitrés (0,04 gr.-mol. dans 100 gr. de solution de densité d'environ 1,8), déterminées à +12°. Δ_{κ} représente l'augmentation de la conductibilité des solutions par rapport au dissolvant pur. A titre de comparaison, j'ai examiné dans les mêmes conditions une base très faible, la dinitraniline-1,2,4.

Substance	Concentration		κ solution	κ dissolvant ²⁾	Δ_{κ}
	% poids	% vol.			
p-dinitrobenzène . .	4,5 ¹⁾	6,5 ¹⁾	0,0077	0,0080	- 0,0003
m-dinitrobenzène . .	6,8	10	0,0057	0,0064	- 0,0007
nitrométhane . . .	2,5	4	0,0073	0,0064	+ 0,0009
m-nitrotoluène . .	5,6	8,6	0,0117	0,0080	+ 0,0037
nitrobenzène . . .	5,0	7,5	0,0109	0,0064	+ 0,0045
o-nitrotoluène . . .	5,6	8,6	0,0168	0,0064	+ 0,0104
p-nitrotoluène . . .	5,6	8,6	0,0185	0,0064	+ 0,0121
dinitraniline 1,2,4 .	7,5	11	0,0311	0,0080	+ 0,0231

¹⁾ Concentration plus faible que pour le m-dinitrobenzène à cause de la solubilité plus petite du dérivé para.

²⁾ J'ai employé deux échantillons de monohydrate, $\kappa_{120} = 0,0064$ et $\kappa_{120} = 0,0080$. Le second contenait un léger excès d'eau. On constate que les augmentations de conductibilité dus à la présence de dérivés nitrés ne sont que très peu modifiées sous l'influence de cette petite quantité d'eau de sorte que les résultats sont tous comparables entre eux.

La conductibilité du corps dissous s'obtient en retranchant de la conductibilité de la solution celle du dissolvant. Les concentrations utilisées, exprimées en cm^3 de corps dissous par cm^3 de solution (9^{me} colonne), sont très considérables. Il en résulte qu'on ne peut admettre que très approximativement, pour la conductibilité du dissolvant dans la solution, le chiffre se rapportant au dissolvant pur. L'augmentation de conductibilité Δ_x n'est donc pas une expression exacte de la conductibilité du produit d'addition formé éventuellement. L'addition d'une certaine quantité de dinitrobenzène se traduit par une diminution à peu près proportionnelle de la conductibilité. Dans ce cas il faut admettre que ce corps ne forme pas de produit d'addition conducteur du courant, et que par son addition on fait diminuer la concentration des ions du dissolvant en le diluant. Il est probable qu'un phénomène analogue a lieu pour toutes les solutions examinées. Les valeurs de Δ_x , considérées comme conductibilités des corps dissous, sont donc très probablement trop faibles.

Avec cette réserve, on peut tirer de ces chiffres la conclusion que les hydrocarbures mononitrés se comportent en solution sulfurique comme des bases excessivement faibles. La plus forte d'entre elles, le p-nitrotoluène, présente une conductibilité qui n'est que la moitié de celle d'une base aussi faible que la dinitraniline-1,2,4. L'ordre dans lequel se suivent les corps examinés au point de vue de leur basicité est différent de celui dans lequel se placent les dérivés aminés correspondants. Dans les conditions de l'expérience, les hydrocarbures dinitrés ne sont pas conducteurs de l'électricité, comme *Hantzsch*¹⁾ l'avait déjà constaté.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ loc. cit.

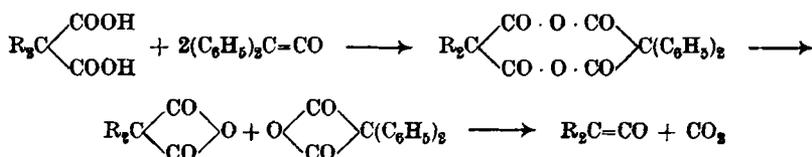
Über Ketene: XLII. Mitteilung ¹⁾. Über die Darstellung von Ketenen aus Malonsäure-anhydriden

von

H. Staudinger, H. Schlubach und H. Schneider ²⁾.

(21. II. 23.)

Wie früher beschrieben, zerfallen die disubstituierten Malonsäure-anhydride beim Erhitzen in Ketene und Kohlendioxyd. Besser werden statt dieser schwer zugänglichen, nicht krystallisierbaren hochmolekularen Substanzen die monomolekularen krystallisierten gemischten Anhydride von Diphenylketen und Malonsäure verwandt³⁾. Diese lassen sich bequem aus Diphenylketen und Malonsäuren herstellen und verhalten sich beim Erhitzen wie ein Gemisch beider Anhydride, zerfallen also in Diphenylelessigsäure-anhydrid, Keten und Kohlendioxyd.



So sind eine Reihe neuer Ketene zugänglich geworden und es konnte der Einfluss der Substituenten auf die Ketene genauer studiert werden. Bei Fortsetzung dieser Arbeiten fanden wir, dass die Methode in einigen Fällen versagt. So sind gemischte Anhydride aus monosubstituierten Malonsäuren, ebenso aus der Malonsäure mit Diphenylketen nicht herzustellen; deshalb konnten die sonst schwer zugänglichen Aldoketene auch nach dieser grade für die Darstellung empfindlicher Ketene geeigneten Methode nicht gewonnen werden.

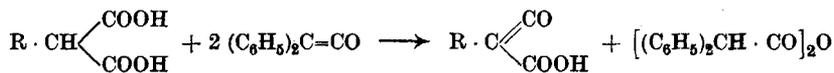
¹⁾ 41. Mitt. Helv. 5, 656 (1922).

²⁾ Vergl. die Diss. von H. Schneider, „Über den Einfluss der Substituenten auf die Ketengruppe“, Zürich 1916.

³⁾ Vergl. die vorläufigen Mitteilungen von H. Staudinger, E. Anthes und H. Schneider, B. 46, 3539 (1913).

Untersucht wurden Methyl-, Äthyl-, Phenyl- und Benzylmalonsäure, ferner die Chlor-, Brom- und Äthoxy-malonsäure und die Malonsäure selbst. Bei Einwirkung von Diphenylketen auf diese Säuren macht man immer die gleiche Erfahrung: es scheidet sich nicht das gesuchte gemischte Anhydrid, sondern Diphenylacethanhydrid aus, während in der ätherischen Lösung nicht krystallisierbare Substanzen bleiben. Anfangs dachten wir, dass die gemischten Anhydride ausserordentlich zersetzlich seien, und sofort unter Kohlendioxydabspaltung in die Aldoketene, die sich weiter polymerisierten, zerfielen. Aber diese Auffassung ist nicht zutreffend, denn es konnten in keinem Fall die bekannten Polymerisationsprodukte der Aldoketene gewonnen werden; diese müssten entweder Pyrononderivate¹⁾ oder Diketo-cyclobutan-derivate²⁾ (oder deren Umlagerungsprodukte Cyclobutenolonderivate) sein. Speziell die Polymerisationsprodukte des Phenylketens³⁾ sind leicht zu charakterisieren und hätten unter den Zersetzungsprodukten gefunden werden müssen.

Wir kamen so zu einer andern Auffassung über die Einwirkung von Diphenylketen auf die monosubstituierte Malonsäure: dieses wirkt wasserentziehend ein, eine Reaktion, die infolge der Beweglichkeit der α -Wasserstoffatome hier möglich ist; so entsteht primär eine Ketencarbonsäure, die sofort in hochmolekulare Polymerisationsprodukte übergeht⁴⁾.



Weiter treten bei der Darstellung schwerflüchtiger Ketoketene Schwierigkeiten auf. Versucht man eine solche Verbindung, wie z. B. das Dibenzylketen — nach Zersetzung des gemischten Anhydrids — durch Destillation im Vakuum von dem Diphenylessigsäure-anhydrid zu trennen, so erhält man, statt des erwarteten Ketens, Diphenylketen, dessen Bildung so zu erklären ist, dass sich Diphenylessigsäure-anhydrid⁵⁾ bei höherer Temperatur in Diphenylessigsäure und Diphenylketen spaltet und die frei gewordene Säure das ge-

¹⁾ Vergl. *Wedekind*, A. **323**, 246 (1902).

²⁾ Über die Formulierung vergl. *Staudinger* B. **53**, 1085 (1920).

³⁾ Vergl. *Staudinger* und *Bereza*, B. **44**, 537 (1911).

⁴⁾ Betreffend die Formulierung der sekundären Polymerisationsprodukte vergl. *H. Schneider*, Diss. Zürich 1916; ebenso finden sich dort die experimentellen Angaben.

⁵⁾ Vergl. die leichte Spaltung des Diphenylacetylchlorids in Diphenylketen und Salzsäure, B. **44**, 1620 (1911).

suchte neue Ketene bindet, während Diphenylketene abdestilliert. In solchen Fällen musste die Reindarstellung bei tiefer Temperatur durch Trennung des Ketens vom Anhydrid mittelst Lösungsmittel durchgeführt werden.

In manchen Fällen konnten die erwarteten Ketene durch Zersetzung der gemischten Malonsäure-Diphenylelessigsäure-anhydride nicht erhalten werden, z. B. Dichlorketene, Diäthoxyketene. Man kann daraus schliessen, dass die betreffenden Verbindungen ausserordentlich unbeständig sind, denn nach dieser Methode konnten selbst Ketene, wie z. B. das Äthylchlorketene, das bei -80° nur kurze Zeit existenzfähig ist, isoliert werden. Man hat also durch diese Methode die Möglichkeit, die Existenzfähigkeit der Ketene, hauptsächlich der flüchtigen, zu prüfen.

Äusserst unbeständige Ketene liessen sich in manchen Fällen dadurch erkennen, dass sie sofort beim Entstehen in charakteristische Derivate übergeführt wurden. Dazu dienten die *Schiff'schen* Basen, die mit einer Reihe von Ketenen, hauptsächlich mit Ketoketenen, unter Bildung von gut krystallisierten β -Lactamen reagieren.

Da Diphenylelessigsäure-anhydrid sich, wie gesagt, sehr leicht in Diphenylketene und Diphenylelessigsäure spaltet und so unliebsame Nebenreaktionen eintreten, so wurde versucht, die Malonsäuren in andere gemischte Säure-anhydride überzuführen, da diese analoge Spaltungen nicht zeigen sollten. Es gelang aber bisher nicht, mit Essigsäure, Isobuttersäure, Benzoëssäure krystallisierte gemischte Säure-anhydride zu erhalten. In der Regel wurden Silbersalze auf Säurechloride einwirken gelassen; gewöhnlich tritt Reaktion nur sehr langsam ein, in manchen Fällen, z. B. mit Acetylchlorid, bilden sich sofort die hochmolekularen Malonsäure-anhydride statt der gemischten Säure-anhydride¹⁾.

Etwas günstigere Resultate werden bei Einwirkung von Oxalylchlorid auf Silbersalze der Malonsäure erhalten. Das gemischte Malonoxalsäure-anhydrid zerfällt sofort unter Kohlenoxyd- und Kohlendioxydbildung; bei Anwendung der Dimethyl- und Diäthylmalonsäure entstehen ungefähr in 50- bis 60-proz. Ausbeute die hochmolekularen Malonsäure-anhydride, die sich aber wegen ihrer Unlöslichkeit von Silberchlorid kaum trennen lassen. Nebenher bilden sich auch die Malonsäurechloride.

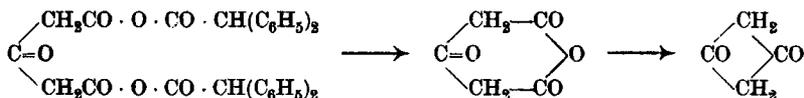
¹⁾ Die Reaktion verläuft nicht glatt, sondern nebenher entstehen auch Malonsäurechloride. Vergl. die Herstellung von Malonsäure-anhydriden mit Acetanhydrid, *E. Ott*, A. 401, 176 (1913).

Da wir mittels Diphenylketen die gemischten Anhydride besonders glatt herstellen konnten, versuchten wir auch die Einwirkung dieses Körpers auf andere Dicarbonsäuren in der Hoffnung, daraus gemischte Anhydride, und durch deren Zersetzung neue Säure-anhydride zu erhalten.

Acetylen-dicarbonsäure reagiert mit Diphenylketen nur träg, ein krystallisiertes gemischtes Anhydrid war nicht zu erhalten. Erhitzt man das Gemisch beider Verbindungen, so erhält man in geringer Menge Kohlensuboxyd, wahrscheinlich als Zersetzungsprodukt des Acetylen-dicarbonsäure-anhydrids¹⁾.



Ebenso konnte aus Aceton-dicarbonsäure und Diphenylketen weder ein gemischtes Anhydrid, noch als Zersetzungsprodukt das gesuchte Diketo-cyclobutan²⁾ erhalten werden.



Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ *E. Ott* hat schon vor einiger Zeit eine Beobachtung mitgeteilt, *B.* **47**, 2388 (1914), aus der hervorgeht, dass sich Acetylen-dicarbonsäure-anhydrid unter Kohlensuboxydbildung spaltet.

²⁾ Der Vergleich dieses Körpers mit dem dimolekularen Keten wäre von Interesse. Vergl. *C. Schroeter*, *B.* **49**, 2697 (1916); *Staudinger*, *B.* **53**, 1085 (1920).

Über Ketene: XLIII. Mitteilung¹⁾. Über alkyl- und arylsubstituierte Ketoketene

von

H. Staudinger, H. Schneider, P. Schotz und P. M. Strong.

(21. II. 23.)

Durch Zersetzung von substituierten Malonsäure-diphenyllessigsäure-anhydriden nach der vorstehend beschriebenen Methode sind hauptsächlich einige dialkylsubstituierte Ketene leicht zugänglich geworden; sie ist z. B. die bequemste Methode für die Gewinnung von reinem Dimethyl- und reinem Diäthylketen. Wir haben eine Reihe neuer Produkte hergestellt, das Methyläthyl-, das Dipropyl- und neuerdings auch das Diamylketen, um den Einfluss der Substituenten auf die Beständigkeit und auf die Farbe kennen zu lernen. Vorläufig haben wir nur die Polymerisationsgeschwindigkeit der verschieden substituierten Ketene untersucht, die sich durch Bestimmung der Änderung des Molekulargewichts leicht verfolgen lässt. Wir fanden, dass die Äthylgruppe, noch mehr aber die Propylgruppe die Beständigkeit des Ketens ausserordentlich erhöht. So polymerisiert bei 25°

Dimethylketen nach	6 Stunden zu	70%
Methyläthylketen nach	24 Stunden zu	52%
Diäthylketen nach	20 Tagen zu	28%
Dipropylketen nach	28 Tagen zu	9%
Diallylketen nach	5 Tagen zu	75%
Allylmethylketen nach	1 Tag zu	69%

Auch gegenüber Reagentien sind Diäthyl- und Dipropylketen weniger reaktionsfähig²⁾ als das Dimethylketen, z. B. setzt sich Diäthylketen recht träg mit Wasser um und reagiert nur langsam mit *Schiff*'schen Basen. Auffallend ist dabei, dass diese Alkylgruppen die Reaktionsfähigkeit in so hohem Masse beeinflussen, während die Farbe nur wenig verändert wird; alle dialkylsubstituierten Ketene sind ungefähr gleich gefärbt³⁾.

¹⁾ 42. Mitt. siehe vorstehende Arbeit.

²⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *J. Maier*, *A.* **401**, 292 (1913).

³⁾ Es ist wichtig, das Spektrum genauer zu untersuchen; diese Arbeiten werden von Herrn *G. Lardy* im Laboratorium von Herrn Prof. *V. Henri* ausgeführt.

Auch in andern Fällen, z. B. bei der Carbonylgruppe, hat ein Ersatz der Methyl- durch die Äthyl- oder Propylgruppe einen stark reaktionsverzögernden Einfluss, doch fehlen hier meist genauere Untersuchungen.

Es wurde weiter nach dieser Methode Dibenzylketen gewonnen, um den Einfluss der Phenylsubstitution in der Seitenkette zu erkennen. Die neue Verbindung polymerisiert ausserordentlich leicht, in der Regel noch schneller als das Dimethylketen, und ist bei Zimmer-temperatur schon nach wenigen Stunden vollständig in das Tetra-benzyl-diketo-cyclobutan verwandelt, das von anderer Seite hergestellt worden ist und dessen Konstitution nach der bei allen Diketo-cyclobutan-derivaten beobachteten Spaltung, die hier zu Tetra-benzyl-aceton führt, feststeht¹⁾.

Die Reaktionen des Ketens konnten wegen seiner Unbeständigkeit nicht genauer untersucht werden. Mit Benziliden-anilin liefert es, wie die andern Ketoketene, ein β -Lactam; dagegen konnte ein Peroxyd nicht erhalten werden, da die Polymerisation rascher erfolgt als die Autoxydation²⁾.

Die Wirkung des Phenyls auf die Ketengruppe ist auffallend: Diphenylketen polymerisiert sich sehr langsam, hat aber eine gegen ungesättigte Verbindungen und Sauerstoff sehr reaktionsfähige Doppelbindung. Dimethylketen polymerisiert sich rascher, die Kohlenstoff-doppelbindung ist aber reaktionsträger. Die Einführung einer Phenylgruppe in die Seitenkette erhöht die Polymerisationsfähigkeit, ohne dass die Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindung gegenüber ungesättigten Substanzen zunimmt. Substituiert man Methyl- oder andere Alkylgruppen in die Seitenkette, so nimmt die Polymerisationsfähigkeit und Reaktionsfähigkeit ab³⁾.

	polymerisiert:		polymerisiert:
$(C_6H_5)_2C=CO$	sehr langsam	$C_6H_5 \cdot N=CO$	sehr langsam
$(CH_3)_2C=CO$	rasch	$CH_3 \cdot N=CO$	ziemlich rasch
$(CH_3 \cdot CH_2)_2C=CO$	langsam	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot N=CO$	langsam
$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C=CO$	sehr rasch	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N=CO$	rasch

Es ist auch schon in andern Fällen beobachtet worden, dass die Benzylgruppe ganz anders auf ungesättigte Verbindungen einwirkt

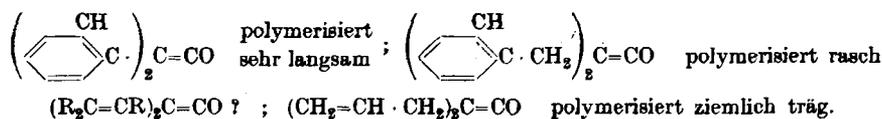
¹⁾ Vergl. *H. Leuchs, J. Wutke und E. Gieseler, B. 46, 2200 (1913).*

²⁾ Das Peroxyd des Dimethylketens ist ausserordentlich unbeständig und sehr explosiv; wir hofften hier ein stabileres Peroxyd zu erhalten.

³⁾ Über die Deutung der Reaktionen der Ketene vergl. *Helv. 5, 87 (1922).*

als die Phenylgruppe¹⁾; Benzylisocyanat ist ausserordentlich unbeständig, während Phenyl-, Äthyl- und Propylisocyanat sich langsam polymerisieren²⁾.

Um näheres über den Einfluss der Phenylgruppe zu erfahren, wäre es interessant, α , β - und β , γ -ungesättigte Ketene zu untersuchen. Die ersteren, die eine ähnliche Anordnung der Doppelbindung haben, wie das Diphenylketen, sind nach der obigen Methode nicht darzustellen, da entsprechend substituierte Malonsäuren nicht bekannt sind: auch sonst sind die Körper schwer zu erhalten³⁾. Ein β , γ -ungesättigtes Keten ist das Diallylketen, das leicht aus der Diallylmalonsäure zu gewinnen ist; es hat dieselbe Lage der Doppelbindung wie das Dibenzylketen, ist aber merkwürdigerweise viel beständiger und wird erst bei mehrtägigem Erhitzen polymerisiert.



Der Einfluss der Phenylgruppe kann darnach nicht auf die Äthylengruppe des Phenyls zurückgeführt werden, sondern es müssen andere Ursachen vorliegen. Es wurden auch noch Methylallyl- und Methylbenzylketen hergestellt, asymmetrisch gebaute Ketene, die zu anderer Untersuchung Verwendung finden sollen. Diese nehmen in bezug auf ihre Polymerisationsfähigkeit eine Mittelstellung zwischen den symmetrisch substituierten Ketenen ein.

Was die Darstellung anderer Ketene anbelangt, so sind rein aromatische Ketene nach dieser Methode nicht zugänglich, da diaryl-substituierte Malonsäuren nach bisherigen Erfahrungen nicht existenzfähig sind⁴⁾. Dagegen lassen sich aryl-alkyl-substituierte Malonsäuren aus Phenylmalonsäure-derivaten wohl in grösserer Anzahl gewinnen; wir haben bisher das Phenylmethylketen auf diese Weise hergestellt,

¹⁾ Vergl. *E. Letts*, B. 5, 91 (1872).

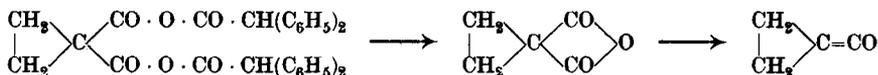
²⁾ Das gleiche beobachtet man auch bei der Carbonylgruppe. Phenylacetaldehyd polymerisiert schon beim Stehen, während Propionaldehyd beständig ist. Die Benzylgruppe erhöht also die Unbeständigkeit der Aldehydgruppe, während die Phenylgruppe die Polymerisationsfähigkeit stark herabsetzt. Bei der Äthylengruppe ist gerade das Umgekehrte der Fall, Phenyläthylen (Styrol) ist viel unbeständiger als Benzyläthylen (Allylbenzol).

³⁾ In einer nachfolgenden Arbeit wird das Methylvinylketen beschrieben; aber über seine Eigenschaften kann nichts gesagt werden, da es schwer darzustellen und deshalb zu wenig untersucht ist.

⁴⁾ Vergl. Versuche zur Darstellung der Diphenylmalonsäure, B. 47, 44 (1914).

das so bequemer zugänglich ist, als nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾.

Es wurden weiter Versuche gemacht, statt des Dimethylketens das Dimethylenketen herzustellen; dieses sollte sich aus der Trimethylen-dicarbonensäure gewinnen lassen. Das gemischte Anhydrid liefert aber bei der Zersetzung keine Spur des gesuchten Ketens, obwohl dieser Körper als flüchtige Verbindung sich leicht hätte isolieren lassen müssen. Das Dimethylenketen ist danach nicht existenzfähig, auch das Keton des Trimethylens ist nicht bekannt.



Es soll versucht werden, nach dieser Methode aus anderen Polymethylen-dicarbonensäuren die entsprechenden cyclischen Ketene zu erhalten, die bei höherer Gliederzahl existenzfähig sein dürften.

Experimenteller Teil²⁾.

Methyläthylketen.

Methyläthylmalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

7,6 gr Methyläthylmalonsäure wurden mit 5 cm³ Äther überschichtet und unter Kühlung 20,3 gr Diphenylketen zugegeben, wobei sofort Reaktion unter Erwärmung eintritt. Die Malonsäure geht in Lösung, nach ca. 15 Minuten ist die Flüssigkeit völlig entfärbt und nach kurzem Stehen erstarrt die Masse zu einem dicken Krystallbrei. Das gemischte Anhydrid schmilzt nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther bei ca. 82° unter Zersetzung (Kohlendioxydabspaltung)³⁾.

0,2248 gr Subst. gaben 0,6263 gr CO₂ und 0,1123 gr H₂O

C ₃₄ H ₃₀ O ₆	Ber. C	76,36	H	5,66 %
	Gef. „	75,97	„	5,58 %

Darstellung des Methyläthylketens. Das gemischte Anhydrid wurde, wie früher beschrieben, im Vakuum durch Erhitzen

¹⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *L. Ruzicka*, *A.* **380**, 278 (1911).

²⁾ Für genauere Angaben vergl. *H. Schneider*, Diss. 1916. Eine Reihe der neuen Ketene sind von *H. Schneider* hergestellt, die Polymerisationsgeschwindigkeiten von *P. M. Strong* gemessen, die Untersuchung über Diallylketen und Dimethylenketen von *P. Schotz* durchgeführt worden.

³⁾ Die Schmelzpunkte, resp. Zersetzungspunkte, fast aller gemischten Malonsäure-diphenyllessigsäure-anhydride sind nicht scharf und hängen von der Art des Erhitzens ab.

zersetzt und das Keten in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert. Zur Reinigung wird es im Vakuum mehrmals destilliert und siedet bei ca. -26 bis -28° bei 12 mm.

0,2608 gr Subst. gaben 0,6786 gr CO_2 und 0,2251 gr H_2O

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ Ber. C 71,37 H 9,58%

Gef. „ 70,91 „ 9,62%

Polymerisationsgeschwindigkeit (Mol.-gew. 85)

Zeit in Stunden	Mol.-gew. gefunden	polymerisiertes Keten in %
1	82	0%
17	105	25%
24	128	52%
89	147	75%
144	155	84%

Dimethylketen.

Die Darstellung aus dem gemischten Anhydrid ist früher beschrieben¹⁾.

Polymerisationsgeschwindigkeit (Mol.-gew. 70)

Zeit in Stunden	Mol.-gew. gefunden	polymerisiertes Keten in %
1	78,2	11%
6	118,7	70% ²⁾
30	147,3	100% ²⁾

Diäthylketen.

Die Darstellung aus dem gemischten Anhydrid ist früher beschrieben.

Polymerisationsgeschwindigkeit (Mol.-gew. 98)

Zeit in Tagen	Mol.-gew. gefunden	polymerisiertes Keten in %
0	98,2	
8	111,9	14%
20	125,4	28%
35	140,5	43%
48	179,3	83%

¹⁾ Vergl. B. 46, 3546 (1913).

²⁾ Der Inhalt der Kügelchen war erstarrt.

Dipropylketen.

Dipropylmalonsäure-diphenylelessigsäure-anhydrid.

Zu 5,6 gr Dipropylmalonsäure in 5 cm³ absolutem Äther werden 11,5 gr Diphenylketen unter Kühlung zugegeben. Nach ca. 1 Std. krystallisiert das gemischte Anhydrid als Krystallbrei aus, Zersetzungspunkt ca. 84°, nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

0,2077 gr Subst. gaben 0,5881 gr CO₂ und 0,1185 gr H₂O
 C₃₇H₃₈O₆ Ber. C 77,04 H 6,29 %
 Gef. „ 77,20 „ 6,38 %

Darstellung des Dipropylketens. Das gemischte Anhydrid wurde im Vakuum zersetzt und das Keten in einer auf —80° gekühlten Vorlage kondensiert. Es ist wie die vorigen Ketene eine gelbe Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sdp. ca. 30° bei 11 mm.

0,2098 gr Subst. gaben 0,5840 gr CO₂ und 0,2082 gr H₂O
 0,2000 gr Subst. gaben 0,5589 gr „ und 0,2004 gr „
 C₈H₁₄O Ber. C 76,12 H 11,19 %
 Gef. „ 75,9; 76,2 „ 11,14; 11,21 %

Zur Bestimmung der Ausbeuten und zur Charakterisierung des Ketens wurde dasselbe in das Dipropylessigsäure-anilid übergeführt. 5,0 gr des gemischten Anhydrids wurden im Vakuum zersetzt und wie bei früheren Ausbeutebestimmungen das entweichende Keten in vorgelegtem Anilin aufgefangen, Ausbeute 1,57 gr Anilid entsprechend einer Ketenausbeute von 32%¹⁾. Smp. des Dipropylacetanilids 103 bis 104°.

0,2012 gr Subst. gaben 0,5646 gr CO₂ und 0,1755 gr H₂O
 C₁₁H₂₁NO Ber. C 76,64 H 9,62 %
 Gef. „ 76,52 „ 9,76 %

Polymerisationsgeschwindigkeit (Mol.-gew. 126)

Zeit in Tagen	Mol.-gew. gefunden	polymerisiertes Keten in %
0	123	
7	137,8	9,5 %
16	136,0	9 %
28	135,7	9 %
58	142,6	10 %
77	143,2	10 %

¹⁾ Die Ausbeuten an Diäthylketen sind wesentlich höher; auch hier dürften event. günstigere Ausbeuten erhalten werden, da das Keten noch beständiger ist als das Diäthylketen.

Das Tetrapropyl-diketo-cyclobutan, das Polymerisationsprodukt des Dipropylketens, wird durch 10-tägiges Erhitzen auf 100° gewonnen, farblose Krystalle vom Smp. 61 bis 62° aus Benzol.

0,1315 gr Subst. gaben 0,3663 gr CO₂ und 0,1332 gr H₂O

C₁₆H₂₈O₂ Ber. C 76,12 H 11,19%

Gef. „ 76,01 „ 11,28%

Molekulargewicht Ber. 252,2 Gef. 250,01

Dibenzylketen.

Dibenzylmalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

8,5 gr Dibenzylmalonsäure in 8 cm³ Äther werden mit 11,6 gr Diphenylketen vermischt. Nach 4-stündigem Schütteln tritt Lösung ein, bei längerem Stehen bei 0° erstarrt der Kolbeninhalt zu einem filzigen Krystallkuchen. Das Anhydrid erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther in farblosen Krystallen, die sich bei ca. 104° zersetzen.

0,010305 gr Subst. gaben 0,030368 gr CO₂ und 0,005315 gr H₂O

C₄₆H₃₆O₆ Ber. C 80,35 H 5,35%

Gef. „ 80,36 „ 5,60%

Zersetzung des gemischten Anhydrids.

In einem Fraktionierkolben wurde das gemischte Anhydrid im Vakuum auf 110° erhitzt; nach Beenden der Kohlendioxidabspaltung erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit (Farbe des Dibenzylketens), die sich bei höherem Erhitzen langsam orangegelb färbt (Farbe des Diphenylketens). Zur Isolierung des Dibenzylketens wurde nun versucht, es bei möglichst tiefer Temperatur, also durch Destillation im absoluten Vakuum, von dem Diphenyllessigsäure-anhydrid abzutrennen. Es destilliert aber fast reines Diphenylketen über, während der Kolbenrückstand aus einem Gemisch von Dibenzyllessigsäureanhydrid und Diphenyllessigsäure-anhydrid besteht.

Darstellung des Dibenzylketens. Die Zersetzung des gemischten Anhydrids wurde im Vakuum durchgeführt, da wir beobachteten, dass unter diesen Bedingungen die Kohlendioxidabspaltung glatter und bei tieferer Temperatur vor sich geht als unter Atmosphärendruck¹⁾. Um das Keten zu isolieren, muss man es direkt nach

¹⁾ Es liegt hier, wie auch bei der Zersetzung der Malonsäure, eine nicht umkehrbare Reaktion vor, wie sie von E. Baur (vergl. Z. ph. Ch. 91, 75 (1916); 93, 220 (1918)) in andern Fällen z. B. bei der Salicylsäure, genauer untersucht worden ist.

der Zersetzung des gemischten Anhydrids in Petroläther aufnehmen, und die Lösung durch Einstellen in Kältemischung von dem schwerlöslichen Diphenylelessigsäure-anhydrid befreien.

Aus der Petrolätherlösung wird, nachdem das Diphenylelessigsäure-anhydrid im Kohlendioxydstrom abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt ist, das Keten durch Destillation im absoluten Vakuum in reinem Zustand gewonnen. Es ist eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. von 121 bis 122° bei $\frac{1}{12}$ mm, die (allerdings nicht so stark) den unangenehmen Geruch der aliphatischen Ketene besitzt.

0,2064 gr Subst. gaben 0,6543 gr CO₂ und 0,1187 gr H₂O

C₁₆H₁₄O Ber. C 86,48 H 6,30%

Gef. „ 86,45 „ 6,43%

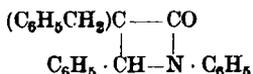
Die Ausbeute ist gering, da sich ein Teil des Ketens bei der Destillation polymerisiert. Es wurden 1,5 gr aus 12 gr gemischtem Anhydrid gewonnen = 40%.

Um die Ausbeute an Keten sofort nach der Darstellung zu bestimmen, wurde die gereinigte Petrolätherlösung des Ketens nach der Zersetzung mit Anilin versetzt und so in Dibenzylacet-anilid übergeführt. Smp. 152°, Mischprobe. Ausbeute 1,72 gr Anilid aus 5 gr Anhydrid, entsprechend 73,5%.

Polymerisation. Das Keten polymerisiert wie gesagt sehr schnell; schon nach 6-stündigem Stehen ist es zum grössten Teil erstarrt, nach einem Tag ist es vollständig in das Tetrabenzyl-diketo-cyclobutan übergegangen, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei ca. 250° schmilzt¹⁾. Beim Destillieren entpolymerisiert sich das Cyclobutanderivat teilweise.

Sonstige Reaktionen. Beim Einleiten von Sauerstoff in eine ätherische Ketenlösung konnte kein krystallisiertes Peroxyd erhalten werden, während ein solches sich unter den gleichen Bedingungen aus Dimethylketen leicht bildet. Die Autoxydationsprodukte sind noch nicht untersucht, zum Teil tritt Polymerisation ein.

β-Lactam der α,α-Dibenzyl-β-phenyl-β-anilidopropionsäure.



5,6 gr gemischtes Anhydrid wurden mit 1,5 gr Benziliden-anilin unter Evakuieren ca. 2 Std. auf 110 bis 120° erhitzt, und so das ge-

¹⁾ Vergl. *H. Leuchs, J. Wutke und E. Gieseler B. 46, 2206 (1913).*

bildete Keten sofort mit der Schiff'schen Base vereinigt. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Äther mit Salzsäure und mit Natronlauge ausgewaschen und der schwerlösliche neutrale Rückstand, das obige Lactam, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Weisse Nadeln vom Smp. 121°.

0,010864 gr Subst. gaben 0,034280 gr CO₂ und 0,005897 gr H₂O

0,2440 gr Subst. gaben 8,0 cm³ N₂ (19° 722,8 mm)

C₂₉H₃₅ON Ber. C 86,30 H 6,25 N 3,47%

Gef. „ 86,06 „ 6,04 „ 3,50%

Methylbenzylketen.

Methylbenzylmalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

Dargestellt wie die vorigen aus 5,8 gr Methylbenzylmalonsäure, 3 cm³ absolutem Äther und 3,9 gr Diphenylketen. Weisse Nadeln vom Smp. 91° aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

0,2050 gr Subst. gaben 0,5889 gr CO₂ und 0,0982 gr H₂O

C₃₉H₃₂O₆ Ber. C 78,52 H 5,40%

Gef. „ 78,35 „ 5,36%

Das Methylbenzylketen wurde wie das Dibenzylketen isoliert, also nach Erhitzen des gemischten Anhydrids das entstandene Keten in Petroläther aufgenommen und im absoluten Vakuum destilliert. Gelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, vom Sdp. 45 bis 47° bei 0,1 mm; es hat, wie die aliphatischen Ketene, einen erstickenden Geruch.

0,2683 gr Subst. gaben 0,8066 gr CO₂ und 0,1661 gr H₂O

C₁₆H₁₀O Ber. C 82,19 H 6,84%

Gef. „ 81,95 „ 6,92%

Molekulargewicht: Ber. 146 Gef. 147,03

Das Keten polymerisiert sehr rasch, schon nach eintägigem Stehen ist es vollständig erstarrt; das Diketo-cyclobutanderivat ist noch nicht näher untersucht.

Diallylketen.

Diallylmalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

Dargestellt wie die vorigen aus Diallylmalonsäure und Diphenylketen unter Zusatz von etwas Äther. Die Anlagerung tritt sehr rasch ein, nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird das Reaktionsprodukt mit Petroläther gewaschen und die Hauptmenge auf Keten weiter verarbeitet. Zur Analyse wird eine kleine Menge aus Schwefel-

kohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert, Zersetzungspunkt ca. 95 bis 96°.

0,1578 gr Subst. gaben 0,4502 gr CO₂ und 0,0800 gr H₂O

C₃₇H₃₂O₆ Ber. C 77,59 H 5,64%

Gef. „ 77,81 „ 5,67%

Darstellung von Diallylketen. Das gemischte Anhydrid wurde wie bei der Darstellung des Diäthylketens in einem Fraktionierkolben durch Erhitzen im Vakuum zersetzt und das flüchtige Keten in einer auf —80° gekühlten Vorlage kondensiert. Zur Reinigung wurde das Keten im Vakuum destilliert; es ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, erinnernd an den des Dimethylketens. Sdp. 29 bis 30° bei 9 mm, ca. 131° bei 716 mm, doch ist letztere Bestimmung nicht genau, da sich das Keten schon zum Teil polymerisiert. Bei tiefer Temperatur erstarrt das Keten zu einer fast farblosen krystallinischen Masse, die bei —123° schmilzt. (Smp.-bestimmung mittels Eisenkonstantan-thermoelement.)

0,1374 gr Subst. gaben 0,3958 gr CO₂ und 0,0992 gr H₂O

C₈H₁₀O Ber. C 78,64 H 8,26%

Gef. „ 78,56 „ 8,08%

Diallylessigsäure-anilid. Um die Ketenausbeute zu bestimmen, wurde wie bei andern Fällen eine bestimmte Menge des Anhydrids zersetzt, das entweichende Keten in vorgelegtem Anilin aufgefangen, und so in Diallylessigsäure-anilid übergeführt; Ausbeute 3 gr aus 10 gr gemischtem Anhydrid = 80%, Smp. 75 bis 76° nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther.

0,1912 gr Subst. gaben 11,4 cm³ N₂ (17°, 712 mm)

C₁₄H₁₇ON Ber. N 6,51% Gef. N 6,58%

Polymerisation. Das Diallylketen polymerisiert viel rascher als das Dipropylketen, aber langsamer als Dibenzylketen.

Polymerisationsgeschwindigkeit bei 30° (Mol.-gew. 122)

Zeit in Tagen	Mol.-gew. gefunden	polymerisiertes Keten in%
0	120	
5	214,07	75%
6	225,04	85%
11	239,9	96%

Die Polymerisation führt zu zwei Produkten: einer farblosen Flüssigkeit, die bei ca. 135° bei 9 mm destilliert, und einem dicken gelblichen Öl vom Sdp. 186° bei 9 mm. Bisher wurde nur der erste Körper, das Tetraallyl-diketo-cyclobutan, analysiert.

0,1104 gr Subst. gaben 0,3186 gr CO₂ und 0,0805 gr H₂O
 0,0854 gr Subst. in 11,557 gr Benzol, T₁ - T₂ = 0,155°.
 (C₃H₁₀O₂) Ber. C 78,64 H 8,26% Mol.-gew. 244
 Gef. „ 78,71 „ 8,16% „ 243

Anlagerung an Benzyliden-anilin. Das Keten lagert sich auffallend langsam an Benzyliden-anilin an; erst nach 3-tägigem Stehen in konzentriert ätherischer Lösung ist das Keten verschwunden. Das Reaktionsprodukt, das zum Unterschied von anderen β-Lactamen in organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther leicht löslich ist, schmilzt bei 42°; es muss noch näher untersucht werden.

Allylmethylketen.

Mitbearbeitet von Herrn P. Schlumberger ¹⁾.

Allylmethylmalonester.

Der Ester wurde aus Allylmalonester und Methyljodid in der üblichen Weise gewonnen. Flüssigkeit vom Sdp. 112 bis 115° bei 17 mm.

C₁₁H₁₈O₄ Ber. C 61,77 H 8,47%
 Gef. „ 61,46 „ 8,69%

Allylmethylmalonsäure.

Durch Verseifen des Esters in alkoholischer Lösung erhalten. Weisse Krystalle vom Smp. 74 bis 76°.

C₇H₁₀O₄ Aequivalentgew. Ber. 79 Gef. 78,5

Allylmethylmalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

Die Allylmethylmalonsäure reagiert rasch mit Diphenylketen; beim Einstellen in Kältemischung krystallisiert das gemischte Anhydrid aus, das durch Waschen in Petroläther gereinigt wird. Zer-

¹⁾ Herr P. Schlumberger ist im Jahr 1916 einer Krankheit, die er sich im Felde geholt hatte, in Freiburg i. B. erlegen.

setzungspunkt ca. 69 bis 70° nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther

0,2443 gr Subst. gaben 0,6914 gr CO₂ und 0,1207 gr H₂O

C₃₅H₃₀O₆ Ber. C 76,92 H 5,53%

Gef. „ 77,17 „ 5,52%

Durch Zersetzung des gemischten Anhydrids wurde das Allylmethylketen hergestellt; es ist eine erstickend riechende gelbe Flüssigkeit, die im Vakuum bei ca. 0° siedet.

0,1021 gr Subst. gaben 0,2810 gr CO₂ und 0,0784 gr H₂O

C₈H₈O Ber. C 75,00 H 8,33% Mol.-gew. 96

Gef. „ 75,05 „ 8,59% „ 97,39

Polymerisationsgeschwindigkeit bei 30° (Mol.-gew. 96)

Zeit	Mol.-gew. gefunden	polymerisiertes Keten in %
sofort	97,4	—
4 Stunden	101,14	5%
1 Tag	161,89	69%
4 Tage	172,87	78%

Phenylmethylketen.

5,8 gr Phenylmethylmalonsäure wurden in 6 cm³ Äther mit 12^{gr} Diphenylketen versetzt. Nach einstündigem Stehen ist die Säure unter Entfärbung in Lösung gegangen, nach weitem 2 bis 3 Stunden tritt unter Kohlendioxydentwicklung Gelbfärbung auf; das gemischte Anhydrid zerfällt also schon in der Kälte¹⁾. Nach weitem 3 Stunden krystallisiert Diphenylelessigsäure-anhydrid aus; das Phenylmethylketen wird in Petroläther aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Zur Bestimmung der Ausbeute wird die Petrolätherlösung mit Anilin versetzt und so 5 gr α -Phenyl-propionsäure-anilid gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 75%.

Die Unbeständigkeit des gemischten Anhydrids ist wohl durch die Phenylgruppe verursacht; Phenylmalonsäure ist schon recht unbeständig, Diphenylmalonsäure existiert, wie erwähnt, überhaupt nicht.

¹⁾ Auch durch Einstellen in Kältemischung konnte das gemischte Anhydrid nicht erhalten werden, die Kohlendioxydabspaltung geht vielmehr weiter.

Versuch zur Darstellung von Dimethylenketen.

Trimethylendicarbonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

2,1 gr Trimethylendicarbonsäure wurden mit 2 cm³ Äther und 6,2 gr Diphenylketen versetzt; es tritt hier etwas langsam Reaktion ein, erst nach eintägigem Stehen haben sich grössere Mengen des gemischten Anhydrids ausgeschieden. Das Reaktionsprodukt wird mit Petroläther von unverändertem Diphenylketen befreit und aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert. Weisse Nadeln vom Smp. 81°.

0,2570 gr Subst. gaben 0,7183 gr CO₂ und 0,1158 gr H₂O

C₃₃H₂₆O₆ Ber. C 76,42 H 5,05%
Gef. „ 76,23 „ 5,04%

Erhitzt man das gemischte Anhydrid im Reagenzrohr, so tritt, wie bei den andern gemischten Anhydriden, stürmische Zersetzung unter Kohlendioxydabspaltung ein, aber man bemerkt keinen Geruch nach Keten. Da auch bei äusserst unbeständigen flüchtigen Ketenen ihre Bildung durch den Geruch wahrnehmbar ist, muss das Keten nicht existenzfähig sein. Zersetzt man das gemischte Anhydrid im Vakuum, so ist in vorgelegtem Anilin kein Trimethylencarbonsäureanilid zu finden. Bei höherem Erhitzen destilliert etwas Diphenylketen über.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Ketene: XLIV. Mitteilung ¹⁾. Über anorganisch substituierte Ketene

von

H. Staudinger und H. Schneider.

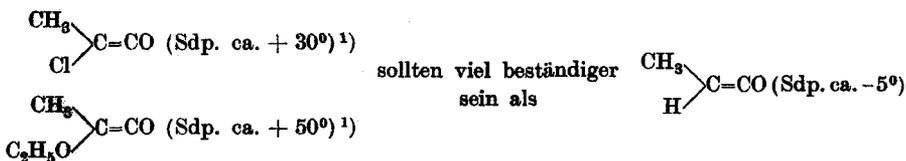
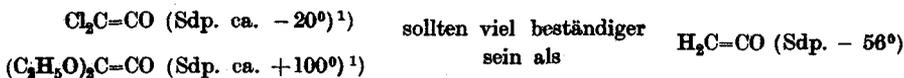
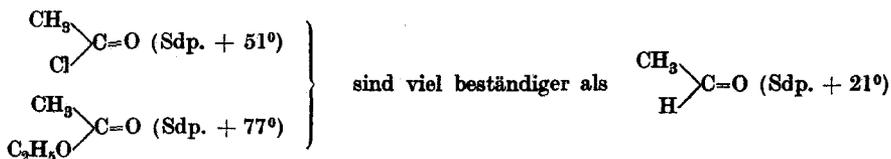
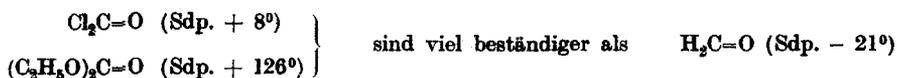
(21. II. 23.)

Durch Bindung anorganischer Reste, wie Halogen, Hydroxyl-, Alkyloxyl-, Amidogruppen mit chromophoren Gruppen resultieren Verbindungen, die farblos oder schwach farbig sind und im Vergleich zu den tieferfarbigen Körpern, die durch Bindung von organischen Resten entstehen, eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit zeigen. Zum Beispiel sind Salpetrigsäure-ester und Nitrosamin farblos und beständig, während Nitrosoverbindungen tieffarbig sind und sich leicht polymerisieren. Thioaldehyde und Thioketone sind nicht bekannt oder gehen leicht in Polymere über, während Thiosäurederivate viel schwächer farbig sind und wenig Neigung zur Polymerisation zeigen. Das Gleiche beobachtet man schliesslich bei Carbonylverbindungen. Bei Substitution von anorganischen Gruppen resultieren die Säurederivate mit reaktions-träger Carbonylgruppe, während durch organische Substitution die reaktionsfähigen Aldehyde und Ketone entstehen. Besonders deutlich ist der Einfluss der verschiedenen Substituenten bei o-Dicarbonylverbindungen, wobei das verschiedene Verhalten der farbigen o-Diketone und der farblosen Oxalsäurederivate auffällt.

Da die Ketene in anderer Beziehung mit Carbonylverbindungen zu vergleichen sind (sie wurden deshalb z. B. in Aldo- und Ketoketene eingeteilt), nahmen wir an, dass auch bei der Ketengruppe sich durch anorganische Substitution farblose, relativ reaktionsträge Verbindungen ableiten lassen sollten. Frühere Versuche zur Darstellung von halogen- und sauerstoff-substituierten Ketenen waren ohne Ergebnis. Die neue Methode, die Darstellung der Ketene durch Zersetzung gemischter Malonsäure-anhydride, machte dagegen eine Entscheidung über die Beständigkeit und das Verhalten dieser Ketene möglich. Dichlorketen, Äthylchlorketen, Äthylbromketen, ebenso Diäthoxyketen und

¹⁾ 43. Mitt.: siehe vorstehende Arbeit.

Methyl-äthoxy-keten hielten wir als flüchtige Körper für leicht darstellbar.



Wie schon früher beschrieben²⁾ ist Dichlorketen nicht existenzfähig, Äthylchlorketen ausserordentlich unbeständig und polymerisiert schon bei -80° sehr rasch. Methylbromketen, ein tieffarbiger Körper, der von *E. Ott*³⁾ auf andere Weise hergestellt wurde, ist etwas beständiger, ebenso Äthylbromketen, das wir nach der neuen Methode gewonnen haben und genauer untersuchten. Dieses Keten geht auch beim Arbeiten bei tiefer Temperatur sehr rasch in ein hochmolekulares Polymerisationsprodukt über doch liess es sich wenigstens so weit reinigen, dass man die Farbe und einige Reaktionen sicher feststellen konnte. Es ist tief rotbraun, reagiert mit Wasser, Anilin, wie die anderen Ketene, sehr rasch, lagert sich auch an Benziliden-anilin an.

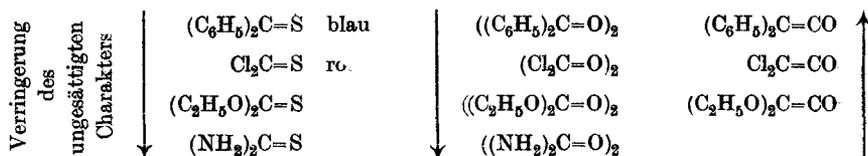
Sauerstoffsubstituierte Ketene sind dagegen höchst unbeständig; weder Diäthylketen, noch Methyläthoxyketen liessen sich nach irgendeiner Methode nachweisen. Das Äthylphenoxyketen wie das Diphenoxyketen konnten jedoch durch Überführen in β -Lactame charakterisiert werden; sie sind also kurze Zeit beständig. Ihre Isolierung ist aber nicht möglich, da sie auch bei tiefen Temperaturen sehr rasch in hochmolekulare Polymere übergehen.

¹⁾ Der Siedepunkt der Ketene sollte $20-30^\circ$ tiefer liegen als der der entsprechenden Carbonylverbindungen.

²⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *E. Anthes* und *H. Schneider*, *B.* **46**, 3539 (1913).

³⁾ Vergl. *E. Ott*, *A.* **401**, 174 (1913).

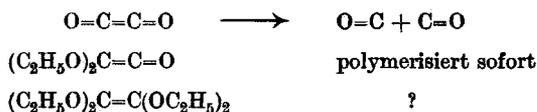
Danach wirken also anorganische Substituenten gerade entgegengesetzt als erwartet auf die Ketengruppe ein. Das Halogenatom erhöht die Unbeständigkeit und vertieft die Farbe; die halogensubstituierten Ketene sind etwas existenzfähiger als die sauerstoff-substituierten. Amidosubstituierte Ketene, deren Darstellung bisher nicht versucht wurde, dürften überaus instabil und ebenfalls nicht herzustellen sein. Auch bei den eingangs erwähnten chromophoren Gruppen wirken Halogene weniger als Alkoxy- und Amidogruppen ein, worauf schon früher aufmerksam gemacht wurde¹⁾.



Dagegen äussert sich ihr Einfluss auf die Äthylenbindung in derselben Richtung wie bei der Ketengruppe²⁾.

Wichtig ist dies vor allem bei dem Benzol; dort wird die Substitution, die ja auf primären Additionsreaktionen beruht, durch die Halogene weniger erleichtert als durch die Hydroxyl- oder Amidogruppe.

Interessant ist schliesslich ein Vergleich des Diäthoxy- und Diphenoxyketens mit dem doppelmolekularen Kohlenoxyd, als dessen Halbacetale sie aufgefasst werden können. Dieses ist nicht existenzfähig, sondern dissoziiert³⁾; Acetale dieses Körpers sind bis jetzt nicht bekannt, die Halbacetal polymerisieren, wie oben erwähnt, ausserordentlich leicht.



¹⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *J. Siegwart*, *Helv.* **3**, 827 (1920), ferner S. 840. Das gleiche beobachtet man bei der Nitrosogruppe, wie ein Vergleich von Nitrosylchlorid mit Salpetrigsäure-ester und Nitrosaminen zeigt.

²⁾ Vergl. Diss. von *E. Suter*, Zürich 1920: Über den Einfluss der Substituenten auf Kohlenstoffdoppelbindungen.

³⁾ *Staudinger* und *E. Anthes*, *B.* **46**, 1426 (1913).

Experimenteller Teil.

Äthylchlorketen.

Die Darstellung dieses Ketens, ebenso des hochmolekularen Polymerisationsproduktes, ist schon früher beschrieben¹⁾. Es sei hier noch erwähnt, dass vergeblich versucht wurde, ein β -Lactam durch Zersetzung des gemischten Äthylchlorimalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrids bei Gegenwart von Benziliden-anilin herzustellen.

Äthylbromketen.

Äthylbrommalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

8,1 gr Äthylbrommalonsäure (Smp. 104°)²⁾ werden mit einer Lösung von 15 gr Diphenylketen in 8 cm³ Äther versetzt. Nach ein- bis zwei-stündigem Schütteln ist die Säure gelöst und nach weitem 2 bis 3 Stunden das gemischte Anhydrid auskrystallisiert. Die Hauptmenge wurde durch Waschen mit Petroläther gereinigt, zur Analyse aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert. Zersetzungspunkt 88 bis 89°.

0,2999 gr Subst. gaben 0,7235 gr CO₂ und 0,1206 gr H₂O

C ₃₃ H ₂₇ O ₆ Br	Ber. C 66,10	H 4,53%
	Gef. „ 65,78	„ 4,50%

Darstellung des Äthylbromketens. Erhitzt man das gemischte Anhydrid im Reagensglas, so kann man die Bildung des Ketens am stechenden Geruch beobachten; beim stärkeren Erhitzen tritt Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung ein.

Zersetzt man das gemischte Anhydrid im Vakuum bei 15 mm, so lässt sich das Keten in einer auf —80° gekühlten Vorlage als braun-gelbes Kondensat erhalten, das einige Minuten beständig ist, sich beim Erwärmen aber polymerisiert, wie man am Verschwinden der Farbe beobachtet. In ätherischer Lösung ist es etwas beständiger, und entfärbt sich erst nach einigen Minuten.

Zur Gewinnung günstiger Ausbeuten wurde das gemischte Anhydrid in Mengen von 25 gr zersetzt und das entweichende Keten und natürlich auch ein grosser Teil des abgespaltenen Kohlendioxyds in mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen kondensiert. Durch vorsichtiges Erwärmen auf —80° wurde das Kohlendioxyd vertrieben und dann

¹⁾ Vergl. B. 46, 3550 (1913).

²⁾ Vergl. Conrad und Brückner, B. 24, 3005 (1891).

das Keten im Vakuum in eine weitere kühle Vorlage übergetrieben. Durch ein Eisenkonstantan-element konnte der Siedepunkt ungefähr ermittelt werden; er liegt bei -40° bei $\frac{1}{30}$ mm. Das Keten in der ersten Vorlage ist nicht rein, sondern enthält neben polymerem Keten noch α -Brombuttersäurebromid, das sich aus dem Keten und der abgespaltenen Bromwasserstoffsäure gebildet hat. Ein etwas reineres Keten konnte aus der zweiten in eine dritte Vorlage übergetrieben werden; die Verluste sind aber beträchtlich, da sich das Keten dabei zum grössten Teil polymerisiert. Auch das zweimal destillierte Keten ist nicht einheitlich, doch kann man erkennen, dass es ein tief braunroter, sehr unbeständiger Körper ist.

Zur Ausbeutebestimmung wurde das Keten sofort in ätherische Anilinlösung eingeleitet und die Menge des Bromisobuttersäure-anilids (Smp. 97 bis 98^o) bestimmt. Die Ausbeute ist nur 9%, also wesentlich kleiner als die des Äthylchlorketens; wohl wegen der geringeren Flüchtigkeit.

Für Reaktionen wurde das Keten in Äther aufgefangen; beim Versetzen mit Wasser wird die braunrote Lösung sofort entfärbt. Durch Zugabe von Alkohol bildet sich α -Bromisobuttersäure-ester. Ätherische Chinolinlösungen und Benziliden-anilin-lösungen reagieren fast momentan mit dem Keten, doch krystallisierten die Reaktionsprodukte nicht¹⁾.

Polymeres Äthylbromketen. Beim Stehen polymerisiert sich das Keten zu einer zähflüssigen Masse, die durch Waschen mit Petroläther gereinigt wird. Das wahrscheinlich hochmolekulare Polymerisationsprodukt ist in Äther leichter löslich als das Äthylchlorketenderivat, in Benzol dagegen unlöslich. Beim Erwärmen tritt Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Es besitzt auch nach dem Auswaschen noch den Ketengeruch, im annähernd analysenreinen Zustand stellt es eine hornartige, feste, fast farblose Masse dar.

0,012179 gr Subst. gaben 0,014332 gr CO₂ und 0,004188 gr H₂O

(C ₄ H ₅ OBr) _x	Ber. C 32,21	H 3,36%
	Gef. „ 32,10	„ 3,84%

Versuche zur Darstellung von Methyl-äthoxy-keten

Methyl-äthoxy-malonsäure.

Der nach den Angaben von *W. Wislicenus*²⁾ hergestellte Methyl-äthoxy-malonester wurde mit überschüssigem Alkali verseift; beim

¹⁾ Ein β -Lactam wurde auch nicht erhalten, als das gemischte Anhydrid bei Gegenwart von überschüssigem Benziliden-anilin zersetzt wurde.

²⁾ Vergl. *W. Wislicenus*, B. 31, 554 (1898).

Extrahieren der Säure mit Äther erhält man sie zuerst als Syrup, der erst nach mehrtägigem Stehen erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol kann sie gereinigt werden, enthält dann aber Krystallbenzol. Zur Analyse wurde sie aus der ätherischen Lösung mit Petroläther ausgefällt und so ein Krystallmehl vom Smp. 112° erhalten.

0,2905 gr Subst. gaben 0,4729 gr CO₂ und 0,1622 gr H₂O

C ₆ H ₁₀ O ₅	Ber. C 44,41	H 6,22%
	Gef. „ 44,40	„ 6,24%

Methyl-äthoxy-malonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid.

4,1 gr Methyl-äthoxy-malonsäure wurden mit 3,5 cm³ Äther und 9,5 gr Diphenylketen versetzt. Nach einstündigem Schütteln ist die Lösung ganz entfärbt und erstarrt vollständig über Nacht. Das aus Äther und Petroläther umkrystallisierte Methyl-äthoxy-malonsäure-diphenylacet-anhydrid zeigt den Smp. 86°.

0,2553 gr Subst. gaben 0,6890 gr CO₂ und 0,1248 gr H₂O

C ₃₄ H ₃₀ O ₇	Ber. C 74,17	H 5,45%
	Gef. „ 73,63	„ 5,47%

Zersetzung des Anhydrids. Beim Zersetzen des Anhydrids im Reagensglas beobachtet man keinen stechenden Ketengeruch. Zersetzt man es im Vakuum, so kann in der gekühlten Vorlage keine Spur Kondensat nachgewiesen¹⁾ werden; wenn man Anilinlösung vorlegt, so erhält man kein Methyl-äthoxy-acetanilid.

Erhitzt man nach der Zersetzung des gemischten Anhydrids höher, so destilliert im Vakuum zuerst Diphenylketen, dann Diphenylessigsäure-anhydrid über; im Kolben bleiben dunkle harzige Massen.

In der Hoffnung, dass das Äthylderivat etwas beständiger sei, versuchten wir die Äthyl-äthoxy-malonsäure herzustellen, konnten sie aber, da sie sehr schlecht krystallisiert, nicht in ganz reinem Zustand erhalten; auch das gemischte Äthyl-äthoxy-malonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid war nicht zum Krystallisieren zu bringen. Eine Zersetzung des rohen Reaktionsproduktes ergab kein Anzeichen, dass das Äthyl-äthoxy-keten irgendwie existenzfähig sei.

¹⁾ Da das Keten 20° tiefer sieden müsste als der Essigester, müsste sein Sdp. im Vakuum bei -40° liegen.

Diäthoxy-keten.

Darstellung des Diäthoxymalonesters. Der Diäthoxymalonester ist von *C. A. Bischoff*¹⁾ durch Einwirkung von Dibrommalonester auf Natriumäthylat erhalten worden. Beim Vermischen beider Lösungen findet eine heftige Umsetzung statt, wobei ein grosser Teil der Reaktionsprodukte unter Bildung hochsiedender Öle verharzt. Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn man den Dibrommalonester zu einer auf 50° erwärmten Lösung von Natriumäthylat langsam zutropfen lässt; unterhalb dieser Temperatur geht die Reaktion zu langsam, bei hoher Temperatur tritt Verharzung ein.

Diäthoxymalonsäure.

Durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge wird der Ester in kurzer Zeit verseift und das Natriumsalz scheidet sich als dicker Brei aus. Es wird nach dem Abnutschen in Wasser gelöst und angesäuert, wobei eine ölige Säure entsteht, die in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wird und nach dem Eindunsten krystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird sie gereinigt, zur Analyse mit Petroläther aus der ätherischen Lösung ausgefällt, Smp. 159° unter Zersetzung.

0,2317 gr Subst. gaben 0,3698 gr CO₂ und 0,1298 gr H₂O
 $C_7H_{12}O_6$ Ber. C 43,70 H 6,25%
 Gef. „ 43,53 „ 6,26%

Diäthoxymalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

3,9 gr Säure werden mit 5 cm³ Äther und 8,3 gr Diphenylketen versetzt. Nach 3-stündigem Schütteln ist klare Lösung eingetreten; beim Einstellen in Kältemischung scheidet sich das Anhydrid aus. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther bei 101 bis 102° unter beginnender Kohlendioxydabspaltung, die erst bei 110° lebhafter wird.

0,007476 gr Subst. gaben 0,019882 gr CO₂ und 0,003552 gr H₂O
 $C_{35}H_{32}O_8$ Ber. C 72,38 H 5,56%
 Gef. „ 72,52 „ 5,32%

Versuch zur Darstellung von Diäthoxyketen.

Das gemischte Anhydrid ist beständiger und weniger feuchtigkeitsempfindlich als die meisten andern. Es verhält sich ähnlich wie das

¹⁾ Vergl. *C. A. Bischoff*, B. 30, 490 (1897).

Benzalmalonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter lebhafter Kohlendioxydabspaltung, ohne dass der Geruch eines Ketens wahrnehmbar ist.

Zur Darstellung des Ketens wurde das Anhydrid sowohl im Vakuum bei 15 mm¹⁾, wie im absoluten Vakuum zersetzt; in den auf — 80° gekühlten Vorlagen hatte sich kein Kondensat abgeschieden. Aus dem gelben Rückstand kann man durch höheres Erhitzen etwas Diphenylketen, schliesslich Diphenylacet-anhydrid abdestillieren; es bleibt eine tiefbraune amorphe Masse zurück, die sich bei weiterem Erhitzen völlig zersetzt.

Führt man die Zerlegung des gemischten Anhydrids bei Gegenwart von Benziliden- resp. Benzophenon-anilin durch, so erhält man die betreffenden Lactame des Diphenylketens, die sich durch Spaltung des Diphenylacet-anhydrids gebildet haben.

Äthyl-phenoxy-keten.

Äthyl-phenoxy-malonsäure.

Der unbekannte Ester der Äthyl-phenoxy-malonsäure wurde durch 4-stündiges Kochen von Äthylbrommalonester mit Natriumphenolatlösung erhalten; Sdp. des rohen Esters 170 bis 180° bei 12 mm. Durch Verseifen mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge wurde das Natriumsalz der Säure gewonnen, daraus diese selbst durch Ansäuern mit Schwefelsäure als dicker Syrup erhalten, der nach 14-tägigem Stehen im Exsikkator langsam krystallisierte. Die in Äther sehr leicht lösliche Säure kann man durch Umkrystallisieren aus einer Mischung von Chloroform und Benzol in Krystallen vom Smp. 106° erhalten.

0,2402 gr Subst. gaben 0,5205 gr CO₂ und 0,1165 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₂ O ₅	Ber. C 58,93	H 5,35%
	Gef. „ 59,09	„ 5,42%

Äthyl-phenoxy-malonsäure-diphenyllessigsäure-anhydrid.

4,5 gr der rohen mit Benzol ausgewaschenen Säure wurden mit 4 cm³ Äther und 4,8 gr Diphenylketen versetzt; nach 12stündigem Schütteln scheidet sich das Anhydrid fest aus und wird mit Petroläther ausgewaschen. Zur Analyse wird wieder aus Schwefelkohlenstoff und Petroläther umkrystallisiert; lange Nadeln, die sich bei 94° zersetzen.

0,1822 gr Subst. gaben 0,5086 gr CO₂ und 0,0838 gr H₂O

C ₃₉ H ₃₂ O ₇	Ber. C 76,43	H 5,26%
	Gef. „ 76,14	„ 5,14%

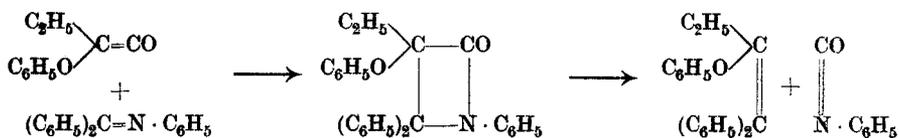
¹⁾ Der Kohlensäure-ester siedet bei 126°, das Keten sollte also im Vakuum bei ca. 0° sieden.

Versuche zur Darstellung des Äthyl-phenoxy-ketens.

Das Anhydrid zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt lebhaft, ohne dass der Geruch des Ketens wahrzunehmen ist. Da das Keten im absoluten Vakuum noch flüchtig sein müsste¹⁾, wurde seine Isolierung versucht und gemischtes Anhydrid unter diesen Bedingungen zersetzt. In der Vorlage schieden sich im Anfang der Reaktion einige Tröpfchen von grügelber Farbe (ev. Äthyl-phenoxy-keten) ab, dann aber wurde das Kondensat orange (Farbe des Diphenyl-ketens) und bei Zugabe von Anilin wurde hauptsächlich Diphenyllessigsäure-anilid erhalten.

β -Lactam der α -Äthyl- α -phenoxy- β,β -diphenyl- β -anilidopropionsäure.

Um zu sehen, ob das Keten kurze Zeit existenzfähig sei, wurden dem gemischten Anhydrid bei seiner Zersetzung *Schiff'sche* Basen zugegeben. Mit Benziliden-anilin und dem etwas reaktionsfähigeren Methoxybenziliden-anilin erfolgt keine Umsetzung, dagegen lagert sich Benzophenon-anilin, das nach früheren Erfahrungen weit reaktionsfähiger ist als die andern genannten *Schiff'schen* Basen, so rasch an, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Lactams grösser ist als die Polymerisationsgeschwindigkeit des Ketens²⁾.



3 gr des gemischten Anhydrids und 1,4 gr Benzophenon-anilin werden 2 Std. im Vakuum auf 80° erwärmt, wobei Zersetzung eintritt³⁾. Bei Zusatz von Äther zur Schmelze scheidet sich das Lactam in farblosen Nadelchen vom Smp. 164° aus.

0,1750 gr Subst. gaben 0,5326 gr CO₂ und 0,0949 gr H₂O

0,2105 gr Subst. gaben 6,74 cm³ N₂ (24,5°; 722 mm)

C₂₉H₂₅O₂N Ber. C 83,03 H 5,95 N 3,34%

Gef. „ 83,00 „ 6,13 „ 3,49%

¹⁾ Propionphenylester siedet bei 211°, das Keten sollte bei 190°, im abs. Vakuum also bei 50—60° sieden.

²⁾ Über die grössere Reaktionsfähigkeit des Benzophenon-anilins im Vergleich zum Benziliden-anilin vergl. unter anderem *P. Kober*, Diss. Strassburg 1909: „Über die Anlagerung von Diphenylketen an *Schiff'sche* Basen“; ferner *H. Staudinger*: „Die Ketene“, S. 105.

³⁾ Die Temperatur muss möglichst tief gehalten werden, damit nicht durch sekundäre Zersetzung des Diphenylacet-anhydrids sich Diphenylketen bildet, das sich an das Benzophenon anlagert.

Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Lactam¹⁾ wie andere ähnlich konstituierte unter Abspaltung von Phenylisocyanat.

Diphenoxy-keten.

Diphenoxy-malonsäure-methylester.

Der Äthylester ist bereits von *Conrad* und *Brückner*²⁾ erhalten worden; besser arbeitet man mit dem Methylester, da dieser fest ist, gut krystallisiert und sich so leichter reinigen lässt. Zu einer Natriumphenolatlösung, die aus 23 gr Natrium, 300 cm³ absolutem Methylnalkohol und 94 gr Phenol hergestellt ist, wird in kleinen Portionen Dibrommalonsäure-methylester zugesetzt; unter Erwärmen tritt Reaktion ein und es scheidet sich allmählich Natriumbromid aus. Schliesslich wird noch ca. 4 Std. gekocht, der Alkohol abgesaugt, der zurückbleibende Ester in Äther aufgenommen und durch Vakuumdestillation gereinigt; als Vorlauf destilliert Phenol über, zwischen 210 bis 220° bei 12 mm der obige Ester als dickes Öl, das nach Lösen in wenig Äther und Zusatz von Petroläther zu Krystallen vom Smp. 86° erstarrt.

Durch Verseifen mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge und Ansäuern des abfiltrierten unlöslichen Natriumsalzes wird die Säure anfangs als Öl erhalten, das beim Abdunsten aus Äther langsam krystallisiert, Smp. 173°.

Diphenoxy-malonsäure-diphenyleessigsäure-anhydrid.

12,5 gr Diphenoxy-malonsäure werden mit 10 cm³ Äther und 16,8 gr Diphenylketen versetzt. Die Reaktion verläuft hier träger, nach ca. 8-stündigem Schütteln ist Lösung eingetreten. Beim Einstellen in Kältemischung erhält man das gemischte Anhydrid als feste Krystallmasse, die wie die früheren Produkte gereinigt wird. Es zersetzt sich bei 79° unter Kohlendioxydabspaltung.

0,010288 gr Subst.	gaben	0,028642 gr CO ₂	und	0,004314 gr H ₂ O
C ₄₃ H ₃₂ O ₈	Ber.	C 76,33		H 4,73%
	Gef.	„ 75,92		„ 4,69%

Versuche zur Darstellung des Diphenoxy-ketens.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelt sich lebhaft Kohlendioxyd. Ketengeruch ist nicht bemerkbar. Bei stärkerem Erhitzen tritt Phenolgeruch auf; der Rückstand zersetzt sich vollständig. Spaltet man das Anhydrid im absoluten Vakuum, so destilliert etwas

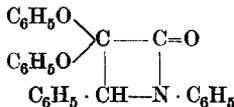
¹⁾ Vergl. B. 44, 525 (1911).

²⁾ Vergl. *Conrad* und *Brückner*, B. 24, 3004 (1891).

Diphenylketen, dann Diphenylessigsäure-anhydrid über; bei höherem Erhitzen erhält man Fraktionen, die Diphenylessigsäure-anhydrid enthalten, mit Phenol und andern Zersetzungsprodukten verunreinigt.

Da das Keten auf diese Weise nicht dargestellt werden konnte, versuchten wir, wie bei der Isolierung des Dibenzylketens vorzugehen. Wir zersetzten das gemischte Anhydrid möglichst vorsichtig bei tiefer Temperatur im Vakuum und versuchten das Keten mit Petroläther zu extrahieren. In der Petrolätherlösung war hauptsächlich Diphenylketen vorhanden, aber auch eine geringe Menge Diphenoxyketen, wie durch Behandeln mit Anilin nachgewiesen wurde. Es bildet sich dabei Diphenylacet-anilid, daneben Diphenoxy-essigsäure-anilid, das infolge seiner leichteren Löslichkeit in Äther abgetrennt werden konnte und nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei ca 114° schmolz. Dass das Keten ganz kurze Zeit existenzfähig ist, zeigten auch die folgenden Versuche, bei denen es durch Überführen in die Lactame charakterisiert werden konnte.

β -Lactam der α, α -Diphenoxy- β -phenyl- β -anilidopropionsäure



Dieses Lactam erhält man durch Zersetzung des gemischten Anhydrids bei Gegenwart von Benzilidenanilin, an welches sich zum Unterschied von dem Äthylphenoxyketen dieses Keten auch anlagert¹⁾.

6,7 gr des gemischten Anhydrids werden mit 1,8 gr Benzilidenanilin 2 Std. auf 120° erhitzt, dann in Äther aufgenommen, zur Entfernung des Diphenylacet-anhydrids mit Natronlauge geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung erhält man beim Abdunsten weisse Krystalle des obigen Lactams, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 165° schmolzen.

0,008800 gr Subst. gaben 0,025642 gr CO₂ und 0,004344 gr H₂O

0,3778 gr Subst. gaben 11,7 cm³ N₂ (24°; 727 mm)

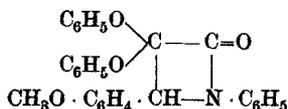
C₂₇H₂₁O₃N Ber. C 79,58 H 5,20 N 3,44%

Gef. „ 79,47 „ 5,52 „ 3,40%

Beim Erhitzen zersetzt sich das Lactam unter Phenylisocyanat-
abspaltung; das zweite Spaltprodukt, das Phenylketenacetal, konnte nicht isoliert werden, da der Versuch mit zu kleinen Mengen durchgeführt wurde.

¹⁾ Daraus kann nicht unbedingt auf eine grössere Beständigkeit geschlossen werden, da natürlich auch die Anlagerungsgeschwindigkeit an die Schiff'sche Base eine grössere sein kann.

β -Lactam der α, α -Diphenoxy- β -anisoyl- β -anilidopropionsäure



Es wurde wie beim vorigen Körper aufgearbeitet und so das obige Lactam in guter Ausbeute erhalten; farblose Krystalle, vom Smp. 143° aus Alkohol.

0,015455 gr Subst. gaben 0,043316 gr CO₂ und 0,006862 gr H₂O

0,4101 gr Subst. gaben 11,8 cm³ N₂ (21°; 729 mm)

C ₂₃ H ₂₃ O ₄ N	Ber. C 76,85	H 5,30	N 3,20%
	Gef. „ 76,33	„ 4,96	„ 3,19%

Darstellung von Diphenoxy-acetanilid.

Bei der Einwirkung von Anilin auf Diphenoxy-keten war eine geringe Menge von Diphenoxy-acetanilid erhalten worden. Zur Identifizierung musste der bisher unbekannte Körper synthetisch hergestellt werden. Die Diphenoxy-essigsäure¹⁾ wurde mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung in das Säurechlorid übergeführt. Dies kann durch Destillation nicht gereinigt werden, weil dabei Zerfall eintritt²⁾. Das rohe Chlorid wurde mit Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid übergeführt; weisse Krystalle vom Smp. 120° nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin.

0,010738 gr Subst. gaben 0,029682 gr CO₂ und 0,004615 gr H₂O

0,4578 gr Subst. gaben 18,33 cm³ N₂ (19°; 719 mm)

C ₂₀ H ₁₇ O ₃ N	Ber. C 75,23	H 5,32	N 4,39%
	Gef. „ 75,38	„ 4,82	„ 4,41%

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Vergl. *K. Auwers* und *K. Haymann*, *B.* **27**, 2795 (1894).

²⁾ Darauf wird in einer andern Arbeit eingegangen.

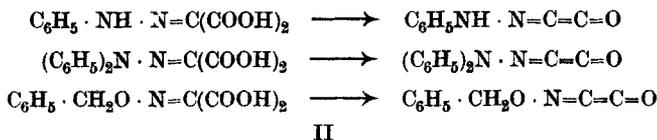
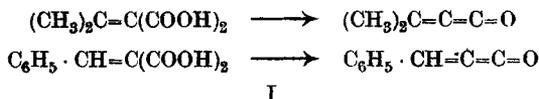
Ketene: XLV. Mitteilung. Versuche zur Darstellung von Allenketen

von

H. Staudinger und H. Schneider.

(21. II. 23.)

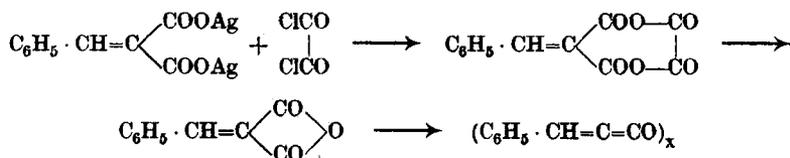
H. Staudinger und *E. Ott*¹⁾ haben früher erfolglose Versuche unternommen, Allenketene aus halogensubstituierten Säurederivaten, speziell aus halogensubstituierten Zimtsäuren, herzustellen. Durch die neue Methode schien uns eine Entscheidung darüber möglich, ob Allenketene überhaupt existenzfähig seien. Geeignete Malonsäuren sind in grösserer Zahl zugänglich und folgende Allenketene sollten zu gewinnen sein:



Benzal-malonsäure und Isopropyliden-malonsäure geben mit Diphenylketen gemischte Anhydride, deren Zersetzung aber keine Spur der gesuchten Allenketene liefert; danach sind diese überaus unbeständig. Bei Zugabe von Benziliden-anilin konnten sie auch nicht durch β -Lactame charakterisiert werden. Da beim höhern Erhitzen von Benzal-malonsäure-diphenylelessigsäure-anhydrid infolge Spaltung des Diphenylacet-anhydrids reichlich Diphenylketen auftritt, versuchten wir, Benzal-malonsäure-anhydrid nach anderer Methode rein herzustellen; es gelang dies durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf

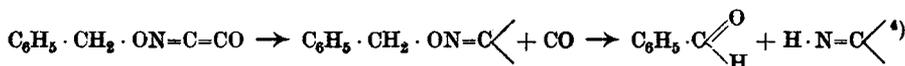
¹⁾ B. 44, 1633 (1911).

benzal-malonsaures Silber¹⁾. Bei der Zersetzung dieses Anhydrids, das wie alle Malonsäure-anhydride hochmolekular ist, entsteht wieder nicht das gesuchte Allenketen, sondern harzige Substanzen.



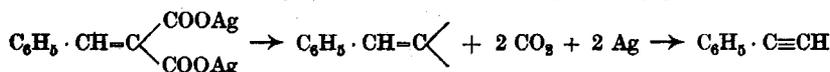
Zu den Allenketenen können auch stickstoffsubstituierte Verbindungen (II) gezählt werden, die als Derivate des nicht existenzfähigen doppelmolekularen Kohlenoxyds von Interesse wären²⁾.

Gemischte Anhydridè waren aus den entsprechenden Malonsäuren in keinem Falle herzustellen. Erhitzt man die Säure sofort mit Diphenylketen, so tritt vollständige Zersetzung ein. Aus den Hydrazin-säuren bilden sich nur harzige Substanzen, die Benzyl-isonitrosomalonsäure liefert dagegen Benzaldehyd und Blausäure. Die Reaktion kann so gedeutet werden, dass das primäre Reaktionsprodukt, das Benzylnitroso-keten, wie das doppelmolekulare Kohlenoxyd dissoziiert³⁾; der Knallsäureäther zersetzt sich dann weiter. Nach Versuchen von *Biddle* zu schliessen, sind diese Äther nicht existenzfähig³⁾.



Die Benzaldehydbildung kann nicht auf einen Zerfall der Benzyl-isonitroso-malonsäure zurückgeführt werden, denn diese zersetzt sich wie bekannt⁵⁾ in Benzylalkohol, Blausäure und Kohlendioxyd, wobei

¹⁾ Beim Arbeiten mit benzal-malonsaurem Silber wurde die Beobachtung gemacht, dass es sich beim Erhitzen vollständig zersetzt; dabei entsteht reichlich Phenylacetylen, dessen Bildung durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann.



III

Phenylacetylen III ist danach nicht beständig, sondern lagert sich in Phenylacetylen um; vgl. *Nef*, A. 298, 332 (1897).

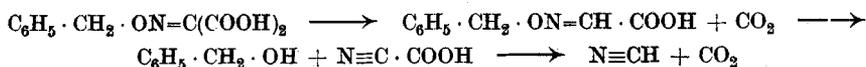
²⁾ *H. Staudinger* und *E. Anthes*, B. 46, 1426 (1913).

³⁾ Vgl. *Biddle*, A. 310, 6 (1900).

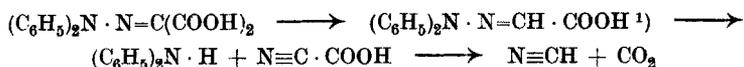
⁴⁾ Über die tautomeren Formen der Blausäure siehe *K. H. Meyer* und *Heinr. Hopff*, B. 54, 1709 (1921).

⁵⁾ *Conrad* und *Bischoff*, A. 209, 216 (1881).

wie die Gleichung andeutet, primär ein Glyoxylsäurederivat entsteht, das sich weiter in Cyanameisensäure spaltet.



Die neu hergestellte Diphenyl-hydrazin-malonsäure spaltet sich in ganz analoger Weise in der Hitze in Diphenylamin, Kohlendioxyd und Blausäure:



Experimenteller Teil.

Versuche mit Benzalmalonsäure.

Das Benzalmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid wurde schon früher beschrieben²⁾. Bei seiner Zersetzung und der nachherigen Destillation entsteht Diphenylketen. Wir versuchten deshalb aus dem Anhydrid bei möglichst tiefer Temperatur Kohlendioxyd abzuspalten und ev. gebildetes Benzalketen in Petroläther aufzunehmen³⁾, aber ohne Erfolg. Ausser Diphenylessigsäure-anhydrid hatten sich harzige Massen, Polymerisationsprodukte des Benzalketens, gebildet.

Zersetzt man das gemischte Anhydrid bei Gegenwart von Benzilidenanilin oder Benzophenon-anilin, um das Benzalketen sofort in ein Lactam überzuführen, so entstehen die entsprechenden Lactame des Diphenylketens.

Wir stellten deshalb aus benzalmalonsaurem Natrium und Acetyl-bromid das Benzalmalonsäure-acetanhydrid her, das wir als dickflüssigen gelben Syrup erhielten, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war und der auch nicht weiter gereinigt werden konnte. Beim Erhitzen tritt unter Essigsäure-anhydridabspaltung und Kohlendioxydentwicklung Zersetzung ein, es entstehen dunkle Massen, wohl Polymerisationsprodukte des Benzalketens. Zersetzt man das gemischte Anhydrid bei Gegenwart von Benzilidenanilin, so erhält man ein Reaktionsprodukt, dessen Bildung und Zusammensetzung noch nicht klar ist.

¹⁾ Diese Auffassung wird durch das Verhalten der Phenylhydrazin-glyoxylsäure bestätigt, welche bei ihrer Zersetzung Anilin, Ammoniak, Blausäure und CO₂ liefert. Vgl. *Elbers*, A. **227**, 354 (1885).

²⁾ *Ber.* **46**, 3547 (1913).

³⁾ Wir wollten ein ähnliches Verfahren wie bei der Isolierung des Dibenzylketens anwenden.

Annähernd reines Benzalmonsäure-anhydrid wurde schliesslich aus benzalmonsäurem Silber und Oxalylchlorid hergestellt. 13 gr Silbersalz wurden mit einer Lösung von 4 gr Oxalylchlorid in 100 cm³ reinem Benzol mehrere Stunden geschüttelt; dann wurde die gelbe Benzollösung unter Feuchtigkeitsausschluss filtriert und im Vakuum verdampft. Der gelbe dickflüssige Rückstand wird bei Zusatz von Petroläther spröde, so dass er sich zu einem hellgelben, amorphen Pulver verreiben lässt. Es stellt das Benzalmonsäure-anhydrid dar, das wie alle Malonsäure-anhydride¹⁾ hochmolekular und deshalb nicht zu krystallisieren ist. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther wird der Körper gereinigt und im absoluten Vakuum bei 30° vorsichtig getrocknet. Man erhält es so als feines, amorphes, schwachgelbliches Pulver, das sehr hygroskopisch ist; beim Stehen an der Luft entsteht nach einiger Zeit Benzalmonsäure.

0,2224 gr Subst. gaben 0,5550 gr CO₂ und 0,0806 gr H₂O

0,2776 gr Subst. gaben 0,6922 gr CO₂ und 0,1027 gr H₂O

C₁₀H₆O₃ Ber. C 68,91 H 3,45%

Gef. „ 68,15; 68,01 „ 4,05; 4,15%

Das Anhydrid ist recht unbeständig, auch im zugeschmolzenen Rohr zersetzt es sich nach mehreren Monaten unter Kohlendioxyd-Abspaltung zu einem zähen Harz. Beim Erhitzen auf 50 bis 60° sintert der Körper unter Kohlendioxydentwicklung zusammen. Bei ca. 100° erhält man ein braunes, dickes Öl. Auch beim Arbeiten im Vakuum konnte die Bildung von monomolekularem Benzalketen nicht nachgewiesen werden; man erhält beim Abkühlen ein amorphes Harz. Bei höherem Erhitzen tritt keine Entpolymerisation, sondern vollständige Verkohlung ein.

Zersetzt man das Benzalmonsäure-anhydrid bei Gegenwart von Benziliden-anilin, so erhält man nur sehr geringe Mengen eines Reaktionsproduktes, das identisch ist mit dem oben genannten aus dem gemischten Anhydrid entstandenen Körper.

Zersetzung von benzalmonsäurem Silber.

5 gr benzalmonsäures Silber wurden im Vakuum zersetzt; unter starker Gasentwicklung geht ein gelbliches Öl über, das in Äther aufgenommen wurde. Mit Sodalösung kann daraus wenig Zimtsäure isoliert werden, die Hauptmenge der neutralen Teile siedet bei 138 bis 139° und besteht aus Phenyl-acetylen (1/2 gr).

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *E. Ott*, B. 41, 2208 (1908).

Versuche mit Isopropyliden-malonsäure.

Das gemischte Isopropyliden-malonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid wurde schon früher beschrieben. Bei seiner Zersetzung konnte das Isopropylidenketen, das als flüchtiges Produkt besonders leicht isolierbar hätte sein müssen, nicht erhalten werden, ebensowenig liess sich dabei durch Gegenwart von Benziliden-anilin ein Lactam charakterisieren. Das Keten polymerisiert sich also ausserordentlich leicht.

Versuche mit Phenylhydrazino-malonsäure.

4 gr Säure¹⁾ werden mit einer Lösung von 7,4 gr Diphenylketen in 7 cm³ Äther versetzt. Auch nach zweitägigem Schütteln ist noch keine Reaktion eingetreten; diese Malonsäure reagiert also viel träger als die andern. Nach 14 Tagen hat sich eine dickflüssige Masse gebildet, die schwach nach Blausäure riecht, aber noch ziemlich viel unveränderte Phenylhydrazino-malonsäure enthält.

Erhitzt man monomolekulare Mengen der Komponenten im Vakuum, so erhält man kein Destillat, sondern nur einen teerigen Rückstand.

Versuche mit Diphenylhydrazino-malonsäure.

Diese Säure schien geeigneter als die vorige zu sein, weil das Wasserstoffatom im Phenylhydrazinrest substituiert und so eine Umsetzung der Imidgruppe mit Diphenylketen ausgeschlossen ist.

Die bisher unbekannte Diphenylhydrazino-malonsäure lässt sich sehr leicht durch Kondensation von Mesoxalsäure (6,8 gr) mit asymmetrischem Diphenylhydrazin (9,2 gr) in wässrig-methylalkoholischer Lösung (20 cm³ + 30 cm³) gewinnen. Unter schwachem Erwärmen tritt Reaktion ein, die durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wird. Bei Zusatz von wenig Wasser fällt nach dem Abkühlen die Säure aus und wird aus Methylalkohol in feinen Nadelchen erhalten, die bei 164° schmelzen.

0,2142 gr Subst. gaben 0,4965 gr CO₂ und 0,0845 gr H₂O

0,2164 gr Substanz gaben 19,88 cm³ N₂ (25°, 721 mm)

C ₁₅ H ₁₂ O ₄ N ₂	Ber. C 63,35	H 4,23	N 9,86%
	Gef. „ 63,21	„ 4,41	„ 9,98%

Im trocknen Zustand ist die Säure haltbar; in Lösung wird sie, hauptsächlich beim Kochen, rasch zersetzt; dabei entweicht Kohlen-

¹⁾ Vgl. *Bülow und Ganghofer*, B. 37, 4169 (1904).

dioxyd und Blausäure, während Diphenylamin in Lösung zurückbleibt. Dieselbe Zersetzung erleidet die Säure beim Schmelzen.

Mit Diphenylketen tritt in der Kälte keine Reaktion ein, beim Erwärmen erfolgt völlige Zersetzung unter Verharzung.

Versuche mit Benzyl-isonitroso-malonsäure

ausgeführt von Dr. H. Schlubach.

4,7 gr Benzyl-isonitroso-malonsäure¹⁾ vom Smp. 134^o werden mit einer Lösung von 8,3 gr Diphenylketen in 3 cm³ Äther versetzt; auch bei eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur tritt keine Reaktion ein. Es wurde deshalb vorsichtig erhitzt, wobei Zersetzung unter starker Gasentwicklung erfolgt; schliesslich wurde im Vakuum destilliert. In einer ersten nicht gekühlten Vorlage befand sich ca. 1 cm³ Benzaldehyd, der zur Charakterisierung in Benzalphenylhydrazon übergeführt wurde; Ausbeute ca. 2 gr. In einer zweiten auf —80^o gekühlten Vorlage wurde neben etwas Äther als weisse Krystallmasse feste Blausäure erhalten.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Ketene: XLVI. Mitteilung²⁾.

Versuche zur Darstellung von Diketonen

von

H. Staudinger und W. Kreis³⁾.

(21. II. 23.)

Es schien uns von Interesse, folgende Diketene kennen zu lernen, um das Verhalten zweier Ketengruppen in verschiedener Stellung zu vergleichen; es könnten dabei ähnliche Unterschiede auftreten, wie bei den verschiedenen Diketonen.

¹⁾ Vgl. *Conrad und Bischoff*, A. **209**, 211 (1881).

²⁾ Vorige Mitt. XLV siehe vorstehend.

³⁾ Vgl. Diss. *W. Kreis*, Zürich 1918. Die Arbeit war schon im Frühjahr 1918 abgeschlossen, einige ihrer Ergebnisse sind mittlerweile schon von anderer Seite publiziert worden.

Diketene

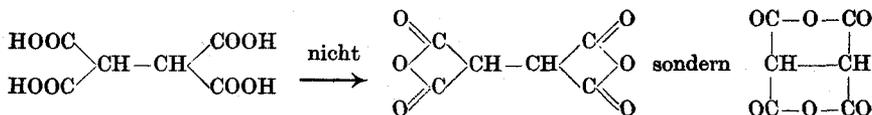
- I OC=CO
- II OC=C=CO
- III OC=C=C=CO
- IV OC=CH—CH=CO
- V OC=C(CH₃)—C(CH₃)=CO
- VI OC=C(CH₃)—CH₂—C(CH₃)C=CO

Malonsäuren

- Ia O=C(COOH)₂ nicht bekannt
- IIa (COOH)₂C(COOH)₂ nicht bekannt
- IIIa (COOH)₂C=C(COOH)₂ bildet kein Anhydrid
- IVa (COOH)₂CH—CH(COOH)₂ Anhydrid bekannt
- Va (COOH)₂C(CH₃)—C(CH₃)(COOH)₂ nicht herstellbar.
- VIa (COOH)₂C(CH₃)—CH₂—C(CH₃)(COOH)₂ Anhydrid bekannt

Von den obenstehenden Verbindungen ist bisher nur das Kohlen-suboxyd (II) bekannt¹⁾. Das doppelmolekulare Kohlenoxyd (I) existiert nicht, sondern zerfällt in 2 Mol. Kohlenoxyd²⁾. Die übrigen Produkte waren bisher nicht zu erhalten. Ob Verbindung IV, V und VI existieren, kann nach den bisherigen Versuchen nicht gesagt werden; dagegen ist das neue Kohlen-suboxyd III zum Unterschied von dem Kohlen-suboxyd II ausserordentlich unbeständig und polymerisiert zu einem hochmolekularen Körper.

Das Diketen IV sollte man aus dem Äthantetracarbonsäure-anhydrid, (vergl. IV a) resp. aus dem gemischten Äthantetracarbonsäure-diphenyl-essigsäure-anhydrid erhalten. Die Äthantetracarbonsäure liefert bei Einwirkung von Diphenylketen ein monomolekulares einfaches Anhydrid, das sehr leicht auch aus der Säure durch Behandeln mit Acetylchlorid oder Oxalylchlorid erhalten werden kann. Dieses Anhydrid, das vor einiger Zeit auch von anderer Seite hergestellt wurde³⁾, ist ein beständiger monomolekularer Körper und deshalb sicher kein Malonsäure-anhydridderivat⁴⁾, sondern ein Bernsteinsäure-anhydrid.



¹⁾ O. Diels und B. Wolf, B. 39, 689 (1906).

²⁾ Vgl. H. Staudinger und E. Anthes, B. 46, 1426 (1913).

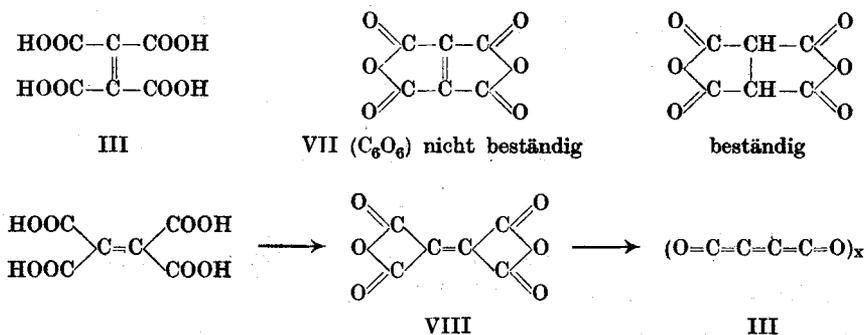
³⁾ Vgl. E. Philippi und Julie Hanusch, B. 53, S. 1300 (1920).

⁴⁾ Malonsäure-anhydride sind hochmolekular; vgl. Staudinger und Ott, B. 41, 2208 (1908) wegen der Formulierung vgl. B. 53, 1084 (1920).

Beim hohen Erhitzen tritt Zersetzung ein, ohne dass sich eine Spur des gesuchten Diketens IV bildet, das als Aldoketen sicher auch besonders unbeständig ist¹⁾.

Die Dimethyl-äthantetracarbonsäure Va, die das beständigere Dimethyl-substitutionsprodukt (Formel V) hätte liefern sollen, war bisher nicht in reinem Zustand herzustellen²⁾.

Von besonderem Interesse war das Verhalten der Äthylentetracarbonsäure IIIa, deren Anhydrisierung ein neues Kohlenoxyd C₆O₆ hätte liefern sollen. Die Gewinnung desselben (VII) war aber weder mit Acetylchlorid noch Oxalylchlorid möglich, während diese Reagenzien die Äthantetracarbonsäure glatt in das Anhydrid überführen³⁾.



Bei den Anhydrisierungsversuchen erhält man braune, amorphe Massen. Durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf das Silbersalz der Äthylentetracarbonsäure konnten dieselben ebenfalls hergestellt werden. Sie sind ev. Polymere des Diketens (Formel III) und die Reaktion ist so zu deuten, dass sich hier nicht das Bernsteinsäure-anhydrid VII, sondern das normale Malonsäure-anhydrid VIII bildet, das unter Kohlendioxydabspaltung zerfällt.

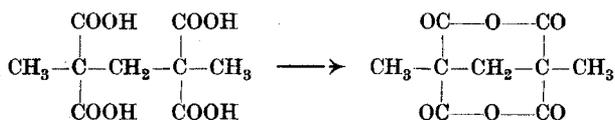
¹⁾ Der Zerfall von Fünfringen tritt natürlich viel schwerer ein, als der von Vierlingen; Bernsteinsäure-anhydrid zersetzt sich bei längerem Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung, *Fittig*, B. 30, 2149 (1897), vgl. ferner *E. Ott*, A. 392, 253 (1912): Über die Spaltung des α -m. Chlormaleinsäurechlorids.

²⁾ Die Verseifung des Dimethyl-äthantetracarbonsäure-esters geht, wie die aller disubstituierten Malonsäurederivate, schwer vor sich, dabei tritt gleichzeitig Kohlendioxydabspaltung ein und es wurde ein Gemisch von Tri- und Tetracarbonsäure erhalten.

³⁾ Bei bicyclischen Terpenen hat man die Erfahrung gemacht, dass ein Brückenkohlenstoff nicht ungesättigt sein kann, wahrscheinlich aus sterischen Gründen (vgl. *Ruzicka* und *Trebler*, Helv. 3, 765 [1920]). Darum existiert wohl das Äthylentetracarbonsäure-anhydrid zum Unterschied vom gesättigten Äthanderivat nicht.

Für diese Auffassung spricht auch, dass bei Einwirkung von Diphenylketen neben Diphenylelessigsäure-anhydrid ähnliche amorphe Produkte erhalten wurden; das gemischte Anhydrid scheint hier, wie in ähnlichen Fällen, nicht existenzfähig.

Endlich wurde auch die Dimethyl-dicarboxyglutarsäure VIa mit Diphenylketen in Reaktion gebracht, es sollte durch Zersetzung das gemischte Anhydrid des Diketens VI erhalten werden. Statt dessen entsteht aber ein Glutarsäure-anhydridderivat, da Diphenylketen auch hier anhydrisierend wirkt. Das Anhydrid ist beständig und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur, ohne dabei das gesuchte Keten zu liefern.



Experimentelles ¹⁾.

Di-anhydrid der Äthantetracarbonsäure.

12 gr Äthantetracarbonsäure, in 200 cm³ absolutem Äther suspendiert, werden mit 22 gr Acetylchlorid (5 Mol.) 5 Std. am Rückflusskühler erhitzt. Nach 1 bis 2 Stunden scheidet sich das Anhydrid zum Teil an der Glaswand ab; die Hauptmenge wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen und durch öfteres Auswaschen mit absolutem Äther gereinigt. Das Anhydrid, das in Benzol und Äther unlöslich ist, wurde aus reinem (über Phosphorpenoxyd destilliertem) Essigester mehrmals umkrystallisiert. Man erhält so farblose Krystalle, die sich bei höherem Erhitzen allmählich dunkel färben und schliesslich verkohlen, so dass ein bestimmter Schmelzpunkt nicht angegeben werden kann. Ausbeute 5 gr.

0,3288 gr Subst. gaben 0,5066 gr CO₂ und 0,0364 gr H₂O

0,2181 gr Subst. gaben 0,3400 gr CO₂

0,2267 gr Subst. gaben 0,0263 gr H₂O

Molekulargewichtsbestimmungen in reinem Essigester:

2,887 gr in 100 gr T₁ — T₂ 0,44° 171,2

2,631 gr in 100 gr T₁ — T₂ 0,40° 171,5

2,851 gr in 100 gr T₁ — T₂ 0,41° 181,5

C₆H₂O₆ Ber. C 42,35 H 1,18% 170

Gef. „ 42,05; 42,50 „ 1,21; 1,27% 171,2; 171,5; 181,5.

¹⁾ Siehe Diss. von W. Kreis.

Das Anhydrid konnte ferner durch Behandeln von Äthantetracarbonsäure mit einer ätherischen Oxalylchloridlösung erhalten werden; endlich wurde es aus dem Silbersalz der Äthantetracarbonsäure mit Oxalylchlorid hergestellt. Es ist identisch mit dem aus Äthan-tetracarbonsäure und Essigsäure-anhydrid erhaltenen Produkt¹⁾.

Beim Erhitzen im absoluten Vakuum tritt vollständige Zersetzung ein, ohne dass sich eine Spur des gesuchten Ketens bildet. Mit Anilin wird das Anhydrid zu dem Äthantetracarbonsäure-dianilid aufgespalten.

0,1655 gr Subst. gaben 0,3667 gr CO₂ und 0,0701 gr H₂O

0,2086 gr Subst. gaben 15,4 cm³ N₂ (20°, 715 mm).

C₁₈H₁₆O₆N₂ Ber. C 60,67 H 4,49 N 7,87%

Gef. „ 60,42 „ 4,71 „ 8,01%

Beim Erhitzen zersetzt sich die Anilidosäure unter Kohlendioxyd-
abspaltung und geht in Bernsteinsäure-anilid, Smp. 226 bis 227°, über.

Versuche mit Äthylentetracarbonsäure.

Beim Kochen einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid wird die Säure nicht anhydriert, sondern bleibt unverändert. Nach mehrtägigem Erhitzen entsteht eine neue Säure vom Smp. 180 bis 184°, die nach der Analyse unreine Äthylentricarbonsäure ist.

0,1832 gr Subst. gaben 0,2553 gr CO₂ und 0,0437 gr H₂O

C₅H₄O₆ Ber. C 37,5 H 2,5%

Gef. „ 38,0 „ 2,66%

Beim Kochen mit Oxalylchlorid tritt dagegen Zersetzung ein und es bildet sich ein dunkelbrauner amorpher Körper, ev. ein Polymerisationsprodukt des neuen Suboxyds. Dieselben Produkte wurden beim Behandeln des Silbersalzes der Äthantetracarbonsäure mit Oxalylchlorid bei Gegenwart von reinem Äther oder Essigester erhalten.

Äthantetracarbonsäure setzt sich endlich mit Diphenylketen unter Bildung von Diphenylelessigsäure-anhydrid um, nebenher bilden sich ebenfalls braune, amorphe Massen.

Dimethyl-dicarboxylglutarsäure-dianhydrid

nach Versuchen von Hrn. H. Hürzel²⁾.

Die Anhydrierung der Dimethyl-dicarboxylglutarsäure gelingt leicht mit Diphenylketen. Beim Kochen mit Acetylchlorid wurde ein anderes noch nicht näher untersuchtes Produkt gewonnen.

¹⁾ E. Philippi und J. Hanusch, B. 53, 1300 (1920); B. 54, 895 (1921).

²⁾ Vgl. H. Hürzel, Diss. Zürich 1916.

2,8 gr Säure in 5 cm³ absolutem Äther werden mit 8,5 gr Diphenylketen versetzt. Nach zweistündigem Schütteln ist die Ketenfarbe verschwunden und das Produkt zu einem Gemisch von Diphenyl-essigsäure-anhydrid und dem obigen Anhydrid erstarrt. Beide können durch heissen Schwefelkohlenstoff getrennt werden, worin die letztere Verbindung unlöslich ist. Das neue Anhydrid ist in Essigester und Chloroform leicht löslich, in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol fast unlöslich und kann aus einem Gemisch von Essigester und Benzol umkrystallisiert werden. Farblose Krystalle vom Smp. 126 bis 127°, Ausbeute 1,4 gr.

0,1262 gr Subst. gaben 0,2361 gr CO₂ und 0,0469 gr H₂O
 0,1868 gr Subst. in 12,78 abs. Essigester T₁ — T₂ 0,178°

C ₉ H ₈ O ₆	Ber. C 50,94	H 3,77%	Mol-gew. 212
	Gef. „ 51,14	„ 4,16%	„ 215

Beim Erhitzen zersetzt sich das Anhydrid; auch beim Arbeiten im absoluten Vakuum konnte das gesuchte Keten nicht erhalten werden.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Versuche zur Darstellung von Ceriperchlorat

von

Fr. Fichter und Ernst Jenny.

(14. X. 22.)

Die Tatsache, dass von einfachen Salzen des vierwertigen Cers mit den starken Säuren bisher nur das Sulfat bekannt wurde, veranlasste uns zu versuchen, ob die der Schwefelsäure in manchen Punkten ähnliche Perchlorsäure zur Bildung eines analogen Salzes befähigt sei. Es gelingt in der Tat mit grosser Leichtigkeit, eine Lösung von Ceriperchlorat herzustellen; bei dem Versuche der Gewinnung eines festen Salzes aber zeigen sich verschiedene Hindernisse, so dass nur die Abscheidung eines basischen Ceriperchlorats gelang.

1. Ceriperchloratlösung.

Es ist zwar möglich, durch Auflösung von frisch gefälltem Cerihydroxyd¹⁾ in 50-proz. Perchlorsäure oder durch Umsetzung von Bariumperchlorat mit Cerisulfat verdünnte Lösungen von Ceriperchlorat zu erhalten, viel besser kommt man aber zum Ziel durch elektrolytische Oxydation von Ceroperchlorat²⁾.

70 cm³ einer Ceroperchloratlösung, dargestellt aus reinem Cerocarbonat und starker Perchlorsäure, mit 27 % Ce(ClO₄)₃ und 22 % freier HClO₄, wurden an einer Platindrahtnetzanode von 50 cm² Oberfläche mit 0,01 Amp./cm² bei 30° oxydiert³⁾; die Kathode, ein Bleidraht, befand sich in 10 cm³ 10-proz. Perchlorsäure (die gelegentlich erneuert werden muss) in einer kleinen Tonzelle. Sofort nach Stromschluss beginnt die Lösung sich gelb zu färben, und der Farbenton vertieft sich bei längerer Elektrolyse bis zu orange-rot. Nach dreistündiger Elektrolyse waren 47,5 % des Gesamtcergehalts in den vierwertigen Zustand übergeführt, nach sieben Stunden 95,85 % (wobei reichlich Ozon entwich), nach neun Stunden 96,73 %.

Der Cerigehalt wurde nach den Angaben von *v. Knorre*⁴⁾ mit Wasserstoffperoxyd und Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt, während die Gesamtcerbestimmungen gravimetrisch durch Fällen mit Ammoniumcarbonat und Wägen als Cerdioxyd durchgeführt wurden.

Es ist notwendig, von Anfang an einen bestimmten Überschuss von freier Perchlorsäure aufrechtzuerhalten, weil sich sonst leicht Cerihydroxyd abscheidet, das allerdings nach und nach in der überschüssigen Säure wieder in Lösung geht.

Das Ceriperchlorat ist sehr leicht löslich. Versucht man, die Lösung auf dem Wasserbad zu konzentrieren, so wird sie unter schwacher Sauerstoffentwicklung immer heller bis zur völligen Umwandlung in Cerosalz. Bei der geringen Neigung der Perchlorate zur Bildung von Komplexsalzen ist es uns bisher auch nicht gelungen, ein schwerlösliches Doppelsalz mit einer anorganischen Komponente zu finden. Fällung mit Alkohol oder Versuche mit organischen Basen, die durch die Arbeiten von *I. Koppel*⁵⁾ über Cerichlorid nahegelegt sind, verbieten sich von

¹⁾ Cerioxyd löst sich erst in der Hitze und dann nur in untergeordneter Menge und unter Reduktion.

²⁾ *Jolin*, Bl. [2] 21, 535 (1874).

³⁾ Über elektrolytische Oxydation von Cerosalzen siehe *G. Kölle*, Diss. Zürich (1898); *E. Mühlbach*, Diss. München (1903).

⁴⁾ B. 33, 1926 (1900).

⁵⁾ Z. an. Ch. 18, 305 (1898).

vornherein, da die Ceriperchloratlösung alle organischen Stoffe unter Entfärbung oxydiert.

2. Basisches Ceriperchlorat.

Behandelt man eine frisch elektrolysierte konzentrierte Lösung in einer flachen Schale auf dem Wasserbade mit wenig Wasser, so tritt Hydrolyse unter Abscheidung eines gelben pulvrigen Niederschlags von basischem Salz ein. Eine reichliche Wasserzugabe verstärkt die Hydrolyse bis zur Bildung von Cerihydroxyd. Bei richtig bemessenem, relativ geringem Perchlorsäureüberschuss gelingt die Hydrolyse schon durch blosses Erwärmen auf dem Wasserbad; zu lange darf man das Erhitzen freilich nicht fortsetzen, weil sonst alles Cerisalz in Cerosalz übergeht. Mit viel Geduld gelang es schliesslich, das basische Salz aus sehr konzentrierten Lösungen auf dem Wasserbad krystallisiert zu erhalten; dabei war die Mutterlauge so konzentriert, dass sie beim Abkühlen einen Krystallbrei von Ceroperchlorat gab. Das gelbe Salz wurde darum in der Wärme mit dem Spatel herausgefischt und auf Tontellerstückchen im Exsikkator getrocknet. Es bildet kugelige Aggregate feiner Nadelchen und enthält natürlich ziemlich viel Ceroperchlorat.

Die Analysen wurden so durchgeführt, dass der gesamte Cergehalt, das Perchloration, und der Anteil an Ceri-ion festgestellt wurde. Zieht man dann das Cero-ion und das ihm entsprechende Perchloration von der Gesamtmenge ab, so kann man das Verhältnis von Ceri-ion zu Perchloration in dem basischen Salz bestimmen; wir fanden dafür in acht Analysen konstant und ziemlich genau 1:1, was zu einer Formel $Ce_2^{IV}O_3(ClO_4)_2$ (oder $CeO(OH)ClO_4$ resp. $Ce(OH)_3ClO_4$) führt. Nur mit einer gewissen Willkür lässt sich einstweilen der Wassergehalt berechnen. *Jolin*¹⁾ fand für Ceroperchlorat die Zusammensetzung $Ce(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$, während *G. T. Morgan* und *E. Cahen*²⁾ die Formel $Ce(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ angeben. Je nach Annahme der einen oder der andern Formel wird der Wassergehalt des basischen Cerisalzes verschieden gefunden.

Wir führen hier eine Analyse³⁾ als Beispiel an:

0,4754 gr Subst. gaben 0,1923 gr CeO_2 , entsprechend 0,1565 gr Ce, wovon laut Titration mit H_2O_2 78,83% als Ce^{IV} vorlagen, und 0,6692 gr $C_{20}H_{16}N_4 HClO_4$ entsprechend 0,1612 gr ClO_4 .

1) loc. cit.

2) Soc. 91, 475 (1907).

3) Das gesamte Analysenmaterial ist vereinigt in der Diss. *E. Jenny*, Stäfa 1922.

Den 0,0331 gr Ce^{III} entsprechen nach der Formel $Ce(ClO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ 0,0704 gr ClO_4' und 0,0388 gr H_2O , so dass von der Einwage noch 0,3336 gr bleiben, mit 0,1234 gr Ce^{IV} und 0,0908 gr ClO_4' ; hier stehen Ce^{IV}: ClO_4' im Verhältnis 1:1,038. Die Formel $Ce^{IV}_2O_3(ClO_4)_2$ verlangt noch 0,0211 gr O, so dass schliesslich ein Rest von 0,0983 gr bleibt, der, als Krystallwasser berechnet, 12,2 Mol. H_2O , abgerundet 12 Mol. H_2O ergibt.

Die aus den Analysen berechnete Formel des basischen Salzes $Ce^{IV}_2O_3(ClO_4)_2 \cdot 12 (?) H_2O$ kann bezüglich des Verhältnisses von Ce^{IV} zu ClO_4' als gesichert gelten, während die genaue Bestimmung des Wassergehaltes späterer erneuter Untersuchung vorbehalten bleibt. Das in den Präparaten steckende Ceroperchlorat steht nicht in einem konstanten Verhältnis zum basischen Cériperchlorat, so dass keine Verbindung (analog dem Cero-cerisulfat) beider vorzuliegen scheint.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Über die Zersetzung der Peroxyde der Bernsteinsäure, Fumarsäure und Benzoesäure in der Wärme und ihre Beziehung zum Verhalten der entsprechenden Salze bei der Elektrolyse

von

Fr. Fichter und Albert Fritsch.

(2. XII. 22.)

Vor einigen Jahren zeigten *Fr. Fichter* und *Eduard Krummenacher*¹⁾, dass die elektrolytische Kohlenwasserstoffsynthese von *Kolbe* eine durchsichtige Erklärung in der Annahme der Bildung von Peroxyden und Persäuren als Zwischenprodukte findet. Die Peroxyde und Persäuren unterliegen an der Anode, an deren Oberfläche sie in wasserfreiem Zustand auftreten und infolge der Wärmeentwicklung durch die zerstörende Oxydation eines Teils des organischen Ausgangsmaterials auf höhere Temperatur kommen, dem Zerfall und liefern dabei die bekannten Produkte, Kohlendioxyd, Kohlenwasserstoff,

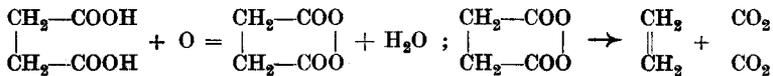
¹⁾ Helv. 1, 146 (1918).

Ester, Alkohole, Äthylene usw. Dieselben Zerfallsprodukte erhält man aus den chemisch dargestellten entsprechenden Peroxyden und Persäuren, doch ist die Reaktion dort weniger glatt, weil bei grösserer Substanzmenge die explosionsartig verlaufende Zerlegung zu hohen Temperaturen und damit zu Nebenreaktionen, Verkohlung, Bildung von Methan und dgl. führt. Diese Sätze wurden damals hauptsächlich durch Versuche mit Propionylperoxyd und mit Propionpersäure gestützt.

Zum weiteren Ausbau der skizzierten Hypothese stellten wir Versuche mit den Peroxyden der Bernsteinsäure, der Fumarsäure und der Benzoësäure an, über die im Folgenden kurz¹⁾ berichtet wird.

1. Succinylperoxyd.

Bernsteinsäure Alkalien geben bei der Elektrolyse an Platinanoden nach den klassischen Versuchen von *A. Kekulé*²⁾ Kohlendioxyd und Äthylen; im Sinne der Peroxydhypothese wäre dies so zu deuten, dass die Bernsteinsäure zu Succinylperoxyd oxydiert wird, und dass das letztere in der Wärme in die genannten Spaltstücke zerfällt:



Succinylperoxyd ist von *L. Vanino* und *E. Thiele*³⁾ synthetisch dargestellt worden aus Succinylchlorid und Natriumperoxyd. Das Succinylperoxyd, ein offenbar polymeres Peroxyd⁴⁾, fällt bei dieser Darstellung leider amorph aus, und man besitzt einstweilen angesichts seiner Unlöslichkeit kein Mittel, um es rein darzustellen; doch gehen *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*⁵⁾ zu weit, wenn sie ihm geradezu die chemische Individualität absprechen.

Bei der Darstellung genau nach der Vorschrift von *Vanino* und *Thiele* sind die Ausbeuten sehr dürftig; wir sehen einen Nachteil in dem grossen Überschuss von Natriumperoxyd und in der durch seine Zersetzung bedingten stark alkalischen Reaktion. Wir lösten darum 2 gr Natriumperoxyd (mit 49,1% Na₂O₂) in 20 cm³ Eiswasser, brachten

¹⁾ Bezügl. aller Einzelheiten sei auf die Diss. von *Albert Fritsch*, Basel, 1923, verwiesen.

²⁾ A. **131**, 79 (1864).

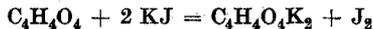
³⁾ B. **29**, 1724 (1896).

⁴⁾ Vergl. *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*, B. **34**, 762 (1901).

⁵⁾ Am. **32**, 43 (1904).

dazu 1,5 gr vorher abgekühltes Succinylchlorid und gaben nach Einsetzen der Reaktion nach und nach 12,5 cm³ 2-n. Essigsäure zur Neutralisation zu, wodurch jedesmal 0,6 gr Succinylperoxyd als weisser amorpher Niederschlag erhalten wird, der in feuchtem Zustand schwach riecht, in trockenem Zustand schon bei gelindem Reiben explodiert.

Die Analyse des Peroxyds bezieht sich einerseits auf seinen Gehalt an aktivem Sauerstoff, andererseits auf seinen Gehalt an freier oder als Peroxyd gebundener Bernsteinsäure. Bei der jodometrischen Titration müssig nach



eine neutrale Lösung entstehen; sie war aber stets sauer. Um die Gesamtsäure zu bestimmen, wurde das Peroxyd in Wasser suspendiert, in der Wärme mit Schwefelwasserstoff reduziert und dann acidimetrisch titriert. Da nun die Ausbeute an Peroxyd schlecht ist, und wir im Hinblick auf unser eigentliches Ziel auch stets Proben zur Prüfung der Explosionsfähigkeit bei Seite behielten, so konnten die Analysen nur mit kleinen Substanzmengen durchgeführt werden, wodurch ihre Sicherheit leidet. Wir geben aus dem grossen Analysenmaterial nur ein Beispiel.

Bestimmung der gesamten Bernsteinsäure.

Substanz	cm ³ 0,1-n. NaOH	Gehalt an C ₄ H ₆ O ₄	
		in gr	in %
0,0459 gr	6,60	0,0389	84,8
0,0393 gr	5,54	0,0327	83,2
			84,0

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Substanz	cm ³ 0,11852-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Gehalt an Succinylperoxyd	
		in gr	in %
0,0152 gr	1,95	0,0134	88,5
0,0320 gr	3,95	0,0272	84,9
			86,7

Der Peroxydgehalt ist — und dieselbe Beobachtung machten wir stets — zu hoch gegenüber dem Gesamtsäuregehalt; den 84,0% C₄H₆O₄ würden 82,5% C₄H₄O₄ entsprechen, während 86,7% gefunden wurden. Das steht im Widerspruch zu der Beobachtung, dass nach der jodo-

metrischen Titration saure Reaktion auftritt. Das amorphe Peroxyd, das man nicht gründlich trocknen kann, weil es sonst an Sauerstoffgehalt verliert, enthält (ausser Wasser und Bernsteinsäure) entweder noch Wasserstoffperoxyd oder Succinmonopersäure bzw. andere peroxydartige Abkömmlinge von der Darstellung her.

Zur Zersetzung des Succinylperoxyds in der Wärme brachten wir das getrocknete Material in eine kleine, mit *LeRossignol*-ventil¹⁾ versehene Stahlbombe, die in ein auf ca. 180° vorgewärmtes Ölbad getaucht wird, worauf eine schwache Verpuffung erfolgt. Das Volumen der Explosionsgase²⁾ ist umso grösser, je reiner und trockner das Peroxyd war, es belief sich beim besten Versuch auf 250,6 cm³ aus 0,7124 gr Peroxyd; bei völliger Reinheit und restlosem Zerfall nach obiger Gleichung waren 412,7 cm³ Gas zu erwarten.

Das Gasmisch enthält Kohlendioxyd, Äthylen, Sauerstoff, Kohlenoxyd und einen nicht absorbierbaren Gasrest, der im wesentlichen aus dem Stickstoff der eingeschlossenen Luft besteht; in zwei von sechs Versuchen gelang es, in dem Gasrest auch Methan nachzuweisen³⁾. Wir geben die Werte eines derartigen Beispiels.

	Volum	%
CO ₂	91,4 cm ³	55,2
C ₂ H ₄	35,1 cm ³	21,1
O ₂	1,0 cm ³	0,6
CO	10,8 cm ³	6,5
N ₂	16,0 cm ³	9,7
CH ₄	11,4 cm ³	6,9
Gesamtvolum	165,7 cm ³	100,0

$$\text{Volumverhältnis C}_2\text{H}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 2,6$$

Die pyrogenen Nebenreaktionen werden zurückgedrängt, wenn die Zersetzung nicht explosionsartig, sondern langsam geleitet wird; das erzielt man am besten durch Erhitzen des Succinylperoxyds in Xylol⁴⁾ am Rückflusskühler. Dabei gaben 0,9 gr Peroxyd:

¹⁾ Ch. Z. **32**, 820 (1908).

²⁾ Gute Explosionen gelingen nur in der mit Luft gefüllten Bombe, während eine Kohlendioxydatmosphäre oder das Evakuiren der Bombe das Gasvolumen stark vermindert.

³⁾ Dessen Entstehung aus Äthylen bei hoher Temperatur (von ca. 600° bis hinauf zu 1200°) *W. A. Bone* und *H. F. Coward*, Soc. **93**, 1197 ff. (1908) genau untersucht haben. Vergl. auch *Wl. Ipatiew*, B. **36**, 1990 (1903).

⁴⁾ Ähnlich verfahren *A. M. Clover* und *A. C. Houghton* (loc. cit.) zur Zersetzung des sauren Succinylperoxyds, das dabei etwas Adipinsäure lieferte.

CO ₂	138,8 cm ³
C ₂ H ₄	61,4 cm ³
O ₂	22,0 cm ³
	222,2 cm ³

Volumenverhältnis C₂H₄ : CO₂ = 1 : 2,25¹⁾

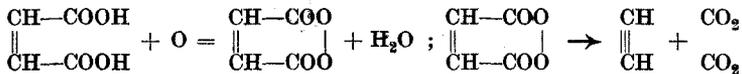
Aus dem Xylol krystallisierte am Schluss ein wenig Bernsteinsäure aus.

Bei keinem unserer Versuche wurde das von der Gleichung verlangte Volumverhältnis C₂H₄ : CO₂ = 1 : 2 erreicht. Das ist aber auch bei der Elektrolyse der Succinate nicht der Fall. Ein zur Prüfung dieser Frage angestellter elektrolytischer Versuch ergab beispielsweise 23,2 cm³ C₂H₄ auf 57,4 cm³ CO₂, also das Verhältnis 1 : 2,4.

Das Äthylen aus dem Succinylperoxyd wurde in einer Brompipette bestimmt. Am Schluss der Versuche wurde der Inhalt der Pipette auf Äthylenbromid aufgearbeitet und dessen Siedepunkt nach der *Schleiermacher'schen* Methode²⁾ zu 131° bestimmt (Lit. 131° 6, 129°).

2. Fumaroylperoxyd.

Die Elektrolyse der Alkalifumarate gibt nach *A. Kekulé*³⁾ Kohlendioxyd und Acetylen; die oben vorgetragene Hypothese sieht hierfür die intermediäre Bildung eines Peroxyds voraus, nach



Zur Prüfung wurden wieder Zersetzungsversuche mit dem ebenfalls nach *L. Vanino* und *E. Thiele*⁴⁾ darstellbaren Fumaroylperoxyd angestellt.

Zur Gewinnung des Peroxyds wurde 1,5 gr Fumaroylchlorid mit einer Lösung von 1 gr Natriumperoxyd (80%) in 20 cm³ Eiswasser zusammengebracht und allmählich mit 5 cm³ 2-n. Essigsäure versetzt; aus 3 gr Säurechlorid erhielten wir so 0,8 bis 1,0 gr Peroxyd. Dasselbe ist ebenso unlöslich, aber leider unbeständiger als das Succinylperoxyd, so dass die Herstellung genügend trockener und trotzdem noch gehaltreicher Präparate auf grosse Schwierigkeiten stösst; der höchste Peroxydgehalt, den wir erzielten, betrug 40%.

Die Analyse des Peroxyds führten wir nach den beim Succinylperoxyd geschilderten Methoden durch: bei der Unbeständigkeit der Substanz ist die Übereinstimmung mangelhaft. Wir geben wieder nur ein Beispiel.

¹⁾ Etwas zu günstig, weil die Gase über Wasser aufgefangen wurden.

²⁾ B. 24, 944 (1891).

³⁾ A. 131, 88 (1864).

⁴⁾ B. 29, 1726 (1896).

Bestimmung der gesamten Fumarsäure.

Substanz gr	cm ³ 0,1-n. NaOH	Gehalt an C ₄ H ₄ O ₄	
		in gr	in %
0,1456	13,70	0,0795	54,6

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

Substanz gr	cm ³ 0,1475-n. Na ₂ S ₂ O ₃	cm ³ 0,1-n. NaOH	%	% beigemengter
			Peroxyd	Fumarsäure
0,1674	3,12	12,10	15,7	41,9 ¹⁾

Zur Zersetzung des Fumaroylperoxyds wurde die erwähnte kleine Bombe benützt. Qualitative Vorversuche zeigten, dass zwar keine hörbare Explosion eintrat, dass aber Kohlendioxyd und Acetylen entstanden. Da es nicht bequem ist, diese beiden Gase gleichzeitig nebeneinander zu bestimmen, so wurden jedesmal zwei Parallel-Explosionen durchgeführt. Das Kohlendioxyd wurde wie üblich in Kaliapparaten aufgefangen und gewogen; das Acetylen wurde in ammoniakalische Cuprosalzlösung eingeleitet, der erhaltene Niederschlag abfiltriert, in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert, worauf mit Kaliumhydroxyd Cuprihydroxyd ausgefällt und als Cuprioxyd gewogen wurde²⁾.

- I. 1,3367 gr 15,7-proz. Rohmaterial, entsprechend 0,209 gr Fumaroylperoxyd, gaben 0,0309 gr CuO, entsprechend 0,00505 gr C₂H₂ (ber. 0,0477 C₂H₂, Ausbeute somit 10,6 % der theoretischen).
- II. 1,3369 gr 15,7-proz. Rohmaterial, entsprechend 0,209 gr Fumaroylperoxyd, gaben 0,1090 gr CO₂ (ber. 0,1613 gr, Ausbeute somit 67,6 % der theoretischen). Den 0,1090 gr CO₂ hätten 0,0322 gr C₂H₂ entsprechen müssen, die Ausbeute an C₂H₂, auf CO₂ bezogen, beträgt also bloß 15,7 %.

Aber nicht nur bei der Zersetzung des Fumaroylperoxyds durch Wärme, sondern auch bei der Elektrolyse der Fumarate wird dieses Missverhältnis zwischen Acetylen und Kohlendioxyd, allerdings etwas weniger schroff, beobachtet. So gaben zwei Parallelelektrolysen mit 10-proz. Natriumfumaratlösung bei 0,35 Amp./cm² Stromdichte an einer innen gekühlten Platinrohranode in je 95 Minuten einerseits 0,1052 gr CuO entsprechend 0,0172 C₂H₂, andererseits 0,2919 gr CO₂.

¹⁾ den 15,7 % Peroxyd entsprechen 16,0 Fumarsäure, was mit den 41,9 % freier Säure zusammen 57,9 % ausmacht, während die obige Bestimmung nur 54,6 % ergeben hatte.

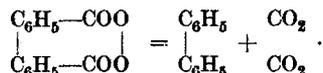
²⁾ W. Hempel, Gasanalytische Methoden, III. Aufl. (1900), S. 207.

Der Kohlendioxydausbeute würden 0,0863 gr C_2H_2 entsprechen, von denen mithin nur 19,9% erhalten wurden.

3. Benzoylperoxyd.

Bekanntlich sind alle bisherigen Versuche, aus wässrigen Lösungen von Benzoaten durch Elektrolyse in Anlehnung an das Verhalten der fettsauren Salze Diphenyl darzustellen, erfolglos geblieben¹⁾. *Fichter* und *Krummenacher* erklären dies dadurch, dass das zur Bildung der Peroxyde erforderliche Oxydationspotential höher liegt, als der Phenylrest ertragen kann; die Oxydation wirft sich deshalb auf den Kern anstatt auf die Carboxylgruppe²⁾. In der Tat erhielten *Fichter* und *Uhl*³⁾ durch elektrochemische Oxydation aus Benzoësäure Hydrochinoncarbonsäure, Hydrochinon und Brenzkatechin, wobei indess ein grosser Teil des Materials gleichzeitig völliger Zerstörung anheimfällt.

Angesichts dieser Unfähigkeit der Benzoësäure zur eigentlichen elektrolytischen Synthese ist sie ganz vorzüglich dazu geeignet, um an ihr unsere chemische Erklärung der *Kolbe*'schen Reaktion zu prüfen. Denn wenn die Bildung jener Kohlenwasserstoffe, die formal als verdoppelte Kohlenwasserstoffreste der Säure erscheinen, auf einer Zersetzung der Säureperoxyde beruht, so muss sie sich auch mit dem bekannten Benzoylperoxyd verwirklichen lassen, indem dieses unter geeigneten Umständen in Kohlendioxyd und Diphenyl zerfällt:



Derartige Versuche hat nun bereits *E. Lippmann*⁴⁾ angestellt, freilich unter einem ganz anderen Gesichtspunkt, wie der Titel seiner Abhandlung „Über Wasserstoffentziehung mittels Benzoylsuperoxyd“ erweist. Er erhitzte aromatische Kohlenwasserstoffe mit Benzoylperoxyd und erhielt bei Anwendung von Benzol etwas Diphenyl, bei Anwendung von Toluol eine Verbindung $C_{14}H_{12}$, bei Anwendung von m-Xylol eine Verbindung $C_{16}H_{16}$. Er erkannte, dass das Benzol für die Bildung des Diphenyls entbehrlich sei, da letzteres auch aus Benzoylperoxyd beim Erhitzen für sich entstand.

¹⁾ Bei Ausschluss von Wasser hat *C. Schall*, Z. El. Ch. **28**, 506 (1922) durch Anwendung von Manganbenzoat in geschmolzener Benzoësäure die elektrolytische Diphenylsynthese verwirklicht.

²⁾ Helv. **1**, 160 (1918).

³⁾ Helv. **3**, 25 (1920).

⁴⁾ M. **7**, 525 (1886).

Es schien uns notwendig, diesen Versuch im Vergleich mit den oben geschilderten zu wiederholen und auch die quantitativen Verhältnisse näher zu prüfen.

Das nach *H. v. Pechmann* und *L. Vanino*¹⁾ dargestellte aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte, bei 103° schmelzende Benzoylperoxyd wurde in der kleinen Stahlbombe in ein auf 180—200° vorerhitztes Ölbad gesenkt, worauf nach einigen Minuten eine dumpfe Detonation erfolgte. Beim Öffnen entströmte der Bombe fast reines Kohlendioxyd, während ein zähflüssiges Stoffgemisch sich mit Äther herauslösen liess, unter Zurücklassung von etwas Eisenbenzoat. Von 2-n. Natriumcarbonat wurde aus der ätherischen Lösung ein wenig Benzoësäure aufgenommen; die indifferenten Stoffe wurden im Vakuum destilliert. Bei 130° ging unter 12 mm weisses, in der Vorlage völlig erstarrendes, typisch riechendes Diphenyl über, das, durch Destillation mit Wasserdampf nochmals gereinigt, bei 70° schmolz. Aus einer höheren Fraktion (175 bis 200°), die nicht durch und durch erstarrte, liessen sich weisse krystalline Flitterchen (aus Alkohol) vom Smp. 204° isolieren, die wir für p-Diphenyl-benzol ansehen²⁾; leider ist seine Menge so gering, dass eine genaue Identifizierung nicht gelang. Das von *Lippmann* unter den Zersetzungsprodukten vermutete Phenylbenzoat konnten wir nicht auffinden. Die hochsiedenden, nicht krystallisierbaren, in ätherischer Lösung fluoreszierenden Fraktionen enthalten vermutlich hochmolekulare Kondensationsprodukte, die (ähnlich wie das Diphenylbenzol) aus den vorübergehend frei werdenden Phenylradikalen vielleicht unter Mitwirkung des Peroxydsauerstoffs entstanden sind.

Aus 8,8695 gr Benzoylperoxyd bekamen wir 2,5868 gr CO₂ (80,2% der Theorie) und 2,21 gr C₁₂H₁₀ (39,1% der Theorie); die Ausbeute an Diphenyl ist also gross genug, um den Ausspruch zu rechtfertigen, die Zersetzung des Benzoylperoxyds in der Hitze sei eine *Kolbe'sche* Synthese ohne Elektrolyse

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1922.

¹⁾ B. 27, 1511 (1894).

²⁾ Mikroelementaranalysen:

3,120 mgr Subst. gaben 10,645 mgr CO₂ und 1,72 mgr H₂O

3,692 mgr Subst. gaben 12,445 mgr CO₂ und 2,01 mgr H₂O

C ₁₈ H ₁₄	Ber. C 93,91	H 6,09%
	Gef. „ 92,73; 92,18	„ 6,16; 6,09%

Über das Verhalten von Calciumoxyd zu Wasser

von

V. Kohlschütter und W. Feitknecht.

(1. III. 23.)

Vor längerer Zeit haben *Kohlschütter* und *Walther* an anderer Stelle¹⁾ die Ablösung des Kalkes in einem allgemeineren Zusammenhang behandelt. Sie gingen von der Frage aus, unter welchen Bedingungen und in welcher Weise sich etwa Kolloidisierungsvorgänge in den schliesslich zu molekularer Zerteilung führenden Auflösungsprozess fester Stoffe einschieben können, und glaubten in den Erscheinungen bei der Einwirkung von Wasser auf den gewöhnlichen gebrannten Kalk Äusserungen einer solchen Aufteilung über eine kolloide Zwischenstufe sehen zu müssen. Tatsächlich liess sich an Hand der bekannten Tatsachen ein allgemeines Bild von der Natur der dabei auftretenden Produkte geben, und aus eingehenderen Versuchen ging jedenfalls das eine hervor, *dass auf der ersten Stufe der Bildung einer Kalklösung das Ineinandergreifen chemischer und kapillarchemischer Wirkungen die spezifischen Effekte verursacht*, denen der Kalk seit Alters seine Verwendung verdankt und die bei seiner chemischen Beschreibung immer hervorgehoben wurden.

Die Versuche sind inzwischen nach mehreren Richtungen fortgesetzt worden. Dabei wurden zwei trennbare Ziele verfolgt. Einerseits handelt es sich darum, ein *individuelles Objekt* von auffälligem Verhalten und praktischer Wichtigkeit rationell zu beschreiben. Diese Aufgabe kann nach dem folgenden im grossen und ganzen als gelöst angesehen werden, da sich die schon früher entwickelten Anschauungen genauer gestalten und begründen lassen. — Andererseits erscheinen nach dem sich ergebenden Bilde die Einwirkungsprodukte von Wasser auf Kalk als ein Material, an dem sich *das allgemeine Verhalten* bestimmter disperser Systeme vorteilhaft studieren lassen muss, da es vor anderen Stoffen die chemische Definiertheit und Einfachheit voraus hat. Hierfür musste vor allem eine Orientierung über die Abhängigkeit der Erscheinungen von bestimmten morphologischen Faktoren und ihre Reproduzierbarkeit, sowie über messend verfolgbare Eigenschaften gesucht

1. *El. Ch.* 25, 159 (1919). — Im folgenden bezeichnet: *K.* und *W.*

werden. In dieser Beziehung liegt noch kein abschliessendes Ergebnis vor; immerhin wurden Tatsachen festgestellt, die allgemein bei der Beurteilung disperser Substanzen von der Art des Kalkes in Betracht gezogen werden müssen.

I. Allgemeine Ergebnisse.

Um die Verbindung mit der früheren Arbeit herzustellen und die Wiedergabe unsrer neuen Versuche zu vereinfachen, legen wir zunächst kurz dar, wie man sich die Einwirkung von Wasser auf Kalk nunmehr zu denken hat. Die Begründung des Bildes im einzelnen kann erst an Hand des Beobachtungsmaterials gegeben werden; es erleichtert aber das Verständnis des letzteren, wenn schon hier die Vorstellungen, die sich aus ihm ergeben, eingeführt werden und auf die Versuchsgruppen hingewiesen wird, in denen sich die speziellen Beweise finden.

1. Die typischen Erscheinungen, die den Ablöschungsprozess des Kalkes begleiten, kommen nur zur Entwicklung, wenn Calciumoxyd verwendet wird, das durch Brennen von Carbonat oder einer ähnlichen Verbindung gewonnen wurde. Weder krystallisiertes Oxyd und Hydroxyd, noch Kalk, der zuvor durch Dampf abgelöscht wurde, geben so charakteristische Produkte wie den Kalkbrei und die Kalkmilch. Die chemische Natur der Reaktionskomponenten gibt also nicht den Ausschlag. Bezeichnend für ein geeignetes Material ist vielmehr, dass in ihm ein disperser Körper vorliegt, der durch topochemischen Abbau von Krystallen geformt wurde.

Die Entfernung flüchtiger Bestandteile aus der krystallisierten Verbindung verursacht, dass die im Raumbgitter verteilten CaO-Molekeln sich um gewisse Zentren zu Teilchen verdichten, die den Raum der ursprünglichen Krystalle gleichmässig aber nicht homogen erfüllen müssen, da die Form der letzteren erhalten bleibt und ihr Volumen sich nur wenig ändert. Von vornherein hat man dabei mit verschiedenen Grössenordnungen von Teilchen zu rechnen, denn die CaO-Pseudomorphosen lassen sich durch leichten Druck in Haufwerke ebenfalls disperser Körner zerlegen.

Der Zerteilungsgrad, bei dem die Verdichtung festgehalten wird, und die Art, wie die letzten Teilchen zu grösseren Einheiten und diese zum Körper zusammengefasst sind, müssen aus rein räumlichen Gründen verschieden sein, wenn man von verschiedenartigen krystallisierten Verbindungen ausgeht; sie müssen ferner mit der Natur und den Bedingungen der Zersetzungsreaktion, die mit der Wahl eines bestimmten

Ausgangsstoffes gegeben sind, wechseln, und schliesslich von der sonstigen Behandlung — der Dauer des Glühens etc. — abhängen. Einen ersten Ausdruck findet die Verschiedenheit der so entstehenden Bildungsformen in der „Lockerheit“, die angibt, der wievielte Teil des Pulvervolumens einer Form tatsächlich von Oxyd erfüllt ist.

Die primären Strukturelemente des Brennproduktes können sehr wohl Kriställchen sein. Die Temperatur, bei der die Verdichtung der CaO-Molekeln erfolgt, ist hoch genug, um eine gewisse Gitterordnung zu ermöglichen; die unvermeidlich längere Dauer des Brennprozesses wird dies unterstützen; in den nächstgrösseren sekundären Teilchen hätte man es dann mit Krystallitaggregaten zu tun. Die Frage liesse sich röntgenographisch entscheiden; sie fällt aber für die hier wesentlichen Vorgänge bei der Einwirkung von Wasser kaum ins Gewicht. Deren erster Schritt ist die topochemische Bildung von Kalkhydrat, die wegen ihrer grossen Affinität so rasch verläuft, dass die „Ordnungsgeschwindigkeit“ die „Häufungsgeschwindigkeit“¹⁾ nicht erreicht; denn dass erstere an sich gering ist, kann aus dem geringen Krystallisationsvermögen des Calciumhydroxyds geschlossen werden, das als Bodenkörper in seiner gesättigten Lösung nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann. So entstehen aus verschiedenen Oxydformen zuerst „substituierte“ Bildungsformen²⁾ von Hydroxyd, die allen weiteren Veränderungen zugrunde liegen.

2. Der topochemische Charakter der Hydroxydbildung tritt deutlich zutage, wenn die Ablöschung von Oxyd *durch Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur* erfolgt. Der Vorgang ist von Interesse, weil er die morphologische Wirkung der chemischen Wasserbindung isoliert zu betrachten gestattet. Sein *allgemeiner Verlauf* ist, dass ein Mol Wasser verhältnismässig rasch aufgenommen wird und dass die Wasseraufnahme unter allmählicher Verlangsamung noch etwas weiter gehen kann. Bei verschiedenen Bildungsformen ist jedoch seine *Geschwindigkeit* beträchtlich verschieden und die Unterschiede bleiben in gewissem Umfange erhalten, wenn das gebildete Hydroxyd noch einmal entwässert und erneut der Dampfeinwirkung ausgesetzt wird, obschon dabei eine Homogenisierung bzw. Verfeinerung des Ausgangsmaterials zu konstatieren ist.

Entsprechend den verschiedenen Dichten von CaO und Ca(OH)₂ findet bei der Dampfablöschung eine *Volumenvermehrung* des Kalk-

¹⁾ Vgl. Haber, B. 55, 1717 (1922).

²⁾ Vgl. Kohlschütter und Sedelínovich, Z. El. Ch. 29, 30 (1923).

pulvers statt, die in ihrer Abhängigkeit vom aufgenommenen Wasser und in ihrem Gesamtbetrage ebenfalls mit den Bildungsformen wechselt. Die „Lockerheit“ der Hydroxydformen geht im allgemeinen derjenigen der Oxyde parallel, aus denen sie entstanden; von Ausnahmen abgesehen, ist sie geringer als bei den Oxyden, woraus zu schliessen ist, dass das neugebildete Hydroxyd zum Teil in den Hohlräumen des Oxyds Platz findet. Demgemäss ist die mikroskopische Form der Hydroxydteilchen die gleiche wie beim Oxyd, nur sind die Körner etwas grösser. Bei grösseren Ausgangspseudomorphosen tritt ein Zerfall zu unfühlbarem Pulver ein; das optische Verhalten lässt aber keinen Zweifel, dass auch in den kleinsten sichtbaren Körnern noch feinste Heterogenitäten vorhanden sind.

3. Bereits nach diesen Beobachtungen haben wir in den trockenen Kalkpulvern *Gebilde vor uns, innerhalb deren gewisse strukturelle Einheiten von verschiedener Festigkeit und Dichte des Gefüges abgegrenzt werden müssen.* Hierbei wird davon abgesehen, dass ein Kalkpräparat als Ganzes ein Haufwerk von beweglichen Einzelkörnern bildet; die Kennzeichnung betrifft vielmehr schon die isoliert zu denkenden Körner der pulvrigen Masse.

Ein solches einzelnes Korn stellt zunächst einen relativ losen Verband kleinerer disperser Teilchen dar. Seine komplexe Natur folgt aus dem Verhalten des dampfgelöschten Kalkes gegen flüssiges Wasser; man kann es etwa einer starren Flocke vergleichen, die sich beim Einsturz des Carbonatgitters im Brennprozess durch Zusammenlagerung stabilerer Teilchen gerade so bildet, wie z. B. die grösseren lockeren Teilchen bei der Koagulation einer kolloiden Metallösung. Es muss jedoch als eine gewisse *Einheit* angesehen werden, da die Körner einer bestimmten Bildungsform im Mittel gleichartig, bei verschiedenen Formen aber charakteristisch verschieden sind und beim Übergang in Hydroxyd erhalten bleiben. Sind die Krystalle des Ausgangsmaterials klein, so entspricht ein Korn einem einzelnen pseudomorphen Krystall.

Die Ausgestaltung der Körner kann natürlich manchen Zufälligkeiten unterliegen. Hierin liegt offenbar die Ursache für die gelegentlichen *Abweichungen* in den Eigenschaften scheinbar gleichartiger Präparate und für den Einfluss, den z. B. die Art des Erhitzens bei der Darstellung des Oxyds hat. Das *Beständige* in der Bildungsform dagegen, ihre im allgemeinen weitgehende Reproduzierbarkeit, wurzelt in der Natur der dispersen Teilchen, die in den Körnern vereinigt sind. Es sind *verhältnismässig stabile Sekundärteilchen, die ihrerseits aus den primären Verdichtungsprodukten der CaO-Molekeln zusammengefügt sind.* Ihre Zahl,

Grösse und Anordnung wird von Form zu Form variieren; es sei auch betont, dass die Teilchen, die hier als sekundär und primär unterschieden werden, selbst noch wieder differenzierbare Strukturelemente sein mögen; die Benennung soll daher nur gewisse *Grössen-* und vor allem *Stabilitäts-*Ordnungen innerhalb der Körner bezeichnen. Die Notwendigkeit einer Gliederung in mindestens zwei Gruppen gesonderter Strukturbestandteile ergibt sich aber aus den folgenden Tatsachen.

4. Wird das in Dampf gelöschte Hydroxyd in Wasser gebracht, so werden zuerst die *Körner* durchtränkt, indem sich natürlich zugleich gesättigte Lösung bildet; bei der geringen Löslichkeit des Kalks hat dies jedoch keine wesentliche Verkleinerung derselben zur Folge. Mikroskopisch zeigt sich, dass sie zunächst in gleicher Grösse und Beschaffenheit vorhanden sind wie im trockenen Ausgangsmaterial, und ihr Verhalten als Aufschlammung bestätigt dies; höchstens wird eine geringe Dehnung beobachtet, die durch das Eindringen der Flüssigkeit in die Hohlräume zwischen den sekundären Teilchen verursacht wird, während es andererseits noch nicht zu einer Aufteilung kommt.

Gleichzeitig mit der Erfüllung der kapillaren Räume im Korn beginnt jedoch Wasser bezw. Lösung in die *Sekundärteilchen* einzudringen und an ihnen Veränderungen hervorzurufen, wie sie einem quellbaren Gel eigentümlich sind. Diese *Quellung* beansprucht *Zeit* und wird durch *Temperaturerhöhung* befördert. Durch sie vermehrt sich unmittelbar das Volumen der Teilchen und damit das des ganzen Kornes und vermindert sich dessen Dichte im Verhältnis zum Medium; *die eigentlichen quellungsfähigen Bestandteile der Körner sind aber die sekundären Teilchen.*

Der Vorgang ist an der *Schwebefähigkeit* der aufgeschlammten Körnermasse und des *Endvolumens*, das diese beim Absitzen erreicht, verfolgbar. Hierbei ergibt sich, dass mit der Zeit eine Lösung des Kornverbandes eintritt, bei der die gequollenen Sekundärteilchen beweglich oder allmählich abgesprengt werden, und dass weiterhin eine erneute Zusammenlagerung zu losen Flocken erfolgt. Krystallisiertes Hydroxyd gibt diese und andere charakteristische Erscheinungen nicht; allgemeine Voraussetzung für sie ist die disperse Beschaffenheit des Materials, die durch den Bildungsvorgang bedingt ist; das Verhalten im einzelnen aber wird durch die Unterteilung in der Struktur der Körner erklärt.

5. Im Verhalten der Suspension von *dampfgelöschtem* Kalk treten somit allmählich die sekundären Teilchen der ursprünglichen Körner in den Vordergrund, die sich durch ihre Quellbarkeit und die Flockenbildung als echte kolloide Micellen erweisen. Je mehr dies geschieht, desto mehr nähert sich die Aufschlammung einer Kalk-, „milch“, erreicht

aber nicht den relativ stabilen Zustand, der eine normale Kalkmilch an die Grenze kolloider Zerteilungen versetzt.

Beim Anrühren mit *wenig* Wasser tritt, ebenso wie bei der Suspension, eine Trennung in Flüssigkeit und Bodensatz ein. Bleibt letzterer unter der Flüssigkeit sich selbst überlassen, so erlangt er, ohne sein Volumen sichtbar zu ändern, zwar eine gewisse Steifheit und lässt sich durch Aufschütteln schwer wieder zerteilen; aber auch dieses Produkt hat weder die Dichte, noch die sonstigen Eigenschaften des gewöhnlichen Mörtelbreis. Aus seiner Sedimentationsgeschwindigkeit, seinem Endvolumen nach erneuter Zerteilung und seinen weiteren Veränderungen muss geschlossen werden, dass infolge der zunächst geringen Quellung, die die Teilchen im Verbands der Körner erfahren, die letzteren zu einer Art Gerüst aneinandergespreßt werden, das nur lose gefügt ist, aber zu seiner Zerlegung immerhin eine gewisse mechanische Arbeit beansprucht. Fallen infolge der fortschreitenden Quellung die Körner auseinander, so bilden die Sekundärteilchen ein loses flüssigkeitserfülltes Haufwerk ohne inneren Zusammenhang und daher ohne die Kohäsion des typischen Mörtels.

6. Die Bedingungen, unter denen die bisher betrachteten Systeme hergestellt wurden, sind nun aber nicht die, unter denen die Kalkablöschung normalerweise vorgenommen wird und zu den charakteristischen Gebilden führt, denn dies geschieht durch unmittelbare Einwirkung von wenig Wasser auf gebrannten Kalk. Arbeitet man in dieser Weise, so werden nicht nur *die chemischen und kapillaren Vorgänge nicht voneinander getrennt*, sondern es kommt auf sie auch von vornherein die beträchtliche Reaktionswärme der Hydroxydbildung zur Auswirkung.

Berücksichtigt man dies, so ergibt sich schon aus den Erfahrungen über das Verhalten des *dampfgelöschten* Hydroxyds fast ohne weiteres ein klares Bild vom Wesentlichen im Bildungsvorgang und in der Natur der mit *wenig* Wasser hergestellten Produkte. Alle Stufen, die im Vorhergehenden getrennt betrachtet wurden, werden hier sehr rasch durchlaufen und die einzelnen Wirkungen sind obendrein gesteigert. Gleichzeitig mit der chemischen Hydratisierung setzt bei stark erhöhter Temperatur die Quellung der Sekundärteilchen ein, die sofort zur Sprengung der Kornverbände führt. Jene werden daher zu den unmittelbar konstituierenden Bestandteilen der Masse, und, da das Reaktionsvolumen infolge der Anwendung einer relativ geringen Wassermenge beschränkt ist, sind sie es, die hier in derselben Weise gegeneinandergespreßt und in Verbindung gesetzt werden wie im Sediment einer Hydroxydsuspension die Körner selbst. Infolge ihrer grösseren Zahl und geringeren Grösse,

durch die die Dichtigkeit der Lagerung und die Berührungsmöglichkeit vermehrt ist, und dank des Umstandes, dass die Teilchen in gequollenem Zustande elastische Geltröpfchen sind, wird die Kohäsion der Masse erhöht, wobei die Verschiebbarkeit der Einzelteilchen durchaus gewahrt bleiben kann. So entsteht der plastische Kalkbrei, für den eine gewisse Elastizität und Formbeständigkeit charakteristisch ist.

Soweit die vorhandene Flüssigkeit nicht als Quellungsmedium in die Teilchen aufgenommen wurde, wird sie diese als Adsorptionsschicht umhüllen und ihren Zusammenhalt durch Grenzflächenkräfte vermitteln. Fügt man *mehr Wasser* hinzu, so verlieren die Teilchen ihren Zusammenhang und es entsteht eine Suspension von isolierten Micellen, die sich schliesslich in gesättigte Lösung und Bodenkörper trennen, aber ein immerhin längere Zeit bestehendes System, die wahre Kalkmilch, bilden kann. Je nach der Konzentration und den sonstigen Bedingungen geht der Sedimentation ausgesprochene Flockung voraus oder nicht. Der Bodensatz hat aber in keinem Falle mehr die Eigenschaften des ursprünglichen Kalkbreis, da die Micellen beim Absitzen nicht wieder in die enge Verbindung treten, die unmittelbar bei der Ablöschung zustande kommt.

Mit der Zerteilung des direkt entstandenen Breis gewinnt auch die *molekulare Auflösung* einen wesentlichen Anteil an den Erscheinungen. Wieweit die damit verbundene Ionenbildung an und in den Micellen gemäss den *Zsigmondy'schen* Vorstellungen von der Peptisation der Gele für die Stabilität der Kalkmilch und schon für die Entstehung des Kalkbreis ausschlaggebend ist, lässt sich vorläufig noch nicht sagen; dass sie eine Rolle spielt, scheint aus dem Verhalten der Systeme gegenüber Elektrolyten hervorzugehen. In diesem Zusammenhange erscheint daher die Bildung von Kalkbrei und Kalkmilch wirklich als Stufe im normalen Lösungsprozess, die bei bestimmter Beschaffenheit und geeigneten Löslichkeitsverhältnissen des festen Stoffes auftreten muss.

7. Die Raschheit und Intensität der Reaktion bei der gewöhnlichen Art der Kalkablöschung erschwert es, die Stufen ihres Verlaufs zu trennen und das Verhalten verschiedener Bildungsformen zu unterscheiden. Der Einfluss der Hydratationswärme lässt sich aber zurückdrängen, wenn man die Einwirkung von *Wasser in einem angemessenen Überschuss* vornimmt, ohne dass dadurch die für den Effekt ausschlaggebende *Kombination* der verschiedenen Vorgänge aufgehoben wird. Man kann dann sowohl die *Geschwindigkeit der chemischen Wasserbindung* als auch die *Beschaffenheit und Veränderung der Produkte* bei

verschiedenen Oxydformen vergleichen und damit vertiefte Vorstellungen von ihrer Eigenart gewinnen.

Die *Ablöschungsgeschwindigkeit* lässt sich calorimetrisch verfolgen. In der verschieden schnellen Abgabe der Hydratationswärme, die man bei verschiedenen Formen beobachtet, kommen die Unterschiede in der Schnelligkeit zur Geltung, mit der die topochemische Reaktion die Körner durchdringt. Bestimmend dafür sind in erster Linie die Dichtigkeit, mit der die Sekundärteilchen im Korn gelagert sind, und die Struktur der ersteren selbst; daneben spielt wohl die Löslichkeit oder Lösungsgeschwindigkeit eine Rolle, wie aus der Wirkung zu folgen scheint, die gewisse Elektrolyte schon auf die chemische Wasserbindung ausüben.

Die *Schwebefähigkeit* des in überschüssigem Wasser gelöschten Kalkes ist von Anfang an merklich grösser als beim dampfgelöschten Hydroxyd, — ein Zeichen, dass die Veränderungen, die sich bei letzterem erst *allmählich* zeigen, und auf eine Quellung der Sekundärteilchen mit nachfolgender Aufteilung zurückgeführt werden mussten, bei ersteren schon *mit* der Reaktion eintreten. Allerdings erreichen sie nicht sofort ihr Maximum, sondern nehmen mit der Zeit und durch Temperaturerhöhung noch zu. Die Bildungsformen weisen dabei beträchtliche Unterschiede auf. Alle Beobachtungen aber, die obendrein durch das Ergebnis von Versuchen über die *Viscosität* der Suspensionen und die *Zusammensetzung der abgesaugten Absetzungsprodukte* ergänzt werden, stehen mit den entwickelten Vorstellungen von der strukturellen Eigenart der dispersen Kalkformen im Einklang, wie in der Beschreibung der Versuche ohne weiteres hervortritt.

Wir sehen jetzt noch davon ab, spezielle Strukturbilder von den einzelnen Bildungsformen zu entwerfen, obwohl dies mindestens für einige bereits weitgehend möglich sein würde. Das Wesentliche ist für uns vorläufig die Feststellung, dass in den Dispersiden, die im gebrannten Kalk vorliegen, *bestimmte Strukturbestandteile abgegrenzt werden können, denen bestimmte Äusserungen im ganzen Erscheinungskomplex der Wassereinwirkung zugeordnet werden müssen.*

Unser Verfahren, die Konstitution disperser Körper aus ihrem Verhalten zu bestimmen und umgekehrt, einzelne Wirkungen auf die Eigenschaften einzelner Bestandteile zurückzuführen, kommt *methodisch* auf die Beweisführung hinaus, durch die man im Gebiete molekularer Verbindungen zu Strukturformeln gelangt. Damit gehen wir über die schon sonst etwa vorhandenen unbestimmteren Vorstellungen von der Natur des Ablöschungsprozesses und unsre eigene frühere Darstellung hinaus, indem wir präzisere Angaben machen, die sich uns auch durch ihre Übertragbarkeit auf andere Reaktionen schon sehr nützlich erwiesen haben.

II. Beschreibung der Versuche.

A. Das Versuchsmaterial.

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen.

Unsere ganze, schon ziemlich ausgedehnte Beschäftigung mit dem Kalk¹⁾ hat uns gelehrt, dass der Einhaltung vergleichbarer Bedingungen bei der Darstellung des Versuchsmaterials die höchste Aufmerksamkeit gewidmet werden muss, wenn brauchbare Resultate erzielt werden sollen. Dies gilt bereits für die Gewinnung der Ausgangsverbindungen, die durch Brennen in Oxyd übergeführt werden.

Als solche haben wir uns Calciumcarbonat, -oxalat, -hydroxyd und -nitrat selbst hergestellt und dabei einfache Verfahren angestrebt, um bei etwa notwendigen Wiederholungen der Operationen von Zufälligkeiten der Arbeitsweise, soweit das überhaupt möglich, unabhängig zu sein. Die Verbindungen wurden meistens in einer für die ganze Untersuchung ausreichenden Menge auf einmal dargestellt; wo dies nicht der Fall war, machten sich gewöhnlich kleine Ungleichheiten in den Präparaten bemerkbar.

Carbonat wurde bei gewöhnlicher Temperatur aus n. Calciumchlorid mit n. Ammoniumcarbonat gefällt, dem so viel Ammoniak zugesetzt war, dass Proben davon mit Calciumchlorid kein Kohlendioxyd entwickelten und der Niederschlag krystallinisch wurde.

Das Oxalat stellten wir in zwei Formen her: a) Beim Fällen von n. Calciumchlorid mit n. Ammoniumoxalatlösung bildet sich ein voluminöser flockiger Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen in Gestalt harter amorpher Klumpen erhalten wurde. (Zusammensetzung: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{CaO}$. Ber. 38,84%; Gef. 38,38%.) b) Eine gut krystallisierte Form entstand, wenn siedende n. Calciumchloridlösung mit n. Oxalsäure versetzt und auf dem Wasserbade so viel Ammoniak zugeführt wurde, dass die Flüssigkeit sauer blieb. Der Niederschlag wurde vier Stunden bei 70° in der Flüssigkeit belassen und nach zwei Tagen abgesaugt; (CaO Gef. 38,70%).

Von Calciumhydroxyd wurden drei Formen benutzt: a) n. Calciumchlorid wurde mit n. Natronlauge gefällt; das Produkt wurde abgesaugt, gewaschen, auf Ton abgepresst und im Exsiccator über Ätzkali getrocknet; es enthielt etwa $\frac{1}{2}$ Mol mehr Wasser als der Formel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entspricht. b) Durch Ablöschen von gebranntem Kalk in überschüssigem Wasser und längeres Aufbewahren darin wurde ein Hydroxyd erhalten, das, abgesaugt und getrocknet, feste Klumpen bildete und zerstoßen werden musste. Oxyde aus Carbonat und Oxalat gaben dabei fast identische Produkte; die Unterschiede, die, wie sich zeigen wird, ursprünglich bestehen, werden also durch diese Behandlung vollständig verwischt. c) Wurde Calciumoxyd in Wasserdampf gelöscht, so entstand Hydroxyd, das sich je nach dem Ausgangsmaterial verschieden verhielt.

¹⁾ Bei einer Untersuchung von A. Zellweger, deren Ergebnisse in anderem Zusammenhang verwertet werden sollen, haben sich weitere Erfahrungen hierüber ergeben.

2. Herstellung von Calciumoxyd.

Sämtliche Ausgangsstoffe wurden zur Überführung in Oxyd bei 900° im elektrischen Ofen erhitzt.

Anders als bei der Darstellung der Verbindungen wurde immer nur soviel Oxyd erzeugt, als für eine Versuchsreihe ausreichte, da grössere Mengen sehr schwer einheitlich zu erhalten sind und bei der Aufbewahrung ihre Veränderung sich nicht vermeiden lässt; die jedesmal zu verwendenden Proben hätten daher doch frisch geglüht werden müssen, wir hatten aber beobachtet, dass hierdurch auffällige Veränderungen hervorgerufen werden.

Über den Einfluss, den Brenndauer und Art des Erhitzens auf die Beschaffenheit des Kalkes haben, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt. Calciumcarbonat wurde geglüht, bis eine Probe mit Säure kein Kohlendioxyd mehr entwickelte, wozu ca. 1½ Stunden für 8—10 gr notwendig waren. Von dem über Natronkalk erkalteten Oxyd wurde 0,01 Mol in 15 cm³ Wasser abgelöscht und die Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmt (s. u.); der Rest des Oxyds wurde weiter geglüht und die Sedimentation in Intervallen wieder gemessen. Aus Fig. 1 ist zu ersehen, dass die Fallgeschwindigkeit des Hydroxyds bei kürzester Brenndauer relativ gross ist, später geringer wird, einen Minimalwert erreicht und dann wieder zunimmt. Dieselbe Veränderung zeigt sich, wenn für die gleiche Suspension die Ausflussgeschwindigkeit gemessen wird (Fig. 2). Die Viskosität nimmt mit der Brenndauer erst zu und dann wieder ab, um schliesslich ziemlich konstant zu bleiben.

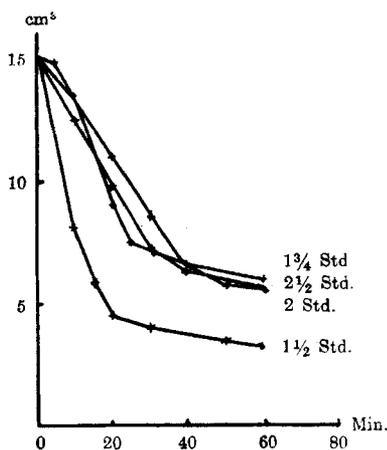


Fig. 1

Einfluss der Brenndauer.

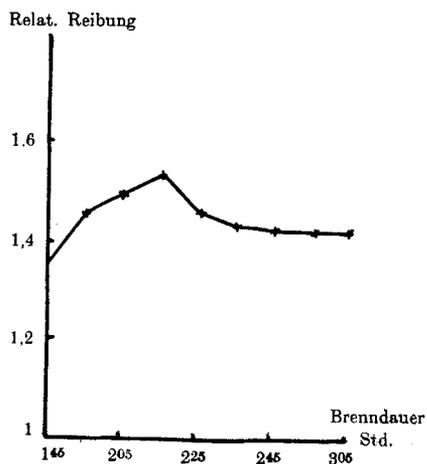


Fig. 2

Einfluss der Brenndauer.

Nach diesen Erfahrungen wurde die Glühzeit für die Oxyddarstellung auf zwei Stunden für 8—10 gr normiert.

Wird ein fertig gebrannter Kalk nach längerem Aufbewahren noch einmal kurz ge-
glüht, so liefert er meist eine Suspension von bedeutend grösserer Schwebefähigkeit,
erlangt aber nach weiterem Glühen seine anfänglichen Eigenschaften annähernd wieder.
(Vergl. Fig. 3. Die S-förmige Gestalt der oberen Kurve entspricht einer Flockung ursprüng-
lich feinst zerteilten Materials; s. u.)

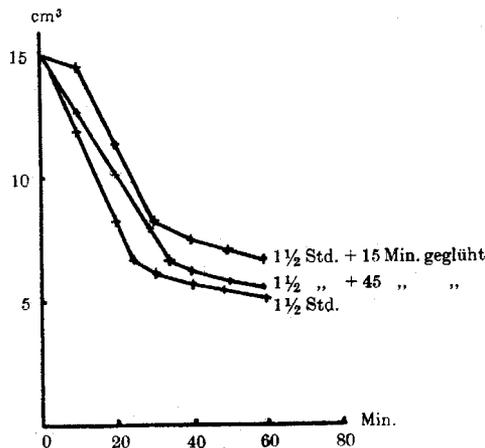


Fig. 3

3. Die Bildungsformen von Calciumoxyd.

Von weit nachhaltigerem Einfluss als die Umstände beim Glühen sind für die schliesslichen Eigenschaften eines Kalkes die benutzten Ausgangsmaterialien. Der Bildungsprozess verläuft verschieden, nicht nur weil die Verteilung von CaO im Raumbitter der ursprünglichen Substanz wechselt, sondern auch weil die Bedingungen der Zersetzung jedesmal andere sind.

a) CaCO_3 wurde unmittelbar bei 900° zersetzt. Die krystallinen Individuen des Ausgangsmaterials blieben dabei vollständig erhalten. Es waren zum kleinern Teil schöne Rhomboëder, zum grösseren jedoch Sphärolithe, und hierin liegt vielleicht die Ursache für die mitunter mangelhafte Reproduzierbarkeit der Resultate mit dieser Oxydart. — Die Oxydkörner waren weiss und undurchsichtig; beim Einbetten in stark lichtbrechende Flüssigkeiten (z. B. Nitrobenzol) wurden sie durchscheinend und bei 800-facher Vergrösserung war deutlich zu sehen, dass sie aus Teilchen von ca. 1μ Durchmesser aufgebaut waren; Polarisationserscheinungen deuteten darauf hin, dass in diesen noch feinere Heterogenitäten vorhanden sind. — Bezeichnung des Oxyds: CaOCO_2 .

b) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde zunächst über dem Brenner erhitzt, wobei Wasser und Kohlenoxyd leicht abgegeben werden. Die Masse schwoll hierbei stark auf, erlitt aber eine beträchtliche Kontraktion, als das Glühen bei 900° fortgesetzt wurde. Dabei zerkleinerten die Klumpen des amorphen Materials in kleinere harte Stücke, die im Mörser zerstoßen werden mussten. In den so erhaltenen Körnern waren bei 800-facher Vergrösserung gerade noch Teilchen erkennbar. Bezeichnung: CaOox. am .

Das krystalline Präparat lieferte gute Pseudomorphosen, in denen kleinere Teilchen ebenfalls sichtbar waren. — Bezeichnung: CaO Ox. kryst.

c) Ca(OH)_2 gab Oxydpräparate von der gleichen Form wie das Ausgangsmaterial: das aus wässriger Lösung durch Fällung oder Löslichung in überschüssigem Wasser erhaltene flockenartige Aggregate äusserst kleiner rundlicher Teilchen, die dampfgelöschten Hydroxyde Produkte, in denen die ursprünglichen Oxyde wieder zu erkennen waren. Bezeichnungen: CaO OH, gef. , CaO OH, sed. , CaO OH, Ox. , CaO OH, CO_2 .

d) $\text{Ca(NO}_3)_2$ gibt beim Erhitzen seiner Schmelze ein in Würfeln krystallisierendes Oxyd. Ein Präparat, das wir im offenen Tiegel bekamen, enthielt kleine Mengen krystallisierten Carbonats, wie aus der optischen Untersuchung hervorging; es wurde gleichwohl für einige Versuche benutzt. Reines Oxyd wurde — wenn auch nur in kleinen Mengen — erhalten, als wir das geschmolzene Salz im Vakuum erhitzen; es bestand aus kleinen isotropen Würfeln.

Zur weiteren Charakterisierung der verschiedenen Oxydformen wurde das *Volumen* bestimmt, das eine bestimmte Gewichtsmenge als *Pulver einnimmt*. Dieses hängt natürlich von der Grösse der Pulverkörner und ihrer Lockerheit ab und gestattet daher eine Vergleichung der letzteren, wenn die Pulver in gleicher Korngrösse angewendet werden. Wir konnten jedoch für sämtliche Bildungsformen nur eine obere Korngrösse festlegen, da durch das feinste Sieb, das wir zur Verfügung hatten, der grösste Teil des Materials hindurchging, so dass keine nach unten begrenzte Fraktion der Messung unterworfen wurde. Die Resultate sind daher nicht sehr genau. Bei Verwendung annähernd gleicher Mengen bekommt man aber für das gleiche Pulver ziemlich gut reproduzierbare Werte, so dass der Versuch zulässig ist, die erhaltenen Daten mit anderen Eigenschaften in Beziehung zu bringen.

Die mit ca. 1 gr Substanz in Messröhren mit $0,05 \text{ cm}^3$ -Teilung bestimmten Pulvervolumina wurden auf 1 Mol CaO umgerechnet. Ein anschauliches Bild von den strukturellen Unterschieden der Körner verschiedener Bildungsformen erhält man, wenn man unter Zugrundelegung der von *Brügelmann*¹⁾ für $\text{CaO}_{\text{kryst.}}$ gefundenen Dichte $3,251$ das in 100 cm^3 wirklich von Oxyd eingenommene Volumen berechnet. Der reziproke Wert dieser Grösse mal 100 wird als „Lockerheit“ bezeichnet und gibt an, der wievielte Teil eines Pulvervolumens von CaO erfüllt ist, oder auf ein wieviel Mal grösseres Volumen krystallisiertes Oxyd verteilt werden muss, um die Pulverdichte einer Bildungsform zu geben²⁾.

Die Bestimmungen sind in folgender Tabelle nach abnehmender Lockerheit (letzte Spalte) geordnet.

¹⁾ Z. an. Ch. **10**, 415 (1895).

²⁾ Vergl. *Kohlschütter* und *Eydmann*, A. **398**, 1 (1913).

Tabelle 1.

	Bildungsform	Volumen eines Mols Ausgangsmaterial	Volumen eines Mols CaO	Kontrakt. beim Glühen	Wirkl. Vol. CaO/100 cm ³ der Bildungsform	„Lockerheit“
1	CaO Ox. kryst.	156,5	110	46,5	15,6	6,38
2	CaO OH, Ox.	180	86	94	20,1	4,99
3	CaO CO ₂ II	136,5	85	51,5	20,2	4,95
4	CaO OH, gef.	115	77	38	22,4	4,45
5	CaO OH, CO ₂	110	67	43	25,7	3,89
6	CaO OH, sed.	106	66	40	26,1	3,83
7	CaO CO ₂ I	—	65	—	26,5	3,77
8	CaO Ox. am.	187,3	56	131,3	30,8	3,25
9	CaO NO ₂ (unrein)	—	38	—	45,4	2,2

In der 1. Spalte sind die Pulvervolumina der gesiebten Ausgangsmaterialien in cm³/Mol eingetragen. Die Differenz gegen die Volumina der daraus entstandenen Oxyde (Spalte 2) gibt die Volumkontraktion beim Brennen, berechnet auf 1 Mol CaO.

Die stärkste Zusammenziehung erfährt danach das amorphe Oxalat, bei dem sie mehr als $\frac{2}{3}$ des Anfangsvolumens beträgt; das Oxyd daraus weist dementsprechend eine geringe Lockerheit auf. Am wenigsten kontrahiert sich Hydroxyd, mit Ausnahme desjenigen aus CaO Ox. kryst. Das weitaus lockerste Produkt ist letzteres selbst, bei dem nur ca. $\frac{1}{7}$ des Volumens von Oxyd erfüllt ist; durch Löschen in Dampf und nachheriges Glühen wird es dichter, indem dann schon ca. $\frac{1}{5}$ aus Oxyd besteht. In der Tabelle sind zwei Präparate CaO CO₂ aufgenommen, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt wurden. Die Lockerheiten sind stark verschieden, indem bei I ca. $\frac{1}{4}$, bei II ca. $\frac{1}{5}$ des Volumens erfüllt erscheint; das Oxyd CaO OH, CO₂ hat die gleiche Lockerheit wie CaO CO₂ I, aus dem es erhalten wurde. Weitaus am dichtesten ist CaONO₂; das zu diesen Bestimmungen angewendete Oxyd war nicht ganz rein und enthielt neben ausgebildeten Krystallen auch noch amorphes Material; reines kristallisiertes Oxyd würde daher ein noch kleineres Volumen ergeben.

B. Ablöschung von Oxyd in Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur.

1. Die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme.

Über die Geschwindigkeit, mit der verschiedene Formen von CaO Wasser aufnehmen, wurden schon von K. und W. Versuche angestellt. Wir haben diesen Gegenstand nur nebenher im Zusammenhang mit der präparativen Bereitung der für unsere Versuche nötigen Mengen dampfgelöschten Kalkes verfolgt und die Abhängigkeit der Schnelligkeit der

Wasseraufnahme von der Bildungsform bestätigt gefunden. Die Gewichtszunahme von Oxyd, das sich neben Wasser unter einer Glasglocke befindet, erfolgt proportional der Zeit, bis 1 Mol aufgenommen ist; hierauf verlangsamt sie sich stark, wird aber in zulässiger Beobachtungszeit nicht null. Die Versuche waren sehr gut reproduzierbar, sobald weite Gefäße angewendet wurden und der Kalk nur in dünner Schicht ausgebreitet war; die Hydroxydbildung ist dann in durchschnittlich 5 Tagen für ca. 3 gr beendet. Durch Ausserachtlassung dieser Bedingungen bei einer Anzahl von Versuchen sind die Resultate für einige Formen nicht vergleichbar ausgefallen, weshalb wir von ihrer Wiedergabe absehen. Dagegen führen wir als charakteristisches Beispiel zwei einwandfreie Versuche mit CaO CO_3 und CaO Ox. am. an (Fig. 4). Es ist ersichtlich, dass das dichtere CaO Ox. am. an auch in dem Gebiet, wo die chemische Wasserbindung noch nicht beendet ist, langsamer Wasser aufnimmt als das lockere CaO CO_3 .

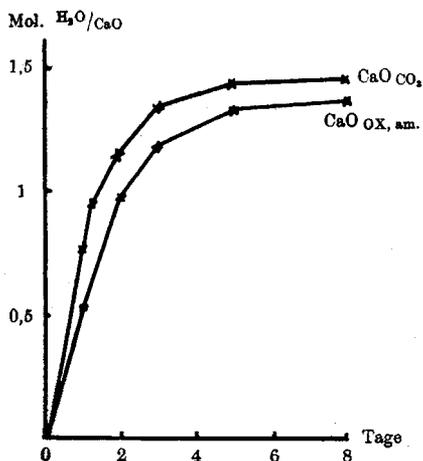


Fig. 4

2. Volumenzunahme des Kalks bei der Ablösung.

In horizontalliegenden graduierten Röhren von ca. $\frac{1}{2}$ cm Querschnitt wurden die verschiedenen Formen von CaO möglichst ausgebreitet der Wasserdampf einwirkung ausgesetzt und von Zeit zu Zeit zur Volumenmessung zusammengeklopft. Diese Anordnung gestattet aus den oben erwähnten Gründen keine genaue Verfolgung der Geschwindigkeit der Ablösung in Abhängigkeit von der Form, da der Fortschritt der Gewichtszunahme mit der Substanzmenge wechselt. Die

Beobachtungen über die *Abhängigkeit des Volumens von der aufgenommenen Wassermenge*, die wir in Fig. 5 wiedergeben, sind von dieser Unsicherheit frei.

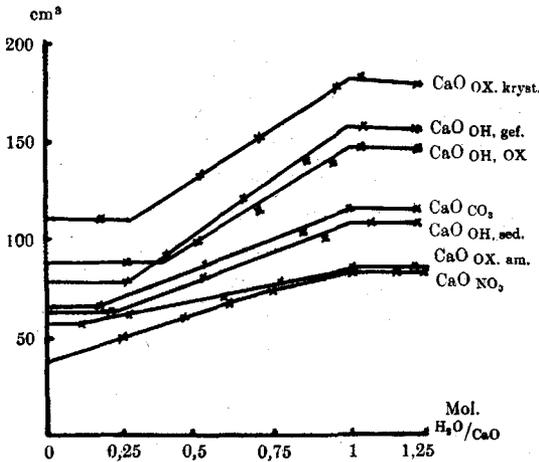


Fig. 5

Die ersten Wassermengen bedingen keine Volumenvergrößerung, und im allgemeinen kann um so mehr Wasser aufgenommen werden, bevor sich das Volumen vergrößert, je lockerer die Bildungsform ist. Hat einmal die Volumenzunahme begonnen, so wächst sie gradlinig mit dem gebundenen Wasser bis zu 1 Mol, worauf sie aufhört; sie scheint bei den lockeren Präparaten stärker zu sein als bei den dichten.

Berechnet man in derselben Weise wie beim Oxyd die „Lockerheit“, so findet man, wie aus Tab. 2 ersichtlich, dass diese in fast allen Fällen kleiner ist als beim Oxyd, woraus zu schliessen ist, dass ein Teil der Hohlräume des Oxyds nach der Umwandlung von Hydroxyd erfüllt ist. Im grossen und ganzen geht die Lockerheitsreihe der Hydroxyde derjenigen der Oxyde parallel.

Tabelle 2.

		Volumen eines Mols Ca(OH) ₂	Vol. Ca(OH) ₂ auf 100 cm ³ Hydroxyd	„Lockerheit“ des Hydroxyds	„Lockerheit“ des Oxyds
1	Ca(OH) ₂ Ox. kryst.	180	18,4	5,43	6,38
2	Ca(OH) ₂ OH, Ox.	140	23,7	4,23	4,99
3	Ca(OH) ₂ OH, gef.	160	20,7	4,83	4,45
4	Ca(OH) ₂ OH. CO ₃	118	28,1	3,56	3,89
5	Ca(OH) ₂ OH, sed.	107	31,0	3,23	3,83
6	Ca(OH) ₂ CO ₃	112,5	29,5	3,4	3,77
7	Ca(OH) ₂ Ox. am.	84	39,4	2,54	3,25
8	Ca(OH) ₂ NO ₃	82	40,0	2,48	2,2

3. Beschaffenheit der Ablöschungsprodukte.

Die im Dampf entstandenen Hydroxydpräparate bildeten, obwohl sie $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Mal Wasser mehr als der Formel entspricht enthielten, leichtbewegliche staubfeine Pulver und unterschieden sich hierdurch von den Oxyden, die sich leicht zu kleinen losen Klumpen ballten und an den Gefässwandungen hafteten, was besonders bei CaO CO_3 zutage trat. — Mikroskopisch zeigten die Körner die gleiche Form wie bei den Oxyden, nur waren sie etwas grösser. In Nitrobenzol erschienen sie vollkommen durchsichtig und waren kaum vom Einbettungsmittel zu unterscheiden; sehr schöne Interferenzerscheinungen, die bei Beleuchtung mit intensiven parallelem Licht auftraten, gaben den Beweis, dass sie eine sehr feine innere Struktur besaßen.

C. Verhalten des dampfgelöschten Kalkes in flüss. Wasser.

Die folgenden Versuche wurden mit CaO CO_3 ausgeführt, das sechs Tage der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt war und daher 1,1 $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ enthielt.

1. Versuche über die Schwebefähigkeit.

In 15 cm^3 kohlenstofffreien Wassers, die sich in einer graduierten Messröhre von 30 cm^3 Inhalt und ca. 1 cm Durchmesser befanden¹⁾, wurden 0,01 Mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gebracht und nach dem Aufschütteln die Fallgeschwindigkeit bestimmt. Die so erhaltene Kalkmilch enthielt also 37 gr $\text{CaO}/\text{L.}$, was nach *Lunge*²⁾ einem spezifischen Gewicht von 1,03 entspricht; in allen späteren Versuchen wurde dieses Verhältnis beibehalten.

Der Kalk setzte sich rasch zu Boden, und zwar ohne eine scharfe Grenze mit der überstehenden Flüssigkeit zu bilden. Nach 15 Minuten hatte sich die Suspension vollständig abgesetzt und der Bodensatz änderte sein Volumen in längerer Zeit kaum mehr. Er war dann ziemlich fest und liess sich schwer wieder aufschütteln, so dass die überstehende Flüssigkeit klar davon abgossen werden konnte. Gleichwohl enthielt er bedeutend weniger Hydroxyd als ein gewöhnlicher Kalkbrei, denn in dem schliesslich erreichten Volumen von 2,1 cm^3 waren 0,56 gr CaO enthalten; dies macht 268 gr pro L., was nach *Lunge* einem spezifischen Gewicht von 1,21 entspricht, während dem normalen Kalkbrei 1,35 bis 1,45 zukommt.

¹⁾ Bezüglich der Ausführung der Versuche vgl. *K.* und *W.*

²⁾ *Chem. Techn. Meth.* I. 428.

Einfluss der Zeit. — Die erwähnte Steifheit zeigte der Bodensatz nicht, wenn er gleich nach dem Absetzen wieder aufgeschüttelt wurde. Hieraus ist zu schliessen, dass in der Masse eine Quellung vor sich geht, durch die die Körner aneinandergedrückt werden und ein zusammenhängendes Gerüst bilden. Die Sedimentationsbeobachtungen bestätigen dies.

Wurde der Kalk gleich nachdem er ein annähernd konstantes Volumen von $2,7 \text{ cm}^3$ erreicht hatte (also nach 15'), wieder aufgeschüttelt, so sank er zunächst fast gleich rasch wie unmittelbar nach dem Einbringen des frischen Hydroxyds; das Endvolumen war jedoch grösser und betrug $3,0 \text{ cm}^3$. Nach 3-stündigem Stehen, Wiederaufschütteln, erneuter Sedimentation betrug es $3,3 \text{ cm}^3$; nach einem Tage erfolgte das Absetzen von Anfang an langsamer und es bildete sich bald eine scharfe Grenze. Das Endvolumen lag nunmehr eher etwas tiefer und verringerte sich noch etwas, als nach zwei Tagen die Kalkmilch von Anfang an mit scharfer Grenze sedimentierte; nach vier Tagen war noch eine bedeutende Verlangsamung zu konstatieren. Der Bodensatz liess sich nunmehr leicht aufschütteln.

Einfluss vorübergehender Erwärmung. — In Fig. 6 und 7 sind Versuche wiedergegeben, bei denen die Suspensionen, nachdem ihre Fallgeschwindigkeit unmittelbar nach dem Einfüllen bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt worden war, einige Zeit auf 50° und 90° erhitzt und nach dem Abkühlen aufs neue beobachtet wurden. Es wurde dabei $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus einem anderen $\text{CaO}\cdot\text{CO}_2$ benutzt als bei den vorhergehenden Versuchen, so dass die Resultate wohl unter sich, nicht aber mit jenen verglichen werden können.

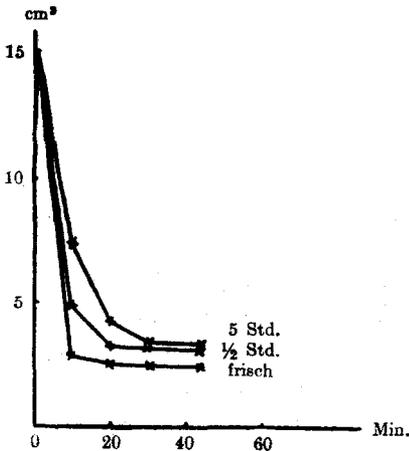


Fig. 6

$\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}_2$ dampfgeg. auf 50° erwärmt.

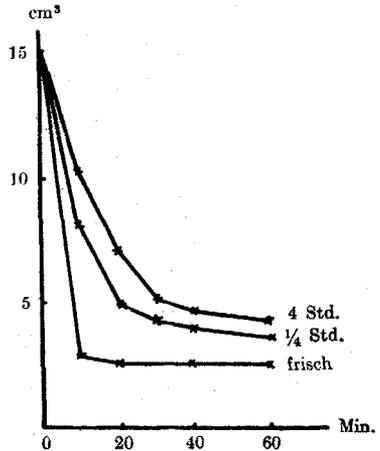


Fig. 7

$\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}_2$ dampfgeg. auf 90° erwärmt.

Nach halbstündigem Erwärmen auf 50° setzte sich der Kalk langsamer ab und die scharfe Grenze bildete sich früher aus; wurde länger erwärmt, so sedimentierte er noch weniger rasch und das Endvolumen war bedeutend grösser, indem es von 2,3 nach 1½ Stdn. auf 3,0, nach 5 Stdn. auf 3,1 wuchs; es nahm also auch hier mindestens nicht proportional der Zeit und der Schwebefähigkeit zu, wenn es auch nicht abnahm.

Eine halbe Stunde auf 90° erwärmt, sedimentierte der Kalk von Anfang an mit scharfer Grenze und langsamer als der 5 Stdn. auf 50° gehaltene. Noch geringer war die Fallgeschwindigkeit nach 1½-stündigem Erwärmen (in der Fig. nicht wiedergegeben); nach 4 Stunden war sie dagegen wieder etwas grösser. Das Endvolumen änderte sich entsprechend: es erreichte sein Maximum von 3,3 nach 1½ Std. und sank nach 4 Stdn. auf 3,1.

Die Deutung des Verhaltens ist schon im allgemeinen Teil gegeben. Durch eine Quellung der Sekundärteilchen findet bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zunächst eine geringe Volumenvergrösserung der Körner statt, so dass der Kalk zwar noch gleich rasch fällt, aber bereits ein grösseres Endvolumen gibt. Weiterhin beginnen sich mit fortschreitender Quellung die Körner teilweise zu zerteilen und die Sekundärteilchen fallen getrennt, wodurch sich das Absetzen verlangsamt, das Endvolumen aber verringert, da die abgesprengten Teilchen in die Zwischenräume der noch vorhandenen grösseren Körner sinken. Zugleich wird der Bodensatz leichter aufschüttelbar, denn da die Körner nicht mehr starr sind, bildet sich auch kein zusammenhaltendes Gerüst mehr aus. — Temperaturerhöhung beschleunigte die Vorgänge; mit zunehmender Zerteilung der Körner lagern sich aber die sekundären Teilchen aufs neue unter Flockenbildung zusammen, so dass der Zerteilungsgrad und damit die Schwebefähigkeit wieder zurückgeht.

Einfluss von Elektrolyten. — Über den Einfluss, den Ionenlösungen auf die Schwebefähigkeit des Kalkes haben, hat *A. Zellweger* in seiner Dissertation ausführliche Versuche angestellt. Er arbeitete mit Kalkmilch, die durch Ablöschen von CaO in überschüssigem Wasser hergestellt war und fügte nachträglich die Elektrolyte hinzu, während *K.* und *W.* den Kalk unmittelbar in den Elektrolytlösungen abgelöscht hatten. Die erhaltenen Resultate sind ziemlich kompliziert und die Beobachtungen bedürfen noch der Vervollständigung, ehe auf sie Bezug genommen werden kann. Es scheint sich zu ergeben, dass die Ionen nach den bekannten Reihen wirken, wie bei vielen anderen kolloiden Erscheinungen, doch wurden die Wirkungen, die sie einerseits auf das ganze System als Suspension, anderseits auf die innere Struktur der Teilchen als Gebilden, die kapillaren Einwirkungen zugänglich sind, haben, noch nicht getrennt, und es wird auch schwer sein, dies zu erreichen. Immerhin wird man annehmen dürfen, dass die ersteren sich sofort bemerkbar machen, während die letzteren Zeit beanspruchen,

und daher Änderungen in der Fallgeschwindigkeit, die unmittelbar nach dem Zusatz eines Elektrolyten eintreten, einem Einfluss auf die suspendierten Teilchen, solche die erst nach einiger Zeit zum Vorschein kommen, einer Veränderung im Innern der Micellen zuschreiben.

Wir haben nur einige Elektrolyte geprüft, bei denen *Zellweger* eindeutige Wirkungen beobachtet hatte. Im wesentlichen übereinstimmend mit seinen Versuchen fanden wir, dass NaCl und NaOH nur eine geringe zeitliche Wirkung ausüben, $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ und CaCl_2 in n. Lösung aber die Sedimentation mit der Zeit verlangsamen. NaOH bewirkt zuerst eine etwas geringere Fallgeschwindigkeit, doch ist das Volumen des Bodenkörpers kleiner als in reinem Wasser; bei NaCl ist der Einfluss fast null. Beides ist wohl nur auf eine Einwirkung auf die Teilchen zurückzuführen, ohne dass deren innere Struktur verändert wird. Ein Einfluss hierauf macht sich erst mit der Zeit bemerkbar; er ist aber nur gering und wirkt in dem Sinne, dass die Quellung behindert wird.

Auch bei CaCl_2 und $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ ist der Einfluss zuerst geringfügig; bei ersteren zeigt sich nach 6 Stdn. ein bedeutend langsames Fallen, das aber nach zwei Tagen wieder rascher ist; letzteres wirkt etwas langsamer, denn nach 5 Stdn. ist nur erst eine geringe Abnahme der Fallgeschwindigkeit zu konstatieren, die aber nach zwei Tagen sehr bedeutend geworden ist. Bei beiden Elektrolyten dürfte der Effekt mit einer Löslichkeitserhöhung für Calciumhydroxyd zusammenhängen.

2. Viscosimetrische Beobachtungen.

Bekanntlich gehen Änderungen in kolloiden Systemen vielfach mit solchen der Viscosität einher. *Wo. Ostwald*¹⁾ hat daher die Methode der Viscositätsbestimmung auch auf Suspensionen, an denen sich kolloidchemische Vorgänge abspielen, angewandt, u. a. bei der Untersuchung des Abbindeprozesses von Gips. Die Bedenken, die man gegen die Anwendung der Methode auf grobe, sich absetzende Suspensionen haben kann, hat er durch den Hinweis zerstreut, ihre Brauchbarkeit werde sich aus der Reproduzierbarkeit der Werte ergeben, unabhängig von der Frage, ob die erhaltenen Werte physikalisch genau dasselbe bedeuten wie die Viscositäten homogener Flüssigkeiten. Tatsächlich konnten *Luers* und *Schneider*²⁾ zeigen, dass die gebräuchlichsten Methoden, welche die Verfolgung der Quellung gestatten, nämlich die Bestimmung der Gewichtszunahme, die Volumenmessung und die Viscosimetrie zu Ergebnissen führen, die weitgehend miteinander übereinstimmen.

Unsere Versuche wurden mit einem Viscosimeter ausgeführt, das beiderseits mit Natronkalkröhrchen verschlossen war. Während des Ausflusses trat teilweise Entmischung ein, doch waren die Resultate gut reproduzierbar. Alle Messungen wurden mit demselben Instrument bei 25° angestellt; die Ausflussgeschwindigkeit für Wasser betrug unter diesen Bedingungen 163/5 Sek., die der Kalkmilch aus dampfgelöschtem Kalk nach den obigen Verhältnissen 192/5 Sek. Die relative Reibung der Kalkmilch berechnete sich danach zu 1,213.

¹⁾ *W. Ostwald* und *Wolski*, Koll. Z. **27**, 18 (1921).

²⁾ Koll. Z. **28**, 1 (1921).

Wird die Viscosität bei höherer Temperatur gemessen, so ist die Verringerung parallel der des Wassers; die Kalkmilch verhält sich also ähnlich einem lyophoben System. Wird sie dagegen einige Zeit erwärmt, und die Reibung dann bei 25° gemessen, so zeigt sich ein deutlicher Anstieg, wie aus Fig. 8 hervorgeht. Die Zunahme ist um so grösser, je höher erhitzt wurde, wird aber mit der Zeit kleiner und erreicht schliesslich ein Maximum, das um so eher eintritt und um so höher liegt, je höher die Temperatur war. Die Zunahme der Viscosität ist nicht sehr gross, doch geht auch aus diesem Resultat hervor, dass der Kalk eine Veränderung erleidet, die als Quellung gedeutet werden muss.

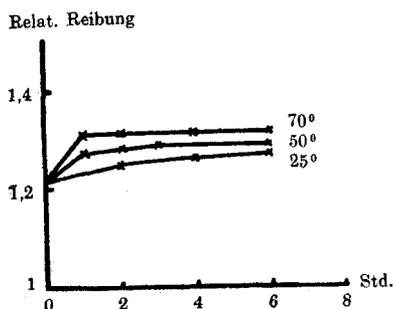


Fig. 8

Ca(OH)₂CO₃ dampfgel. erwärmt.

3. Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Um die Veränderung, die der Kalk im Wasser erleidet, festzustellen, haben wir schliesslich den Bodenkörper abgesaugt und in dem erhaltenen Kuchen den Wassergehalt ermittelt. Die Methode wurde schon mehrfach¹⁾ zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des abgelöschten Kalkes angewendet, doch wurden dabei sehr beträchtliche Drucke benutzt (250—300 Atm.), die nicht geeignet sind, die von uns ins Auge gefassten Veränderungen zu beobachten. *Seliwanow*²⁾ fand unter solchen Bedingungen, dass Calciumhydroxyd verschiedener Herkunft immer etwas mehr Wasser enthielt, als der Formel entspricht, und der Wassergehalt grösser war, wenn der Kalk längere Zeit unter Wasser gelegen hatte. Mit bedeutend geringeren Drucken arbeiteten *K.* und *W.*, die den durch unmittelbares Eintragen von Oxyd in über-

¹⁾ *Herzfeld*, C. 1897, II. 922. — *Karcz*, C. 1898, I. 434.

²⁾ Z. an. Ch. 85, 329 (1914).

schüssiges Wasser erhaltenen Kalkbrei unter 600 mm bei Ausschluss von Luftkohlendioxyd absaugten und Produkte von ca. 5 $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ erhielten.

Wir verfahren in gleicher Weise. Das Absaugungsprodukt nach der Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur war bröckelig und körnig; die Werte für den Wassergehalt differierten bis zu 0,2 Mol, lagen aber immer um ca. 4 $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$. Sehr auffallend waren die Resultate *nach dem Erwärmen der Suspension*. Wie aus Fig. 9 und 10 zu ersehen ist, nimmt mit der Dauer des Erwärmens der Wassergehalt zunächst zu, erreicht ein Maximum und sinkt nachher wieder. Ganz analog ist der Gang, wenn gleiche Zeit auf verschiedene Temperaturen erwärmt wurde. Nach 5-stündigem Erwärmen auf 30° betrug der Wassergehalt ca. 5 Mol; auf 50° erwärmt, war er wieder gleich gross wie vorher; bei 70° erreichte er ein Minimum mit etwas mehr als 3 Mol und kam wieder auf 3,6 Mol, wenn gleich lang auf 90° erwärmt wurde.

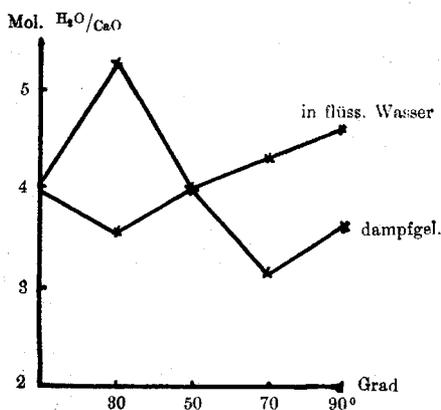


Fig. 9

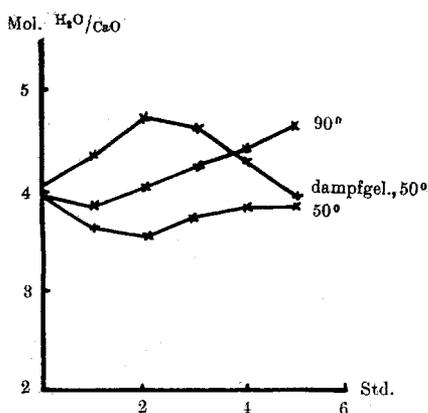


Fig. 10

Die Erklärung für diesen scheinbar im Gegensatz zu den Resultaten der Sedimentations- und Viscositätsversuche stehenden Gang ist darin zu sehen, dass das im Hydroxydkorn zwischen den Sekundärteilchen festgehaltene Wasser durch das Absaugen nicht entfernt wird. Bei gelindem Erwärmen quellen die Sekundärteilchen und vergrössern dadurch die Zwischenräume im Korn, der Wassergehalt wird also stark zunehmen. Wird aber länger oder höher (50 und 70°) erhitzt, so wird der Verband der Sekundärteilchen gesprengt, so dass sie beim Abpressen näher aneinandergedrückt und deshalb die Zwischenräume verkleinert werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beob-

achtungen über das Endvolumen, das aus der gleichen Ursache nach längerem Stehen eine Abnahme erfährt. Wird noch höher (90°) erhitzt, so geht, wie auch schon aus den Sedimentationsversuchen folgte, die Aufteilung nicht mehr weiter, während die Quellung der Sekundärteilchen nun so gross ist, dass wieder eine Zunahme des Wassergehaltes im Bodensatz gefunden wird.

4. Mikroskopische Beobachtungen.

Tropfen der Kalksuspension wurden, vor Kohlendioxyd durch ein Deckglas geschützt, auf Objektträger gebracht. Die Formen des ursprünglichen Carbonats zeigten sich noch vollkommen erhalten; die Körner waren schwach durchsichtig und aus kleinen Teilchen aufgebaut; diejenigen der erwärmten Kalkmlich waren grösser und hatten zum Teil ihre Form verloren, indem sie lose Flocken oder Aggregate der Sekundärteilchen bildeten. Während die Körner der frisch bereiteten Suspension vollkommen opak waren, wurden sie beim Erwärmen durchscheinend und nur die grössern Haufwerke der Hydroxydkörner waren weiss. Die Beobachtungen bestätigen somit durchaus die Anschauungen, die man sich nach dem Verhalten der Kalksuspension von der Konstitution der Teilchen machen muss.

5. Verhalten von krystallisiertem Calciumhydroxyd.

Wir stellten uns eine genügende Menge der Verbindung nach Lamy¹⁾ her, indem wir kaltgesättigtes Kalkwasser unter sorgfältiger Fernhaltung von Kohlendioxyd erhitzen. Der Niederschlag wurde unter Ausschluss von Kohlendioxyd abgesaugt und im Exsiccator getrocknet; die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Im gleichen Verhältnis wie bei den früheren Versuchen in Wasser gebracht, sedimentierte das Hydroxyd sehr rasch; bereits nach 5 Minuten bildete sich eine scharfe Grenze bei 2,5 cm³, und nach weiteren 10 Minuten war das Endvolumen von 1,2 cm³ erreicht, das also fast nur halb so gross war wie beim dampfgelöschten Kalk. Nach 4-stündigem Erwärmen auf 50° war die Fallgeschwindigkeit genau gleich gross wie vorher und änderte sich auch nach tagelangem Stehen nicht. Weder die Wärme, noch die Zeit hatten also irgendwie eingewirkt, woraus hervorgeht, dass die Veränderungen am dampfgelöschten Kalk nur auf seiner dispersen Natur beruhen.

¹⁾ A. Ch. [5] 14, 145 (1878).

D. Ablöschung von Calciumoxyd in überschüssigem Wasser.

1. Calorimetrische Verfolgung der Ablöschungsgeschwindigkeit.

Infolge der bedeutenden Hydratationswärme des Calciumoxyds, neben der andere Ursachen einer Wärmeentwicklung im Ablöschungsvorgang völlig zurücktreten, lässt sich am Temperaturanstieg die Geschwindigkeit beobachten, mit der die Reaktion ein Kalkpulver durchdringt. Sie wird vor allem bestimmt von der Struktur der Körner; da aber diese durch erhöhte Temperatur verändert wird, so hängt sie auch vom Verhältnis der angewendeten Kalk- und Wassermenge ab. Dieser Einfluss verschwindet, wenn man relativ viel Wasser nimmt, und es sind auch nur dann genauere Beobachtungen möglich.

Ein Dewar-Gefäß wurde durch einen dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch den ein Beckmann-Thermometer, ein Rührer und ein verschliessbares Einfüllrohr für den Kalk führten; der Rührer bestand aus einem Glasstab mit angeschmolzener Kupferspirale und lief in einem gut angepassten Glasrohr. Der Wärmeschutz dieses Calorimeters war recht gut; der Wärmeabfluss pro Grad und Minute betrug weniger als 0,001°; er wurde bei der Aufnahme der Kurven vernachlässigt, da es für unsere Zwecke nur darauf ankam, den Gang des Ablöschungsprozesses bei verschiedenen Kalkformen und in verschiedenen Lösungen zu vergleichen, nicht den genauen Betrag der Reaktionswärme zu ermitteln. Die Wärmekapazität des Apparates wurde mittels der Neutralisationswärme von verdünnter Salzsäure und Natronlauge bestimmt und ergab einen Wert von 16,47.

In 200 cm³ ausgekochten Wassers wurden 2,807 gr (= $\frac{1}{30}$ Mol) Calciumoxyd unter Rühren eingefüllt, was etwa 10–15 Sek. beanspruchte. Während der ersten Zeit wurde die Temperatur alle halben, später alle Minuten abgelesen. Der Anstieg war zuerst sehr rasch, verlangsamte sich nach ca. 1 Minute und näherte sich ganz allmählich dem Nullwert, der oft erst nach einer halben Stunde erreicht wurde. In den Figuren ist die Anfangstemperatur immer auf Null gesetzt; in Wirklichkeit lag sie um 17°.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche war, wie nicht anders zu erwarten, auch hier keine vollständige, sondern sowohl die Geschwindigkeit wie der schliesslich erreichte Endwert des Temperaturanstiegs schwankten etwas. Berücksichtigten wir aber bei der Ermittlung der entwickelten Wärmemengen den durch den Wärmeaustausch bedingten Verlust, so gelangten wir zu Werten, die um 15300 Cal. liegen; für drei verschiedene Bestimmungen ergaben sich 15220, 15280 und 15370 cal., was befriedigend mit dem von Dräger¹⁾ für 15° ermittelten Wert 15176 cal. übereinstimmt.

Die verschiedenen Bildungsformen zeigten eine beträchtlich verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit wie aus Fig. 11 hervorgeht.

¹⁾ Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesetzes, S. 92.

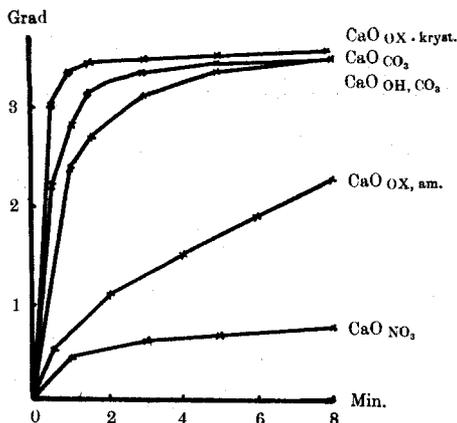


Fig. 11
Bildungsformen.

Von den untersuchten Formen löschte $\text{CaO}_{\text{OX. kryst.}}$ am raschesten: schon nach $\frac{1}{2}$ Minute war die grösste Wärmemenge abgegeben und nach $1\frac{1}{2}$ Minuten stieg die Temperatur nur noch wenig. Bei CaO_{CO_2} war die Reaktionsgeschwindigkeit geringer, obwohl immer noch gross; sie verlangsamte sich schon bei tieferer Temperatur merklich, so dass die entwickelte Wärme scheinbar geringer war als bei $\text{CaO}_{\text{OX. kryst.}}$; in Wirklichkeit berechnete sich aus der korrigierten Temperaturerhöhung die Reaktionswärme zu 15350 cal. Am langsamsten löschte CaO_{NO_3} ab. Seine Kurve setzt sich deutlich aus einem steilen und einem flachen Teil zusammen, was daher rühren mag, dass das amorphe Oxyd, das dem krystallisierten beigemischt war, rasch ablöscht, während das letztere nur sehr langsam reagiert. Zwischen diese Extreme ordnen sich die übrigen Bildungsformen ein. Aus den Versuchen folgt zugleich, dass wir es bei unseren Bildungsformen, mit Ausnahme von $\text{CaO}_{\text{OX. am.}}$ und CaO_{NO_3} , mit sehr löschtfähigen Kalksorten zu tun haben, denn der gewöhnliche Kalk erwärmt sich, im gleichen Verhältnis in Wasser gebracht nur langsam.

Einfluss von Elektrolyten. — Vor längerer Zeit hat Rohland¹⁾ über die Wirkung, die Zusätze zum Löschwasser auf die Ablöschungsgeschwindigkeit von Kalk haben, einige Versuche angestellt, bei denen er fand, dass der Vorgang „positiv oder negativ katalytisch beeinflusst“ werden kann. Seine Versuche waren jedoch ziemlich grob, und die Angaben über die Art der Einwirkung der verschiedenen Stoffe sind nur dürftig. Wir haben daher den Einfluss einiger Elektrolyte, die schon früher als besonders wirksam gegenüber dem gelöschten Kalk befunden wurden, noch genauer untersucht. Aus den Ergebnissen, die in Fig. 12, 13, 14 zusammengestellt sind, geht hervor, dass die Wirkung innerhalb der untersuchten Grenzen mit der Konzentration der Elektrolyte steigt.

¹⁾ Z. an. Ch. 21, 28 (1899).

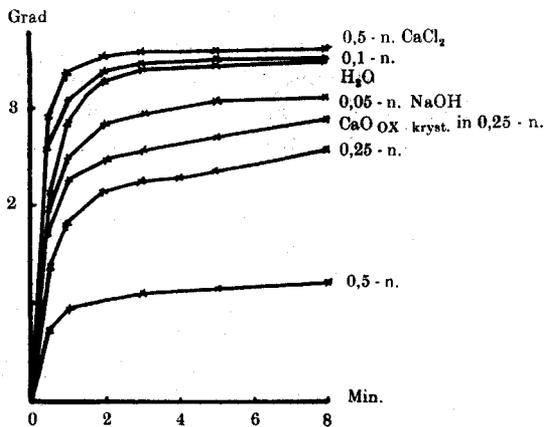


Fig. 12
 CaO_{CO_3} in CaCl_2 und CaOH gelöst.

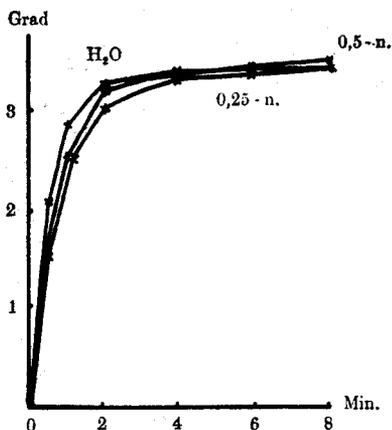


Fig. 13
 CaO_{CO_3} in $\text{NaO}_2\text{C}_2\text{H}_3$ gelöst.

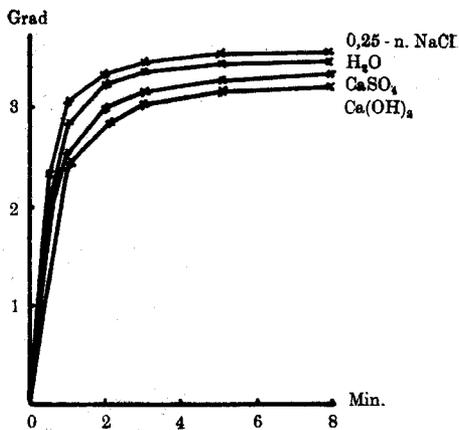


Fig. 14
 CaO_{CO_3}

Beschleunigend wirkten CaCl_2 und NaCl ; verlangsamt — wenigstens im Anfang — $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, Ca(OH)_2 , CaSO_4 und besonders stark NaOH ; ohne sichtbare Wirkung war Ammoniak. Charakteristisch ist, dass die Wärmeentwicklung zuerst rasch erfolgt und dann ziemlich plötzlich geringer wird. Bei NaOH ist die rasch entwickelte Wärme um so grösser, je geringer die Konzentration, und für gleiche Konzentration für das lockere CaO OX. kryst. grösser als für CaO_{CO_3} . Die verzögernde Wirkung steht vielleicht in Zusammenhang mit der von *d'Anselme*¹⁾ festgestellten

¹⁾ Bl. [3] 29, 936-(1903).

Tatsache, dass die Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Natronlauge mit wachsender Konzentration bedeutend stärker abnimmt, als der normalen Löslichkeitsverminderung entspricht. Auch in den von *Rohland* angegebenen verzögernden Lösungen ist Calciumhydroxyd schwerer löslich; dagegen trifft diese Erklärung nicht zu für die Wirkung von Natriumacetat.

Die entwickelte Wärmemenge war bei CaCl_2 und NaCl etwas grösser als in Wasser und betrug rund 15500 cal. Dies mag zum Teil daher rühren, dass beim Löschen in Wasser die letzten Mengen nur sehr langsam gebunden werden und die entsprechende Wärme daher der Beobachtung entgeht, während bei Gegenwart von CaCl_2 und NaCl die Reaktion rascher zu Ende geht. Nicht ausgeschlossen ist allerdings auch, wenigstens bei CaCl_2 , dass infolge einer chemischen Reaktion noch mehr Wärme frei wird; dagegen wird eine durch Adsorption bedingte Wärmeentwicklung zu gering sein, um sich in der beobachteten Weise geltend zu machen.

2. Versuche über die Schwebefähigkeit.

In der gleichen Weise wie bei den Versuchen mit dampfgelöschtem Kalk wurde 0,01 Mol CaO in dünnem Strahl in 15 cm^3 Wasser gebracht. Die meisten Formen fielen rasch zu Boden, wo bei den schnell ablöschenden eine merkliche Erwärmung und Versteifung der Masse eintrat. Nach dem Aufschütteln des Bodensatzes setzte sich das Hydroxyd fast in allen Fällen viel langsamer ab, als wenn durch vorherige Ablöschung im Dampf die chemischen und kapillaren Vorgänge getrennt wurden, wie aus Fig. 15 hervorgeht; es macht sich also von vornherein eine Quellung und Aufteilung geltend.

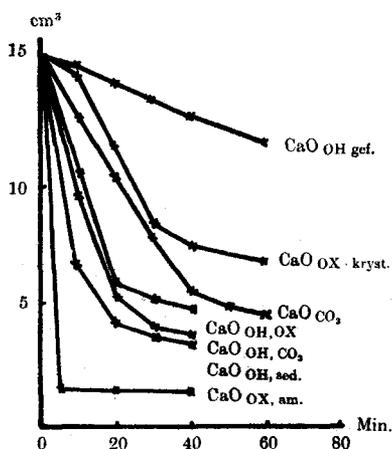


Fig. 15
Bildungsformen.

Zu den einzelnen Kurven sei folgendes bemerkt. Bei $\text{CaO}_{\text{Ox. kryst.}}$ fällt die S-förmige Gestalt auf. Die Fallgeschwindigkeit ist zuerst geringer als bei CaO CO_2 , wird dann rascher, verlangsamt sich aber früher, und das ganz allmählich erreichte Endvolumen ist ebenfalls grösser ($3,1 \text{ cm}^3$ gegen $2,7 \text{ cm}^3$). Der Verlauf kommt dadurch zustande, dass zunächst sehr weitgehende Zerteilung zu einer homogenen Kalkmilch eintritt, dann aber plötzlich sichtbare Flockenbildung beginnt, mit der das schnellere Fallen einsetzt. — Es ist dies dieselbe Erscheinung, die man beobachtet, wenn ein frisch hergestelltes Oxyd ein zweites Mal kurz geglüht wird. Wahrscheinlich lockert sich hierbei das Gefüge der Körner infolge des Entweichens von aufgenommener Luft oder Resten von Kohlendioxyd auf, so dass die Aufteilung beim Löschen vollständiger und daher auch die Flockenbildung begünstigt wird. Durch längeres Glühen wird die Auflockerung infolge Sinterung oder Rekrystallisation rückgängig gemacht, und der Effekt verschwindet. Man wird sich daher vorstellen dürfen, dass in $\text{CaO}_{\text{Ox. kryst.}}$ kleine Sekundärteilchen verhältnismässig locker im Kornverbände zusammengefasst sind, die bei der Ablöschung beweglich werden; sie liefern zuerst eine homogene feinteilige Kalkmilch, in der sich aber die Teilchen bald zu grösseren Flocken vereinigen; diese fallen rasch, bis sie sich gegenseitig berühren, worauf das Volumen nur noch langsam weiter zusammensinkt.

Wie sehr auch die Ausbildungsform eines chemisch gleichen Ausgangsmaterials das Verhalten beeinflussen kann, lehrt der Vergleich von $\text{CaO}_{\text{Ox. kryst.}}$ und $\text{CaO}_{\text{Ox. am}}$ welch' letzteres hier wiederum die schon bei den calorimetrischen Beobachtungen hervortretende geringe Reaktionsfähigkeit zeigt, also offenbar ein Produkt mit sehr dicht und fest gelagerten feinsten Teilchen darstellt.

Auch die aus verschiedenem Hydroxyd erhaltenen Oxyde zeigen verschiedene Eigenschaften. $\text{CaO OH}_{\text{gef.}}$ gibt ein ausserordentlich langsam sedimentierendes Hydroxyd mit grossem Endvolumen ($4,8 \text{ cm}^3$); es liegt also ein beim Ablöschen weitgehend in die Sekundärteilchen aufteilbarer Kalk vor. Die aus dampfgelöschten Kalken erhaltenen Oxyde fallen dagegen rasch, und zwar CaOH, CO_2 schneller als $\text{CaOH}, \text{Ox.}$, bei dem auch der flache Teil der Kurve bedeutend höher liegt; beide haben also die individuellen Unterschiede der Ausgangsstoffe in gewissem Betrage beibehalten, obwohl sie sich an sich rascher absetzen. Man wird auch dies Verhalten dahin zu deuten haben, dass durch die wiederholte Umwandlung eine dichtere und festere Lagerung der Teilchen in den Körnern herbeigeführt wird. — Auf die gleiche Ursache ist zurückzuführen, dass $\text{CaOH}_{\text{sed.}}$ eine rasch sedimentierende Kalkmilch gibt, wobei bemerkenswert ist, dass zwei von verschiedenen Oxyden herrührende Produkte sich nicht mehr unterscheiden.

CaO NO_2 bildet, wie zu erwarten, keine Kalkmilch; das in Wasser gebrachte Material setzt sich so rasch ab, dass wenige Minuten nach dem Aufschütteln das Endvolumen von $1,4 \text{ cm}^3$ erreicht ist.

Einfluss der Zeit. — Wenn das Hydroxyd mit Wasser in Berührung bleibt, so kann sich die Schwebefähigkeit vergrössern oder vermindern, doch ist ersteres das gewöhnliche. Ein Beispiel dafür zeigt Fig. 16 für $\text{CaO}_{\text{Ox. kryst.}}$, das während 36 Tagen im gut verschlossenen Sedimentationsrohr beobachtet wurde. Die nacheinander aufgenommenen Kurven liegen regelmässig übereinander und haben die typische, eine Flockenbildung anzeigende Gestalt; dem entspricht auch, dass das Endvolumen schon nach drei Tagen von $3,1$ auf $4,4 \text{ cm}^3$ stieg.

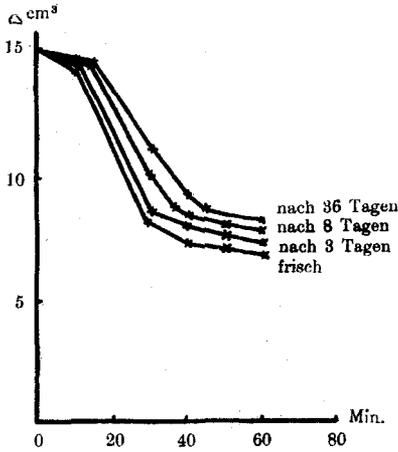


Fig. 16
CaO Ox. kryst.

Eine scheinbare Vergrößerung der Fallgeschwindigkeit mit der Zeit hat man in Fig. 17 für CaO CO_3 . Die Sedimentationskurve nach drei Tagen verläuft jedoch anfangs über der ersten, überschneidet sie zweimal und endet in einem grösseren Endvolumen. Man hat es also auch hier offenbar mit Flockenbildung in anfänglich feinteiligem Material, das sich mit der Zeit gebildet hat, zu tun.

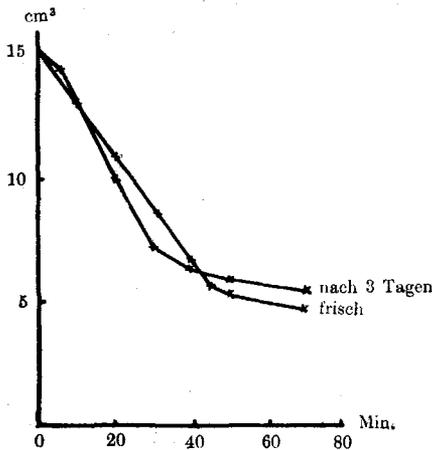


Fig. 17
CaO CO_3

Einfluss erhöhter Temperatur. — Die Wirkung vorübergehender Erwärmung wurde eingehend nur an CaO CO_3 in gleicher Weise wie beim dampfgelöschten Kalk untersucht. Aus Fig. 18 ist ersichtlich, dass kurzes Erwärmen auf 50° ein rascheres Fallen verursacht, längeres die Schwebefähigkeit erhöht. Wird höher erhitzt (vgl. Fig. 19 und 20), so ist die Fallgeschwindigkeit von vornherein geringer, wird aber — wie beim dampfgelöschten Kalk — mit der Zeit wieder grösser. Die Endvolumina sind von Anfang an grösser, nur bei dem längere Zeit auf 90° erhitzten Kalk war eine Abnahme vorhanden.

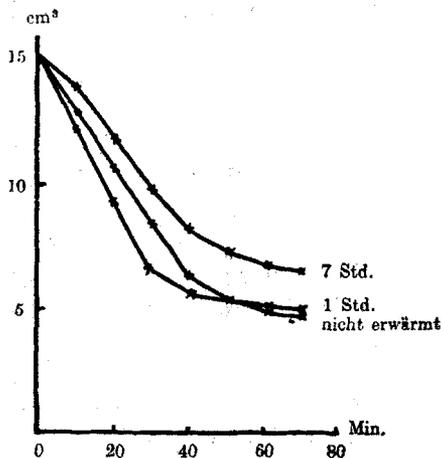


Fig. 18
 $\text{Ca(OH)}_2\text{CO}_3$ auf 50° erwärmt.

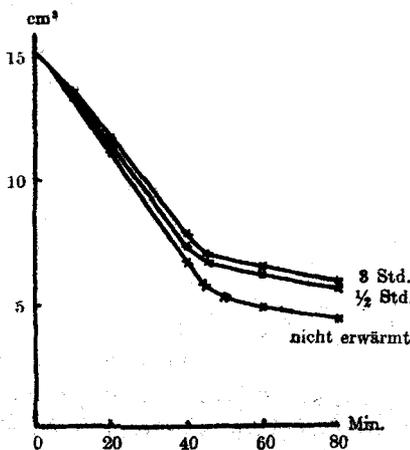


Fig. 19
 $\text{Ca(OH)}_2\text{CO}_3$ auf 70° erwärmt

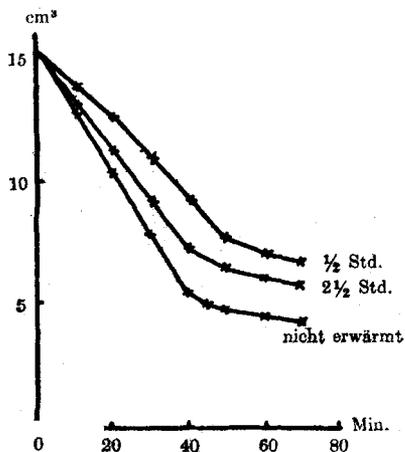


Fig. 20
 $\text{Ca(OH)}_2\text{CO}_3$ auf 90° erwärmt.

Auch aus diesen Resultaten geht deutlich hervor, dass der Kalk nach der Ablöschung Veränderungen durchmacht, die teils auf eine Quellung kleinerer Strukturbestandteile, teils auf eine Aufteilung grösserer zurückgeführt werden müssen.

3. Viscosimetrische Untersuchung.

2/300 Mol CaO wurden in 10 cm³ Wasser direkt im Viscosimeter gelöscht und durchgeschüttelt; die Konzentration der Suspension war also die gleiche wie bei den Sedimentationsversuchen. Entsprechend der grösseren Schwebefähigkeit ist auch die Viscosität der Kalkmilch grösser als die aus dampfgelöschtem Kalk.

Für verschiedene Bildungsformen wurden folgende Werte gefunden:

	Ausflusszeit (25°)	Relat. Reibung
CaO _{Ox. kryst.}	291/5 Sek.	1,839
CaO _{CO₃}	226/5 „	1,428
CaO _{Ox. am.}	179/5 „	1,130

Im allgemeinen entspricht danach grösserer Schwebefähigkeit und grösserem Endvolumen die höhere Viscosität.

Wird längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur erwärmt, und hernach die Ausflusszeit bei 25° gemessen, so findet man eine Zunahme der Viscosität, und zwar ist diese anfangs rascher als nach längerem Erwärmen und um so mehr, je höher die Temperatur war. Ein Maximum, wie es beim dampfgelöschten Kalk beobachtet wurde, war in dem untersuchten Zeit- und Temperaturgebiet nicht festzustellen.

Auch über den *Einfluss von Elektrolyten* wurden Versuche angestellt, doch sind hierbei verschiedene Komplikationen zu berücksichtigen und die Resultate noch nicht so übersichtlich, dass sie hier herangezogen werden sollten.

4. Zusammensetzung des Bodenkörpers.

Der Wassergehalt des unter 600 mm abgesaugten Sediments wurde fast gleich gross wie beim dampfgelöschten Kalk gefunden, nämlich zu 3,95 Mol H₂O/CaO als Mittel aus 4 Bestimmungen bei CaO_{CO₃} und CaO_{Ox. kryst.} Das Absaugungsprodukt bildete eine zähe, fettige Masse.

Die beim Absaugen einer vorher erwärmten Kalkmilch erhaltenen Resultate stehen in einem eigentümlichen Gegensatz zu den beim dampfgelöschten Kalk erhaltenen, wie aus Fig. 9—10 hervorgeht, wo die hierhergehörigen Kurven schon mitaufgenommen sind. Nach gelinder oder kurzer Erhitzung ist der Wassergehalt geringer als beim nichterwärmten Produkt; wird länger erwärmt, so steigt er und wird um so höher, je länger und je höher erhitzt wurde, so dass nach 5-stündigem Erwärmen ein maximaler Wert von 4,6 Mol erreicht wurde.

Dieses Verhalten ist wohl dahin zu deuten, dass beim Löschen die ursprünglichen Körner nicht vollständig aufgeteilt werden; erst beim Erwärmen werden sie aufgesprengt, weshalb der Wassergehalt abnimmt; wird weiter erwärmt, so macht sich die Quellung durch Zunahme des Wassergehalts bemerkbar. Auch nach längerem Erwärmen auf 90° wächst er noch, ein Zeichen, dass trotz beschleunigter Sedimentation noch Quellung stattfindet.

E. Einfluss von Temperatur und Elektrolytzusätzen auf den Ablöschungsprozess.

Die spezifischen Erscheinungen bei der normalen Kalklöschung beruhen darauf, dass einerseits chemische und kapillare Wirkungen ineinandergreifen, andererseits die Vorgänge infolge der auftretenden Reaktionswärme durch Temperaturerhöhung, sowie eventuell durch Anwesenheit dritter Stoffe beeinflusst werden. In den vorausgehenden Versuchsreihen wurden die Produkte untersucht, die unter möglicher Ausschaltung der letztgenannten Komplikationen erhalten werden; die folgenden Versuche sollten den Einfluss derselben zeigen.

1. Einfluss der Temperatur des Löschwassers.

Die mit Wasser beschickten Sedimentieröhren wurden in Bäder von bestimmter Temperatur gebracht, der gebrannte Kalk eingefüllt, und die Sedimentation später nach dem Aufschütteln bei gewöhnlicher Temperatur gemessen. Je nach der Bildungsform war das Resultat verschieden. Zwei charakteristische Versuche mit $\text{CaO}_{\text{Ox. kryst.}}$ und CaOCO_3 sind in Fig. 21 und 22 wiedergegeben.

Bei ersterem sind die Unterschiede für die Ablöschung bei 0° und 90° sehr gross; durch Erhöhung der Temperatur wird also offenbar ein stark aufgeteiltes und gequollenes Produkt erhalten. Viscosimetrische Versuche stimmen hiermit überein: die Ausflusszeiten (25°) in $\frac{1}{3}$ Sek. waren:

Bei	0°	18°	50°	90°
	215	282	350	365

$\text{CaO}\cdot\text{CO}_2$ verhielt sich entgegengesetzt: es sedimentierte um so rascher, je wärmer das Löschwasser war. Die Ursache dafür ist, dass durch die Ablöschung bei höherer Temperatur sofort eine starke Aufteilung, zugleich aber vermehrte Flockenbildung eintrat, die ihrerseits ein rascheres Fallen, aber auch ein grösseres Endvolumen nach sich zog.

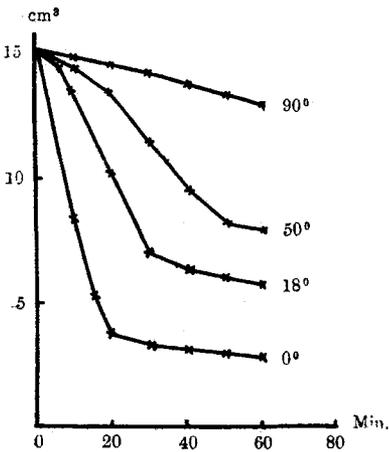


Fig. 21
 $\text{CaO}_{\text{Ox. kryst.}}$

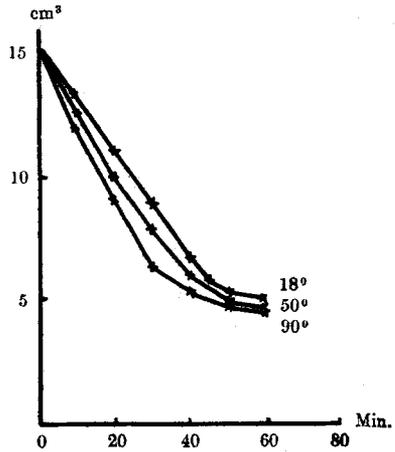


Fig. 22
 CaO_{CO_2}

2. Löschung zu Kalkbrei.

Mit Ausnahme von $\text{CaO}\cdot\text{NO}_3$ erhielten wir mit allen Bildungsformen beim Anrühren mit der dreifachen Menge Wasser einen guten, fetten Kalkbrei. Meist erfolgte sofort lebhaftere Reaktion unter Wasserverdampfung, nur $\text{CaO}_{\text{Ox. am.}}$ brauchte längere Zeit, bis die Erwärmung auftrat. Die Schwebefähigkeit der durch Verdünnen daraus erhaltenen Kalkmilch war zum Teil ähnlich der bei der unmittelbaren Ablöschung im gleichen Wasservolumen erhaltenen, zum Teil (z. B. besonders bei $\text{CaO}_{\text{Ox. am.}}$) wesentlich grösser.

3. Einfluss von Elektrolyten auf die Ablöschung.

Versuche in dieser Richtung wurden nur mit den wenigen schon früher als wirksam bezeichneten Elektrolyten ausgeführt, wobei jedoch das Augenmerk namentlich auf die nachträgliche Beeinflussung des Kalkes gelenkt war. Zum Vergleich dienten Schwebefähigkeit und Viskosität. Die Resultate stimmten sehr gut mit denen von *K* und *W*. überein, sollen aber übergangen werden, da sich allgemeinere Beziehungen noch nicht angeben lassen.

4. Mikroskopische Untersuchung des Ablöschungsvorgangs.

Kalkpulver, deren einzelne Körner sichtbar waren, wurden auf Objektträgern mit Wasser versetzt und unter dem Mikroskop beobachtet. Auch bei starker Vergrösserung war keine Veränderung an den Körnern zu bemerken; der Vorgang muss sich also an einem isolierten Korn — wahrscheinlich weil hier die Wärmewirkung nicht zur Geltung kommt — anders abspielen als beim Löschen grösserer Mengen.

In Tropfen normaler Kalkmilch sah man im durchfallenden Licht bräunlich durchscheinende Flocken und undurchsichtige Körner; im auffallenden Licht erschienen die Flocken milchig trübe, die Körner weiss. Bei 800-facher Vergrösserung war zu erkennen, dass die Flocken aus kleinen durchsichtigen Teilchen bestanden, und auch die unzerteilten Körner verrieten deutlich ihren Aufbau aus kleineren Bestandteilen. Die verschiedenen langsam sedimentierenden Formen ähnelten einander, besonders waren die Sekundärteilchen nicht zu unterscheiden; die flockenartigen Zusammenhäufungen wiesen dagegen deutliche Unterschiede auf, die sich auch photographisch festhalten liessen. Im polarisierten Licht waren die Sekundärteilchen isotrop; die Oxydwürfelchen von CaO NO_3 zerfielen, längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, in doppelbrechende Aggregate.

Bei CaO CO_3 waren die Flocken grösser als bei CaO, Ox. kryst. auch waren mehr unzerteilte Körner vorhanden, die aber nicht die Form des ursprünglichen Oxyds hatten. In einer durch Stehenlassen mit Natriumacetat erhaltenen, äusserst langsam sedimentierenden Kalkmilch war keine Flockenbildung mehr sichtbar; die Teilchen waren gleichmässig über das ganze Gesichtsfeld verteilt. Bei der Löschung in CaCl_2 - und NaCl -lösung blieben die Körner erhalten und ordneten sich sogar zu noch grösseren Aggregaten, so dass ein solches Hydrat dem dampfgelöschten Kalk ähnelte; in NaOH war dasselbe abgeschwächt zu beobachten. — Sehr verdünnte Kalkmilch zeigte im Spaltultramikroskop neben grossen undefinierbaren Teilchen und deutlich als Flocken erkennbaren Aggregationen viele kleine Teilchen in lebhafter Bewegung.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Sur les sels quaternaires des imidazols

par

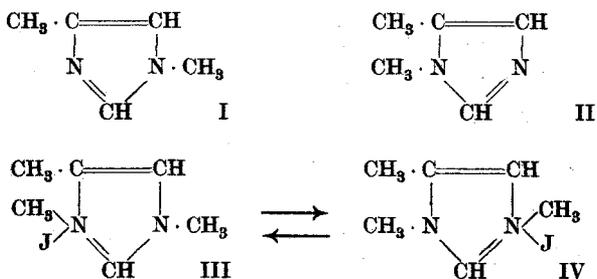
Jean Sarasin.

(10. III. 23.)

N₁₀

Le 1,4-diméthyl-imidazol (I) et le 1,5-diméthyl-imidazol (II) donnent tous deux avec l'iodure de méthyle le même iodométhylate¹⁾, fondant à 160—163°

L'identité des deux composés III et IV qui devraient se former dans ces réactions peut s'expliquer par l'oscillation des doubles liaisons dans le cycle de l'imidazol, accompagnée de celle de l'halogène entre les deux atomes d'azote.



L'halogène n'a donc pas de position fixe et déterminée dans le noyau hétérocyclique.

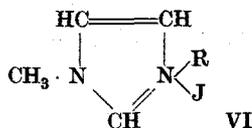
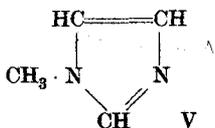
Quelles peuvent être les conséquences de ce fait dans la décomposition que doivent subir par la chaleur les sels quaternaires d'imidazols en alcoyl-halogènes et alcoyl-imidazols?

Les alcoyles fixés aux azotes étant différents, avec lequel des deux l'iode partira-t-il? L'atome d'iode sera-t-il influencé dans son oscillation par un élément électro-négatif (un atome de chlore par exemple) fixé à un atome de carbone 4 ou 5?

C'est ce qui m'a paru intéressant à étudier.

¹⁾ Pyman, Soc. 97, 1815 (1910).

J'ai préparé dans ce but un certain nombre de sels quaternaires (VI) du 1-méthyl-imidazol¹⁾ (V), en faisant varier la nature de l'alcoyle R et en les soumettant à l'action de la chaleur.



Voici les résultats obtenus:

1. L'iodométhylate du 1-méthyl-imidazol, chauffé dans le vide, se décompose intégralement en iodure de méthyle et 1-méthyl-imidazol (P. E. 195—196°. Picrate P.F. 158—159°).

2. Chauffé dans les mêmes conditions, l'iodo-éthylate est transformé en 1-méthyl-imidazol et 1-éthyl-imidazol, déjà décrit par *Dedichen*²⁾ (P. E. 205—206°. Picrate P.F. 170—171°), avec dégagement d'iodures d'éthyle et de méthyle.

3. L'iodo-isoamylate se comporte de même en donnant en parties égales du 1-méthyl-imidazol et du 1-isoamyl-imidazol, préparé par *Wallach*³⁾. (P. E. 242—243°. Picrate P. F. 103—104°.)

4. Le bromobenzylate par contre ne fournit pas trace de 1-benzyl-imidazol, mais se décompose intégralement en 1-méthyl-imidazol et bromure de benzyle. (Cette décomposition anormale est due probablement au radical benzyle et non au brome, comme le prouve la décomposition normale du bromo-allylate du 1-méthyl-4-(5)-chloro-imidazol mentionnée plus bas.)

Les sels quaternaires du 1-méthyl-imidazol se comportent donc comme si l'atome d'halogène, se dégageant avec l'un ou l'autre des groupements alcoyles, n'avait pas de position préférée.

J'ai préparé en outre différents sels quaternaires du 1-méthyl-4-(5)-chloro-imidazol (P. E. 200°) obtenu par *Wallach*⁴⁾ à partir de la diméthylloxamide, et j'ai étudié leur décomposition par la chaleur.

1. L'iodométhylate (P. F. 174—175°) du 1-méthyl-4-(5)-chloro-imidazol, chauffé dans le vide à 220—230°, se transforme quantitativement en iodure de méthyle et en un nouveau 1-méthyl-5-(4)-chloro-imidazol, bouillant à 250—252°, soit cinquante degrés plus haut que

¹⁾ *H. Goldschmidt*, B. 14, 1845 (1881).

²⁾ B. 39, 1841 (1906).

³⁾ A. 214, 322 (1882).

⁴⁾ A. 184, 51 (1877) et A. 214, 257 (1882).

son isomère. Ces deux 1-méthyl-4-(5)-chloro-imidazols donnent par réduction avec le sodium et l'alcool du 1-méthyl-imidazol et par combinaison avec l'iodure de méthyle le même iodométhylate (P. F. 174—175°).

L'isomérisie des deux composés ne réside donc que dans la position du méthyle par rapport au chlore.

2. L'iodo-éthylate du 1-méthyl-4-(5)-chloro-imidazol de *Wallach* se décompose dans les mêmes conditions en iodure de méthyle et en 1-éthyl-5-(4)-chloro-imidazol (P. E. 258—260°), qui peut être réduit en 1-éthyl-imidazol.

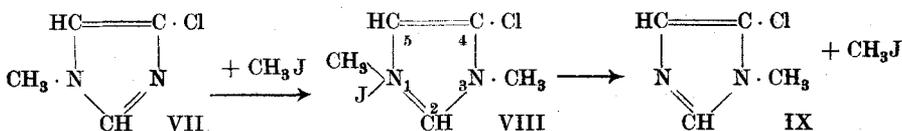
3. L'iodo-isoamylate se transforme de même en 1-isoamyl-5-(4)-chloro-imidazol (P. E. 286—288°) réductible en 1-isoamyl-imidazol.

4. Le bromo-allylate est décomposé dans les mêmes conditions en 1-allyl-5-(4)-chloro-imidazol (P. E. 129—131°, 12 mm.); le brome se comporte donc dans cette réaction comme l'iode.

5. Le bromobenzylate par contre ne donne pas trace de benzyl-chloro-imidazol (analogie avec le bromobenzylate du 1-méthyl-imidazol).

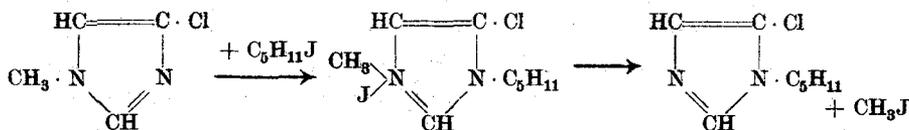
Ces expériences permettent d'établir avec assez de certitude la constitution du 1-méthyl-4-(5)-chloro-imidazol de *Wallach* et du dérivé isomérique obtenu par distillation de leur iodométhylate commun.

L'atome d'iode de ce dernier sel (VIII), subissant l'influence répulsive de l'atome de chlore fixé au carbone 4, est arrêté dans son oscillation entre les deux atomes d'azote 1 et 3. Empêché de s'approcher de l'azote 3 voisin du chlore, il vient se fixer à l'azote 1 le plus éloigné et, sous l'action de la chaleur, est éliminé avec le méthyle fixé au même atome d'azote 1. Nous avons là un exemple de répulsion de deux éléments électro-négatifs.



Le 1-méthyl-4-chloro-imidazol (VII) est donc très probablement le composé bouillant à 200° de *Wallach*, le 1-méthyl-5-chloro-imidazol (IX) le composé bouillant à 250—252° obtenu par décomposition de l'iodométhylate auquel il faudrait dès lors attribuer la formule VIII.

Les éthyl-, allyl-, isoamyl-chloro-imidazols obtenus par décomposition des sels quaternaires du 1-méthyl-4-chloro-imidazol sont donc des 1-alcoyl-5-chloro-imidazols, formés suivant la réaction :

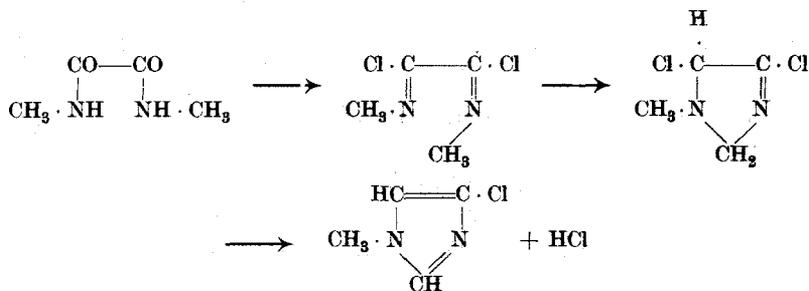


Cette hypothèse peut être soutenue par d'autres faits expérimentaux déjà connus.

*Pyman*¹⁾ a obtenu par méthylation du 4-(5)-méthyl-imidazol un mélange de 1,4-diméthyl-imidazol I (P. E. 198—199^o) et de 1,5-diméthyl-imidazol II (P. E. 224—225^o). Les imidazols disubstitués 1,5 ont dans les deux cas un point d'ébullition plus élevé que les isomères disubstitués 1,4.

D'autre part le même auteur²⁾ par méthylation du 4-(5)-méthyl-5-(4)-nitro-imidazol a obtenu 233 parties de 1,4-diméthyl-5-nitro-imidazol contre une partie de 1,5-diméthyl-4-nitro-imidazol, le groupement nitro provoquant la formation du dérivé disubstitué 1-méthyl-5-nitro-, comme l'atome de chlore celle du 1-méthyl-5-chloro-.

Ces faits permettent d'établir que le 1-méthyl-4-chloro-imidazol se forme probablement à partir de la diméthylxamide et du pentachlorure de phosphore de la façon suivante :



J'ai du reste l'intention d'étendre ces recherches au 1-éthyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol de *Wallach*, et aux benzimidazols halogénés et de comparer en outre la décomposition de leurs pseudobases avec celle des bases quaternaires aliphatiques.

¹⁾ Soc. **97**, 1815 (1910).

²⁾ Soc. **121**, 2616 (1922).

Sels quaternaires du 1-méthyl-imidazol.

J'ai préparé l'iodométhylate, l'iodo-éthylate, l'iodo-isoamylate et le bromobenzylate du 1-méthyl-imidazol en chauffant quelques heures au bain-marie des quantités équimoléculaires de ce composé et de l'alcoyl-halogène correspondant, dans cinq fois leur poids de benzène sec.

Ces sels cristallisent pour la plupart par refroidissement de la solution. Ils sont hygroscopiques, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles par contre dans l'éther et le benzène. Leur point de fusion n'a pas été déterminé de façon exacte par suite de la difficulté de la recristallisation. Séchés dans le vide, ces sels ont été à l'état brut soumis à la décomposition par la chaleur.

Sels quaternaires du 1-méthyl-4-chloro-imidazol.

L'addition d'alcoyl-halogène se produit moins facilement au méthyl-chloro-imidazol qu'au 1-méthyl-imidazol, néanmoins dans les mêmes conditions. Ces sels sont bien cristallisés, stables à l'air humide, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et le benzène. Ils ont été presque tous recristallisés dans l'acétone.

Iodométhylate	P. F. 174—175°
Iodo-éthylate	P. F. 156—157°
Iodo-isoamylate	P. F. 118—119°
Bromo-allylate	P. F. 141—142°
Bromobenzylate	P. F. 107—109°

Décomposition des sels quaternaires par la chaleur.

Chauffés dans le vide (12 mm. de Hg) dans un appareil à distiller, tous ces sels sont décomposés intégralement en alcoyl-halogène, qui passe dans la trompe, et alcoyl-imidazol qui distille.

Les sels du 1-méthyl-imidazol subissent cette décomposition à des températures variant de 260 à 300°, ceux du 1-méthyl-4-chloro-imidazol de 220 à 230°.

Le distillat, débarrassé par dissolution dans l'éther d'un peu de sel quaternaire reformé pendant la distillation, est soumis au fractionnement.

Les 1-alcoyl-imidazols obtenus par décomposition des sels quaternaires du 1-méthyl-imidazol, caractérisés par leur point d'ébullition et leur picrate, ont été déjà mentionnés dans la première partie de cet exposé.

Quant aux produits obtenus à partir des sels du 1-méthyl-4-chloro-imidazol, ils sont nouveaux et méritent une description spéciale.

J'ajouterai que je les ai réduits en 1-alcoyl-imidazols avec un léger excès de sodium en fil en suspension dans l'éther et très peu d'alcool. Il suffit ensuite d'ajouter un peu d'eau et de retirer par distillation l'imidazol de sa solution étherée. La réduction avec l'acide iodhydrique et le phosphore, préconisée par *Wallach*¹⁾, donne de mauvais résultats.

1-méthyl-5-chloro-imidazol.

Se forme quantitativement par décomposition de l'iodométhylate du 1-méthyl-4-chloro-imidazol à côté de traces de ce dernier composé.

Son point d'ébullition est situé à 250—252°.

0,1903 gr. subst. ont donné 0,2855 gr. CO₂ et 0,0761 gr. H₂O

0,2006 gr. subst. ont donné 0,2458 gr. AgCl

Calculé pour C₄H₅N₂Cl C 41,19 H 4,33 Cl 30,43%

Trouvé „ 40,92 „ 4,47 „ 30,31%

Très soluble dans l'eau, l'alcool, et les dissolvants organiques. Son picrate fond à 166—167° (alcool), soit un degré plus haut que le picrate du composé isomérique (le mélange des deux sels fond par contre beaucoup plus bas).

0,1678 gr. subst. ont donné 0,2163 gr. CO₂ et 0,0376 gr. H₂O

0,1844 gr. subst. ont donné 0,0770 gr. AgCl

Calculé pour C₁₀H₈O₇N₃Cl C 34,73 H 2,33 Cl 10,26%

Trouvé „ 35,15 „ 2,51 „ 10,33%

Son iodométhylate fond à 174—175°; mélangé à l'iodométhylate de l'imidazol isomérique, il fond à la même température.

Réduit par le sodium et l'alcool, le 1-méthyl-5-chloro-imidazol est transformé en 1-méthyl-imidazol (P. E. 195—196°. Picrate P. F. 158—159°)

1-éthyl-5-chloro-imidazol.

Est obtenu avec un très bon rendement par distillation de l'iodoéthylate du 1-méthyl-4-chloro-imidazol et bout à 258—260°.

0,1617 gr. subst. ont donné 0,2681 gr. CO₂ et 0,0773 gr. H₂O

0,1891 gr. subst. ont donné 0,2094 gr. AgCl

Calculé pour C₈H₇N₂Cl C 45,96 H 5,41 Cl 27,17%

Trouvé „ 45,22 „ 5,35 „ 27,39%

¹⁾ A. 214, 308 (1882).

Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Son picrate fond à 146—147° (alcool).

Son iodométhylate est identique à l'iodo-éthylate du 1-méthyl-4-chloro-imidazol et fond à 156—157°. Il est réduit par le sodium et l'alcool en 1-éthyl-imidazol (P. E. 205—206°. Picrate P. F. 170—171°).

1-isoamyl-5-chloro-imidazol.

Se forme par décomposition de l'iodo-isoamylate du 1-méthyl-4-chloro-imidazol et bout à 286—288°.

0,1729 gr. subst. ont donné 0,3488 gr. CO₂ et 0,1167 gr. H₂O

0,2396 gr. subst. ont donné 0,1982 gr. AgCl

Calculé pour C₈H₁₃N₂Cl C 55,62 H 7,59 Cl 20,55%

Trouvé „ 55,02 „ 7,55 „ 20,47%

Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Son picrate est très soluble dans l'alcool et ne présente pas, cristallisé dans l'eau, de point de fusion déterminé.

Il est réduit en 1-isoamyl-imidazol (P. E. 241—243°. Picrate P. F. 103—104°.)

0,1718 gr. subst. ont donné 0,4349 gr. CO₂ et 0,1591 gr. H₂O

Calculé pour C₈H₁₄N₂ C 69,50 H 10,22%

Trouvé „ 69,04 „ 10,36%

1-allyl-5-chloro-imidazol.

A été obtenu à côté d'un peu de 1-méthyl-4-chloro-imidazol par distillation du bromo-allylate de ce dernier corps. Il bout à 129—131° (12 mm.) et se décompose par distillation à la pression ordinaire.

Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

0,1828 gr. subst. ont donné 0,3181 gr. CO₂ et 0,0802 gr. H₂O

0,1280 gr. subst. ont donné 0,1292 gr. AgCl

Calculé pour C₆H₇N₂Cl C 50,51 H 4,95 Cl 24,88%

Trouvé „ 47,46 „ 4,91 „ 24,97%

Comme le prouve cette analyse le composé est mélangé à du 1-méthyl-4-chloro-imidazol.

Son picrate fond à 110—113° (alcool). La réduction de ce composé n'a pas été effectuée.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Nouvelles synthèses dans le groupe de l'imidazol

par

Jean Sarasin.

(10. III. 23.)

Désirant réaliser la synthèse de l'histamine, de la pilocarpine ou d'homologues de ces deux corps, intéressants par leurs effets physiologiques, j'ai cherché à obtenir des dérivés allylés de l'imidazol, avec le groupe allyle fixé à l'un des atomes de carbone 4 ou 5.

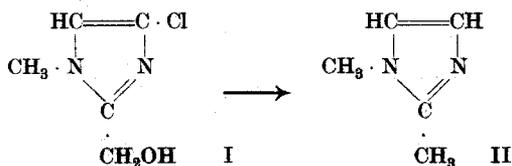
Je me suis tout d'abord adressé au 1-méthyl-4-chloro-imidazol (P. E. 200°) de *Wallach*, dont il a été question dans l'article précédent (formule VII, p. 372), en essayant notamment de remplacer l'atome de chlore par le radical allyle.

La synthèse de *Fittig* (un mélange équimoléculaire de 1-méthyl-4-chloro-imidazol et de chlorure d'allyle dans l'éther ou l'éther de pétrole soumis à l'action du sodium) n'a pas conduit au résultat désiré. La réaction donne naissance, à côté de produits résineux, au 1-méthyl-imidazol (P. E. 195—196°. Picrate P. F. 158—159°), formé par réduction et au diallyle.

D'autres essais ont montré que le 1-méthyl-4-chloro-imidazol ne cède que très difficilement son atome de chlore; il n'entre en effet en réaction, ni avec un sel *Grignard*, ni avec l'éther malonique sodé, ni avec la diéthylamine, ni avec l'iodure de potassium à des températures allant jusqu'à 150°.

J'ai pensé en outre faire entrer en réaction l'atome d'hydrogène fixé au carbone 5, notamment avec les aldéhydes.

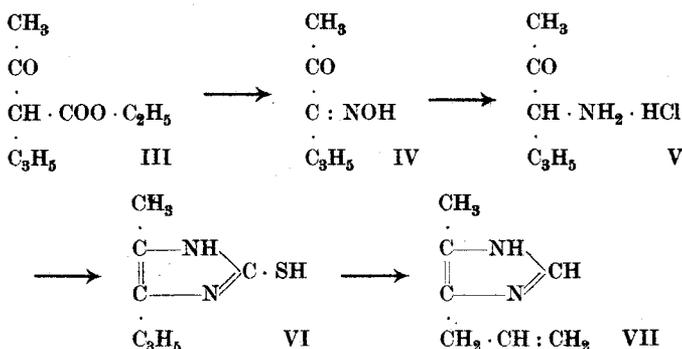
Chauffé en tube scellé à 120° avec de l'aldéhyde formique à 40%, le 1-méthyl-4-chloro-imidazol se transforme en 1-méthyl-2-méthylol-4-chloro-imidazol (I), que j'ai réduit par l'acide iodhydrique et le phosphore en 1,2-diméthyl-imidazol (II) (P. E. 205—206°. Picrate P. F. 179°).



Cette réaction qui aurait pu être intéressante pour la constitution du dérivé chloré n'a donc pas donné le résultat espéré.

J'ajouterai que le 1-méthyl-4-chloro-imidazol se combine aussi à 120° avec le chloral pour donner un corps bouillant à 150° (15 mm.) et fondant à 82—85°, dont la réduction n'a fourni que du 1-méthyl-imidazol. Ce composé est du reste très instable, perdant lentement du chloral dans le vide.

N'ayant pas pu obtenir le 1-méthyl-4(5)-allyl-imidazol, j'ai pu préparer par contre le 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol (VII), grâce aux réactions suivantes :

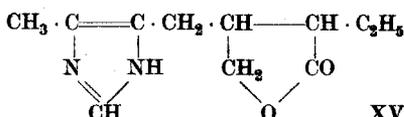
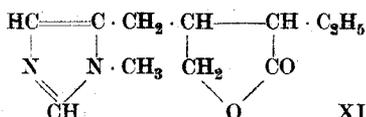
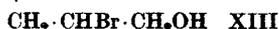
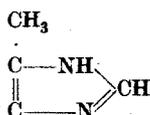
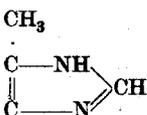
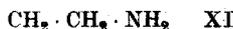
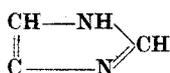
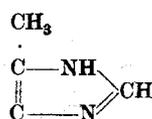
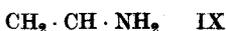
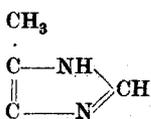
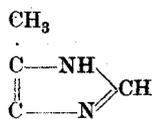


L'isonitroso-allyl-acétone (IV) a été préparée par nitrosation de l'éther allyl-acétyl-acétique (III), puis réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique en chlorhydrate d' amino-allyl-acétone (V). Ce sel chauffé avec du rhodanate d'ammonium s'est transformé en 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-2-mercapto-imidazol (VI), qui, par oxydation avec le chlorure ferrique, a donné le 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol (VII).

Ajoutons que différents essais faits en vue d'obtenir le 1,5-diméthyl-4-allyl-imidazol par combinaison du chlorhydrate d' amino-allyl-acétone avec le méthylsénévol et un alcali, n'ont pas conduit au résultat espéré. D'autre part, la méthylation du 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol donne naissance à deux produits isomériques, le 1,4-diméthyl-5-allyl- et le 1,5-diméthyl-4-allyl-imidazol qui, n'ayant pu être séparés, n'ont pas servi à des synthèses ultérieures.

Chauffé en présence d'acide bromhydrique en solution acétique concentrée, le 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol a été transformé en 4(5)-méthyl-5(4)-β-bromo-propyl-imidazol (VIII), qui, avec l'ammo-

niaque, a donné un 4(5)-méthyl-5(4)- β -amino-propyl-imidazol (IX), avec la diéthylamine un 4(5)-méthyl-5(4)- β -diéthylamino-propyl-imidazol (X).



Le corps IX est un dérivé diméthylé de l'histamine (XI).

D'autres essais ont été effectués en outre, pour obtenir à partir du 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol un corps de la formule XIII qui, par réaction avec l'éther éthylmalonique sodé aurait pu donner naissance à un composé XV, homologue de la pilocarpine (XIV).

Le 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol fixe très facilement une molécule de brome pour donner un 4(5)-méthyl-5(4)- β, γ -dibromopropyl-imidazol (XII) et une molécule de chlorure d'iode pour donner un 4(5)-méthyl-5(4)- β, γ -chloro-iodo-propyl-imidazol.

Les tentatives faites à l'aide de la potasse caustique ou de l'éthylate de sodium, en solution aqueuse ou alcoolique, pour éliminer un atome d'halogène seulement au dérivé dibromé ou au dérivé chloriodé, n'ont abouti à aucun résultat; il se forme dans ces réactions des corps excessivement instables qui n'ont pas pu être purifiés.

En outre, l'addition d'acide hypobromeux au corps VII ne conduit pas au résultat désiré.

Le dérivé dibromé XII réagit très facilement avec une molécule de sel monosodé de l'éther éthylmalonique en suspension dans l'éther,

mais la saponification ultérieure du corps obtenu n'a fourni qu'un produit pâteux dont le picrate même n'a pas pu être purifié.

Les corps VII, IX et X soumis à l'examen pharmacologique¹⁾, se sont montrés sans intérêt.

PARTIE EXPERIMENTALE.

1-Méthyl-2-méthylol-4-chloro-imidazol (I).

5 gr. de 1-méthyl-4-chloro-imidazol et 10 cm³ d'aldéhyde formique à 40% sont chauffés 4 heures en tube scellé à 120°. La solution laisse après évaporation à sec, un résidu cristallin qui, recristallisé dans le benzène et l'éther de pétrole, fond à 109—110°.

Composé incolore, soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone et le benzène. Rendement 6 gr., soit presque quantitatif.

0,1905 gr. subst. ont donné 0,1811 gr. AgCl

Calculé pour C₅H₇ON₂Cl Cl 24,20%

Trouvé „ 23,52%

Son picrate, cristallisé dans l'alcool, fond à 148—150°.

5 gr. du composé I sont chauffés quelques heures à 160—170° avec 3 gr. de phosphore rouge et 40 cm³ d'acide iodhydrique à 57%. Après distillation de l'acide dans le vide, dissolution dans peu d'eau et saturation par du carbonate de potasse, la base mise en liberté, extraite à l'éther, bout à 205—206°. Son picrate, cristallisé dans l'alcool, fond à 179—180°.

0,1722 gr. subst. ont donné 0,2550 gr. CO₂ et 0,0569 gr. H₂O

Calculé pour C₁₁H₁₁O₇N₅ C 40,60 H 3,41%

Trouvé „ 40,40 „ 3,70%

Ces différents chiffres correspondent au 1,2-diméthyl-imidazol²⁾.

Isonitroso-allyl-acétone (IV).

Ce corps, déjà préparé par *Otte et von Pechmann*³⁾, a été obtenu par la méthode générale de synthèse des isonitrosocétones de *Bouveault et Locquin*⁴⁾.

53 gr. d'éther allyl-acétyl-acétique sont dissous à froid dans un mélange de 19 gr. de potasse caustique et de 675 cm³ d'eau. Au bout

¹⁾ Cet examen a été fait à l'Institut pharmacologique de la *Société pour l'Industrie Chimique* à Bâle.

²⁾ *Jowett et Potter*, Soc. **83**, 469 (1903).

³⁾ *B.* **22**, 2124 (1889).

⁴⁾ *Bl.* [3] **31**, 1159 (1904).

de 24 heures, l'on ajoute à la solution 21 gr. de nitrite de soude dans peu d'eau et goutte à goutte, en agitant et refroidissant avec de la glace, 36 gr. d'acide sulfurique concentré dans 180 cm³ d'eau. L'isonitrosocétone formée, à l'état d'huile jaunâtre, est purifiée par dissolution dans la soude caustique, extraction des impuretés non solubles par l'éther et précipitation par l'acide sulfurique dilué. Extraite à l'éther, séchée sur peu de carbonate de potasse, l'isonitroso-allyl-acétone est obtenue par évaporation de l'éther à basse température à l'état de paillettes jaune clair, fusibles à 46°.

Rendement: 30,5 gr. soit 80% de la théorie.

Chlorhydrate d'amino-allyl-acétone (V).

25,4 gr. d'isonitroso-allyl-acétone dissous à froid dans 100 cm³ d'acide acétique glacial sont réduits au-dessous de 20°, en ajoutant peu à peu 50 gr. d'étain en feuilles, et 100 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange, maintenu après réaction une demi-heure à 50°, est dilué par un litre d'eau et saturé par un courant d'hydrogène sulfuré. Après séparation du sulfure d'étain, la solution aqueuse est évaporée à sec dans le vide. Le résidu cristallin brunâtre est dissous à chaud dans peu d'alcool et additionné d'un excès d'acétone qui précipite le chlorhydrate de l'amino-allyl-acétone à l'état de paillettes incolores fusibles à 152—153° avec décomposition.

Rendement: 18 gr. soit 60% de la théorie.

Très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'acétone, l'éther et le benzène.

0,1954 gr. subst. ont donné	0,1874 gr. AgCl
Calculé pour C ₆ H ₁₂ ONCl	Cl 23,71%
Trouvé	Cl 23,73%

4(5)-méthyl-5(4)-allyl-2-mercapto-imidazol (VI).

Ce corps a été préparé d'après la méthode de *Gabriel et Pinkus*¹⁾, en chauffant 6 heures au bain-marie des quantités équimoléculaires de chlorhydrate d'amino-allyl-acétone et de rhodanate d'ammonium en solution aqueuse concentrée. Le mercaptan cristallise peu à peu durant le chauffage; il est filtré à froid, lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool à 50%. Rendement presque quantitatif. P. F. 238—239°.

¹⁾ B. 26, 2203 (1893).

Peu soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'acide chlorhydrique et la soude caustique.

0,1671 gr. subst. ont donné 27,65 cm³ N₂ (18° et 729 mm.)

Calculé pour C ₇ H ₁₀ N ₂ S	N	18,17%
Trouvé	„	18,36%

4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol (VII).

15,4 gr. de mercaptan en suspension dans une solution de 98 gr. de chlorure ferrique dans 1½ litre d'eau sont chauffés une demi-heure au bain-marie¹⁾. Le mélange devenu clair est précipité à froid par la quantité calculée de carbonate de potasse; après filtration du carbonate ferreux, la solution acidulée par l'acide chlorhydrique est évaporée à sec. Le résidu cristallin est extrait par l'alcool qui dissout le chlorhydrate organique. Après évaporation de l'alcool et addition de carbonate de potasse en solution concentrée, la base mise en liberté est extraite à l'éther. L'éther, séché sur du carbonate de potasse puis évaporé, laisse un résidu brun foncé qui est distillé dans le vide. L'imidazol cherché bout à 180—181° (12 mm.); il cristallise par refroidissement et fond à 71—72°. Il peut être recristallisé dans le benzène et l'éther de pétrole. Assez soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Rendement 6 gr., soit moins de 50% de la théorie.

0,1804 gr. subst. ont donné 0,4558 gr. CO₂ et 0,1346 gr. H₂O

Calculé pour C ₇ H ₁₀ N ₂	C	68,80	H	8,25%
Trouvé	„	68,94	„	8,35%

L'oxydation du mercaptan effectuée avec d'autres agents oxydants, tels que le persulfate de potasse, ou l'eau oxygénée a donné des rendements encore inférieurs.

1,4-diméthyl-5-allyl- et 1,5-diméthyl-4-allyl-imidazols.

On ajoute lentement, en modérant la réaction, 7,5 gr. d'iodure de méthyle à 10,15 gr. de 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol et on chauffe ensuite le mélange une demi-heure au bain-marie. L'huile brune mise en liberté par addition d'une solution aqueuse saturée de potasse caustique, est ensuite fractionnée dans le vide. On obtient de la sorte environ 3,5 gr. d'un liquide incolore, bouillant à 125—128° (12 mm.).

Rendement environ 50% de la théorie.

¹⁾ D'après *Pyman*, Soc. 99, 2172 (1911).

Cette base est formée d'un mélange de deux isomères; le picrate en effet obtenu dans l'alcool et fondant à 121—125°, présente par recristallisation dans d'autres dissolvants de grandes variations de points de fusion. Sa composition correspond néanmoins à celle des deux picrates isomériques.

0,1604 gr. subst. ont donné 0,2708 gr. CO₂ et 0,0611 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₄ H ₁₅ O ₇ N ₅	C 46,01	H 4,14%
Trouvé	„ 46,04	„ 4,26%

4(5)-méthyl-5(4)-β-bromo-propyl-imidazol (VIII).

10 gr. du bromhydrate du méthyl-allyl-imidazol (obtenu par dissolution de la base dans l'éther et addition d'acide bromhydrique en solution acétique), sont chauffés 4 à 5 heures en flacon scellé à 90—100° avec 20 cm³ d'une solution à 25% d'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial.

Le mélange est ensuite évaporé à sec, le résidu cristallin dissous dans peu d'eau et alcalinisé par une solution aqueuse de carbonate de potasse. Le dérivé bromé est mis en liberté sous forme de précipité blanc cristallin. Il est filtré, séché et cristallisé dans du benzène bouillant. Point de fusion 109—110°.

Peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, soluble dans le benzène chaud et les acides minéraux dilués.

Rendement presque quantitatif.

0,1641 gr. subst. ont donné 0,1522 gr. AgBr

Calculé pour C ₇ H ₁₁ N ₂ Br	Br 39,37%
Trouvé	„ 39,47%

4(5)-méthyl-5(4)-β-amino-propyl-imidazol (IX).

Le corps VIII est dissous à basse température dans 25 parties d'ammoniaque aqueuse concentrée; au bout de 24 heures le mélange est encore chauffé au bain-marie, puis évaporé dans le vide. Le résidu est repris par une solution aqueuse concentrée de carbonate de potasse et par du chloroforme, qui dissout la base mise en liberté. Le résidu obtenu par évaporation du chloroforme est fractionné dans le vide.

Le corps cherché bout à 185—186° (10 mm.), à 148—149° (2 mm.). Il est obtenu à l'état incolore, pâteux, avec un rendement de 60%.

Très soluble dans l'eau, dans l'alcool et le chloroforme, peu soluble dans l'éther et le benzène.

Le dichlorhydrate s'obtient par évaporation de la solution chlorhydrique de la base, et peut être recristallisé dans l'alcool et l'acétone. Il est très hygroscopique et fond à 215—217°.

0,1997 gr. subst. ont donné	0,2693 gr. AgCl
Calculé pour $C_7H_{15}N_3Cl_2$	Cl 33,44%
Trouvé	„ 33,36%

Le dipicrate peut être obtenu par cristallisation dans l'eau. Il fond à 229—230°, avec décomposition.

0,1583 gr. subst. ont donné	0,2235 gr. CO ₂ et	0,0454 gr. H ₂ O
Calculé pour $C_{19}H_{19}O_{14}N_9$	C 38,18	H 3,21%
Trouvé	„ 38,50	„ 3,21%

4(5)-méthyl-5(4)-diéthylamino-propyl-imidazol (X).

5 gr. du dérivé bromé VIII sont chauffés 8 heures au bain-marie avec 25 cm³ de diéthylamine sèche et 25 cm³ d'alcool absolu. L'excès des deux corps est ensuite distillé au bain-marie, le résidu repris par l'éther et une solution concentrée de carbonate de potasse. La base en solution dans l'éther est distillée dans le vide. Masse pâteuse, incolore, bouillant à 143—144° (2 mm.). Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Rendement 4 gr., soit environ 80% de la théorie.

Le dichlorhydrate fond à 199—200° (cristallisé dans l'alcool et l'acétone); il est hygroscopique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

0,2029 gr. subst. ont donné	0,2163 gr. AgCl
Calculé pour $C_{11}H_{23}N_3Cl_2$	Cl 26,45%
Trouvé	„ 26,37%

Le dipicrate fond à 178—179° (alcool).

0,1222 gr. subst. ont donné	0,1895 gr. CO ₂ et	0,0474 gr. H ₂ O
Calculé pour $C_{23}H_{27}O_{14}N_9$	C 42,25	H 4,17%
Trouvé	„ 42,29	„ 4,34%

4(5)-méthyl-5(4)-β,γ-dibromo-propyl-imidazol (XII).

A une suspension de 10 gr. du bromhydrate du 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol dans du sulfure de carbone sec, on ajoute lentement, au-dessous de 0°, 8 gr. de brome dans du sulfure de carbone. La coloration du brome disparaît presque complètement. On filtre le bromhydrate en suspension, lave au sulfure de carbone, sèche dans le vide,

puis dissout dans l'eau et alcalinise par une solution de carbonate de potasse. Le précipité formé est recristallisé dans l'alcool à 50%.

Rendement 13 gr., soit 95%. P. F. 116—117°. Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

0,1997 gr. subst. ont donné 0,2674 gr. AgBr
Calculé pour $C_7H_{10}N_2Br_2$ Br 56,70%
Trouvé „ 56,98%

Le brome est éliminé très facilement déjà à froid sous l'action de l'éthylate de sodium.

4(5)-méthyl-5(4)- β,γ -chloro-iodo-propyl-imidazol.

Ce composé se forme de la même façon que le précédent à partir du bromhydrate du 4(5)-méthyl-5(4)-allyl-imidazol et d'une molécule de chlorure d'iode. Il est cristallisé dans l'alcool à 50% et obtenu avec un rendement de 65%.

Point de fusion 94—95° (avec décomposition). Peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Instable à l'air humide. Les atomes d'halogène sont éliminés très facilement.

0,1903 gr. subst. ont donné 0,2418 gr. AgCl + AgI
Calculé pour $C_7H_{10}N_2ClI$ Cl + I 57,08%
Trouvé „ 54,57%

Les transformations que subissent ces deux derniers corps sous l'action des alcalis sont mentionnées dans la première partie de cet exposé.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Die Schlamm- bildung bei Transformatorenölen

von

Hans Stäger.

(13. III. 23.)

Wenn Mineralöle längere Zeit höheren Temperaturen und Luft-sauerstoff ausgesetzt sind, so verändern sie sich im Verlaufe derselben mehr oder weniger stark. Solche Verhältnisse haben wir im praktischen Betrieb bei der Dampfturbinenschmierung und im Transformator. Die Öle, die für diese Zwecke in Betracht kommen, müssen daher bei obigen Bedingungen sehr beständig sein. Es wurde früher gezeigt¹⁾, wie sich diese Schlamm- bildung abspielen kann und was für Methoden zur Prüfung und Begutachtung solcher Öle angewendet werden. Es soll hier nur noch kurz erwähnt werden, dass die Zersetzung der Mineral- öle durch eine Autoxydation verbunden mit Polymerisations- und Kondensationsvorgängen verursacht wird. In den ausgeschiedenen Reaktionsprodukten sind, wie bereits gezeigt worden ist, asphalten- artige Verbindungen neben Asphaltogensäuren enthalten. Es entstehen aber im Weiteren auch noch öllösliche Säuren und cyclische ungesättigte Verbindungen, die ebenfalls im Öl löslich sind. Bei höheren Tempera- turen entwickeln sich auch flüchtige Säuren. Die Reaktionsprodukte sind also der verschiedensten Art.

Es ist sowohl für den Materialprüfer, als auch für den Verbraucher sehr wichtig zu wissen, welche Bestandteile des Öles die Hauptursache der Schlamm- bildung sind. Zur Qualifizierung von Turbinenölen wurden die sog. *Kissling'schen* Verharzungskonstanten²⁾ eingeführt: Teer- und Kokzahl, bezw. Verteerungs- und Verkokungszahl.

Unter Teerzahl versteht *Kissling* die beim Erwärmen von 100 gr Öl mit alkoholischer Natronlauge in diese übergehenden und nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung durch Benzol herauslösbaren Stoffe. Die Kokzahl ist die Menge der nach Entfernung der teerartigen Be- standteile des Öles in Petroläther unlöslichen, kokartigen Stoffe.

¹⁾ Helv. 6, 62 (1923).

²⁾ *Holdé*, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, *Springer* 1918.

Wird das Öl längere Zeit erhitzt, und werden die Teer- bzw. kokartigen Stoffe abermals bestimmt, so bekommt man die Verteerungs- bzw. Verkokungszahl. Bei diesen Proben, d. h. bei den entsprechenden Versuchsbedingungen bilden sich eigentlich gar keine kokartigen Produkte; diese entstehen erst nach einer sehr langen Zeit. Es wäre daher wohl günstiger gewesen, die vorgeschlagenen Ausdrücke, wie Asphaltierungszahl, einzuführen. Die obigen Methoden haben sich für die Begutachtung der Turbinenöle allgemein eingeführt.

Als man mit den Beanspruchungen der Transformatoren, in denen Öle als Isolierstoff in grossen Mengen Verwendung finden, immer höher ging, war es unbedingt erforderlich, auch die zur Verwendung kommenden Transformatorenöle einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. In Deutschland wurde nun die von Schwarz und Marcusson¹⁾ angegebene Arbeitsweise zur Bestimmung der Teerzahl allgemein eingeführt und die Begutachtung nach diesen Grundsätzen vorgenommen. In andern Ländern sind wieder andere Methoden gebräuchlich; inwieweit die so erhaltenen Resultate den Betriebsverhältnissen entsprechen, wurde früher gezeigt²⁾.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen über diesen Gegenstand war es das Bestreben, diejenigen Bestandteile der Öle zu bestimmen, die besonders zur Verschlammung neigen, oder gar als die alleinige Ursache derselben anzusprechen sind. Schwarz³⁾ hat gezeigt, dass die durch Aceton herauslösbaren Anteile bei Ölen für Explosionsmotoren sehr nachteilig sind. In ähnlicher Weise wurden auch Turbinenöle untersucht, unter Zugrundelegung der Teerzahl als Charakteristikum⁴⁾. Als Träger der Verharzung sollen bei solchen Ölen nach Schwarz die acetonlöslichen Anteile zu betrachten sein. Die zu untersuchenden Öle wurden dreimal 5 Minuten bei 20° C mit Aceton ausgeschüttelt, im Scheidetrichter abgetrennt und das Lösungsmittel wurde abdestilliert. Die so extrahierten Anteile zeigten höhere Verteerungs- und Verkokungszahlen. Sie haben ein höheres spezifisches Gewicht (schon Charitschkoff⁵⁾ hat gezeigt, dass sich aus Erdölprodukten durch Behandeln mit Aceton die spezifisch schwereren Teile herauslösen lassen). Ebenso haben sie ein höheres Lichtbrechungsvermögen. Wie Schwarz durch Behandeln der acetonlöslichen Ölanteile mit Knochenkohle nach Holde⁶⁾ nach-

¹⁾ Z. ang. Ch. 26, 385 (1913).

²⁾ a. a. O.

³⁾ Ch. Z. 35, 413 (1911).

⁴⁾ Z. ang. Ch. 26, 385 (1913).

⁵⁾ Petroleum 2, 99 (1907).

⁶⁾ Mitteilungen des Materialprüfungsamtes 25, 145 (1907).

weisen konnte, enthalten sie angereichert die sauerstoff- und schwefelhaltigen Bestandteile der Ausgangsöle. Die eigentlichen Träger des Verharzungsvermögens sollen aber nur einen Teil des ganzen Acetonauszuges ausmachen (ca. 25%) und mit Rizinusöl eliminiert werden können. Darnach soll die Verharzung durch dickkölige, harzartige, sauerstoff- und schwefelhaltige Produkte, die sich von ungesättigten terpenartigen Verbindungen ableiten, verursacht werden.

Beim Vergleich der verschiedenen heutigen Transformatorölprüfmethoden mit der Schlammbildung unter katalytischer Mitwirkung von Kupfer hat sich gezeigt, dass sich keine übereinstimmenden Werte ergeben und sich ein Öl durch ein einziges Reaktionsprodukt nicht qualifizieren lässt. Es sollte nun im Hinblick auf die oben erwähnte Untersuchung von *Schwarz* festgestellt werden, ob durch Behandeln der Öle mit Aceton eine wesentliche Veränderung ihres Verhaltens bei höherer Temperatur unter Luftzutritt im Kupfergefäß zu beobachten sei. Der Untersuchung wurden die Öle zugrunde gelegt, wie sie für den Vergleich der Prüfmethoden verwendet worden waren ¹⁾. Das Ausgangsmaterial wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *Schwarz* drei Mal 7 Minuten mit Aceton ausgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und die letzten Spuren des Extraktionsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert und dann dem Auskochprozess während 1000 Stunden unterworfen. Es wurden auch bei diesen Versuchen zu den einzelnen Proben Baumwollgarn 90/2 hinzugegeben, um nicht nur die Schlammbildung sondern auch den Angriff auf das Isoliermaterial verfolgen zu können. Die Reaktionsprodukte wurden nach 100, 200, 300, 500 und 1000 Stunden untersucht und zwar die Gesamtmenge bestimmt und die gebildeten Asphaltogensäuren abgetrennt. In den vom Schlamm befreiten Ölen wurden die Säurezahlen zur Ermittlung der öllöslichen Säuren und die Formolitzahl bestimmt, die die Beobachtung bestätigen sollte, dass sich bei dem Oxydationsprozess auch ungesättigte cyclische Verbindungen bilden.

Wenn die durch Aceton ausziehbaren Ölanteile wirklich die Ursache der Schlammbildung sind, so sollten sich die rückständigen Öle ohne starke Verschlammung auskochen lassen; eine geringe Reaktion wäre wohl trotz allem möglich gewesen, da sich durch intramelokulare Umlagerung, Kondensation und Polymerisation Produkte bilden können, die ausflocken. Wenn die Auffassung richtig wäre, dann würde natürlich auch die Teerzahl zur Begutachtung eines im Transformator zu

¹⁾ Helv. 6, 71 (1923).

brauchenden Mineralöles genügen. Durch die früheren Untersuchungen hat sich aber gezeigt, dass das nicht der Fall ist, d. h. dass durch die Teerzahl nur eines der bei der Verschlammung auftretenden Reaktionsprodukte, nämlich die gebildeten Säuren, erfasst wird, nicht aber der ganze Komplex der andern Verbindungen. Es wurde im weiteren vermutet, dass im gereinigten Öl sich bedeutend weniger Säuren ausbilden würden, denn die durch Aceton herauslösbaren Anteile neigen ja sehr stark zur Säurebildung, wie schon *Schwarz* durch das Anwachsen der Teerzahl nachgewiesen hat. Ebenso war anzunehmen, dass sich grosse Unterschiede in der Ausbildung des öllöslichen und ö unlöslichen Schlammes und vor allem der ungesättigten cyclischen Verbindungen ergeben würden.

Die Versuche zeigten aber ein vollständig anderes Bild, wie nachstehend ausgeführt werden soll.

Experimenteller Teil.

Die Öle wurden in der bereits weiter oben erwähnten Art und Weise mit Aceton behandelt. Dabei zeigte sich, dass dadurch gewisse Öle ausserordentlich temperaturempfindlich wurden; so z. B. Nr. 4, das sich bei dieser Prozedur schon ausserordentlich stark verfärbte. Es wurde auch noch versucht, durch Erhitzen am Rückflusskühler mehr acetonlösliche Anteile heraus zu bekommen; der lösliche Prozentsatz war aber genau derselbe, so dass das Ausschütteln als genügend erachtet werden konnte. Für die 6 untersuchten Öle ergaben sich folgende Prozentsätze acetonlöslicher Anteile:

Nr. 1	27%	Nr. 4	31%
Nr. 2	45%	Nr. 5	26%
Nr. 3	26%	Nr. 6	19%

Die ausgezogenen Produkte wurden nun besonders untersucht; das spezifische Gewicht, das Lichtbrechungsvermögen, Teerzahl, Jodzahl und Formolitzahl waren gegenüber dem Anlieferungszustand erhöht. Zur genaueren Identifizierung wurde auch noch die spezifische Refraktion ausgerechnet, denn dieser Wert kann ja unter Umständen, wie *Engler* und *Schneider*¹⁾ nachgewiesen haben, als analytisches Hilfsmittel mit herbei gezogen werden. Für die Berechnung wurde die an erwähnter Literaturstelle angegebene Ableitung benutzt. Ausgehend davon, dass die Summe der Atomrefraktion gleich der Molekular-

¹⁾ Diss. Karlsruhe 1888.

refraktion sei, erhielt man durch Division derselben durch das Molekulargewicht das spezifische Brechungsvermögen:

$$MR = M \frac{n-1}{d} \qquad R = \frac{n-1}{d}$$

Bei der Ausrechnung der Werte für die verschiedenen Körperklassen hat sich ergeben, dass die Naphtene das geringste Brechungsvermögen haben, dann folgen die Paraffine, Olefine und Benzole. In den Acetonextrakten ist die spezifische Refraktion grösser als im Anlieferungszustand, was für Olefine oder ungesättigte cyclische Verbindungen sprechen würde und auch durch die höhere Jod- und Formolitzahl bestätigt wird. Anlässlich des ersten Ferienkurses für Refraktometrie und Spektroskopie in Jena machte Dr. Löwe die Anregung dass man bei zukünftigen Angaben von Brechungsindices auch die Werte, die an der Kompensatortrommel des *Abbe'schen* Refraktometers abgelesen werden können, aufführen sollte, um so eventuell noch eine genauere optische Qualifizierung bestimmter Materialien zu erreichen. Unten sollen daher diese Werte auch angegeben werden, obschon sich keine Änderung feststellen liess. Tabelle 1 enthält alle die auf die durch Aceton herausgelösten Ölanteile bezüglichen Werte.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich deutlich, dass die durch Aceton ausgezogenen Ölanteile die ungesättigten cyclischen Verbindungen angereichert enthalten. Es sind wohl vor allem diese, die bei der Oxydation stark zur Säurebildung neigen. Damit wäre wohl die hohe Teerzahl erklärt. Die Fähigkeit zur Säurebildung ist aber nicht nur auf diese Körperklasse beschränkt. Das rückständige Öl zeigt auch noch eine Teerzahl und zwar wurden folgende Werte gefunden:

Nr. 1	0,063%	Nr. 4	0,073%
Nr. 2	0,227%	Nr. 5	0,077%
Nr. 3	0,063%	Nr. 6	0,061%

Ebenso hat sich gezeigt, dass Öle aus denen die cyclischen ungesättigten Verbindungen entfernt worden waren, ebenfalls eine Teerzahl bilden. Die Acetonextrakte wurden mit Formaldehyd behandelt zur Ausfällung dieser Verbindungen als Formolite. Wenn diese nun allein für die Bildung der Säuren, die durch die Teerzahl erfasst werden, verantwortlich wären, so sollten die nichtformolitbildenden Ölanteile keine Teerzahl ergeben. Das war aber nicht der Fall, sondern es wurden folgende Werte bestimmt:

Nr. 1	0,06%	Nr. 4	0,065%
Nr. 2	0,31%	Nr. 5	0,28%
Nr. 3	0,13%	Nr. 6	0,34%

Tabelle 1.

	1		2		3		4		5		6	
	An- lieferung	Aceton lieferung	An- lieferung	Aceton								
Spez. Gew. 20° C	0,9080	0,9260	0,9104	0,9270	0,8752	0,9065	0,9087	0,9240	0,9158	0,9350	0,8772	0,9150
Brechungsindex	1,4962	1,5104	1,4980	1,5160	1,4842	1,5160	1,4905	1,5127	1,5029	1,5210	1,4855	1,5090
Kompensatorwert	41,5	41,5	41,0	41,0	41,0	41,0	41,0	41,0	40,8	41,0	37,5	38,0
Spez. Refraktion	0,5465	0,5512	0,5470	0,5572	0,5532	0,5692	0,5491	0,5549	0,5491	0,5572	0,5535	0,5563
Teerzahl	0,082%	0,182%	0,760%	1,507%	0,150%	0,580%	0,078%	0,159%	0,130%	0,436%	0,090%	0,385%
Formolitzahl	1,37	2,05	6,30	10,94	6,50	11,0	2,60	4,0	5,0	11,5	2,0	8,2
Jodzahl	1,15	1,55	4,39	5,44	5,82	7,64	2,08	2,65	4,92	5,83	4,94	5,41

Man kann also nicht einmal behaupten, dass die ungesättigten cyclischen Verbindungen allein die Teerzahlbildner, geschweige denn die Schlamm bildner seien. Es werden sich wohl auch aus aliphatischen Verbindungen Säuren bilden können. Früher wurde auch gezeigt, dass sich bei der Verschlämung bzw. Oxydation eines Mineralöles amerikanischer Herkunft nach einer bestimmten Zeit eine verhältnismässig grosse Zahl ungesättigter Verbindungen bilden können.

Wie nun die ganze Reaktion verläuft, wenn katalytisch wirkende Metalle vorhanden sind, lässt sich hieraus absolut nicht voraussagen. Um die Betriebsverhältnisse möglichst richtig zu reproduzieren, wurden die von den acetonlöslichen Anteilen befreiten Öle in der schon früher beschriebenen Art und Weise behandelt¹⁾. Dabei hat sich eine Erscheinung gezeigt, die schon oben erwähnt wurde: Beim Abdestillieren des Acetons waren die Öle sehr temperaturempfindlich (Nr. 4 z. B. das nach früheren Versuchen als gut zu bezeichnen ist, färbte sich vollständig dunkel, obschon die Temperatur nur 20° C über den Siedepunkt des Acetons gesteigert wurde). Das Aceton seinerseits ist wohl befähigt, gewisse Kondensationsreaktionen zu beschleunigen, oder sich daran zu beteiligen und das wird wohl die Ursache der erwähnten Erscheinung sein. Die mit den so raffinierten Ölen beim Auskochen im Kupfergefäss erhaltenen Schlamm bildungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In den zwei Schaubildern 1 und 2 sind die Werte für die gebildeten öllöslichen Säuren (durch die Säurezahl bestimmt) und die Gesamtschlamm mngen mit den Anteilen an Asphaltogensäuren dargestellt.

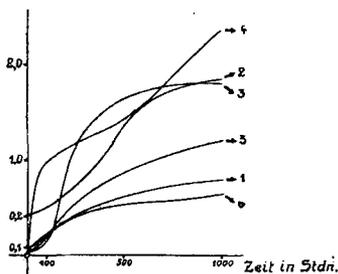


Fig. 1

Säurezahlen der mit Aceton raffinierten Öle.

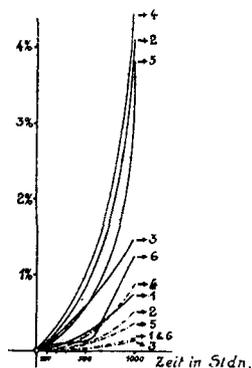


Fig. 2

Schlamm bildung und Gehalt des Schlammes an Asphaltogensäuren.

¹⁾ a. a. O.

Tabelle 2.

	1	2	3	4	5	6
<i>Säurebildung</i>						
Öllösliche Säuren:						
Ausgangsmaterial . . .	0,065	0,37	0,04	0,15	0,08	0,095
nach 300 Std. . . .	0,46	0,81	1,32	1,011	0,609	0,431
„ 500 „	0,605	1,39	1,65	1,45	0,864	0,506
„ 1000 „	0,81	1,87	1,798	2,376	1,229	0,638
<i>Schlamm Bildung</i>						
Gesamte Schlammmenge						
nach 300 Std. . . .	0,085%	0,604%	0,29%	0,517%	0,32%	0,106%
„ 500 Std. . . .	0,168%	1,05%	0,469%	1,04%	0,609%	0,169%
„ 1000 „	0,816%	4,0%	1,49 %	4,655%	4,10%	1,30%
Öllöslicher Schlamm						
nach 1000 Std. . . .	0,403%	0,859%	0,356%	1,005%	1,325%	0,383%
<i>Asphaltogensäuren</i>						
Gesamt nach 300 Std.	18,23%	7,2%	7,62%	7,6%	9,45%	10,28%
„ 500 „	20,1%	7,5%	7,9%	18,62%	10,12%	12,65%
„ 1000 „	23,6%	7,65%	8,2%	20,05%	10,33%	13,59%
Vom öllöslichen Schlamm sind Asphaltogensäuren						
nach 1000 Std. . . .	15,35%	34,43%	13,99%	17,0%	6,54%	6,84%

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass schon die Ausgangsöle eine grössere Säurezahl aufweisen können, als die angelieferten so z. B. Nr. 4, das ganz beträchtlich sauer geworden ist, also nach dem Behandeln mit Aceton sehr empfindlich ist gegen erhöhte Temperatur. Wenn die frühere Auffassung richtig wäre, dass die durch das Aceton herausgelösten Ölanteile die Urheber der Verschlämmung seien, so sollte sie bei diesen Versuchen bedeutend geringer sein, aber auch in dieser Richtung sprechen die Ergebnisse gegen die Auffassung. Das Öl Nr. 4, das im Anlieferungszustand 1000 Stunden ausgekocht wurde, hatte eine Gesamtschlammmenge von 0,62% entwickelt, nach der Raffination mit Aceton gab es dagegen 4,6%. Öl Nr. 2 war im Anlieferungszustand sehr schlecht, hatte eine hohe Teerzahl und bildete beim Oxydieren an der Luft bei 112° C sehr viel Schlamm. Dieses Öl hat sich durch das Behandeln mit Aceton gebessert, so dass sein Schlammgehalt nach 1000 Stunden von 7,54% auf 4,0% zurückgegangen war.

Die Reinigung von schlecht raffinierten Ölen könnte wohl von Vorteil sein; das kann man aber auch durch geeignete Raffination erreichen

Die weitere Vermutung, die oben angetönt wurde, dass die ungesättigten cyclischen Verbindungen die Haupturheber der Teerzahl seien, wurde schon dort als unrichtig erklärt. Es ergibt sich aber auch aus vorhergehender Zusammenstellung, dass es absolut unzulässig ist, ein Öl zu begutachten nach seiner Säurebildungsfähigkeit. Diese bei der Oxydation auftretende Gruppe von Reaktionsprodukten ist nicht massgebend für die gesamte Schlamm- und Teerbildung, umso mehr, als wir nicht einmal genau wissen, welche Verbindungen die Säurebildung verursachen, und nur Anhaltspunkte dafür haben, dass die ungesättigten cyclischen Verbindungen zur Säurebildung neigen. Im weiteren konnte aber auch nachgewiesen werden, dass sich auch bei den mit Aceton behandelten Ölen wieder Reaktionsprodukte vom eben erwähnten Typus ausbilden, wie aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Formolitzahlen hervorgeht.

Tabelle 3.

	1	2	3	4	5	6
Formolitzahl des angelieferten Öles . . .	1,37	6,3	6,5	2,63	5,0	2,0
Formolitzahl d. mit Aceton gereinigten Öles.	0,23	4,21	2,49	1,42	2,97	1,93
Formolitzahl n. 1000 Std.	5,16	26,95	13,52	14,7	11,1	7,11

Die Formolitzahl ist jetzt beim Grossteil kleiner als nach dem Auskochen des angelieferten Öles. Es ist damit aber doch der Beweis geleistet, dass der Sauerstoff bei der Autoxydation auch fähig ist, gesättigte Verbindungen anzugreifen.

Wir haben früher auch auf das Verhalten der Öle gegenüber Isoliermaterialien, wie z. B. Baumwolle aufmerksam gemacht. Zu diesen Versuchen, die gleichzeitig mit den Auskochproben durchgeführt wurden, war wiederum Baumwollgarn 90/2 verwendet worden, an dessen Abnahme der Zerreißfestigkeit der Angriff verfolgt wurde. Fig. 3 enthält die so gefundenen Werte.



Fig. 3

Abnahme der ZerreiBfestigkeit eines Baumwollfadens $\frac{100}{2}$ in % der ursprünglichen Festigkeit.

Der Angriff auf Baumwolle ist bei den so behandelten Ölen geringer, als bei denjenigen im Anlieferungszustand. Die Oxydation muss also bei den durch Aceton herausgelösten Ölteilen so vor sich gehen, dass sich intermediär viele Peroxyde bilden, deren Zerfall wohl die Ursache des starken Rückganges der Baumwollfestigkeit ist. Der Vergleich dieser Kurven mit derjenigen für die Säurebildung (Fig. 1) beweist wiederum, dass es nicht die gebildeten Säuren sind, die den Angriff auf Baumwolle verursachen, dabei ist es natürlich nicht ausgeschlossen, dass bei längerer Betriebsdauer die Säuren selbst auch nachteilig wirken können (im Sinne eines Säurefrasses). Der primäre Angriff erfolgt aber nicht durch sie, sondern steht eben im Zusammenhang mit der erwähnten Peroxydbildung. Da die Kupferzahl keine eindeutige Charakterisierung der Reaktionsprodukte zulässt, so wurde von der Bestimmung derselben diesmal abgesehen.

Zusammenfassung.

Von Schwarz ist früher die Behauptung aufgestellt worden, dass die Träger des Verharzungsvermögens in den acetonlöslichen Anteilen angereichert seien. Dieser Acetonextrakt enthält die ungesättigten cyclischen Verbindungen neben beständigem Öl. Die erst erwähnte Körperklasse neigt stark zur Säurebildung. Sie sind es aber nicht allein, die diese Fähigkeit haben, denn Öle, aus denen die ungesättigten cyclischen Verbindungen durch Formolitbildung ausgeschieden wurden, zeigen noch eine verhältnismässige hohe Teerzahl.

Die Schlammbildung lässt sich auch nicht mit den Acetonextrakt in Einklang bringen. Das rückständige Öl bildet beim Erhitzen an der Luft die normalen Zersetzungsprodukte: öllösliche Säuren, öllöslichen und ö unlöslichen Schlamm bestehend aus Asphaltogensäuren und asphaltenähnlichen Verbindungen, sowie ungesättigte cyclische Verbindungen, die ebenfalls öllöslich sind.

Schlecht raffinierte Öle können durch Entfernen der acetonlöslichen Anteile verbessert werden, dagegen ist infolge von Kondensationsvorgängen mit Aceton z. T. auch eine bedeutende Verschlechterung festgestellt worden.

Der Angriff auf Baumwolle ist bei den mit Aceton behandelten Ölen geringer.

Da die acetonlöslichen Anteile nicht die Schlammbildner enthalten, sondern die Ausflockung der Reaktionsprodukte von Vorgängen abhängig ist, die sich während des Oxydationsprozesses erst abspielen und zu neuen Verbindungen führen, so ist es nicht zulässig, ein Öl auf Grund irgend eines der Reaktionsprodukte, wie z. B. der Teerzahl, zu qualifizieren.

Baden, organisches Laboratorium der
A.-G. Brown-Boveri & Cie.

Polysaccharide XIX ¹⁾. **Die Verbrennungswärmen der Kohlenhydrate**

von

P. Karrer und W. Fioroni.

(15. III. 23.)

Wir haben die Bestimmung der Verbrennungswärmen von Kohlenhydraten, über die schon in zwei früheren Abhandlungen²⁾ berichtet worden ist, fortgesetzt und teilen im folgenden die Ergebnisse der neuen Messungen mit.

¹⁾ XVIII. Mitteilung. *Bio. Z.* (Arbeit im Druck).

²⁾ *Helv.* **4**, 678 (1921); *B.* **55**, 2854 (1922).

Alle Zahlen beziehen sich auf den Verbrennungswert für 1 gr Benzoesäure = 6824 cal.¹⁾.

Die Verbrennungswärmen der acetylierten Kohlenhydrate liefern eine vorzügliche Kontrolle für die Richtigkeit der an den nicht acetylierten Kohlenhydraten gemessenen Werte. Denn die einen Verbrennungswärmen lassen sich aus den anderen theoretisch annähernd vorausberechnen, wenn man der bekannten Erscheinung Rechnung trägt, dass die Wärmetönungen bei Veresterungen sehr klein sind²⁾.

Als Verbrennungswert für 1 gr wasserfreie Lactose³⁾ fanden wir 3949 cal., 3946 cal. Für Lactose-octacetat 4465 cal., 4466,6 cal.; für Rohrzucker-octacetat 4472 cal.

Die Mittelwerte unserer Bestimmungen für vier Disaccharide betragen daher:

Verbrennungswärme für 1 gr Maltose	3949 cal.,	Maltose-octacetat	4468 cal.
„	„	1 gr Cellobiose	3944 cal.,
„	„	Cellobiose-acetat	4471 cal.
„	„	1 gr Lactose	3948 cal.,
„	„	Lactose-acetat	4466 cal.
„	„	1 gr Saccharose	3945 cal.,
„	„	Saccharose-octacetat	4472 cal.

Die Zahlen zeigen, dass zwischen den Verbrennungswärmen der vier Disaccharide einerseits und ihrer Acetylverbindungen andererseits Übereinstimmung herrscht, wie dies früher schon betont worden ist. Aus der Verbrennungswärme der Disaccharide berechnet sich diejenige ihrer Octacetate zu ca. 4465 cal. pro 1 gr⁴⁾; die gefundenen Werte von 4466 bis 4472 stimmen damit überein.

Für wasserfreie Galactose sind die in der Literatur verzeichneten Verbrennungswärmen ca. 20 cal. kleiner als die für Glucose und Fructose angegebenen⁵⁾. Wir fanden dasselbe. Die zweimal aus Alkohol umkrystallisierte und mehrere Stunden lang im Vakuum bei 135° getrocknete Galactose ergab:

Verbrennungswärme für 1 gr: 3720, 2 cal., 3721 cal., 3723, 8 cal., während sie für 1 gr Glucose bekanntlich 3743 cal. beträgt. Trotzdem

¹⁾ Vergl. B. 55, 2854 (1922).

²⁾ Vergl. B. 55, 2856 (1922).

³⁾ Die Lactose muss ca. 12 Stunden im Vakuum bei 150° getrocknet werden. Stohmann und Mitarbeiter fanden für wasserfreien Milohzucker 3951 cal. pro 1 gr.

⁴⁾ $C_{12}H_{22}O_{11} + 8CH_3COOH = C_{12}H_{14}O_{11}(COCH_3)_8 + 8H_2O$
M. V. des Disaccharids + 8 M. V. der Essigsäure = M. V. des Octacetyl-disaccharids
(ca. 1351,9 kg/cal.) + (1676,3 kg/cal.) = ca. 3028,2 kg/cal. Somit Verbrennungswärme für 1 gr Disaccharid $\frac{3028,2 \text{ kg/cal.}}{678} = 4465 \text{ cal.}$

⁵⁾ Stohmann und Mitarbeiter 3721 cal. pro 1 gr Galactose.

halten wir die bestimmten Verbrennungswärmen der Galactose für zu tief; denn die Pentacetyl-galactose zeigte dieselbe Verbrennungswärme wie die Pentacetyl-glucose¹⁾:

Verbrennungswärme von 1 gr Pentacetyl-glucose 4424,5 cal.
 „ „ 1 gr Pentacetyl-galactose 4422,5 cal.

Es scheint uns wahrscheinlich, dass die Galactose auch beim scharfen Trocknen (185°, Vakuum) noch Spuren von Wasser zurückhält (vielleicht 0,4—0,5%), welche die Verbrennungswärme herunterdrücken. Auch bei der Lactose entweichen die letzten Wasserreste erst nach 12-stündigem Trocknen derselben bei 150° im Vakuum. Durch Elementaranalysen lassen sich diese kleinen Feuchtigkeitsmengen kaum noch nachweisen, bei der exakten Bestimmung der Verbrennungswärme entgehen sie aber der Beobachtung nicht. Die Bestimmung der Verbrennungswärme ist eine viel empfindlichere Methode zum Nachweis von Verunreinigungen als die gewöhnliche Analyse.

Analyse der verwendeten Galactose:

0,1434 gr Subst. gaben 0,2069 gr CO₂ und 0,0845 gr H₂O
 0,1707 gr Subst. gaben 0,2490 gr CO₂ und 0,1008 gr H₂O

Ber. C 39,99 H 6,71%
 Gef. „ 39,64; 39,80 „ 6,64; 6,61%

Ihr Schmelzpunkt war 165°. Aschegehalt 0,00%.

Für Lävoglucosan war früher die Verbrennungswärme 4181 cal. pro gr ermittelt worden²⁾. Daraus berechnet sich diejenige des Triacetyl-lävoglucosans zu 4533 cal.:

M. V. des Lävoglucosans + 3 × M. V. der Essigsäure = M. V. des Triacetyl-lävoglucosans.

677,3 kg.-cal. + 628,6 kg.-cal. = 1305,9 kg.-cal.

Verbrennungswärme für 1 gr Triacetyl-lävoglucosan $\frac{1305,9 \text{ kg.-cal.}}{288} = 4533 \text{ cal.}$

Damit in Übereinstimmung fanden wir für 1 gr Triacetyl-lävoglucosan: 4530 cal., 4531,5 cal.; Durchschnitt 4530,5 cal.

Die gleiche Zusammensetzung wie das Triacetyl-lävoglucosan hat das Glucose-1,2-anhydrid-3,5,6-triacetat des Herrn *P. Brigl*³⁾. Da es aber ein α-oxydisches Zuckeranhydrid ist, war damit zu rechnen, dass

¹⁾ Galactose- und Glucose-hydrazone haben nach *Ph. Landrieu* (C. R. **142**, 580 (1906)) ebenfalls identische Verbrennungswärmen. Dasselbe trifft auch für die Osazone der beiden Zucker zu. (*Landrieu*, l. c.).

²⁾ B. **55**, 2855 (1922).

³⁾ H. **122**, 245 (1922).

es, wie andere α -Oxyde, einen erhöhten Energiegehalt und damit erhöhte Verbrennungswärme zeigen würde. Dies trifft zu. Wir fanden für das von Herrn *Brigl* uns freundlichst zur Verfügung gestellte Präparat des Glucose-1,2-anhydrid-3,5,6-triacetats die Verbrennungswärme 4594,8 cal. (für 1 gr). Sie ist 60 cal. höher als diejenige des Triacetyl-lävoglucosans. Für das freie Glucose-1,2-anhydrid berechnet sich hieraus die Verbrennungswärme zu rund 4288 cal. pro gr.

Nach *A. Pictet* und *Castan* liegt das Glucose-1,2-anhydrid im Glucosan vor¹⁾, während *P. Brigl* das Glucosan für einen vom Glucose-1,2-anhydrid verschiedenen Anhydrozucker hält, der die Sauerstoffbrücke nicht in 1,2-Stellung hat²⁾. Die Verbrennungswärme des Glucosans hätte für oder wider die α -oxydische Natur des Glucosans entscheiden müssen. Wie *P. Brigl*, ist es uns indessen trotz zahlreichen Bemühungen nicht gelungen, Glucosan nach den Angaben von *Pictet* und *Castan* in krystallisiertem Zustande zu gewinnen, auch nicht, als wir mit den von *E. H. Cox* neuerdings empfohlenen Abänderungen arbeiteten³⁾. Es ist uns auch nicht geglückt, beim Anhydrisieren der wasserfreien Glucose (*Merck*) die theoretische Menge Wasser abzuspalten, trotzdem das Erhitzen im Hochvakuum (1 mm Druck, 195°) bis auf 24 Stunden ausgedehnt worden war. Wir halten solche amorphen Präparate, die auch für die meisten Umsetzungen des Glucosans verwendet worden sind, für Gemische verschiedener Körper. Es wurden zwar mit ihnen Verbrennungswärmebestimmungen durchgeführt; wir verzichten aber auf deren Mitteilung, da sie uns bei den Eigenschaften des verwendeten Materials nicht beweiskräftig erscheinen.

Der Nachweis, dass auch bei den Kohlenhydraten eine Äthylenoxydgruppe den Energiegehalt und die Verbrennungswärme erhöht, trägt bei zur Beurteilung der Konstitution der Fruktose und des Rohrzuckers. In diesen haben *Haworth* und *Law*⁴⁾ bekanntlich α -Oxyd-Gruppierungen angenommen; schon *Boeseken*⁵⁾ und *M. Bergmann*⁶⁾ haben dazu Bedenken geäußert. Die Verbrennungswärmen sprechen ebenfalls dagegen; denn die Verbrennungswärme der Fruktose ist nicht höher als diejenige der Aldohexosen, und diejenige des Rohrzuckers übertrifft die Verbrennungswärmen der übrigen Disaccharide nicht.

¹⁾ Helv. 3, 645 (1920).

²⁾ l. c.

³⁾ Sur la constitution de la glucosane, thèse Genève 1922.

⁴⁾ Soc. 109, 1314 (1916).

⁵⁾ R. 40, 354 (1921).

⁶⁾ B. 55, 1390 (1922).

Die Verbrennungswärme für wasserfreie Rhamnose (getrocknet 4 Stunden bei 90° über P₂O₅ im Vakuum; Smp. 120°) fanden wir, in Übereinstimmung mit *Stohmann*, zu 4379 cal. und 4374 cal. (pro 1 gr). Triacetyl-rhamnose¹⁾ ergab 4654,8 cal. für 1 gr, während sich aus der Verbrennungswärme der Rhamnose für ihr Acetylderivat die Verbrennungswärme 4643 cal. berechnen würde.

Die Verbrennungswärme für 1 gr Arabinose betrug 3731 cal. (3726 cal.), für 1 gr Xylose 3735 cal. Die Werte für diese beiden isomeren Zucker kommen sich sehr nahe.

Von Interesse waren ferner die Verbrennungswärmen von Xylan und Diacetyl-xylan, besonders wenn man sie mit denjenigen anderer Polysaccharide vergleicht. Präparate von Xylose, Xylan und Diacetyl-xylan wurden uns in liebenswürdiger Weise von Herrn *E. Heuser* in Darmstadt überlassen.

Als Verbrennungswärme für 1 gr Xylan wurden gefunden 4242,8 cal.; für 1 gr Diacetyl-xylan 4548²⁾ und 4535³⁾ cal.

Berechnet man aus der Verbrennungswärme der Xylose diejenige des Xylans unter der Annahme, dass bei der Anhydrierung infolge Ringbildung, ca. 20 cal. gebunden werden (wie es bei Lävoglucosan, Stärke und Cellulose der Fall ist), so kommt man zu ca. 4260 cal. Leitet man aus der Verbrennungswärme des Diacetyl-xylans (4548 cal.) diejenige des Xylans rechnerisch ab, so findet man 4266 cal. Die für Xylan bestimmte Verbrennungswärme ist daher sicher etwas zu tief und dürfte in Wirklichkeit ca. 4260—4265 cal. betragen. Bei solchen Polysacchariden ist es erfahrungsgemäss schwer, die letzten Feuchtigkeitsreste zu vertreiben; beim Xylan kommt als weitere Fehlerquelle der Aschegehalt dazu, den man nicht restlos entfernen kann.

In folgender Tabelle stellen wir sämtliche im hiesigen Laboratorium bestimmten Verbrennungswärmen von freien und acetylierten Kohlenhydraten zusammen. Nur für freie Cellulose und Stärke, die wir selber nicht verbrannt haben, sind die zuverlässigen Werte früherer Autoren übernommen. Zum Vergleich setzen wir die theoretischen Verbrennungswärmen der acetylierten Kohlenhydrate daneben, wie sie sich rechnerisch aus den Verbrennungswärmen der freien Zucker unter der Voraussetzung ableiten, dass die Wärmetönung bei der Acetylierung gering ist:

¹⁾ Das Präparat wurde 16 Stunden lang im Vakuum bei 70° getrocknet.

²⁾ Eigenes Präparat.

³⁾ Präparat von Hrn. *E. Heuser*.

	Experimentell ermittelt		Experi- mentell ermittelt	Berechnet aus der V. W. des freien Kohlenhydrates
	cal.		cal.	cal.
Glucose . .	3743	Pentacetyl-glucose . .	4424,5-	ca. 4412
Galactose . .	3724	Pentacetyl-galactose . .	4422,5	—
Saccharose . .	3945	Saccharose-octacetat . .	4472	} ca. 4462
Maltose . .	3949	Maltose-octacetat . . .	4468	
Cellobiose . .	3944	Cellobiose-octacetat . .	4471	
Lactose . .	3948	Lactose-octacetat . . .	4466	
Stachyose . .	4065			
Arabinose . .	3731			
Xylose . .	3735			
Rhamnose . .	4379	Rhamnose-triacetat . .	4654,8	ca. 4643
Lävoglucosan .	4181	Triacetyl-lävoglucosan .	4530	ca. 4530
Glucose-1,2-an- hydrid . .	berechnet ca. 4288	Glucose - 1,2 - anhydrid - 3,5,6-triacetat	4594,8	—
Diamylose . .	4285			
α -Tetramylose	4196			
β -Hexamylose	4166			
α -Octamylose .	4620			
Stärke . . .	4182	Stärke-acetat	4499	} ca. 4530
Cellulose . .	4185	Cellulose-acetat	4496	
Inulin . . .	4190	Inulin-acetat	4522	
Xylan . . .	4242	Xylan-acetat	4548	
	wahrschein- lich aber 4260			ca. 4530

Herrn Dir. *Schlöpfer* sind wir für Überlassung der Verbrennungsapparatur wieder zu Dank verpflichtet.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XX¹⁾. Zur Kenntniss polymerer Kohlenhydrate

von

P. Karrer.

(15. III. 23.)

Wir haben den Abbau der Stärke mit Acetylbromid bei 0°, der in wenigen Stunden beendet ist und ohne Zweifel eine der mildesten Hydrolysen darstellt, nochmals eingehend untersucht, da seine Ergebnisse zur Beleuchtung mehrerer in letzter Zeit aufgeworfener Fragen von Wert sind. Die neuen Versuche, die meist mit je 6 gr löslicher Stärke angesetzt wurden, ergaben dasselbe Bild wie früher: man gewinnt bei gut verlaufener Reaktion annähernd gleichviel Acetobrommaltose, wie wenn man dieselbe Gewichtsmenge Maltose zum Umsatz benutzt; *Glucose ist hierbei nur in Spuren zu finden*. Um uns zu überzeugen, dass letzteres nicht auf mangelhafter Aufarbeitung der Reaktionsmasse beruht, setzten wir in einzelnen Ansätzen der löslichen Stärke vor der Acetylbromidspaltung Glucose zu, z. B. zu 4 gr Stärke 2 gr Glucose. Dann konnte man nach der Reaktion schon 1,9 gr krystallisierte Tetracetyl-glucose fassen, entsprechend 1 gr Glucose, und 0,6 gr Glucose waren nach der Verseifung als Osazon isolierbar. (Ausbeute 1,2 gr Glucosazon.)

J. C. Irvine²⁾ vertritt die Ansicht, der Grundkörper der Stärke sei eine Triamylose; er begründet sie damit, dass sein Präparat methylierter Stärke 97% Methoxyl enthalte, was genau mit dem theoretischen Methoxylgehalt übereinstimme, wenn in einer Triamylose 7 OH-Gruppen methyliert sind, ferner damit, dass bei der Hydrolyse der Methylstärke eine Trimethyl-glucose neben einer Dimethyl-glucose erscheint. Wenn der Elementarkörper der Stärke ein Trisaccharid wäre, so müsste die Acetylbromidspaltung neben Acetobrommaltose die halbe Gewichtsmenge Acetobromglucose ergeben. Da nur Spuren von Glucose gefunden werden (wie dies auch beim analogen Umsatz der Maltose der Fall ist), so ist die Ansicht Irvine's unzutreffend.

¹⁾ XIX. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Advancement of Science 1922, p. 17.

Auch solche Forscher, die wie z. B. *H. v. Euler* und *Olof Svanberg*¹⁾ oder *C. J. Lintner*²⁾ die Auffassung vertreten, dass Stärke sich durch Amylase nur zu 75 bis 80% in Maltose überführen lässt, finden auch nach tagelanger Verzuckerung³⁾ keine Glucose; es ist mir daher nicht erklärlich, wie man trotz allen diesen Befunden noch immer die Theorie vertreten kann, der Grundkörper der Stärke sei ein Trisaccharid.

Dasselbe gilt auch für das sog. „Trihexosan“ von *A. Pictet*⁴⁾, soweit dieses konstitutionell mit Stärke in Beziehung gebracht worden ist. *Zulkowsky*⁵⁾ und *Ost*⁶⁾ haben die Produkte höherer Temperatureinwirkung auf Stärke schon vor Jahren hergestellt und hydrolytisch untersucht, und aus ihnen weniger Glucose (80 bis 90%) als aus Stärke selbst bekommen; sie sahen sie daher als Zersetzungsprodukte an.

Die Trimethyl-glucose, die *Irvine* bei der Hydrolyse seiner Methylstärke findet, ist die 2,3,6-Trimethyl-glucose, die auch aus Cellobiose und Cellulose erhalten werden kann. Daraus zieht *Irvine* den Schluss, dass in der Stärke jede dritte Glucosidbindung diejenige der Cellobiose sei.

Wir haben die bei der Acetylbromidspaltung aus Stärke gewonnene Acetobrommaltose genau geprüft, ob sie Acetobromcellobiose enthalte; dies ist nicht der Fall. Diese hätte sich besonders leicht zu erkennen geben müssen, da sie — im Gegensatz zu Acetobrommaltose — in Äther schwer löslich ist. Die Acetobrommaltose wurde dann in Heptacetylmaltose übergeführt, die frei war von Heptacetylcellobiose. Sie wurde auch in Heptacetyl-methylmaltosid verwandelt, das keine Spur des in Alkohol sehr schwer löslichen Heptacetyl-methylcellosids enthielt. Da Cellobiose endlich von Acetylbromid bei 0° nicht zerlegt wird, ist es auch ausgeschlossen, dass sie bei der Hydrolyse verloren gegangen ist. Die Ansicht von *Irvine*, dass Cellobiose in der Stärke vorkomme, ist daher unhaltbar. Auch *H. v. Euler*⁷⁾ und *O. v. Friedrichs*⁸⁾ ist es nicht gelungen, Cellobiose in Stärke nachzuweisen; und bei keinem hydrolytischen Stärkeabbau hat man jemals Cellobiose angetroffen, trotzdem diese das beständigste der bekannten Disaccharide ist.

¹⁾ H. 112, 207 (1921).

²⁾ Z. ang. Ch. 36, 119 (1923).

³⁾ H. 112, 207 (1921), Fussnote 2.

⁴⁾ Helv. 5, 640 (1922).

⁵⁾ B. 23, 3295 (1890).

⁶⁾ Ch. Z. 19, 1505 (1895).

⁷⁾ Chemie der Enzyme, II. Teil, S. 270.

⁸⁾ Arkiv f. Kemi 5, No. 2—4 (1913).

Die als Spaltprodukt methylierter Stärke aufgefundene 2,3,6-Trimethyl-glucose zeigt, dass die Spaltung von methylierten Polysacchariden, der eine, bei höherer Temperatur sich abspielende, tage- oder wochenlange Methylierung vorangegangen ist, zu unrichtiger Konstitutionsbestimmung und zu Fehlschlüssen führen kann. Man wird der Methode daher nur bedingten Wert beimessen und sie nur mit Vorsicht verwenden dürfen¹⁾.

P. Karrer und C. Nägeli²⁾ hatten s. Z. beobachtet, dass die Methylierung der Stärke schnell bis zur Tetramethylostufe $C_{12}H_{18}O_{11}(OCH_3)_4$ (mit 32,6% OCH_3) fortschreitet, dass aber einer weiteren Methylierung ausserordentliche Schwierigkeiten entgegenstehen³⁾. Schon unsere Methylostärke mit 35,5% OCH_3 ⁴⁾ und ebenso diejenige von Irvine mit 37% OCH_3 sind vielleicht Produkte einer Übermethylierung, d. h. sie sind möglicherweise durch methylierende Spaltung der Stärke gebildet worden.

Bei der Hydrolyse methylierter Stärke mit 32,6% Methoxylgehalt haben wir keine 2,3,6-Trimethyl-glucose finden können.

Die Methylierung des Inulins hat Irvine bald rechtsdrehende, bald linksdrehende Methylierungsprodukte geliefert, was ebenfalls zeigt, dass bei Methylierungen Abbau eintreten kann. Das fehlende Reduktionsvermögen der Methylierungsprodukte ist kein Gegenargument, denn E. Heuser hat nachgewiesen, dass reduzierende Hydrocellulose durch Methylierung in nicht reduzierende Stoffe verwandelt wird⁴⁾.

Während die gewöhnliche Pflanzen-Diastase die krystallisierten Amylosen nicht zerlegt⁵⁾, hatten P. Karrer und C. Nägeli mit einem Pankreassaft des Hundes Diamylose und α -Tetramylose zu einem kleinen Teil in Maltose überführen können⁶⁾.

Diese Spaltung liess sich mit zwei neuen Pankreas-Flüssigkeiten nicht wiederholen. Es ist daher wahrscheinlich, dass Diamylose und α -Tetramylose auch gegen die Diastase des Pankreas' stabil sind; die abweichenden früheren Ergebnisse hoffen wir durch weitere Versuche aufzuklären.

¹⁾ Auf einen andern, ähnlichen Fall soll in einer spätern Abhandlung eingegangen werden.

²⁾ Helv. 4, 185 (1921).

³⁾ Helv. 4, 191 (1921).

⁴⁾ Cellulosechemie 3, 94 (1922).

⁵⁾ H. Pringsheim, B. 46, 2974 (1913); P. Karrer und Mitarbeiter, Helv. 4, 295 (1921).

⁶⁾ Helv. 4, 295 (1921).

Zu den Prioritätsansprüchen von *J. C. Irvine*.

Die von *J. C. Irvine* in einer Polemik¹⁾ geltend gemachten Prioritätsansprüche enthalten viele unzutreffende Angaben, so dass deren Richtigstellung notwendig ist.

1. *Irvine* ist der Meinung, ich hätte zusammen mit *Hurwitz*²⁾ vorgeschlagen, die Kohlenstoffatome in den Hexosen mit Zahlen zu bezeichnen, und diesen Vorschlag als neu hingestellt³⁾. In Wirklichkeit findet man in meinen Abhandlungen kein einziges Wort zu dieser Frage. Ich habe von meinen ersten Arbeiten an, die sich mit Zuckern befassten, die Zahlenbezeichnung ohne Kommentar akzeptiert⁴⁾. In der Abhandlung von *Karrer* und *Hurwitz*, die *Irvine* zitiert, ist eine Neubenennung von Zuckerderivaten, die aus den Acetonzuckern hergestellt sind, vorgeschlagen, und nicht eine Neuzeichnung der Kohlenstoffatome. Ist die zur leichteren Orientierung beigezeichnete numerierte Glucose die Ursache des Missverständnisses?

2. Für die Di-aceton-glucose hat *Macdonald*⁵⁾ vor Jahren eine Formel aufgestellt, in welcher die beiden Acetonbrücken in 1,2- und in 5,6-Stellung der Glucose liegen. Diese Formel hatte sich in der Folgezeit nicht durchgesetzt, wohl weil sie sich auf die ebenfalls unbewiesene Formel der Di-benzal-glucose stützte; *Irvine* und Mitarbeiter, *E. Fischer*⁶⁾ und *P. A. Levene*⁷⁾ haben ihren Arbeiten die Di-aceton-glucoseformel von *Irvine* und *Scott*⁸⁾ zugrunde gelegt, welche eine unbesetzte 6-Stellung enthält. Ich hatte dann kürzlich zusammen mit *Hurwitz*⁹⁾ auf Grund einer Untersuchung für die Di-aceton-glucose die Formel mit den Acetonbrücken in 1,2- und 5,6-Stellung begründet, worauf *Irvine* in längeren Ausführungen der Meinung Ausdruck verlieh, ich hätte damit eine „hopeless confusion“ angerichtet. Die von *Macdonald* und mir vorgeschlagene Di-aceton-glucoseformel ist nun von *P. A. Levene* und *G. M. Meyer* neuerdings bestätigt worden¹⁰⁾. Ich kann mich daher mit dieser Feststellung begnügen; sie zeigt, dass die Methoden, die *Irvine* zur Konstitutionsermittlung der methylierten Zucker gebraucht, nicht immer hinreichend sind.

3. Der Umsatz der Silbersalze von α -Oxycarbonsäuren mit Acetobromglucose gibt in manchen Fällen zugleich Glucose-ester und Glucosid der betreffenden Oxycarbonsäure¹¹⁾. Dadurch wird der doppelt gebundene Zustand des Silbers in diesen Silbersalzen nachgewiesen. *Irvine* macht geltend, dass schon *Purdie* und *Lander*¹²⁾ bei der Alkylierung der Silbersalze von α -Oxycarbonsäuren Ester, Äther und Ester-äther gewonnen und so den doppelt gebundenen Zustand des Silbers nachgewiesen haben, und man könnte aus dem Vorwurf, den *Irvine* mir macht, den Schluss ziehen, als ob ich dies übersehen hätte. — Die Arbeiten von *Purdie* und *Lander* sind in meiner Abhandlung erwähnt und ausführlich besprochen¹³⁾. Auch der Unterschied in der Arbeitsweise ist

¹⁾ Soc. 121, I, 1060 (1922); 121, II, 1213 (1912).

²⁾ Helv. 4, 728 (1921).

³⁾ Soc. 121, II, 1213 (1922).

⁴⁾ Helv. 4, 171, 263, 296, 685 (1921); Naturwissenschaften 1921, 401.

⁵⁾ Soc. 103, 1896 (1913).

⁶⁾ B. 49, 103 (1916); B. 51, 324 (1918).

⁷⁾ J. biol. chem. 48, 233 (1921).

⁸⁾ Soc. 103, 568 (1913).

⁹⁾ Helv. 4, 728 (1921).

¹⁰⁾ J. biol. chem. 54, 805 (1922).

¹¹⁾ Helv. 2, 242 (1919).

¹²⁾ Soc. 73, 287 (1898).

¹³⁾ Helv. 2, 247 (1919).

hervorgehoben: *Purdie* hat bei der Alkylierung der Silbersalze mit einem grossen Überschuss an Alkylierungsmitteln gearbeitet; daher sagt diese Reaktion über die Bindungsverhältnisse des Silbers in den Salzen mit α -Oxycarbonsäuren nichts aus; nach dem eigentlichen Umsatz des Silbersalzes mit dem Halogenalkyl kann das überschüssige Halogenalkyl zu einer Weiteralkylierung Veranlassung geben. *Purdie* hat daher auch eine solche Auffassung über den Reaktionsmechanismus, wie sie *Irvine* ihm beilegt, nie ausgesprochen, sondern einer anderen den Vorzug gegeben¹⁾.

4. Eine weitere Beanstandung betrifft unsere Methylierungsversuche der Cellobiose²⁾. „Here again the unwarranted claim is made, that the method adopted for the direct conversion of cellobiose into its glucoside is new. . . . The direct formation of a glucoside involves the use of highly concentrated alkali and *Karrer* simply adopted the same process without any essential modification“³⁾. In Wirklichkeit haben wir aber, wie angegeben⁴⁾, das verwendete Cellobiose-methylglucosid auf einem ganz anderen Weg bereitet: Acetobromcellobiose wurde mit Methylalkohol und Silbercarbonat in Heptacetyl-methyl-cellosid und dieses durch Verseifen in Cellobiose-methylglucosid verwandelt. Die Weitermethylierung geschah, wie erwähnt⁵⁾, nach dem Verfahren von *Haworth*, wobei aber in stärker alkalischer Reaktion wie gewöhnlich gearbeitet wurde (30% NaOH). *Irvine* meint zwar, auch dies sei nicht neu, da bereits *Haworth* Disaccharide in 30-proz. Natronlauge methyliert habe. „Further, in the methylation of disaccharides by means of methyl sulfate, *Haworth* and his co-workers employed solutions of sodium hydroxyde the strength of which was approximately 30 per cent.“ Ich zitiere daher *Haworth* selbst⁶⁾: „It is important, that throughout all these operations no free alkalinity should be allowed to develop, otherwise scission of the disaccharide occurs.“ Sowohl Lactose⁷⁾ als auch Maltose⁸⁾ und Cellobiose⁹⁾ sind von *Haworth* und Mitarbeitern in möglichst neutraler Lösung methyliert worden, was durch gleichzeitiges langsames Zutropfen äquivalenter Mengen Alkali und Dimethylsulfat erreicht worden ist.

5. Den neuen Ausführungen *Irvine's* über methyliertes Inulin¹⁰⁾ stimme ich im grossen und ganzen bei, denn sie sind, wenn man sie ihres polemischen Gewandes entkleidet, eine Bestätigung der Angaben von *Karrer* und *Lang*¹¹⁾ und eine Widerlegung der Arbeit von *Irvine* und *Steele*¹²⁾. So findet *Irvine* nun — wie *Karrer* und *Lang* wörtlich angegeben hatten¹³⁾ —, dass man bei der wiederholten Methylierung des Inulins mit Dimethylsulfat und Alkali zu einem ätherlöslichen Produkt mit 39% OCH₃ kommt; „after subjecting inulin to two treatments with methylsulfate part of the product is readily soluble in boiling ether. The methoxyl-content of the soluble portion is of the order of 39%.“ *Irvine* findet jetzt auch, dass Trimethylinulin — 42° spez. Drehung hat (*Karrer* und *Lang* — 43°) und nicht, wie er früher angegeben hatte + 55,6° Dabei will es wenig besagen, dass er unter 7 Trimethylinulinpräparaten noch 2 rechtsdrehende hatte; es sind Abbauprodukte, wie schon aus *Irvine's* Beobachtung hervorgeht, dass sie bei der Hydrolyse ihre Drehungsrichtung beibehalten, während die linksdrehenden Trimethylinulinpräparate beim Abbau zu rechtsdrehenden Körpern werden. Auch der

1) Soc. 75, 156 (1899).

2) Helv. 4, 174 (1921).

3) Soc. 121, 1066 (1922).

4) Helv. 4, 182 (1921).

5) Helv. 4, 180 (1921).

6) Soc. 113, 196 (1918).

7) Soc. 113, 195 (1918).

8) Soc. 115, 813 (1919).

9) Soc. 119, 198 (1919).

10) Soc. 121, 1067, 1068 (1922).

11) Helv. 4, 249 (1921).

12) Soc. 118, 1474 (1920).

13) Helv. 4, 250 (1921).

Vorwurf, unser Dimethylinulin sei (wegen der Ätherlöslichkeit!) ein Depolymerisationsprodukt¹⁾, trifft uns nicht, weil wir überhaupt kein Dimethylinulin beschrieben haben, sondern ein Trimethylinulin und ein Produkt mit 39% OCH₃ (Mischung von Di- und Trimethyl-inulin); *Irvine* bestätigt aber selbst, dass Dimethylinulin in einer ätherischen Lösung von Trimethylinulin sich auflöst.

Experimentelles.

Acetylbromidspaltung von Zulkowsky'scher Stärke.

Die „lösliche Stärke“ wurde nach *Zulkowsky* bereitet; durch längeres Liegen in absolutem Alkohol wurde sie weitgehend von Wasser, und durch längeres Verweilen in Äther auch von Alkohol grossenteils befreit. Sie wurde hierauf abgenutscht und in äther-alkoholfeuchtem Zustand in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt. Ihr Trockengehalt war 70,0 %.

6 gr dieser löslichen Stärke (entsprechend 4,2 gr Trockengewicht) wurden bei 0° in 30 cm³ Acetylbromid eingetragen, 3 Tropfen Eisessig zugefügt und dann 14 Stunden in Eiswasser aufbewahrt. Hierauf goss man die Reaktionsmasse auf Eisstückchen, trennte die ausgefallene Acetobrommaltose ab, löste sie noch feucht in ca. 100 cm³ Äther, setzte 10 gr Silbercarbonat zu und schüttelte 2 Stunden. Die Heptacetylmaltose fällt dabei in Nadeln aus. Sie wird, zusammen mit den Silberverbindungen, abgenutscht, mit Äther ausgewaschen, den Silberrückständen durch Auskochen mit Chloroform entzogen und bleibt nach dem Abdampfen des Chloroforms fast rein zurück. Ausbeute 2,3 gr. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 1,8 gr erhalten. Smp. 178°.

Aus demselben Gewicht (4,2 gr) trockener Maltose gewinnt man ungefähr dieselbe Menge reiner umkrystallisierter Heptacetylmaltose (1,8 bis 2,1 gr). (3 Versuche ausgeführt.)

Wären bei der Stärkespaltung Glucoseverbindungen gebildet worden, so hätten sich diese in der von Silbersalz und Heptacetylmaltose abgetrennten Ätherlösung befinden müssen. Diese wurde zur freiwilligen Verdunstung hingestellt. Tetracetylglucose krystallisierte dabei nicht aus; der schliesslich zurückbleibende Syrup lieferte uns nach der Verseifung bei der Einwirkung von Phenylhydrazin eine sehr kleine Menge Glucosazon.

¹⁾ Soc. 121, 1067, Zeile 13 (1922).

Acetylbromidspaltung löslicher Stärke mit 40% Glucosezusatz.

4 gr der oben erwähnten löslichen Stärke (70% Trockengewicht) wurden mit 2 gr Glucose gemischt und in der eben beschriebenen Art mit 30 cm³ Acetylbromid bei 0° abgebaut. Ausbeute an Heptacetyl-maltose 1,3 gr.

Aus dem von den Silberniederschlägen und der Heptacetyl-maltose abgesaugten Äther krystallisierten bei langsamer Verdunstung 1,9 gr reine Tetracetyl-glucose aus. Die zurückbleibenden Syrupe wurden mit 15-proz. alkoholischer Kalilauge verseift (55 cm³ Lauge, ¼ Stunde bei 0°, ½ Stunde bei +15° gehalten), die verseifte Flüssigkeit essig-sauer gemacht und mit Phenylhydrazin und Natriumacetat 1 Stunde erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols resultierten 1,2 gr Glucosazon. — Die Gesamtausbeute an Glucosederivaten entsprach somit 1,7 gr Glucose, während 2,0 gr Glucose in die Reaktion eingeführt worden waren.

β-Methyl-heptacetyl-maltosid aus Stärke und aus Maltose.

Diese Versuche sollten zeigen, ob sich Stärke und Maltose annähernd in derselben Ausbeute in β-Methyl-heptacetyl-maltosid überführen lassen; dies ist wohl im grossen und ganzen der Fall. Doch sind die Ausbeuten klein¹⁾ und von Versuch zu Versuch schwankend, so dass sie nur ein ungefähres Bild vermitteln können.

Mengen von 5 bis 8 gr löslicher Stärke oder dieselbe Menge Maltose wurden, wie oben angegeben, mit Acetylbromid und wenig Eisessig bei 0° ca. 18 Stunden aufbewahrt. Dann goss man auf Eiswasser, nutschte die rohe (unreine) Acetobrommaltose ab, wusch sie mit Wasser gut aus und nahm sie in Äther auf. Die Ätherlösung wurde getrocknet, der Äther im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 50 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und mit Silbercarbonat 2 Stunden geschüttelt. Hierauf wird filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus sehr wenig absolutem Äthylalkohol umkrystallisiert. Bei längerem Verweilen der Lösung im Eisschrank krystallisiert das β-Methyl-heptacetyl-maltosid aus; es muss zur völligen Reinigung nochmals aus

¹⁾ Sie betragen nur ca. $\frac{1}{5}$ derjenigen, die man aus reiner krystallisierter Acetochlormaltose (*E. Fischer und Armstrong*, B. 34, 2895 [1901]) oder aus kryst. Acetonitromaltose (*Koenigs und Knorr*, B. 34, 4343 [1901]) erhält; es ist aber wohl bekannt, dass die rohe, nicht krystallisierte Acetobrommaltose bei Umsetzungen schlechte Ausbeuten an Reaktionsprodukten liefert.

Alkohol umkrystallisiert werden. Die im folgenden erwähnten Ausbeuten beziehen sich immer auf Präparate mit dem richtigen Schmelzpunkt (129°).

Es wurden erhalten:

1. Aus 6,99 gr löslicher Stärke (66% Trockensubstanz) 0,3 gr β -Methyl-heptacetyl-maltosid = 6,5%.
2. Aus 6,40 gr löslicher Stärke (69% Trockensubstanz) 0,3 gr β -Methyl-heptacetyl-maltosid = 6,78%
3. Aus 6,3 gr löslicher Stärke (82% Trockensubstanz) 0,6 gr β -Methyl-heptacetyl-maltosid = 11,6%.
4. Aus 3,67 gr löslicher Stärke (70% Trockensubstanz) 0,5 gr β -Methyl-heptacetyl-maltosid = 9,6%.
5. Aus 4,18 gr löslicher Stärke (67% Trockensubstanz) 0,40 gr β -Methyl-heptacetyl-maltosid = 14,2%.
6. Aus 5,0 gr Maltose 0,4 gr β -Methyl-heptacetyl-maltosid = 7,9%.
7. Aus 5,1 gr Maltose 0,62 gr β -Methyl-heptacetyl-maltosid = 12,1%.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

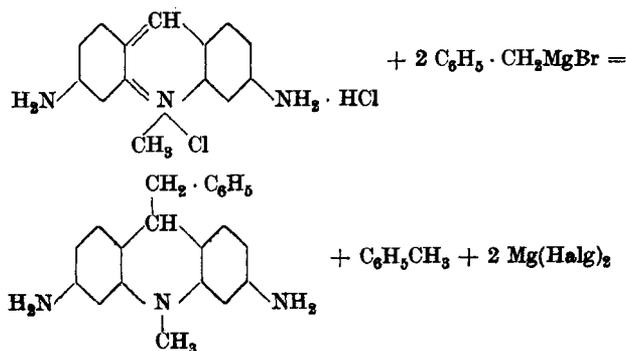
3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl-dihydroacridin

von

P. Karrer.

(15. III. 23.)

Die im Titel angeführte Verbindung bildet sich, wenn man auf das Chlorhydrat des 3,6-Diamino-acridin-chlormethylats Benzylmagnesiumbromid einwirken lässt:



Die Reaktion ist ein Spezialfall der wohlbekannteren Alkyl-dihydroacridinbildung beim Umsatz der Acridiniumverbindungen mit Alkylmagnesiumsalzen; trotzdem ist die ziemlich glatte Entstehung des 3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl-dihydroacridins nicht vorauszu- sehen gewesen, denn *M. Freund* und *Bode*¹⁾ haben gezeigt, dass sich das Jodmethylat des Diacetyl-benzoflavins mit *Grignard*-Lösungen nicht zur Umsetzung bringen lässt, und die aminosubstituierten Dihydro- acridine sind vielfach so leicht oxydabel, dass ihre Isolierung in reinem Zustand nur schwierig gelingt. Das 3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl- dihydroacridin macht darin eine Ausnahme. Es bildet in reinstem Zustand weisse, filzige Nadeln, die sich nur ganz allmählich an der Luft etwas gelblich färben; aber auch nach jahrelangem Aufbewahren hatte sich das Präparat kaum verändert. In Lösung, besonders in mineral-saurer, oxydiert es sich ziemlich schnell zu dem gelbroten Acridinkörper.

In verdünnter Salzsäure löst sich 3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl- dihydroacridin spielend. Fügt man zu einer solchen Lösung unter Luftausschluss konz. Salzsäure, so krystallisiert das Dichlorhydrat in farblosen Nadeln aus. Diese lassen sich in trockenem Zustand im Vacuum beliebig lange aufbewahren; an der Luft oxydieren sie sich bald und werden rot.

Experimentelles.

Zu einer Lösung von Benzylmagnesiumbromid (dargestellt aus 2 gr Magnesium, 8 gr Benzylbromid und 50 cm³ Äther) werden 5 gr fein gepulvertes Chlorhydrat des 3,6-Diamino-acridin-chlormethylats zu- gefügt; die Mischung wird eine halbe Stunde erwärmt. Hierauf wird die ganze Masse in verdünnte Salzsäure eingetragen und die so ent- standene Lösung möglichst rasch mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Hierbei fällt das 3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl- dihydroacridin aus. Es wird abgenutscht, mit Ammoniumchloridlösung und Ammoniaklösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in feinen weissen Nadeln.

0,00836 gr Subst. gaben 0,024462 gr CO₂ und 0,005283 gr H₂O

0,00370 gr Subst. gaben 0,470 cm³ N₂ (16°, 721 mm)

C ₂₁ N ₂₁ N ₃	Ber. C 79,96	H 6,71	N 13,33%
	Gef. „ 79,82	„ 7,02	„ 13,94%

¹⁾ B. 42, 1750 (1909).

Man kann das 3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl-dihydroacridin mit Mineralsäure in in Wasser leicht lösliche, farblose, gut krystallisierende Salze überführen. Diese sind luftempfindlich und müssen daher unter Luftabschluss aufbewahrt werden.

Analyse des 3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl-dihydroacridin-dichlorhydrats:

0,011442 gr Subst. gaben	0,008327 gr AgCl		
0,005190 gr Subst. gaben	0,490 cm ³ N ₂	(13°, 726 mm)	
C ₂₁ H ₂₃ N ₃ Cl ₂	Ber. Cl 18,27	N 10,83%	
	Gef. „ 18,04	„ 10,55%	

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen über die Konfiguration der Aminosäuren I¹⁾

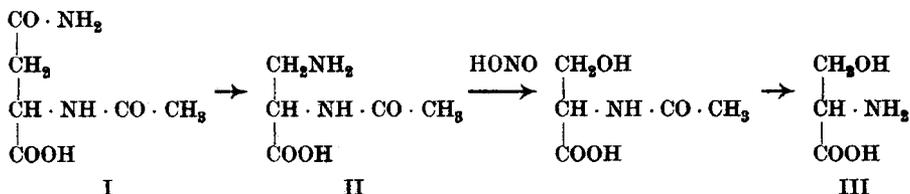
von

P. Karrer und A. Schlosser.

(22. III. 23.)

Seit Jahren sind im hiesigen Laboratorium Untersuchungen im Gang, die den Zweck verfolgen, die gegenseitigen konfigurativen Beziehungen der Aminosäuren festzulegen.

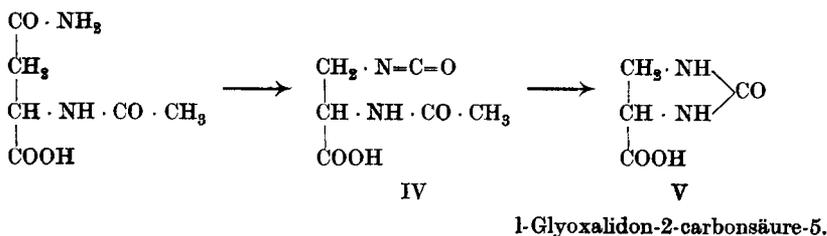
Das optisch aktive Asparagin hofften wir durch *Hoffmann'schen* Abbau seiner Acetylverbindung I in die 2-Acetyl-diaminopropionsäure II und diese mittelst salpetriner Säure in optisch aktives Serin III überführen zu können:



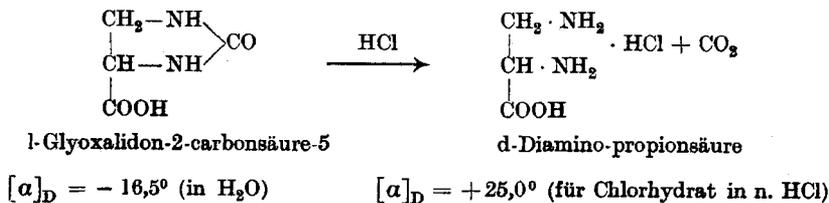
¹⁾ Vergl. P. Karrer und Kaase, Helv. 2, 436 (1919).

Die Reaktion nahm indessen einen etwas anderen Verlauf, der die Erreichung des gesteckten Zieles zwar nicht hindern dürfte, sie aber etwas umständlicher und zeitraubender gestaltet. Wir berichten daher heute über den ersten Teil unserer Untersuchung.

Das Acetyl-asparagin erhielten wir durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Alkali auf natürliches l-Asparagin (ca. 60% Ausbeute). Seine ca. 1½-proz. wässrige Lösung zeigt kein messbares Drehungsvermögen des polarisierten Lichtes. Wird es dem *Hoffmann*-schen Abbau mit Brom und verdünntem Barytwasser unterworfen, so erhält man nach genauer Neutralisation und sehr vorsichtigem Eindunsten der Flüssigkeit im Vakuum (Temperatur nicht über 40°!) in 15% Ausbeute einen prachtvoll krystallisierenden Körper $C_4H_6O_3N_2$, in dem, wie die weitere Untersuchung lehrte, die linksdrehende Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 (V) vorliegt. Sie ist wohl so entstanden, dass das beim Abbau des Acetyl-asparagins sich bildende Isocyanat-zwischenprodukt IV mit der Aminogruppe des Asparagins in Reaktion getreten ist, wobei gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wurde:



Die Konstitution der Verbindung ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Sie ist eine Säure, gibt ein in Nadeln krystallisierendes Silbersalz $C_4H_5O_3N_2Ag$, mit Diazomethan einen Methylester $C_4H_5O_3N_2 \cdot CH_3$ (Smp. = 82°), mit Mineralsäuren keine Salze; salpetrige Säure ist ohne Einfluss; wird die Verbindung mit Salzsäure erhitzt, so erleidet sie glatten Zerfall in Kohlendioxyd und optisch reine d-Diamino-propionsäure, mit der sie demnach durch folgende Beziehung verknüpft ist:



Da in der Reaktionsfolge: l-Asparagin \rightarrow Acetyl-asparagin \rightarrow l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 \rightarrow d-Diamino-propionsäure am asymmetrischen Kohlenstoffatom keine Veränderung vorgenommen worden ist, so haben alle diese Verbindungen dieselbe Konfiguration.

Nach *Ellinger*¹⁾ und *Neuberg* und *Silbermann*²⁾ führt 1 Mol. salpetrige Säure inaktive Diamino-propionsäure in Isoserin, nicht in Serin über. Es ist daher leider auch nicht möglich, die erhaltene d-Diamino-propionsäure direkt in aktives Serin zu verwandeln und so die beabsichtigte Umformung des Asparagins in Serin zu Ende zu führen. Doch gibt es andere Möglichkeiten, um die aktive Diamino-propionsäure mit aktivem Serin zu verbinden, und wir hoffen, darüber später berichten zu können.

Die durch Spaltung des Racemates gewonnene d-Diamino-propionsäure ist schon von *Neuberg* und *Asher*³⁾ durch salpetrige Säure in linksdrehende Glycerinsäure, der man heute die Bezeichnung d-Glycerinsäure gibt⁴⁾, verwandelt worden. Es sind daher jetzt Wege bekannt, um l-Asparagin in linksdrehende wie auch in rechtsdrehende Glycerinsäure umzuformen.

Die Tabelle zeigt, dass entweder bei der Umwandlung der d-Diamino-propionsäure in d-Serin und d-Glycerinsäure oder aber bei der Überführung von Asparaginsäure in Äpfelsäure *Walden'sche* Umkehrung eintritt.

Bei der Isolierung der Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 fallen erhebliche Mengen von Mutterlaugen ab, aus denen sich direkt nichts Kristallisiertes mehr abscheiden liess. Werden sie aber mit 20-proz. Salzsäure verseift, so liefern sie noch bedeutende Mengen des d-Diamino-propionsäure-chlorhydrates; so wurden z. B. aus den Mutterlaugen von 30 gr abgebautem Acetyl-asparagin noch 5 bis 6 gr Diamino-propionsäure-chlorhydrat erhalten. Die d-Diamino-propionsäure ist auf diese Weise ein leicht zugänglicher Körper geworden.

Im experimentellen Teil ist ferner das in weissen Nadelchen kristallisierende, aus l-Asparagin hergestellte Acetyl-asparaginsäure-diamid beschrieben, dessen 2-proz. wässrige Lösung keine Drehung zeigt.

Herrn Dr. *Ch. Gränacher* sind wir für Beihilfe bei verschiedenen Versuchen zu Dank verpflichtet.

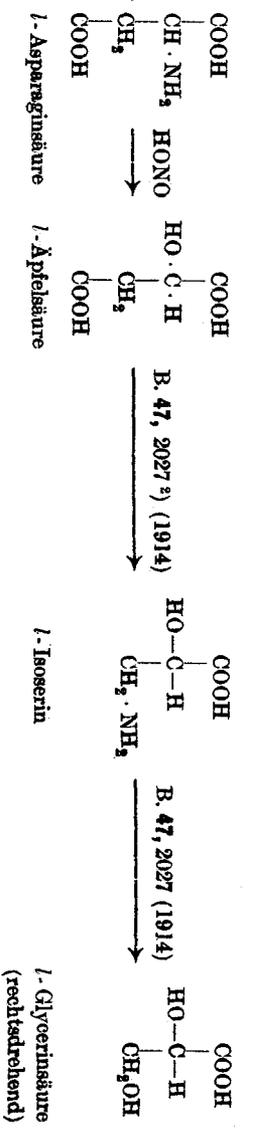
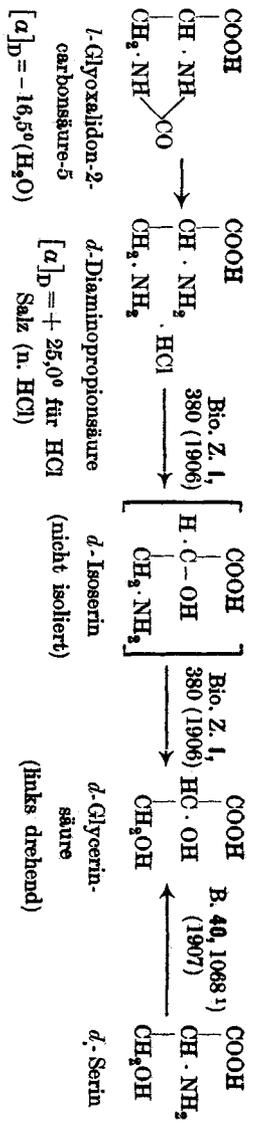
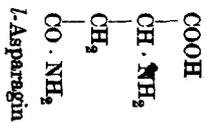
¹⁾ B. 37, 336 (1904).

²⁾ B. 37, 343 (1904).

³⁾ Bio. Z. 1, 380 (1906).

⁴⁾ *Wohl* und *Freudenberg*, B. 56, 310 (1922).

$[\alpha]_D = -5,4^\circ (H_2O)$



1) E. Fischer und Jacobs, B. 40, 1068 (1907).

2) K. Freudenberg, B. 47, 2027 (1914)

Experimenteller Teil.

Acetyl-asparagin.

35 gr l-Asparagin werden in 400 cm³ einer Natronlauge, die 35 gr NaOH enthält, aufgelöst und unter heftigem Schütteln zu dieser Lösung 50 gr Essigsäure-anhydrid gefügt, wobei man gleichzeitig durch Kühlung unter dem fließenden Wasserstrahl die Temperatur nicht zu hoch steigen lässt. Nach ca. 10 Minuten stellt man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach kongosauer, dampft sie hierauf bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur im Vakuum völlig zur Trockene und extrahiert den Rückstand, der viel Natriumsulfat enthält, häufig mit heissem, absolutem Alkohol. Dabei geht das Acetyl-asparagin in Lösung und krystallisiert beim Erkalten und freiwilligen Verdunsten des Alkohols aus. Ausbeute 24 gr Acetyl-asparagin. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol (derbe Polyeder) liegt der Smp. bei 165°. Die 1,5-proz. wässrige Lösung ist inaktiv.

0,01414 gr Subst. gaben 0,02163 gr CO₂ und 0,00704 gr H₂O

0,00616 gr Subst. gaben 0,913 cm³ N₂ (24°, 727 mm)

C ₈ H ₁₀ O ₄ N ₂	Ber. C 41,37	H 5,7	N 16,1%
	Gef. „ 41,7	„ 5,5	„ 16,2%

l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5.

Zum Hoffmann'schen Abbau des Acetyl-asparagins wurden 17,4 gr dieser Verbindung ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 280 cm³ Bariumhydroxydlösung (1 cm³ der Lösung enthielt 0,08707 gr Ba(OH)₂) gelöst, hierzu 16 gr Brom und 400 cm³ Wasser zugefügt und die Flüssigkeit 10 Minuten sich selbst überlassen. Darauf vereinigte man sie mit weiteren 920 cm³ obiger Barytlösung und erhitzte 1 Stunde auf 90°. Nun fällte man die Hauptmenge des Bariumions durch Kohlendioxyd aus, den Rest genau mit Schwefelsäure. Das Filtrat darf jetzt weder mit Bariumchlorid noch mit Schwefelsäure eine Trübung geben. Um den noch in Lösung befindlichen Bromwasserstoff zu entfernen, wurde mit einem Überschuss von Silbercarbonat mit der Turbine verrührt, filtriert, das in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das von diesem Niederschlag befreite Filtrat im Vakuum bei 40° auf ca. 25—30 cm³ eingengt. Beim Abkühlen erfolgt bald Krystallisation der Glyoxalidon-2-carbonsäure-5. Erfolgt sie langsam, so kann die Säure in grossen, wasserklaren Krystallen erhalten werden.

Nach freundlicher Mitteilung von Prof. P. Niggli krystallisiert die Verbindung rhombisch mit einem Achsenverhältnis von $a : b : c = 0,8601 : 1 : 0,6356$ und ist in dem einen Präparat eine Kombination von $m\{110\}$ mit $q\{011\}$; beim andern tritt noch hinzu $b\{010\}$

$$m : m' = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 81^\circ 25'$$

$$m : q = (110) : (011) = 69^\circ 21'$$

$$q : q' = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) = 64^\circ 51'$$

Parallel $\{010\}$ und $\{001\}$ herrscht sehr gute Spaltbarkeit.

Die optische Achsenebene liegt parallel zu $\{001\}$ und steht mit ihrer spitzen negativen Bisektrix n_α senkrecht auf $\{010\}$. Auf Schnitten $\{010\}$ ist das Achsenbild wahrzunehmen.

Zersetzungspunkt 184° . Die Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 ist sehr leicht löslich in warmem, mässig leicht löslich in kaltem Wasser. Sie krystallisiert ohne Krystallwasser.

0,01036 gr Subst. gaben 0,01394 gr CO_2 und 0,00486 gr H_2O

0,00446 gr Subst. gaben 0,887 cm^3 N_2 (21° , 727 mm)

0,00666 gr Subst. gaben 1,315 cm^3 N_2 (21° , 727 mm)

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2$ Ber. C 36,9 H 4,6 N 21,54%

Gef. „ 36,7 „ 5,2 „ 22,0; 21,9%

Polarisation: 0,2421 gr Substanz Gewicht der Lösung 11,4516 gr (H_2O)

$$l = 1 \text{ dm} \quad \alpha_D^{18} = -0,35^\circ \quad [\alpha]_D^{18} = -16,5^\circ$$

Silbersalz der l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5.

Die Säure wird in wenig verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung eingeeengt, bis der Überschuss von Ammoniak entwichen ist, und hierauf Silbernitratlösung zugefügt. Nach kurzem Stehen krystallisiert das Silbersalz in langen weissen Nadeln aus. (Vor Licht schützen.)

0,00472 gr Subst. gaben 0,490 cm^3 N_2 (21° , 724 mm)

0,03626 gr Subst. gaben 0,01651 gr Ag

Ber. N 11,8 Ag 45,5%

Gef. „ 11,5 „ 45,5%

l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5-methylester.

1 gr der Säure wurde in 6 cm^3 Alkohol, dem 2 cm^3 H_2O zugesetzt waren, gelöst und dazu so lange von einer ätherischen Diazomethanlösung gefügt, bis bleibende Gelbfärbung eintrat. Hierauf wurde das Lösungsmittel bis auf einen kleinen Rest abgedampft. Der Rückstand erstarrte im Exsiccator nach einigen Tagen krystallin. Die Krystalle

wurden abgepresst und der so erhaltene l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5-methylester aus Benzol umkrystallisiert. Feine Nadeln. Smp. 78°.

0,01541 gr Subst. gaben 0,02370 gr CO₂ und 0,00813 gr H₂O

0,01010 gr Subst. gaben 1,73 cm³ N₂ (17°, 724 mm)

C₇H₈O₃N₂ Ber. C 41,65 H 5,55 N 19,44%

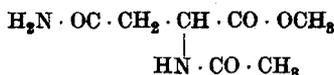
Gef. „ 41,96 „ 5,88 „ 19,20%

Molekulargewichtsbestimmung: 0,2965 gr Subst. gaben in 20 gr H₂O eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,19°.

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{1850 \times 0,2965}{20 \cdot 0,19} = 144,3. \text{ Ber. } 144,1.$$

Der Glyoxalidon-2-carbonsäure-5-methylester reagiert ebensowenig wie die freie Säure mit salpetriger Säure und geht mit Mineralsäuren keine Salzbildung ein.

Darstellung von l-Acetyl-asparagin-methylester und l-Acetyl-asparagin-amid

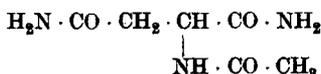


4 gr des oben beschriebenen Acetyl-asparagins haben wir in 5 cm³ Alkohol aufgeschlemmt, zur Lösung 8 cm³ Wasser zugegeben und hierauf ätherische Diazomethanlösung bis zur Gelbfärbung. Nach kurzer Zeit wird das Lösungsmittel durch Abdampfen entfernt; der zurückbleibende Syrup, sicherlich den Acetyl-asparagin-methylester darstellend, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Um ein Bild von der Grösse und Richtung seiner Drehung zu gewinnen, wurde ein aliquoter Teil bei 100° im Vakuum getrocknet und in Wasser polarisiert.

0,7121 gr Substanz. Gewicht der Lösung 33,2971 gr.

$$l = 0,25 \text{ dm.} \quad \alpha_D^{19} = - 0,22^\circ \quad [\alpha]_D^{19} = - 41,14^\circ$$

Es ist recht bemerkenswert, dass das Acetyl-asparagin, dessen Drehung so gering ist, dass sie nicht beobachtet werden konnte, einen so stark linksdrehenden Ester liefert. Dessen Amid



ist wieder praktisch inaktiv. Man gewinnt es aus dem eben erwähnten Rohester, indem man diesen in wenig konzentriertem Ammoniak löst und diese Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach einigen Tagen krystallisiert das l-Acetyl-asparagin-amid in weissen,

filzigen Nadeln. Zersetzungspunkt 230° (nach vorherigem Sintern). Nach dem Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser führte die Analyse zu folgenden Werten:

0,00975 gr Subst.	gaben 0,01478 gr CO ₂ und 0,00537 gr H ₂ O	
0,00913 gr Subst.	gaben 2,00 cm ³ N ₂ (18°, 711 mm)	
C ₆ H ₁₁ O ₃ N ₃	Ber. C 41,59	H 6,4 N 24,27%
	Gef. „ 41,35	„ 6,16 „ 24,04%

Das Amid ist nur in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform schwer bis sehr schwer.

d-Diamino-propionsäure aus l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5.

2,7 gr l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 werden mit 24 gr 20-proz. Salzsäure eine Stunde lang gekocht. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockene, kocht den krystallinen Rückstand zur Entfernung eingeschlossener Salzsäure zweimal mit Alkohol aus, und krystallisiert ihn aus wenig heissem Wasser um (Tierkohle). Man erhält so das Monochlorhydrat der d-Diamino-propionsäure in langen, weissen, derben Nadeln. Ausbeute 1,6 gr.

0,00906 gr Subst.	gaben 0,00862 gr CO ₂ und 0,00550 gr H ₂ O	
0,00296 gr Subst.	gaben 0,525 cm ³ N ₂ (20°, 741 mm)	
C ₃ H ₆ O ₂ N ₂ Cl	Ber. C 25,62	H 6,45 N 19,85%
	Gef. „ 25,94	„ 6,79 „ 20,15%

Polarisation:

0,3350 gr Subst. gelöst in n. Salzsäure. Gesamtgew. der Lösung 6,8166 gr

$$l = 0,5 \text{ dm} \quad d = 1,06 \quad \alpha_D^{20} = + 0,65^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = + 25,0^\circ \text{ } ^1)$$

Aus den Mutterlaugen, die nach dem Auskrystallisieren der l-Glyoxalidon-2-carbonsäure-5 abfallen (siehe oben), lassen sich auf dieselbe Weise noch grosse Mengen d-Diamino-propionsäure-chlorhydrat gewinnen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ E. Fischer und Jacobs haben für d-Diamino-propionsäure-chlorhydrat + 25,09° angegeben, B. 40, 1068 (1907).

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

II. Mitteilung.

Weitere Beiträge zur Synthese der Chrysophansäure

von

R. Eder und C. Widmer.

(27. III. 23.)

Bei der von uns mitgeteilten Synthese der Chrysophansäure¹⁾ waren wir so vorgegangen, dass durch Kondensation von α -Nitrophthalsäure-anhydrid mit m-Kresol die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure dargestellt, diese durch Reduktion in die entsprechende Aminobenzoësäure, und diese weiter durch Diazotierung und Verkohung in die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoësäure verwandelt wurde, welche letztere dann durch weitere Kondensation in Chrysophansäure (1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon) übergeführt werden konnte.

Die beiden seinerzeit beschriebenen Methoden der Darstellung von 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure sind in bezug auf Ausbeute unbefriedigend.

Bei der Kondensation von α -Nitrophthalsäure und m-Kresol unter Anwendung von Borsäure als Kondensationsmittel entsteht neben der gewünschten Benzoylbenzoësäure die isomere 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-nitrobenzoësäure, ferner 3,6-Dimethyl-(3' oder 6')-nitrofluoran und endlich noch ein weisser Körper unbekannter Konstitution vom Smp. 210—211°²⁾.

¹⁾ Helv. 5, 3 (1922).

²⁾ Dieser weisse Körper entsteht, wie neuere Beobachtungen zeigen, aus der Benzoyl-3-nitrobenzoësäure, wenn man diese in Sodalösung oder Lauge längere Zeit kocht. Die erst gelb bis gelbbraune klare Lösung wird immer heller, scheidet feine, weisse Krystalle aus und erstarrt nach dem Erkalten zu einem steifen Brei. Man filtriert und wäscht den Niederschlag mit ca. 20-proz. Sodalösung, bis das Filtrat farblos abläuft. Nun löst man den Niederschlag in reinem Wasser und säuert das klare Filtrat an, wobei der weisse Körper ausfällt. — Aus dieser Darstellung geht hervor, dass dieser Körper ein Umwandlungsprodukt der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure ist. Bei der Aufarbeitung des Kondensationsproduktes von m-Kresol mit α -Nitrophthalsäure bei Gegenwart von Borsäure (Helv. 5, 11 [1922]) wird zur Trennung von Nitrodimethylfluoran mit Sodalösung gekocht. Dadurch wird auch hier der weisse Körper gebildet, der also wohl kein primäres Produkt der Kondensation ist. — Die isomere 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-nitrobenzoësäure ergab kein Umwandlungsprodukt bei analoger Behandlung mit Soda oder Lauge.

Auch die Methode mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel gab nur geringe Mengen 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure, die Hauptmenge der Reaktionsprodukte ist harziger Natur.

Wir haben uns daher bemüht, die gewünschte Oxy-methyl-benzoyl-nitrobenzoësäure mit besserer Ausbeute herzustellen, was uns auch gelungen ist.

Wird nämlich die Kondensation von α -Nitrophthalsäure und m-Kresol mit Aluminiumchlorid ausgeführt bei Gegenwart eines grossen Überschusses an m-Kresol (statt wie bei unserer früheren Methode unter Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels wie Acetylen-tetrachlorid) und vermeidet man bei der Aufarbeitung Soda oder Lauge, so erhält man die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure in einer Ausbeute von ca. 40%; arbeitet man unter den gleichen Bedingungen mit α -Nitrophthalsäure-anhydrid, so erhält man die gewünschte Benzoylbenzoësäure in quantitativer Ausbeute.

Weiterhin haben wir auch versucht, die früher von uns als Zwischenprodukte bei der Chrysophansäuresynthese aus der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure dargestellten 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-amino-, resp. -3-oxy-benzoësäuren durch direkte Kondensation von m-Kresol mit α -Amino-, bzw. α -Oxyphthalsäure darzustellen. Der Versuch ergab, dass bei der Kondensation von α -Acetyl-aminophthalsäure-anhydrid mit m-Kresol 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-amino-benzoësäure gebildet wird, und dass man durch Kondensation von m-Kresol mit α -Oxyphthalsäure-anhydrid die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoësäure erhalten kann. Die Ausbeuten dieser Kondensationen sind aber im Vergleich mit der Kondensation, ausgehend von α -Nitrophthalsäure, schlecht. Dazu kommt, dass α -Aminophthalsäure und α -Oxyphthalsäure aus α -Nitrophthalsäure ebenfalls nicht in guten Ausbeuten gewonnen werden.

Wie in unserer früheren Publikation über die Chrysophansäure erwähnt worden ist, lassen sich die von uns dargestellten Methyl-oxybenzoyl-nitrobenzoësäuren unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht zu α -Nitroanthrachinonen kondensieren, hingegen gelingt es leicht, die entsprechenden Benzoyl-oxy- bzw. Benzoyl-amino-benzoësäuren in die Anthrachinonderivate überzuführen. Für die Oxy-körper ist dies in der früheren Abhandlung bewiesen worden. In der gegenwärtigen Arbeit wird gezeigt, dass aus der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-amino-benzoësäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 1-Oxy-3-methyl-8-aminoanthrachinon, und unter gleichen Bedingungen aus der 2'-Oxy-

4'-methyl-2-benzoyl-6-aminobenzoësäure das 1-Oxy-3-methyl-5-amino-anthrachinon entsteht.

Diese Körper lassen sich durch Diazotierung und Umkochung in konz. Schwefelsäure leicht in 1,5-Dioxy-3-methylanthrachinon und in 1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon umwandeln.

Experimenteller Teil.

Kondensation vom α -Nitrophthalsäure mit m-Kresol.

1 Teil α -Nitrophthalsäure wird in 10 Teilen m-Kresol in der Wärme gelöst. Bei 110—120° werden 2 Teile gepulvertes Aluminiumchlorid portionenweise zugegeben, wobei heftige Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 3 Stunden bei 120—130° belassen, wobei die Gasentwicklung nach und nach aufhört und eine dickflüssige, rotbraune Masse entsteht.

Die Aluminiumchlorid-Additionsverbindung des Kondensationsproduktes wird durch Erwärmen mit 10-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad zersetzt. Nach dem Abblasen des überschüssigen m-Kresols bildet sich in einer wässrigen, citronengelben Lösung ein schwarzbrauner, harziger Kuchen, der beim Erkalten fest wird. Man filtriert und löst den Rückstand direkt in Benzol, aus dem beim Konzentrieren die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoësäure in breiten weissen Nadeln ausfällt. Durch Ausschütteln der wässrigen, salzsauren Mutterlauge mit Äther erhält man noch geringe Mengen des Reaktionsproduktes nebst unveränderter Nitrophthalsäure. Aus 10 gr Nitrophthalsäure wurden insgesamt 5,4 gr Benzoyl-nitrobenzoësäure erhalten, entsprechend einer Ausbeute von ca. 40%.

Kondensation von α -Nitrophthalsäure-anhydrid mit m-Kresol.

10 gr α -Nitrophthalsäure-anhydrid werden in 100 cm³ m-Kresol in der Wärme gelöst, bei 110—120° sukzessive mit 20 gr gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und 3 Stunden bei 120—130° belassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Wir erhielten 15 gr Benzoyl-nitrobenzoësäure vom Smp. 237—238°. Die Ausbeute (96%) kann in Anbetracht der beim Aufarbeiten unvermeidlichen Verluste als quantitativ betrachtet werden.

Kondensation von α -Acetyl-aminophthalsäure-anhydrid mit m-Kresol.

Das nach den Angaben von *Lawrence*¹⁾ aus α -Nitrophthalsäure dargestellte α -Amino-phthalsäure-chlorhydrat wird durch Kochen mit 4 Teilen Essigsäure-anhydrid in α -Acetyl-aminophthalsäure-anhydrid übergeführt.

10 gr α -Acetyl-aminophthalsäure-anhydrid werden in 100 cm³ m-Kresol gelöst und mit 20 gr Aluminiumchlorid in gleicher Weise wie oben kondensiert. Nach dem Abblasen des Kresols scheiden sich beim Erkalten gelblich-weiße Nadeln aus, neben einem bald erstarrenden öligen Produkt. Nach dem Filtrieren wird der Rückstand mehrmals mit Wasser gekocht, um sämtliches Aluminiumchlorid zu entfernen. Nach dem Auswaschen und Filtrieren werden der hinterbleibende Kuchen und die Krystalle wiederholt mit konzentriertem Ammoniak ausgekocht. Die Filtrate werden durch Konzentrieren von überschüssigem Ammoniak befreit und heiss versetzt mit einer kochenden Lösung von 12 gr Alaun, wobei ein Teil der Benzoyl-aminobenzoësäure neben Aluminiumhydroxyd ausfällt. Man filtriert heiss ab und kocht den hinterbleibenden Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Beim Einengen der Filtrate scheidet sich die Benzoyl-aminobenzoësäure aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sie in breiten, schwach gefärbten Nadeln, die bei 226—227° schmelzen und mit der früher beschriebenen 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-aminobenzoësäure identisch sind.

Die Aufarbeitung ist mühsam und die Ausbeute lässt sehr zu wünschen übrig.

Kondensation von α -Oxyphthalsäure-anhydrid mit m-Kresol.

Diese Kondensation wurde genau wie in den vorstehenden Beispielen ausgeführt. Der nach der Destillation zurückbleibende Kuchen wurde in Benzol gelöst und die Benzollösung mit Petroläther gefällt, wobei zuerst harzige Produkte ausfallen. Bei längerem Stehen scheiden sich weiße Drusen aus, die bei 228—230° schmelzen und durch Mischschmelzpunkt mit der früher beschriebenen 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoësäure identifiziert werden konnten.

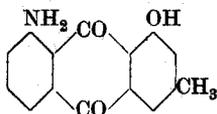
¹⁾ Am. Soc. **42**, 1873 (1920).

Kondensation von Amino-benzoyl-benzoë Säuren zu Anthrachinonderivaten.

- a) Bildung von 1-Oxy-8-amino-3-methylantrachinon aus 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-aminobenzoë Säure.

1 gr der genannten Benzoyl-aminobenzoë Säure wird in 5 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und rasch auf 150° erhitzt, wobei die Lösung heller wird. Man giesst auf Eis, filtriert und trocknet den roten Niederschlag, nimmt das Rohprodukt mit Benzol auf, schüttelt die orangefarbene Benzollösung zur Entfernung von gebildeten Sulfosäuren und höher hydroxylierten Anthrachinonen mit 10-proz. Sodalösung, entwässert und verdampft zur Trockne. Es hinterbleibt eine dunkel orangefarbene, krystalline Masse, die aus Aceton und Wasser umkrystallisiert wird.

1-Oxy-8-amino-3-methylantrachinon.



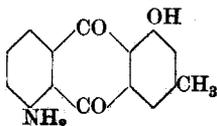
3,576 mgr Subst. gaben 0,191 cm³ N₂ (19°, 717 mm).
 C₁₅H₁₁O₃N Ber. N 5,53%; Gef. N 5,89%

Durch Krystallisation aus Aceton und Wasser wird das 1-Oxy-8-amino-3-methylantrachinon in roten, bronzeglänzenden derben Nadeln vom Smp. 245—246° erhalten. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser. In kochender Lauge ist er etwas löslich mit rotvioletter Farbe, in konz. Schwefelsäure löst er sich orangegelb. Krystallisation aus Pyridin und Wasser gibt sehr schöne violettschwarze Nadeln, die aber Pyridin enthalten.

- b) Bildung von 1-Oxy-5-Amino-3-methylantrachinon aus 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-aminobenzoë Säure.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen lässt sich in analoger Weise die isomere, früher von uns bereits beschriebene Benzoyl-6-aminobenzoë Säure zum Anthrachinonderivat kondensieren.

1-Oxy-5-amino-3-methylantrachinon.



2,675 mgr Subst. gaben 0,137 cm³ N₂ (16°, 707 mm)
 C₁₅H₁₁O₃N Ber. N 5,53%; Gef. N 5,64%

Das 1-Oxy-5-amino-3-methylantrachinon krystallisiert aus Aceton und Wasser in feinen bronzefarbenen Nadeln vom Smp. 248—249°. Die Eigenschaften sind denen des 1-Oxy-8-amino-3-methylantrachinons ganz analog.

Überführung der Amino-oxy-anthrachinone in Dioxy-anthrachinone.

1 gr 1-Oxy-8-amino-3-methylantrachinon wird in 4 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur versetzt mit 0,3 gr festem, gepulvertem Natriumnitrit. Bei vollständiger Diazotierung erhält man beim Eintragen einer Probe dieser Lösung in Wasser eine gelbe Diazolösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird dann im Ölbad auf 120° erwärmt, bis sich beim Eingiessen in Wasser gelbe Flecken ausscheiden. Die Lösung wird auf Eis gegossen und der erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Nach dem Ausschütteln der Benzollösung mit 10-proz. Sodalösung wird aus der Benzollösung beim Verdunsten die Chrysophansäure in gelben Blättchen vom Smp. 192—193° erhalten.

In gleicher Weise kann das 1-Oxy-5-amino-3-methyl-anthrachinon übergeführt werden in das 1,5-Dioxy-3-methylantrachinon, welches bereits früher von uns beschrieben worden ist.

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

Action de la lessive de potasse sur la chloracétyl- p-anisidine

par

Frédéric Reverdin.

(29. III. 23.)

Il résulte de recherches publiées récemment sur les dérivés nitrés de la chloracétyl-p-anisidine¹⁾, que ces combinaisons sont facilement saponifiées à la température du bain-marie par la lessive de potasse à 4%; elles le sont en revanche imparfaitement, même après cinq heures de chauffe au bain-marie, par l'acide sulfurique concentré.

¹⁾ Helv. 6, 87 (1923).

La chloracétyl-p-anisidine elle même n'est aussi qu'incomplètement saponifiée par un chauffage prolongé avec l'acide sulfurique.

J'ai constaté depuis cette publication, que l'action des alcalis sur ce même dérivé donne lieu à une réaction complexe, dont je vais décrire brièvement l'une des phases.

On aurait pu croire, a priori, que les alcalis, tout en réagissant sur le chlore du résidu acylé, saponifieraient facilement la chloracétyl-p-anisidine, or, tel n'est pas le cas; quoique l'on retrouve dans les produits de la réaction une petite quantité de p-anisidine, il se forme principalement des combinaisons à points de fusion élevés ainsi que des produits huileux.

Ces composés diffèrent en outre, suivant que l'on opère avec la lessive aqueuse ou avec la lessive alcoolique de potasse. Les substances dont je voudrais parler et qui ont pu être isolées dans cette réaction, sont dépourvues de chlore; elles constituent des produits de condensation de plusieurs molécules.

1. Action de la lessive de potasse aqueuse.

30 gr. de chloracétyl-p-anisidine ont été chauffés au bain-marie, pendant 8 heures, avec 325 cm³ de lessive de potasse à 4%, ajoutés au fur et à mesure que le mélange en réaction perdait son alcalinité. Il se dépose au début une huile épaisse qui se solidifie peu à peu pour rester ensuite solide; ce produit, décanté du liquide, a été réduit en pâte avec de l'eau, filtré et lavé.

Après avoir été bouilli avec 280 cm³ d'alcool, il a laissé déposer par le refroidissement, 11 gr. de cristaux blancs, fusibles vers 180°, qui, après une seconde cristallisation dans l'alcool, fondaient à 185—186°. Ce point de fusion n'a pas été modifié par des cristallisations successives dans l'alcool méthylique et dans l'acide acétique.

Les eaux-mères alcooliques ont fourni par addition d'eau un produit cristallisé en paillettes grisâtres fusibles à 133°, puis de la chloracétyl-p-anisidine non transformée, ainsi que de la p-anisidine; ces trois substances étaient en petite quantité et accompagnées de produits plus ou moins huileux desquels je n'ai pu isoler de composé identifiable.

Le produit principal, fusible à 185—186°, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, feutrées, très électriques, insolubles dans l'acide chlorhydrique et dans les alcalis, solubles dans les alcools méthylique et éthylique ainsi que dans l'acide acétique; il cristallise bien de ces dissolvants par addition d'eau.

Sa solution acétique se colore après quelque temps en violet, sous l'influence de l'air; additionnée de peroxyde de plomb, elle prend immédiatement une belle coloration bleue passant ensuite au violet et au brun sale.

Chauffé avec l'acide sulfurique au bain-marie, il donne un produit soluble dans l'eau, non diazotable, tandis qu'il résiste à l'action des alcalis même concentrés.

Si l'on fait réagir sur sa solution acétique froide du nitrite de sodium, il se forme un dérivé cristallisant en jolies aiguilles jaunes, fusibles à 168°, mais la réaction est accompagnée de quelque décomposition. La substance isolée ne donne pas la réaction des dérivés nitrosés, elle renferme une quantité d'azote qui ferait supposer que c'est plutôt un composé mononitré (Calculé: N. 11,35 et 11,33%. Trouvé 11,50%), mais les autres résultats de l'analyse, en particulier la teneur en hydrogène, laissent un doute à ce sujet.

L'anhydride acétique ne paraît pas réagir, dans les conditions habituelles, sur la substance fusible à 185—186°, qui a donné à l'analyse les résultats suivants:

7,87 mmgr. subst. ont donné 19,52 mmgr. CO₂ et 4,19 mmgr. H₂O

7,08 mmgr. subst. ont donné 17,56 mmgr. CO₂

6,545 mmgr. subst. ont donné 0,529 cm³ N₂ (15°; 723 mm.)

0,1018 gr. subst. ont donné 8,6 cm³ N₂ (17°; 736 mm.)

Calculé pour C₂₅H₂₈O₅N₃ C 66,96 H 5,80 N 9,38%

C₂₆H₂₇O₅N₃ „ 66,81 „ 6,01 „ 9,35%

Trouvé „ 67,67 „ 5,92 „ 9,10%

„ 67,66 „ 9,44%

Poids moléculaire. Calculé: 448 et 449. Trouvé: 431,4, 430,3 et 405.¹⁾

Sans vouloir entrer dans la discussion de la formule attribuable à ce composé, il résulte de l'analyse et de la détermination cryoscopique que dans le cas de la première formule, on peut concevoir une condensation de trois molécules de chloracétyl-p-anisidine, moins C₂H₄OCl₂ et dans le cas de la seconde, une condensation de deux molécules avec une molécule de p-anisidine et élimination de deux HCl.

2. Action de la lessive de potasse alcoolique.

On a chauffé au bain-marie pendant 3½ heures, 20 gr. de chloracétyl-p-anisidine en solution dans 260 cm³ d'alcool en ajoutant au fur

¹⁾ Les déterminations cryoscopiques, indiquées dans cette note, qui ont présenté quelques difficultés spéciales, vu les propriétés des substances, ont été obligeamment exécutées par M. le Dr. P. Winkler, assistant au Laboratoire de chimie théorique de l'Université de Genève; je tiens à lui en exprimer à cette place tous mes remerciements.

et à mesure de la réaction, 80 cm³ d'une solution alcoolique de potasse à 10%. Le produit de la réaction, resté en terminant légèrement alcalin, laisse déposer, même pendant l'ébullition, des cristaux blancs, mélange de chlorure de potassium et de substance organique. Après avoir filtré et lavé à l'eau il reste seulement 2,5 gr. d'un produit fusible vers 256°. Ce composé est presque pur; après l'avoir cristallisé dans l'acide acétique et dans l'alcool il est en belles aiguilles, fusibles à 257—258°.

L'alcool de filtration ayant été distillé, on a retiré, par extraction à l'éther, du résidu additionné d'eau et rendu alcalin par l'ammoniaque, 7 gr. d'une huile dans laquelle on a constaté la présence de p-anisidine et de chloracétyl-p-anisidine non transformée. Cette huile renferme en outre une certaine quantité d'autres produits qui n'ont pas pu être isolés à l'état cristallisé et pur pour leur identification.

La substance fusible à 257—258° est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans les alcalis; elle est dissoute par l'acide sulfurique concentré au bain-marie et sa solution est de nouveau précipitée par l'eau; elle est soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, ainsi que dans l'acide acétique, mais en revanche elle est très peu soluble, sinon insoluble, dans les autres dissolvants organiques habituels, tels que l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone et la ligroïne.

Sa solution acétique ne se colore ni à l'air, ni par addition de peroxyde de plomb.

8,44 mmgr. subst. ont donné 20,20 mmgr. CO₂ et 4,55 mmgr. H₂O

5,58 mmgr. subst. ont donné 0,451 cm³ N₂ (22°, 735 mm.)

Calculé pour C₁₈H₁₈O₄N₂ C 66,22 H 5,52 N 8,59%

Trouvé „ 65,27 „ 5,99 „ 9,04%

Poids moléculaire. Calculé: 326. Trouvé: 311,2 et 296,7.

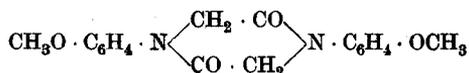
Cette nouvelle combinaison, quoique les résultats de l'analyse laissent à désirer, représente probablement un produit de condensation de deux molécules de chloracétyl-p-anisidine avec élimination de deux HCl.

Ni l'acide nitreux, ni l'anhydride acétique ne paraissent réagir sur ce composé.

En le chauffant 1½ heure au bain-marie avec de l'acide nitrique de $D = 1,52$, j'ai obtenu un produit qui, après avoir été bouilli avec de l'alcool, dans lequel il est à peu près insoluble, fondait à 282—283° en déflagrant; ce composé est soluble à chaud dans la lessive de soude avec une coloration brun-rougeâtre.

Il paraîtrait, d'après sa teneur en azote, qu'il s'agit d'un dérivé tétranitré (Calculé: N 16,60. Trouvé: 16,37%), cependant l'analyse complète de ce produit, difficile à purifier, vu son insolubilité, n'a pas donné des résultats suffisamment concluants pour qu'on puisse en être certain.

La combinaison ci-dessus, fusible à 257—258°, constitue très-probablement la *di-p-méthoxy- α,γ -diacipipérazine*, soit l'*éther diméthyl-lique de la dicéto-2,5-di-1,4-[oxyphényl-4]hexahydrodiazine-1,4* qui correspond à la formule:



Ce composé serait donc analogue à l'*éther diéthylique* que *C. A. Bischoff* et *O. Nastvogel*¹⁾ ont obtenu dans leurs recherches sur les acipipérazines, en même temps que d'autres produits, par décomposition pyrogénée de la p-éthoxyphénylglycine. Ils indiquent pour ce dérivé le point de fusion de 265° et font ressortir son peu de solubilité dans les dissolvants ordinaires.

Les faits ci-dessus montrent tout au moins, que les alcalis réagissent sur la chloracétyl-p-anisidine d'une manière bien différente que sur ses dérivés nitrés.

N'ayant pas l'intention de poursuivre plus à fond cette étude, qui sort du cadre de mes recherches actuelles, cette note a pour but de signaler la réaction dont il a été question à ceux de mes collègues que ce sujet pourrait intéresser.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ B. 22, 1786 (1889).

Recherches physico-chimiques sur les propriétés et l'électrolyse des solutions d'azohydrates alcalins

par

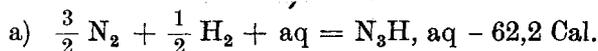
E. Briner et P. Winkler.

(29. III. 23.)

PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE ET DES SOLUTIONS D'AZOTHYDRATES ALCALINS.

Parmi les composés de l'azote, l'acide azothydrique et ses sels, découverts en 1890 par *Curlius*, occupent une place un peu à part, qu'ils doivent à la constitution toute spéciale de leurs molécules. Du mode de liaison des atomes d'azote entre eux résultent les propriétés particulières de ces corps, notamment leur explosivité, leur toxicité et surtout la difficulté de leur préparation.

L'acide azothydrique est fortement endothermique ainsi qu'il résulte du travail de *Berthelot* et *Matignon*¹⁾: (chaleur de formation de N_3H , aq — 62,2 Cal.). Il est intéressant de comparer cette chaleur de formation à partir des molécules, avec la chaleur de formation à partir des atomes, chaleur que l'on peut calculer comme il l'a été montré²⁾. Pour cela dans l'équation thermochimique habituelle



où les éléments N_2 et H_2 sont comptés avec une chaleur de formation nulle, il suffit de considérer les molécules comme des composés à partir de leurs atomes et de faire intervenir la chaleur de formation de ces molécules (90 Cal. pour H_2 , 200 Cal. pour N_2). Appliquant alors de la façon indiquée la règle de *Hess* à l'équation thermochimique a), on trouve pour la chaleur de formation de l'acide azothydrique à partir des atomes (en négligeant, puisqu'il s'agit d'une simple approximation, la chaleur de dilution de celui-ci), la valeur 283 Cal., qui montre conformément à la règle énoncée³⁾ que le composé endothermique à partir des molécules est fortement exothermique à partir des atomes.

¹⁾ *Berthelot* et *Matignon*, C. R. **113**, 67 (1891) et Z. ph. Ch. **10**, 593 (1892).

²⁾ *E. Briner*, J. Ch. phys. **12**, 108 (1914).

³⁾ *E. Briner*, J. Ch. phys. **12**, 110—111 (1914).

Tandis que les sels des métaux lourds de l'acide azothydrique sont bien connus comme étant des explosifs puissants, d'un caractère particulièrement brisant, les sels des métaux alcalins sont beaucoup plus stables comme le montre le calcul que nous avons fait de leur chaleur de formation; leur manipulation ne présente pas de danger d'explosion.

Ces sels sont cependant d'un maniement désagréable, car soit en solution, soit à l'état sec, ils émettent par le fait de l'hydrolyse (due dans le dernier cas aux traces de vapeur d'eau dans l'air) des quantités infinitésimales d'acide azothydrique qui sont décelées facilement par l'effet physiologique produit: gonflement des muqueuses nasales suivis de maux de tête persistants.

Arrivant au contact des muqueuses, l'acide azothydrique doit être décomposé catalytiquement par celles-ci, comme il l'est par les corps poreux (mousse de platine¹). Le fort dégagement d'énergie accompagnant cette décomposition doit déterminer d'intenses échauffements locaux qui sont peut-être dans une certaine mesure à l'origine des malaises ou accidents éprouvés.

Le caractère d'instabilité des azohydrates et leur toxicité ont été sans doute pour beaucoup dans les recherches systématiques relativement peu nombreuses dont ils ont fait l'objet au point de vue physico-chimique. Nous avons donc été amené à mesurer pour les solutions d'azohydrate de sodium et de potassium, un certain nombre de constantes physico-chimiques (densités, viscosités, indices de réfraction, conductibilités et coefficient de transport), qui ne se trouvent pas encore dans les tables. Les résultats de ces mesures ainsi que les méthodes employées pour le dosage des azohydrates seront relatés dans un mémoire plus détaillé (voir J. Ch. phys., 1923).

ÉLECTROLYSE D'UNE SOLUTION D'AZOHYDRATE DE SODIUM ET RÉACTIVITÉ DE L'AZOTE LIBÉRÉ A L'ANODE.

L'électrolyse des solutions d'azohydrates a déjà été effectuée par de nombreux auteurs, principalement dans le but de déterminer la présence d'azote triatomique dans les gaz échappés à l'anode. En effet les rapports volumétriques des masses gazeuses libérées aux électrodes prêtaient à discussion, la proportion exacte $3N_2$ à H_2 n'ayant pas toujours été observée²). Toutefois l'analyse du gaz anodique démontra

¹) Loew, B. **24**, 2947 (1891).

²) Hittorf, Z. ph. Ch. **10**, 593 (1892); Peratoner et Oddo, G. **25**, II, 13 (1895) et **30**, II, 95 (1900); Szarvasy, Soc. **77**, 603 (1900).

invariablement qu'on avait à faire à de l'azote pur. *Peratoner* et *Oddo* attribuent le défaut en azote observé non pas aux absorptions différentes des gaz (*Hittorf*) ou à une condensation à l'anode (*Szarvasy*), mais à des réactions secondaires. De fait ils décélérent dans le liquide électrolysé la présence d'acide nitrique par la réaction de la diphenylamine; mais ils ne trouvèrent pas d'acide nitreux. Il se forme également un peu d'ammoniaque (*Hittorf*; *Szarvasy*). Lors de l'électrolyse de l'acide azothydrique, la réduction cathodique par l'hydrogène naissant fournit de l'ammoniaque, mais pas d'hydrazine (*Peratoner* et *Oddo*). Ce dernier corps, s'il se forme au cours de la réduction ainsi que le signale *Cooke*¹⁾, doit donc se transformer finalement en ammoniaque.

Brown et *Lundell*²⁾ ont soumis à l'électrolyse à -80° une solution d'azothydrate de potassium dans l'acide azothydrique anhydre. Le fait qu'à cette température la substance électrolysée explose au moindre choc, leur a semblé indiquer l'accumulation d'un composé très instable, peut-être une forme d'azote polymère. Le gaz recueilli à l'anode est de l'azote pur, le rapport volumétrique de N_2 à H_2 est approximativement 3 à 1.

L'action du groupe N_3 , libéré pendant l'électrolyse, vis-à-vis des métaux constituant l'anode a été étudiée par *Turrentine*³⁾ et *Browne*⁴⁾. On obtint dans ce cas une attaque de l'électrode par formation de l'azothydrate correspondant au métal.

On a aussi cherché à obtenir l'azote triatomique par d'autres procédés que l'électrolyse. Ainsi par la réaction



mais le résultat fut négatif⁵⁾.

Il en fut de même par oxydation de l'acide azothydrique au moyen de permanganate de potassium⁶⁾ et l'analyse des gaz obtenus démontra en outre l'absence d'oxydes d'azote⁷⁾.

Il paraît cependant établi, que l'azote libéré à l'anode lors de l'électrolyse n'est pas une forme ordinaire de celui-ci, mais une forme active, ainsi qu'il résulte de l'étude de sa force contre-électromotrice

¹⁾ *W. T. Cooke*, Proc. chem. Soc. **19**, 213 (1903).

²⁾ *Brown* et *Lundell*, Am. Soc. **31**, 435 (1909).

³⁾ *Turrentine*, Am. Soc. **33**, 803 (1911).

⁴⁾ *Browne Holmes King*, Am. Soc. **41**, 1769 (1919).

⁵⁾ *Hantzsch*, B. **33**, 522 (1900).

⁶⁾ *Dennstedt* et *Göhlich*, Ch. Z. **21**, 876 (1897).

⁷⁾ *Dennis* et *Brown*, Z. an. Chem. **40**, 105 (1904).

de polarisation. Cette modification ne dure qu'un instant; elle est très vite transformée en azote ordinaire¹⁾.

L'extrême instabilité du groupement triatomique de l'azote, déjà mis en relief par les travaux précédents, nous semble aussi ressortir du fait que, à notre connaissance du moins, aucun des expérimentateurs qui ont étudié l'azote par la méthode des rayons positifs, ne signale sa présence. Et pourtant cette méthode a permis de révéler dans différents gaz l'existence de plusieurs groupements qui avaient échappé jusqu'alors aux observations en raison de leur instabilité. C'est le cas, par exemple, de toute une série de groupements d'atomes d'oxygène (*J. J. Thomson*) et de l'hydrogène triatomique (*Rutherford, Aston*).

Quoi qu'il en soit, il nous a semblé utile d'examiner à nouveau la réactivité de l'azote dégagé à l'anode en l'envisageant spécialement au point de vue du mécanisme de la fixation de l'azote.

Un premier point que nous avons cherché à éclaircir est l'identité possible de cet azote anodique avec l'azote actif découvert par *Strutt*²⁾ en faisant agir les décharges électriques sur l'azote dans des conditions spéciales. D'après *Strutt*, cette modification (même très active chimiquement) serait constituée par de l'azote atomique, tandis que *Trautz*³⁾ affirme que l'on se trouve en présence d'un azote triatomique. Or comme les électrolyses faites dans l'obscurité n'ont révélé ni à la pression atmosphérique ni sous pression réduite (10 à 15 mm de Hg) la luminescence caractéristique de l'azote actif de *Strutt*, on peut conclure que l'azote libéré à l'anode est d'une nature différente.

Il y avait lieu ensuite de préciser la réactivité de l'azote anodique vis-à-vis de l'oxygène et de l'hydrogène.

Aptitudes à l'oxydation. — Si, mettant en présence de l'azote anodique et de l'oxygène naissant, on enregistre la formation d'oxyde d'azote, le fait pourra constituer un argument en faveur de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde à partir des atomes; l'azote atomique étant fourni (ce fait sera examiné plus loin) par la décomposition de N_3 après décharge de l'ion N_3 . Sur ce point, on possède déjà l'expérience de *Peratoner* et *Oddo* relatée plus haut: la production d'acide nitrique ne peut s'expliquer en effet que par la péroxydation de l'oxyde d'azote formé. Mais comme ces auteurs n'ont pas envisagé leurs observations au point de vue du mécanisme de la fixation de l'azote et que de plus,

¹⁾ *Usher et Venkateswaran*, Soc. 115, 613 (1919).

²⁾ *Strutt*, Proc. R. Soc. 85, 219 (1911) et mémoires suivants.

³⁾ *Trautz*, Z. El. Ch. 25, 297 (1919).

il n'est pas possible, d'après leurs données, de se faire une idée des proportions d'azote ainsi fixé, il nous a semblé nécessaire de reprendre leurs essais.

Pour déceler la présence d'acide nitrique dans les différentes solutions, nous nous sommes servis, comme *Peratoner* et *Oddo*, de la réaction de la diphénylamine (coloration bleue). Le réactif est préparé par dissolution de 0,5 gr. de diphénylamine dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré. Pour chaque essai on employait 8 cm³ de réactif mis en présence de 4 cm³ de la solution examinée.

Peratoner et *Oddo* opéraient toujours en solution anodique alcaline et obtenaient ainsi de l'oxygène atomique (naissant) en grande quantité par les décharges des ions OH'. C'est effectivement en alcalinisant la solution anodique que nous avons constaté la coloration bleue la plus marquée; mais la proportion d'acide nitrique produite reste toujours très faible. En effet, et autant que peut l'indiquer un étalonnage colorimétrique, ces proportions ne doivent pas dépasser l'équivalent d'une concentration d'acide nitrique 0,001-normale, dans une solution de 40 cm³ d'azothydrate de sodium.

Pour l'examen cette solution avait été soumise pendant 2 heures à un courant d'une intensité de 0,08 ampères dans une petite cuve électrolytique à 2 compartiments du genre de celle utilisée pour la mesure des conductibilités. Dans un autre essai, effectué sans alcaliniser la solution anodique, on a dirigé sur l'anode de l'oxygène gazeux et les gaz anodiques ont été condensés dans une ampoule immergée dans l'air liquide afin de capter les oxydes d'azote au cas, bien peu probable, où malgré le milieu très oxydant, il n'aurait pas eu le temps de se transformer en acide nitrique. Cette précaution fut inutile, car aucune trace de ces oxydes ne fut trouvée dans l'ampoule qui ne contenait que de l'oxygène liquide. La réaction de la diphénylamine fut moins franche que dans l'expérience précédente. L'acide nitrique formé doit être attribué là aussi à l'action de l'oxygène naissant qui se dégage toujours à l'anode, même si la solution n'est pas alcaline par suite de la participation des ions OH' de l'eau à l'électrolyse.

En dirigeant sur l'anode de l'oxygène renfermant 6% d'ozone (corps dont la décomposition fournit aussi de l'oxygène atomique), la réaction de la diphénylamine a été de nouveau très nette. Ce qu'on enregistre toujours ainsi, ce sont en réalité des traces d'acide nitrique plutôt que des quantités nettement dosables.

Aptitudes à la réduction. — En dirigeant de l'hydrogène gazeux sur l'anode durant l'électrolyse, il ne s'est formé que des quantités

très faibles d'ammoniaque. L'hydrogène moléculaire n'exerce donc pas d'action marquée. En revanche l'hydrogène naissant (atomique) est très actif.

Pour avoir de l'hydrogène sous cette forme, nous avons effectué les électrolyses en solution alcaline avec anode d'aluminium. Cette dernière se dissout dans la solution caustique avec formation très abondante d'hydrogène naissant qui se trouve en contact avec l'azote anodique. Nous avons obtenu ainsi de fortes proportions d'ammoniaque. Ce résultat comparé avec celui relaté dans le paragraphe précédent montre une fois de plus combien la fixation de l'azote sous forme d'ammoniaque est plus aisée que sous forme d'oxyde.

Un essai effectué dans les mêmes conditions, mais sans faire passer le courant, a fourni aussi beaucoup d'ammoniaque. Il faut en conclure que l'hydrogène naissant s'attaque déjà à l'azothydrate dissous. C'est d'ailleurs ce qui se passe dans les compartiments cathodiques lors de l'électrolyse; mais dans ce cas les quantités d'ammoniaque formé sont faibles, car une bonne partie de l'hydrogène dégagé a le temps de se former en molécules avant de réagir.

L'azothydrate étant réduit par l'hydrogène naissant, il y avait lieu de se rendre compte de la fraction de l'azote du groupement N_3 qui participe à la réduction. Qualitativement¹⁾ on a déjà constaté qu'en présence de la mousse de platine une solution d'acide azothydrique dans l'eau donne de l'ammoniaque et un dégagement d'azote. Dans le but d'établir quantitativement la réaction, nous avons effectué des analyses en traitant les solutions d'azothydrates par l'alliage *Devarda* fonctionnant comme source d'hydrogène naissant: 6 gr. d'alliage ont été mis en présence de 0,1559 gr. d'azothydrate de sodium et la solution portée à l'ébullition. La distillation doit durer environ 1 heure pour être complète. Nous avons observé les résultats suivants: NH_3 trouvé 0,398 gr., NH_3 calculé (correspondant au $\frac{1}{3}$ de l'azote de N_3Na) 0,408 gr.

Cette concordance est suffisante pour démontrer que le $\frac{1}{3}$ seulement de l'azote contenu dans l'azothydrate est réduit en ammoniaque; les deux autres tiers se dégagent à l'état moléculaire.

La décomposition du groupement N_3 a donc lieu suivant le processus $N_3 = N_2 + N$, soit avec mise en liberté d'un atome libre d'azote (azote naissant).

¹⁾ Loewe, B. 24, 2947 (1891). — O. Mandala, G. 46 (II), 137 (1916).

Quant à la réaction globale, elle s'exprime par l'équation :



Rendement du courant. — Nous avons l'intention de procéder à une étude quantitative de l'électrolyse en appliquant les formules établies et vérifiées dans le cas de l'électrolyse des chlorures alcalins¹⁾. Mais, étant donné l'intervention de la réduction secondaire de N_3Na à la cathode par l'hydrogène, il fallait s'attendre à la production d'un excès d'alcali: chaque molécule d'azothydrate réduite donnant en effet une molécule de soude caustique et une molécule d'ammoniaque. De fait, en électrolysant une solution d'azothydrate de soude dans l'appareil utilisé pour la mesure des coefficients de transport²⁾, les quantités d'alcali trouvées à la cathode ont dépassé au début le rendement théorique (calculé d'après la loi de *Faraday*).

Un mémoire plus détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraît dans le *Journal de Chimie physique*.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université.

Über gebromte Lactone aus Benzyliden-campholsäure

von

H. Rupe und A. Sulger.

(29. III. 23.)

Im folgenden sei über eine Arbeit kurz referiert, welche zum Ziel hatte, eine optisch aktive Verbindung mit dreifacher Kohlenstoffbindung darzustellen, da von derartigen Substanzen bisher nur wenige bekannt und untersucht worden sind³⁾.

Es sollte versucht werden, ausgehend von der Dibrom-benzylcampholsäure⁴⁾ (Benzyliden-campholsäure-dibromid) I unter Ent-

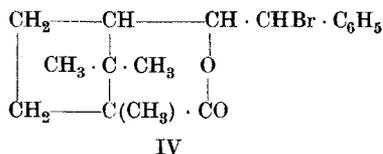
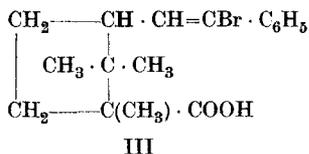
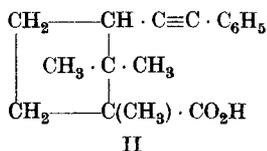
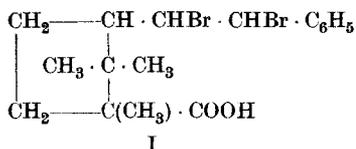
¹⁾ *Ph.-A. Guye et E. Briner*, *J. Ch. phys.* **1**, 121 et 212 (1903); **4**, 547 (1906); **5**, 398 (1907). — *Briner, Tykociner et Alfimoff*, *ibid.* **18**, 1 (1920) et *Helv.* **2**, 666 (1919).

²⁾ *E. Briner*, *J. Ch. phys.* **4**, 562 (1906).

³⁾ Über optisch aktive Körper mit Acetylenbindung wird demnächst zusammen mit den Herren *Glenz, Vonaesch und Rinderknecht* berichtet werden.

⁴⁾ *Rupe und Blechschmidt*, *B.* **51**, 170 (1918).

fernung von 2 Mol. Bromwasserstoff den Körper von der Formel II zu erhalten. Allein die grosse Neigung der Carboxylgruppe, sich an die intermediär entstandene Doppelbindung anzulagern, machte sich hier ebenso sehr bemerkbar, wie bei dem von uns kürzlich beschriebenen Fall der Bildung des Benzyliden-camphers aus Benzyliden-camphol-säure-chlorid¹⁾, denn wir gelangten nicht zu der gewünschten Verbindung mit der dreifachen Bindung, sondern zu gebromten Lactonen, je nach den Bedingungen zu einem δ - und einem γ -Lacton²⁾. Lässt man auf Benzyliden-campholsäure-dibromid alkoholisches Kali einwirken, dann wird zuerst eine Mol. Bromwasserstoff abgespalten, und an die Doppelbindung der ungesättigten Säure III lagert sich die Carboxylgruppe an: so entsteht das gebromte Lacton IV



das sich gegen Kaliumpermanganat als ganz gesättigt erwies.

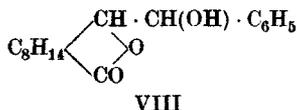
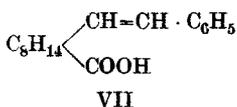
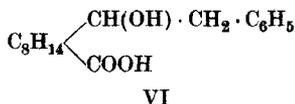
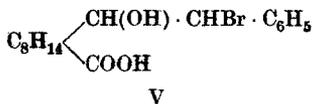
Wie aus der Darstellungsweise dieses Körpers hervorgeht, sitzt in ihm das Brom sehr fest; es wird bloss durch Behandeln mit Natriumamalgam herausgenommen, merkwürdigerweise entsteht dabei aber die ungesättigte Benzyliden-campholsäure. Diese etwas seltsam erscheinende Reaktion erklärt sich indessen leicht folgendermassen: Die freie Oxysäure V (d. h. ihr Na-Salz) wird zunächst zu Phenyl-oxyhomocampholsäure VI reduziert³⁾; diese aber spaltet leicht Wasser ab, wie von uns schon früher gefunden wurde, und geht in Benzyliden-campholsäure VII über. Von dieser ungesättigten Säure ist aber

¹⁾ *Rupe und Sulger*, *Helv.* **6**, 259 (1923).

²⁾ Ganz ähnliche Erfahrungen machten unlängst *Ruggli* und *E. Meyer* (*Helv.* **5**, 28 [1922]), welche beim Versuche, aus dem Dibromid der Stilben-o,o'-dicarbonsäure durch Entfernung von 2HBr zur Tolan-o,o'-dicarbonsäure zu gelangen, das Dilacton Hydrodiphthalyl erhielten.

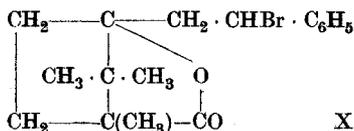
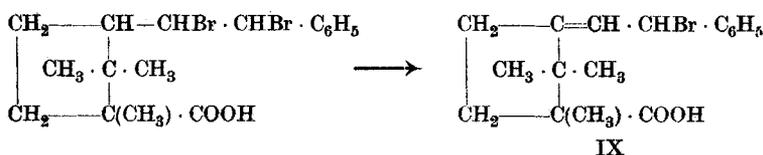
³⁾ *B.* **51**, 171 (1918).

schon früher festgestellt worden, dass sie sich durch Natriumamalgam nicht weiter reduzieren lässt.



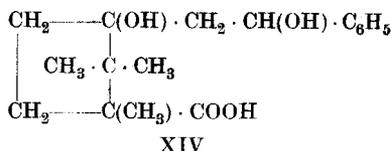
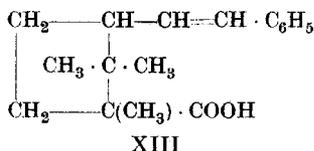
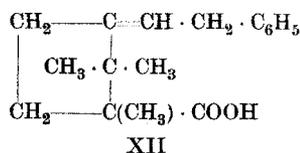
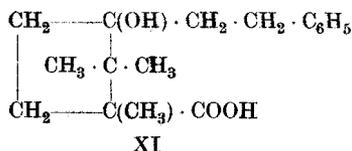
Das Lacton liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Magnesiumoxyd und Wasser das Magnesiumsalz der α -Brom-phenyl-oxy-homocampholsäure. Bei längerem Kochen aber wird Brom durch Hydroxyl ersetzt, was zur Bildung des δ -Lactons der α, β -Dioxy-benzylcampholsäure VIII führt.

Wenn man versucht, Benzyliden-campholsäure in der Weise zu bromieren, dass man sie längere Zeit Bromdämpfen aussetzt, so entsteht zuerst das normale Dibromid, bei längerer Brom-einwirkung aber wird spontan Bromwasserstoff abgespalten, so dass ein zweites, isomeres Lacton entsteht, das auf Grund seiner Eigenschaften nur das γ -Lacton X einer gebromten 3-Oxycamphol-1-säure sein kann. Die Bromwasserstoffabspaltung verläuft in diesem Falle nach dem Cyclopentan hin; an die Doppelbindung in der Verbindung IX lagert sich die Carboxylgruppe an.



Eine kleine Tabelle im experimentellen Teil zeigt die Unterschiede im Verhalten der beiden Lactone; man sieht dort, wie das γ -Lacton viel schwerer sich in kohlen-sauren und kaustischen Alkalien löst als das erste, das δ -Lacton. Auch ist das Brom im γ -Lacton beweglicher; es kann durch Kochen mit alkoholischem Kali herausgenommen werden,

wobei eine bromfreie Säure entsteht, wahrscheinlich die α, γ -Dioxysäure XIV. Sie wurde nicht näher untersucht. Auch dieses gebromte Lacton liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam Benzyliden-campholsäure. Dies ist so zu erklären, dass in der gebromten Oxysäure Brom durch Wasserstoff XI ersetzt wird; dann wird Wasser abgespalten XII und nun erfolgt unter dem Einflusse des Alkalis die bekannte Umlagerung der Doppelbindung aus der β, γ -Stellung in die α, β -Stellung zum Phenyl hin, XIII.



Experimenteller Teil.

δ -Lacton der α -Brom- α -phenyl- β -oxycamphol-1-carbonsäure (Formel IV)

Das Ausgangsmaterial war Benzyliden-campholsäure-dibromid (Dibrom-benzyl-campholsäure), welche mit einigen Verbesserungen nach dem früher angegebenen Verfahren aus Benzyliden-campholsäure und Brom in Chloroformlösung dargestellt wurde; die Ausbeute an reinem, aus Ligroin umkrystallisiertem Produkte betrug 78% d. Th. Man kann denselben Körper auch so darstellen, dass man 10 gr fein zerriebene Säure auf einem Uhrglase in einem Exsiccator am Lichte stehen lässt, mit etwas mehr Brom als der Theorie entspricht, und nach 35 Stunden die Bromierung unterbricht. Ohne Entwicklung von Bromwasserstoff ist dann eine wachsartige Masse entstanden, die aus Ligroin umkrystallisiert dasselbe Dibromid liefert. Lässt man länger stehen und wendet man mehr Brom an, dann bildet sich das unten beschriebene gebromte Lacton.

Es ist bemerkenswert, dass eine Abspaltung von Bromwasserstoff durch Erhitzen mit Chinolin oder Anilin nicht erreicht werden konnte, das gelingt bloss mit alkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat. Die Reaktion mit alkoholischem Kali führten wir ziemlich genau so aus,

wie schon in der früheren Mitteilung beschrieben. Der Smp. des mehrmals aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisierten Körpers — lange, farblose Nadeln — liegt bei 141° (früher bei 139° angegeben). 10 gr Dibromid liefern 6 gr des gebromten Lactones. Kochen mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol liefert denselben Körper.

0,1974 gr Subst.	gaben 0,4393 gr CO_2 und 0,1145 gr H_2O		
0,2223 gr Subst.	gaben 0,1224 gr AgBr		
0,1862 gr Subst.	gaben 0,1038 gr AgBr		
$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Br}_2$	Ber. C 60,53	H 6,23	Br 23,72%
	Gef. „ 60,70	„ 6,49	„ 23,45; 23,72%

Zu den früher gebrachten Mitteilungen über die Eigenschaften dieser Verbindung sei ergänzend noch folgendes hinzugefügt: in Sodalösung ist sie gegen Kaliumpermanganat beständig, in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung ist sie erst in der Wärme löslich; sie ist leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich.

Reduktion des gebromten δ -Lactons zur Benzyliden-campholsäure.

5 gr des reinen Lactons wurden in Alkohol gelöst und mit so viel Wasser versetzt, dass die Lösung eben noch klar blieb, dazu wurden portionenweise, unter beständigem Rühren, allmählich 300 gr Natriumamalgam von 4% zugegeben; mit fortschreitender Reduktion konnte noch mehr Wasser zugefügt werden. Hin und wieder wurde auf ca. 60° erwärmt. Nach vier Tagen erwies sich eine Probe als halogenfrei; nach dem Abgiessen vom Quecksilber und dem Abdestillieren des Alkohols wurde nach dem Ansäuern eine klebrige Masse erhalten, welche, in Äther aufgelöst und mit Wasser gewaschen, nach dem Verjagen des Lösungsmittels Benzyliden-campholsäure hinterliess. Aus Lignoïn umkrystallisiert und darauf aus verdünntem Eisessig, Smp. 123° . Mit Eisessig-Bromwasserstoff entstand daraus die schon früher beschriebene Monobrom-benzyl-campholsäure vom Smp. 139° ¹⁾.

Magnesium-Salz der α -Brom- α -phenyl- β -oxycamphol-1-carbonsäure: 2 gr Lacton, mit 3 gr Magnesiumoxyd innig verrieben, werden mit 1,5 Liter Wasser auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erwärmt. Filtriert, eingengt, Ausscheidung einer krystallinischen Masse; das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,1788 gr Subst.	gaben 0,0289 gr MgSO_4	
$\text{C}_{34}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Mg}$	Ber. Mg	3,32%
	Gef. „	3,27%

¹⁾ B. 51, 178 (1918)

Wird mit einem Überschusse von Magnesiumoxyd längere Zeit gekocht, dann bildet sich ein bromfreies Produkt (siehe unten).

δ-Lacton der α-Oxy-α-phenyl-β-oxycamphol-1-carbonsäure (Formel VIII).

4 gr des gebromten Lactons wurden mit 5 gr Magnesiumoxyd zerrieben und mit einem halben Liter Wasser während 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Salz konnte aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden; es war bromfrei. Nach Zersetzen mit Schwefelsäure und Extrahieren mit Äther konnte ein aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen krystallisierender Körper erhalten werden, Smp. 156°. Er war in Soda löslich, beständig gegen Permanganat, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und in Benzin. Die Analyse stimmt auf das *δ*-Lacton einer Dioxysäure.

0,3537 gr Subst.	gaben	0,9645 gr CO ₂	und	0,2590 gr H ₂ O
0,3709 gr Subst.	gaben	1,0120 gr CO ₂	und	0,2690 gr H ₂ O
C ₁₇ H ₂₂ O ₃	Ber. C	74,39	H	8,02%
	Gef. „	74,39; 74,43	„	8,19; 8,12%

γ-Lacton der α-Brom-α-phenyl-3-oxycamphol-1-carbonsäure (Formel X).

10 gr fein gepulverte Benzyliden-campholsäure wurden auf einem Uhrglase ausgebreitet in einen Exsiccator gestellt, in dem 7 cm³ Brom in einer kleinen Schale sich befanden. Lässt man am Tageslicht stehen, so bildet sich zunächst das Dibromadditionsprodukt (siehe oben); allmählich aber wurde Bromwasserstoff abgespalten. Nach drei bis vier Tagen wurde die dickflüssige Masse mit verdünnter Natronlauge und Eis durchgeknetet und, nachdem sie fest geworden, zunächst aus Alkohol, dann aus einer Mischung von Benzin und Benzol umkrystallisiert. Lange, glänzende Nadeln, vom Smp. 206°. Die Ausbeute, unter Verwendung der Mutterlauge, betrug 5 gr.

0,3118 gr Subst.	gaben	0,6850 gr CO ₂	und	0,1781 gr H ₂ O
0,2038 gr Subst.	gaben	0,4505 gr CO ₂	und	0,1121 gr H ₂ O
0,1223 gr Subst.	gaben	0,0676 gr AgBr		
0,1619 gr Subst.	gaben	0,0897 gr AgBr		
C ₁₇ H ₂₁ O ₂ Br	Ber. C	60,53	H	6,23
	Gef. „	59,93; 60,29	„	6,39; 6,15
			Br	23,72%
				23,54; 23,58%

Dies neue *γ*-Lacton unterscheidet sich in seinem Verhalten gegenüber Lösungsmitteln wesentlich von dem oben beschriebenen *δ*-Lacton, wie folgende kleine Tabelle zum Ausdrucke bringen soll:

	Smp.	Al- kohol	Äther	Benzol	Benzin	Soda
δ -Lacton	139°	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich beim Erwärmen
γ -Lacton	206°	schwer löslich	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich	schwer löslich beim Erwärmen

	Smp.	Natronlauge	Na-Amalgam	KOH
δ -Lacton	139°	leicht löslich beim Erwärmen	Benzyliden- campholsäure	ohne Einwirkung
γ -Lacton	206°	schwer löslich beim Erwärmen	Benzyliden- campholsäure	Brom wird durch —OH ersetzt.

Die Versuche, einen Ester der dem Lacton zugrunde liegenden Oxysäure darzustellen, verliefen erfolglos. Dagegen konnte durch längeres Kochen mit Wasser und Magnesiumoxyd eine bromfreie, aus verdünntem Alkohol in schönen weissen Nadelchen krystallisierende Substanz gewonnen werden, vom Smp. 135°, leicht löslich in Soda und Natronlauge, ebenso in den gebräuchlichen organischen Solventien. Aus Mangel an Material musste aber eine weitere Untersuchung unterbleiben.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht das gebromte γ -Lacton in Benzyliden-campholsäure über. 4 gr des gebromten Lactons wurden in Alkohol gelöst, mit etwas Wasser vermischt und ohne Rücksicht auf die sich ausscheidende Substanz unter Rühren mit 200 gr Amalgam in Portionen versetzt. Beim Aufarbeiten wurde, im Gegensatz zu den Befunden bei der Reduktion des δ -Lactons, das bromfreie Produkt rasch fest und konnte sogleich aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert werden. Der Körper vom Smp. 123° war vollkommen identisch mit Benzyliden-campholsäure. Eine Analyse bestätigte dies.

0,1990 gr Subst. gaben 0,5759 gr CO₂ und 0,1541 gr H₂O

C₁₇H₂₂O₂ Ber. C 79, 01 H 8,59%
Gef. „ 78,96 „ 8,67%

α-Phenyl-*α*-oxy-*β*-oxycampholsäure-1 (Formel XIV).

Während Alkalien auf das Bromatom im *δ*-Lacton ohne Einfluss sind, wird das Brom im *γ*-Lacton beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge durch Hydroxyl ersetzt. Man kochte 3 gr des *γ*-Lactons, in Alkohol gelöst, während drei Stunden unter Rückfluss mit 10 cm³ methyl-alkoholischem Kali (1 : 2), versetzte dann mit etwas Wasser, um Kaliumbromid in Lösung zu bringen und destillierte dann den Alkohol zur Hälfte ab. Nach dem Ansäuern fiel ein Öl aus, nach dem Abkühlen allmählich halbfest werdend. Aufnehmen in Äther, Waschen des Äthers mit Wasser, nach dem Verjagen des Lösungsmittels schmierige Krystallmasse; durch erstmaliges Umkrystallisieren aus Benzol, nachher aus verdünntem Alkohol, wurde der Körper in farblosen Krystallen erhalten, die bei 188° schmelzen. Bromfrei, leicht löslich in kohlensauren und kaustischen Alkalien, beständig gegen Kaliumpermanganatlösung in Sodalösung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin, schwer in Wasser. Die Analyse spricht für die angenommene Formel. Allerdings konnte wegen Mangel an Material eine experimentelle Bestätigung der Formel nicht ausgeführt werden; so z. B. fehlt noch die Umwandlung der Oxysäure in ein Lacton.

0,1666 gr Subst. gaben 0,4261 gr CO₂ und 0,1206 gr H₂O

C ₁₇ H ₂₄ O ₄	Ber. C 69,82	H 8,21%
	Gef. „ 69,78	„ 8,08%

Die Reaktion war für uns nur insofern von Interesse, als sie den Unterschied im Verhalten der beiden gebromten Lactone gegenüber Alkali zeigt.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

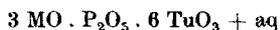
Phosphotungstates à 3 TuO₃

par

F. Kehrmann et R. Mollet.

(2. IV. 23.)

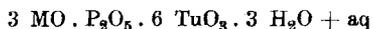
Dans une publication précédente¹⁾ nous avons signalé l'existence de trois nouvelles séries de phosphotungstates, dont nous poursuivons l'étude depuis quelques années. L'une de ces séries, répondant à la formule générale



est maintenant définitivement établie par l'analyse de ses sels de sodium, de potassium et d'ammonium, qui a confirmé la formule ci-dessus.

De plus, en déterminant la perte d'eau que ces sels subissent à la température ordinaire, par un séjour prolongé dans un exsiccateur, jusqu'à poids constant, nous avons pu constater que, pour chacun d'eux, trois molécules d'eau sont retenues plus énergiquement et ne peuvent être éliminées qu'à température élevée. Il est possible que cette eau fasse partie intégrante de la molécule du complexe.

Nous pouvons donc, pour tenir compte de nos résultats, représenter les sels alcalins de la série qui nous occupe par la formule générale plus détaillée



Malgré tous les efforts que nous avons tentés, nous n'avons pas réussi jusqu'ici à obtenir l'acide libre. Les sels de ce complexe sont en effet décomposés par les acides, même les plus faibles, avec formation d'autres complexes, plus riches en acide tungstique.

Les méthodes d'analyse que nous avons utilisées feront l'objet d'une publication ultérieure. Nous en mentionnerons ici seulement le principe.

La détermination de l'acide phosphorique a pu être réalisée après désagrégation du complexe par fusion alcaline. Par suite de ces manipulations le dosage de P₂O₅ donne toujours des résultats un peu trop faibles.

¹⁾ Helv. 5, 942 (1922).

Pour déterminer l'acide tungstique dans les sels de sodium et de potassium, nous avons précipité un complexe de quinoléine qui, par calcination, donne un mélange de $P_2O_5 + TuO_3$ et une faible quantité de tungstène métallique. La désagrégation de ce résidu permet ensuite d'en doser l'acide phosphorique, pour obtenir l'acide tungstique par différence des deux oxydes.

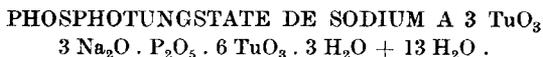
Cette méthode, dont nous publierons prochainement les détails, présente, pour l'analyse des sels de la série qui nous occupe, deux difficultés particulières, que nous devons mentionner ici pour l'intelligence des résultats :

1^o Le creuset de platine, dont on ne peut pas éviter l'emploi pour cette détermination, est sensiblement détérioré par suite de la réduction partielle de TuO_3 et devient hors d'usage presque après chaque opération, ce qui entrave sensiblement la séparation et le dosage du tungstène métallique.

2^o Le complexe précipité par la quinoléine ne correspond pas à celui qui se trouvait dans la dissolution primitive; il est plus riche en acide tungstique, de sorte que l'acide phosphorique reste partiellement en solution. Il en résulte que le dosage de l'alcali dans le liquide filtré ne peut pas être obtenu rigoureusement, par suite du grand nombre d'opérations successives qu'il nécessite. Le dosage des autres constituants étant d'ailleurs assez rigoureux, les pour cent d'alcali sont plus satisfaisants, quoique un peu trop élevés, en prenant pour Na_2O et pour K_2O les chiffres obtenus par différence.

Ces inconvénients n'existent pas pour l'analyse du sel ammoniacal, dont la calcination, conduite avec certaines précautions, fournit quantitativement l'anhydride $P_2O_5 \cdot 6 TuO_3$, sans réduction et sans altération du creuset de platine, et dont nous avons fait le dosage direct de l'alcali par distillation.

Mentionnons enfin que chaque sel a été analysé dès qu'il paraissait être pur, d'après ses propriétés organoleptiques, soit à partir de la troisième cristallisation, puis analysé de nouveau après une nouvelle cristallisation, et ainsi de suite jusqu'à ce que les résultats obtenus soient constants. Nous ne donnerons ci-dessous que les derniers résultats obtenus, c'est-à-dire ceux qui nous ont permis de constater que le sel était tout à fait pur et d'en fixer exactement la formule.



Pour préparer ce sel on dissout ensemble, à chaud, 3 molécules de tungstate et une molécule de phosphate (par exemple 200 gr. de

$\text{Na}_2\text{TuO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et 72 gr. de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dans 280 cm^3 d'eau), on filtre pour éliminer éventuellement les impuretés mécaniques, puis on ajoute peu à peu de l'acide acétique jusqu'à réaction à peu près neutre (il faut environ 54 cm^3 d'acide acétique glacial pour les quantités indiquées). Pendant cette addition il se forme d'abord un précipité blanc, qui se redissout à la fin. Au bout de 24 heures on filtre de nouveau, pour éliminer un faible dépôt pulvérulent qui se forme en général au début, et on abandonne le liquide à la température d'environ 10°. La cristallisation commence peu à peu (au bout d'un ou deux jours si on amorce avec une parcelle de sel déjà obtenu). Elle progresse lentement pendant trois à quatre semaines. On filtre alors à l'aspirateur, sans laver les cristaux, dont la solubilité est très grande.

Les eaux-mères sont concentrées un peu par évaporation au bain-marie, opération durant laquelle il se dépose généralement une poudre microcristalline très dense et moins soluble (autre complexe). La solution filtrée semble être ainsi dégorgée et la cristallisation recommence comme auparavant, après amorçage si on veut l'accélérer. Au bout de quelques semaines on effectue la même opération que précédemment et ainsi de suite, jusqu'à réduction du liquide à un faible volume, contenant une forte proportion d'acétate de sodium, qui empêche la cristallisation du complexe restant encore en solution.

La purification du produit ainsi obtenu se fait par plusieurs recristallisations successives, qui sont de plus en plus lentes, au fur et à mesure que le sel devient plus pur.

Pour la première recristallisation on dissout le produit brut dans son poids d'eau environ, en chauffant un peu, puis on amorce le liquide encore tiède et on le laisse se refroidir très lentement. Si on n'observe pas cette précaution, il arrive généralement que le liquide se trouble et dépose une couche huileuse, qui devient peu à peu cristalline mais retient une plus grande proportion d'impuretés (autres complexes). Même proportion d'eau pour la seconde recristallisation. La solution ne se trouble plus, les cristaux obtenus sont plus gros et mieux formés et on peut déjà, après filtration à l'aspirateur, les laver rapidement avec très peu d'eau glacée. Pour les cristallisations suivantes on emploie encore moins d'eau (50 gr. de sel dans 40 cm^3 d'eau). Le produit est pur après cinq cristallisations.

Ce sel se présente sous la forme de prismes striés blancs, agglomérés en mamelons ou en rosaces. Il est très soluble dans l'eau et forme des solutions sursaturées qui ne cristallisent parfois qu'au bout de plusieurs mois, même à basse température. La cristallisation est

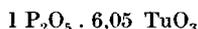
en général très lente, même après amorçage. On obtient parfois des rosaces de gros prismes ayant plus d'un centimètre de longueur.

La solution de phosphotungstate de sodium à 3 TuO_3 a une réaction faiblement alcaline et présente un goût fortement sucré. Elle donne avec le nitrate d'argent un précipité très volumineux, gélatineux et translucide; en solution suffisamment concentrée, tout le liquide se prend en une masse gélatineuse. Cette réaction permet de différencier les sels de la série à 3 TuO_3 d'autres séries voisines. Avec le chlorure de baryum, on obtient un précipité blanc, floconneux et très volumineux.

L'analyse de ce phosphotungstate de sodium a donné les résultats suivants:

1,3574 gr. de substance a perdu dans l'exsiccateur	0,1620 H_2O
1,8513 gr. de substance a perdu par calcination	0,2694 H_2O
et a donné 0,2025 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 0,1292 P_2O_5
1,3333 gr. de substance a donné	0,9688 $\text{TuO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$
	et 0,0042 Tu = 0,0053 TuO_3
	soit au total 0,9741 $\text{TuO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$
Le dosage de P_2O_5 dans ce mélange a donné 0,0864 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 0,0551 P_2O_5
	soit 0,9190 TuO_3

Le calcul de ces analyses donne le rapport

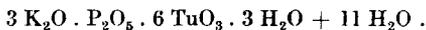


et fournit les résultats suivants:

	<i>Trouvé</i>	<i>Calculé pour</i> $3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{ TuO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ $+ 13 \text{ H}_2\text{O}$
Eau totale	14,55%	14,35%
Eau perdue à l'exsiccateur	11,93%	11,66%
Eau plus fortement combinée	2,62%	2,69%
P_2O_5	6,98%	7,07%
TuO_3	68,93%	69,31%
Na_2O (par différence)	9,54%	9,26%

Le produit, ne cristallisant qu'en solution très concentrée, retient un faible excès d'eau, ce qui se traduit dans les résultats analytiques, par un pour cent un peu trop élevé pour le dosage de l'eau et par conséquent un peu trop faible pour le dosage des autres constituants.

PHOSPHOTUNGSTATE DE POTASSIUM A 3 TuO_3



De nombreux essais de préparation directe, par une méthode semblable à celle employée pour le sel de sodium (en employant successivement K_2HPO_4 ou une solution d'acide phosphorique et K_2TuO_4 ou une solution potassique d'acide tungstique fraîchement précipité) n'ont pas abouti. Nous n'avons obtenu qu'une faible cristallisation formée d'un autre complexe (série à 7 TuO_3).

Nous avons donc préparé le phosphotungstate de potassium à partir de celui de sodium, en le précipitant par une solution saturée de chlorure de potassium. Lorsqu'on ajoute cette dernière à la solution concentrée du phosphotungstate de sodium, il se sépare une huile (cristaux liquides?) qui se solidifie en une masse cristalline au bout de quelques heures. Lorsqu'on fait le mélange en sens inverse, en ajoutant peu à peu la solution du sel de sodium à une solution saturée de chlorure de potassium, il n'y a pas séparation d'huile, mais le sel de potassium correspondant cristallise peu à peu. Pour avoir ce dernier exempt de sel de sodium, nous avons dû répéter l'opération trois fois, en redissolvant chaque fois le précipité cristallin dans un peu d'eau chaude et en versant peu à peu cette solution dans une nouvelle solution saturée de chlorure de potassium.

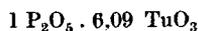
Le sel ainsi obtenu a été purifié par recristallisation, en le dissolvant dans de l'eau à environ 50°. Il était tout à fait pur après avoir été recristallisé quatre fois.

Le phosphotungstate de potassium à 3 TuO_3 se présente sous la forme de fines aiguilles prismatiques incolores, très brillantes. Il est moins soluble que celui de sodium et ne forme pas, comme ce dernier, de solutions sursaturées. Sa solution préparée à 50° cristallise rapidement par refroidissement, sans qu'il soit nécessaire d'amorcer. Comme la solution du sel de sodium, elle est faiblement alcaline et a le goût sucré caractéristique. Avec le nitrate d'argent et le chlorure de baryum elle donne les mêmes réactions.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants:

0,6013 gr. de substance a perdu dans l'exsiccateur	0,0575 H_2O
1,6613 gr. de substance a perdu par calcination	0,2030 H_2O
et a donné 0,1761 $Mg_2P_2O_7$	= 0,1123 P_2O_5
2,6385 gr. de substance a donné	1,8539 $TuO_3 + P_2O_5$
	et 0,0399 Tu = 0,0503 TuO_3
	soit au total 1,9042 $TuO_3 + P_2O_5$
Le dosage de P_2O_5 dans ce mélange a donné 0,2026 $Mg_2P_2O_7$	= 0,1292 P_2O_5
	soit 1,7750 TuO_3

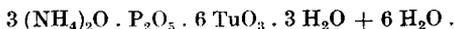
Le calcul de ces analyses donne le rapport



et fournit les résultats suivants:

	<i>Trouvé</i>	<i>Calculé pour</i> $3 \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{ TuO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ $+ 11 \text{ H}_2\text{O}$
Eau totale	12,22%	12,19%
Eau perdue à l'exsiccateur	9,56%	9,58%
Eau plus fortement combinée	2,66%	2,61%
P_2O_5	6,76%	6,86%
TuO_3	67,27%	67,28%
K_2O (par différence)	13,75%	13,66%

PHOSPHOTUNGSTATE D'AMMONIUM A 3 TuO_3



Nous n'avons pas non plus réussi à effectuer la synthèse directe de ce sel d'ammonium. Nous l'avons préparé comme celui de potassium, en versant peu à peu une solution concentrée de phosphotungstate de sodium dans une solution saturée de chlorure d'ammonium. Cette opération, répétée trois fois, a été suivie de plusieurs recristallisations, en dissolvant la substance dans de l'eau à 40°. Le produit est pur après avoir été recristallisé quatre fois.

Le phosphotungstate d'ammonium à 3 TuO_3 se présente sous la forme de prismes courts et compacts, incolores et très brillants. Il est peu soluble à froid, comme celui de potassium. Sa solution est peu altérée jusqu'à environ 40°, mais elle perd de l'ammoniaque au-dessus de cette température et le dégagement d'ammoniaque est abondant à l'ébullition. Dissous à 40°, il cristallise lentement par refroidissement. Sa solution a une réaction faiblement alcaline et le goût sucré caractéristique; elle donne avec le nitrate d'argent et avec le chlorure de baryum les mêmes réactions que les sels de sodium et de potassium.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants:

0,9674 gr. de substance a perdu dans l'exsiccateur	0,0532 H_2O
1,3674 gr. de substance a perdu par calcination	0,2298 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
et a donné par calcination	1,1376 $\text{TuO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$
Le dosage de P_2O_5 dans ce mélange a donné 0,1621 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ =	0,1034 P_2O_5
	soit 1,0342 TuO_3
1,8154 gr. de substance a donné 0,3112 NH_4Cl	= 0,1515 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$

Le calcul de ces analyses donne les rapports



et fournit les résultats suivants:

	<i>Trouvé</i>	<i>Calculé pour</i> $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{TuO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $+ 6 \text{H}_2\text{O}$
Eau totale	8,46%	8,75%
Eau perdue à l'exsiccateur	5,50%	5,83%
Eau plus fortement combinée	2,96%	2,92%
P_2O_5	7,56%	7,67%
TuO_3	75,63%	75,14%
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	8,34%	8,43%

Le sel ayant une tendance à se déshydrater, le dosage de l'eau totale et de l'eau faiblement combinée a donné un résultat un peu trop faible.

La série de phosphotungstates que nous avons obtenue et décrite ci-dessus est analogue à celle des arsénomolybdates étudiés par *Pufahl*, *Rosenheim* et *Traube*¹⁾. Elle s'en distingue par l'instabilité de son acide libre, tandisque l'acide arsénomolybdique $\text{H}_3[\text{AsO}(\text{MoO}_4)_3]$ est remarquablement stable.

Lausanne, Laboratoires de chimie analytique et de chimie organique de l'Université.

¹⁾ *Abegg-Auerbach*, Handbuch der Anorg. Chem. **IV**, I, 2. Hälfte, 1035.

Das Verhalten der Alkalisalze der Cyclopropan-carbonsäure an der Anode, und die thermische Zersetzung der Butter-persäure

von

Fr. Fichter und Hans Reeb ¹⁾.

(3. IV. 23.)

Die von *Fichter* und *Krummenacher*²⁾ aufgestellten Leitsätze für die Elektrolyse von Salzen organischer Säuren verlangen, dass der Kohlenwasserstoffrest oxydationsbeständig sei, wenn anders eine *Kolbe*-sche Synthese eintreten soll. Es interessierte uns nun, das Verhalten der cyclopropan-carbonsauren Salze an der Anode kennen zu lernen, da der Cyclopropanring zwar dem Kaliumpermanganat widersteht, aber durch Brom doch leicht aufgesprengt wird. *N. J. Demianow* und *M. Dojarenko*³⁾ gaben gelegentlich der elektrolytischen Darstellung von Cyclobutanol aus cyclobutancarbonsaurem Kalium in einer Notiz an, dass sich die Salze der Cyclopropan-carbonsäure ähnlich verhalten, ohne aber näher darauf einzutreten.

1. Elektrolyse von cyclopropan-saurem Kalium.

Cyclopropan-carbonsäure (dargestellt aus Trimethylenchlorobromid resp. γ -Chlorbutyronitril nach den Angaben von *L. Henry*⁴⁾, *P. Bruylants*⁵⁾, *A. Haller* und *Eug. Benoit*⁶⁾) wurde mit Kaliumcarbonat in einen Krystallbrei des Kaliumsalzes verwandelt, das in lufttrockenem Zustand der Formel $C_4H_5O_2K + 4\frac{1}{2} H_2O$ entspricht.

I. 0,2465 gr Subst. verloren bei 175° 0,1000 gr H₂O und die zurückbleibenden 0,1465 gr wasserfreien Salzes gaben 0,1022 gr K₂SO₄

II. 0,2888 gr Subst. verloren bei 150° 0,1133 gr H₂O

III. 0,1535 gr bei 175° getrockneter Subst. gaben 0,1075 gr K₂SO₄

$C_4H_5O_2K + 4,5 H_2O$	Ber. H ₂ O 39,50%
	Gef. „ 40,57; 39,23%
$C_4H_5O_2K$	Ber. K 31,49%
	Gef. „ 31,31; 31,43%

¹⁾ Bezüglich der experimentellen Einzelheiten vergl. *Hans Reeb*, Diss. Basel 1923.

²⁾ *Helv.* **1**, 159 (1918).

³⁾ *B.* **40**, 2594 (1907).

⁴⁾ *Bull. Acad. Roy. de Belg.* [3] **35**, 360 (1898); **37**, 17 (1899); siehe auch *Gabriel*, *B.* **23**, 1771 (1890).

⁵⁾ *R.* **28**, 184 (1909).

⁶⁾ *C. R.* **154**, 1567 (1912).

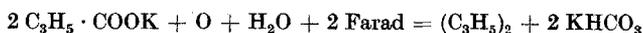
Eine 10-proz. Lösung des Kaliumsalzes wurde an einer innen durch fließendes Wasser gekühlten Platin-U-rohranode von 2,9 cm² Oberfläche mit einer Stromdichte von etwa 0,1 Amp./cm² elektrolysiert, während das entweichende Kohlendioxyd nach dem Trocknen in einem der zur Elementaranalyse gebräuchlichen Kaliapparate aufgefangen und die Strommenge mit Hilfe des Kupfer-coulombmeters bestimmt wurde. Es ergab sich dabei, dass die Kohlendioxydausbeute am Anfang der Elektrolyse am höchsten ist und dann rasch abnimmt, sei es durch Verminderung der Konzentration des Salzes, sei es durch das Überhandnehmen des oxydativen Abbaus. An der Oberfläche des allmählich gelb werdenden Elektrolyten schwimmt schliesslich ein Öl von typisch esterartigem Geruch.

Dass die Cyclopropansäure dabei stark angepackt wird, ergibt sich, wenn man vom Neutralsalz ausgeht, aus der nach und nach eintretenden alkalischen Reaktion. Um die Ausbeute an Kohlendioxyd zu bestimmen, wurde deshalb die Elektrolyse von Zeit zu Zeit unterbrochen, der Elektrolyt angesäuert, und Luft durchgesaugt. Zum Ansäuern benützten wir entweder Schwefelsäure oder Cyclopropancarbonsäure. So erkannten wir bald, dass die Gegenwart freier Cyclopropancarbonsäure einen speziell günstigen Einfluss auf den Verlauf der Elektrolyse ausübt.

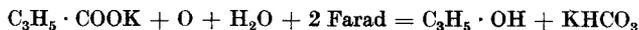
Wir setzten darum von Anfang an zu einem Äquivalent cyclopropansäuren Kaliums ein Äquivalent freier Cyclopropancarbonsäure und kühlten nicht nur die Anode, sondern auch noch äusserlich das Elektrolysiergefäss durch Eis.

Coulombmeter gr Cu	Amp.-Min.	gr CO ₂	gr CO ₂ /1 Farad
0,1683	8,52	0,0967	18,27
0,2534	12,82	0,1147	14,39
0,4678	23,67	0,1583	10,76

Nach der Gleichung für die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese

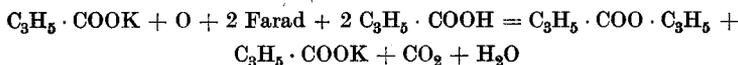


würde 1 Farad gerade 1 CO₂ = 44 gr geben müssen; die erhaltenen Werte bleiben ersichtlich weit darunter. Viel besser entsprechen sie dem für die Reaktion von *Hofer* und *Moest*¹⁾



¹⁾ A. 323, 284 (1902).

berechneten Wert von $\frac{1}{2} \text{CO}_2 = 22$ gr für 1 Farad. Nun entsteht aber offenbar nicht der Alkohol, sondern der Ester desselben mit der Cyclopropancarbonsäure. Darum wird letztere sehr rasch verbraucht, viel rascher, als nach Massgabe der Bildung von Kaliumbikarbonat zu erwarten wäre; trotz des Zusatzes von 1 Äquivalent freier Säure zu 1 Äquivalent Kaliumsalz wird der Elektrolyt wieder alkalisch. Die Beteiligung der freien Säure lässt sich etwa durch folgende Gleichung ausdrücken:



Dass an einer arbeitenden Anode eine Wasserabspaltung, wie sie die Esterbildung verlangt, stattfinden kann, ist durch zahlreiche Beispiele belegt: eines der schlagendsten ist die Synthese des Acetamidin-nitrats $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ von *Fr. Fichter, K. Stutz* und *Fr. Grieshaber*¹⁾ bei der elektrochemischen Oxydation des Alkohols in Ammoniumcarbonatlösung. Im vorliegenden Fall ist die Esterbildung von grundlegender Bedeutung für den Verlauf der Elektrolyse, weil der entstandene Alkohol nur in Form des Esters erhalten bleibt; versagt der Schutz durch Veresterung, so geht der Alkohol durch Oxydation verloren.

Ein wenig Ester bildet sich freilich auch ohne absichtlichen Zusatz freier Säure, und das ist leicht verständlich, da in der unmittelbaren Nähe der Anode stets freie Säure auftreten muss.

2. Elektrolytischer Cyclopropancarbonsäure-allylester.

Der elektrolytische Ester ist nicht einheitlich. Ein Teil davon siedet (nach Entfernung der vorhandenen freien Säure) niedrig, riecht esterartig, und entfärbt Kaliumpermanganatlösung; der grössere Teil aber siedet viel höher, auch unter 15 mm Druck bis über 200°, ohne freilich einen konstanten Siedepunkt erkennen zu lassen, ist dickflüssig, riecht eigentümlich, zeigt auch nach sorgfältigem Entsäuern bei erneuter Destillation immer wieder saure Reaktion, und entfärbt ebenfalls Kaliumpermanganatlösung.

Das aus einer Reihe von kurzen einstündigen Elektrolysen gesammelte Öl wurde durch Ausfraktionieren im Vakuum getrennt und die niedrigste Fraktion schliesslich unter gewöhnlichem Druck destilliert;

¹⁾ Verh. Naturf. Ges. Basel **23**, 253 (1912); Z. El. Ch. **18**, 651 (1912).

sie siedete dann bei 152—154°. Reiner synthetischer Ester (s. u.) siedet bei 154—155°.

0,0915 gr Subst. gaben 0,2231 gr CO₂ und 0,0651 gr H₂O

0,1107 gr Subst. (einer andern Darstellung) gaben 0,2692 gr CO₂ und 0,0814 gr H₂O

C ₇ H ₁₀ O ₂	Ber. C 66,62	H 8,00%
	Gef. „ 66,52; 66,34	„ 8,01; 8,23%

Die Ausbeute an richtig siedendem Ester ist leider gering; den Hauptanteil bilden die höhern Fraktionen.

Bei der Verseifung mit n. Natronlauge konnte Allylalkohol durch seinen typischen, die Schleimhäute reizenden Geruch und durch die Fluoreszenzreaktion mit β -Naphthol nach der Oxydation mit Bromwasser nach *Denigès*¹⁾, und Cyclopropancarbonsäure durch ihren Siedepunkt 185° leicht nachgewiesen werden.

Die Elektrolyse des cyclopropancarbonsauren Kaliums gibt, zum Unterschied von derjenigen der Benzoate, ein synthetisches Produkt; aber sie weicht in verschiedenen Punkten vom normalen Verlauf der Elektrolyse von Salzen einbasischer Fettsäuren ab:

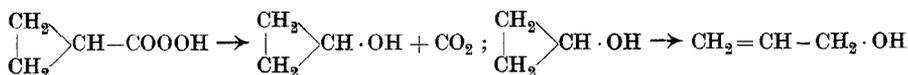
- a) ein synthetischer, dem aus Natriumacetat entstehenden Äthan entsprechender Kohlenwasserstoff wurde nicht gefunden;
- b) das synthetische Produkt hat den Charakter eines Esters, aber es ist nicht der logischerweise erwartete Cyclopropylester der Cyclopropancarbonsäure, sondern der isomere Allylester, wie das Verhalten gegen Kaliumpermanganat von Anfang an verriet;
- c) das Produkt ist kein einheitlicher Ester, sondern ein kompliziertes Gemisch, in welchem die höher siedenden Anteile um so mehr vorherrschen, je länger die Elektrolyse dauert.

Zu a) ist im Sinne der Leitsätze von *Fichter* und *Krummenacher* zu bemerken, dass das Peroxyd der Cyclopropancarbonsäure nicht das primäre Produkt zu sein scheint, denn dieses hätte doch mindestens zu einem kleinen Teil im Sinne der Äthansynthese reagieren müssen.

Wenn also nach b) ein Ester entstanden ist, der aus dem nach *Hofer* und *Moest* gebildeten Alkohol hervorging, so muss die Cyclopropancarbon-persäure als primäres Produkt angenommen werden; Persäuren entstehen ja im allgemeinen leichter als Peroxyde.

¹⁾ Bl. [4] 5, 879 (1900).

Man sollte nun erwarten, dass die Cyclopropancarbon-persäure bei ihrem Zerfall das Cyclopropanol liefere; an seiner Stelle erhalten wir offenbar den isomeren Allylkohol:



Die Neigung zur Bildung von Cyclopropanol ist ausserordentlich gering. *M. Kishner*¹⁾ erhielt aus Aminocyclopropan mit salpetriger Säure auch nicht Cyclopropanol, sondern Allylkohol; *P. Lipp* und *C. Padberg*²⁾ sind der Ansicht, dass erst durch Einbau des Cyclopropanrings in ein komplizierteres tricyclisches Ringsystem die Konfiguration des Cyclopropanols im Apotricyclol wenigstens einigermassen beständig gemacht wird.

Die Uneinheitlichkeit des Esters nach c) hängt wohl wenigstens zum Teil mit dieser Umlagerung zusammen; denn roher elektrolytischer Ester verändert sich beim Aufbewahren oder noch rascher beim Erwärmen, also während des Fraktionierens, im Sinne einer Vermehrung der höher siedenden Anteile, was wie eine Polymerisation aussieht. Entsäuerte höher siedende Fraktionen gaben Analysenwerte, die vom monomolekularen Ester nicht wesentlich abwichen. Da aber kein konstant siedender Körper isoliert und analysiert wurde, so müssen bestimmtere Hypothesen einstweilen zurückgestellt werden. Um eine Veränderung des Allylesters durch elektrochemische Oxydation (was die Vermehrung bei längerer Dauer der Elektrolysen vermuten liesse) scheint es sich nicht zu handeln, da keine Vermehrung des Sauerstoffgehalts festgestellt werden konnte.

3. Synthetischer Cyclopropancarbon-säure-allylester.

Zur sicheren Identifizierung haben wir den Cyclopropancarbon-säure-allylester auch synthetisch aufgebaut aus cyclopropancarbon-saurem Silber und Allylchlorid im Einschmelzrohr bei 100°. Etwa die Hälfte des Produktes ging unter 13 mm bei 57° über und siedete dann unter Atmosphärendruck bei 154—155°. Der Siedepunkt zeigt gegenüber dem des Cyclopropancarbon-säure-äthylesters³⁾ (133—134°) eine Differenz von 21°, ähnlich derjenigen zwischen Buttersäure-allylester (142,5—143°) und Buttersäure-äthylester (119,9°). Der Cyclopropan-

¹⁾ *Z. K.* **37**, 304 (1905); *C.* **1905**, I, 1704.

²⁾ *B.* **54**, 1316 (1921).

³⁾ *W. P. Perkin jr.*, *B.* **18**, 1738 (1885).

carbonsäure-allylester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

0,2022 gr Subst. gaben 0,4901 gr CO₂ und 0,1516 gr H₂O

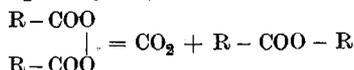
C₇H₁₀O₂ Ber. C 66,62 H 8,00%

Gef. „ 66,12 „ 8,19%

Der Rest des synthetischen Produktes siedete höher, war dickflüssig und erinnerte an die höhern Fraktionen des elektrolytischen Esters.

4. Versuche mit Butter-persäure.

Die ausschliessliche Bildung von Ester bei der Elektrolyse des cyclopropancarbonsäuren Kaliums legte uns die Frage nahe, auf welchem Wege denn überhaupt die bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen so häufig in geringerem oder grösserem Umfang beobachteten Ester¹⁾ entstehen. Rein formal lassen sie sich natürlich auf entladene Anionen²⁾ oder auf Säureperoxyde³⁾ nach



zurückführen. Unbefriedigend an diesen Erklärungen ist, dass man nicht voraussehen und begreifen kann, warum bei der einen Säure hauptsächlich Ester, bei einer andern hauptsächlich Kohlenwasserstoff entsteht.

Wir sind nun rein empirisch und ganz unabhängig von allen theoretischen Anschauungen im vorliegenden Fall bei der Cyclopropan-carbonsäure zu dem Schluss geführt worden, dass die Esterbildung eine natürliche Folgereaktion der Entstehung des Alkohols ist; die letztere aber ist auf den Zerfall einer primär auftretenden Persäure zurückzuführen.

Um in dieser Frage Klarheit zu schaffen, stellten wir Versuche an über die Zersetzung der leichter zugänglichen Butter-persäure bei Gegenwart von Buttersäure.

Butter-persäure, dargestellt nach *J. d'Ans* und *W. Frey*⁴⁾ resp. *J. d'Ans* und *A. Kneip*⁵⁾, die von der Darstellung her Buttersäure enthält, wurde in den ersten Versuchen in einer kleinen Stahlbombe durch Einsenken in ein auf 150° vorgewärmtes Paraffinbad zur Ex-

¹⁾ Eine tabellarische Zusammenstellung siehe bei *A. Moser*, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, Halle 1910, S. 30.

²⁾ *Fr. Foerster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, III. Aufl., *J. A. Barth*, Leipzig 1922, S. 854, Gleichung (2).

³⁾ *Fichter* und *Krummenacher*, Helv. 1, 155 (1918).

⁴⁾ B. 45, 1845, 1850 (1912).

⁵⁾ B. 48, 1141 (1915).

plosion gebracht. Dabei entstand ein Gasgemisch, in welchem 32% Kohlendioxyd und 8% Propylen als Resultat der normalen Reaktion (Bildung des Alkohols, gefolgt von Wasserabspaltung infolge der hohen Temperatur):



enthalten waren; aber daneben fand sich viel Methan (40,6%), Kohlenoxyd (18,6%, und in der Bombe Kohle, weil der ungehemmte explosive Zerfall zu hoher Temperatur und damit zu den bekannten Produkten jeder pyrogenen Zersetzung führte.

Durch Zusatz von mehr Buttersäure wurde die Explosion so weit abgeschwächt, dass die Gase zu 70% aus Kohlendioxyd bestanden, nur noch 19% gesättigte Kohlenwasserstoffe enthielten, und dass nun Buttersäure-propylester vom Sdp. 142—144° in der Bombe gefunden wurde.

0,2105 gr Subst. gaben 0,4985 gr CO₂ und 0,2062 gr H₂O

C₇H₁₄O₂ Ber. C 64,56 H 10,85%

Gef. „ 64,61 „ 10,96%

Noch besser gelang die Reaktion durch vorsichtiges Erhitzen verdünnter Butterpersäure in einem Fraktionierkolben mit einem Mikrobrenner, wobei die entweichenden Gase, um die Kondensation der flüchtigen Persäure im Kaliapparat zu verhindern, durch einen Kühler und durch eine auf —20° abgekühlte kleine Waschflasche passierten. Die Esterausbeute wird besonders gut, wenn man als Verdünnungsmittel ausser Buttersäure konzentrierte Schwefelsäure, die ebenfalls in kleiner Menge schon von der Darstellung her vorhanden ist, zusetzt¹⁾.

3,6265 gr Butterpersäure von 55,58% Persäuregehalt (=2,0156 gr C₃H₇·CO₃H) wurden mit Schwefelsäure auf ca. 40% Persäuregehalt herabgesetzt, und gaben bei langsamer Zersetzung 0,6850 gr CO₂ und 1,1477 gr Buttersäurepropylester; am Schluss des Versuches waren im Kolben und in der Vorlage noch 0,6873 gr Butterpersäure vorhanden. Die zersetzten 2,0156—0,6873 = 1,3283 gr C₃H₇·CO₃H hätten geben können 0,5616 gr CO₂ und 1,6610 gr C₃H₇·CO₂·C₃H₇; die CO₂-Ausbeute betrug also 122% der theoretischen, die Esterausbeute 69% derselben. Der Ester siedete bei 143°.

0,1053 gr Subst. gaben 0,2493 gr CO₂ und 0,1031 gr H₂O

C₇H₁₄O₂ Ber. C 64,56 H 10,85%

Gef. „ 64,59 „ 10,96%

5. Cyclopropancarbonsäure-anhydrid und Cyclopropancarbonpersäure.

5 gr Cyclopropancarbonsäure wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von A. M. Clover und G. F. Richmond²⁾ zur Darstellung von

¹⁾ Die Schwefelsäure ersetzt die wasserabspaltende Wirkung der Anode.

²⁾ Am. 29, 179 (1903).

Crotonsäure-anhydrid mit der vierfachen Menge Essigsäure-anhydrid 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann unter 12 mm Druck fraktioniert; das überschüssige Essigsäure-anhydrid ging bei 42—45° über, dann folgte eine Zwischenfraktion von 70—74°, und endlich das reine Cyclopropancarbonsäure-anhydrid vom Sdp. 114° (12 mm). Es erstarrt im Kohlendioxydschnee-Äthergemisch zu langen weissen Nadeln.

0,1518 gr Subst. gaben 0,3439 gr CO₂ und 0,0906 gr H₂O

C ₇ H ₁₀ O ₃	Ber. C 62,31	H 6,54%
	Gef. „ 61,80	„ 6,68%

Ein aus dem Anhydrid mit 100-proz. Hydroperoxyd und Schwefelsäure dargestelltes Präparat mit 45% Cyclopropancarbonsäure wurde mit Cyclopropancarbonsäure und Schwefelsäure auf 35% verdünnt und im Fraktionierkolben langsam zersetzt; es entstanden aus 0,6300 gr zersetzter Persäure 0,1354 statt 0,1711 gr CO₂ (79% der Theorie) und eine kleine Menge des durch seinen Geruch leicht kenntlichen Esters.

6. Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, dass das Kaliumsalz der Cyclopropancarbonsäure an der Platinanode eine Art *Kolbe'scher* Synthese ergibt, indem, vornehmlich bei Gegenwart überschüssiger Cyclopropancarbonsäure, der Allylester der Cyclopropancarbonsäure entsteht. Der eigentlich erwartete Cyclopropylester bildet sich nicht wegen der Unbeständigkeit des Cyclopropanols, das sich zum isomeren Allylalkohol umlagert. Der Allylester der Cyclopropancarbonsäure ist bei dieser Reaktion begleitet von einem beträchtlichen Anteil höher siedender, vermutlich polymerer Produkte, aus denen bis jetzt kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

Die elektrochemische Esterbildung bei der Elektrolyse der Salze der Fettsäuren ist zurückzuführen auf die primäre Entstehung von Persäuren, die an der Anode sofort zerfallen unter Bildung von Alkoholen, aber bei Gegenwart freier überschüssiger Säure unter dem wasserabspaltenden Einfluss der Anode sich verestern. Die elektrochemische Reaktion lässt sich nachahmen mit Butterpersäure durch langsame thermische Zersetzung bei Gegenwart von Buttersäure und Schwefelsäure, und ebenso mit Cyclopropancarbonsäure.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1923.

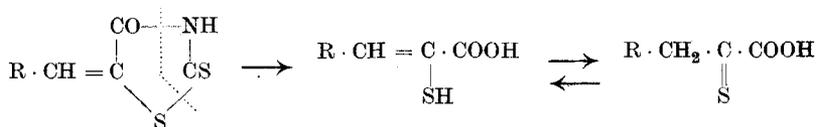
Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen II. Aminosäuren und Ketosäuren

von

Ch. Gränacher, M. Gerö, A. Ofner, A. Klopfenstein und E. Schlatter.

(4. IV. 23.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der eine von uns zeigen können, dass die durch Kondensation von Aldehyden mit Rhodanin erhaltenen Produkte bei der Spaltung mit Alkalien Verbindungen liefern, die sich in einigen Reaktionen so verhalten, wie wenn sie α -Thioketocarbonsäuren wären, gemäss dem Schema:



Da einerseits das Rhodanin sehr leicht zugänglich ist, andererseits die Spaltung der Kondensationsprodukte glatt und mit guter Ausbeute verläuft, haben wir nach dem schon früher gegebenen Reaktionsschema eine grössere Anzahl, zum Teil auch schon bekannter Keton-säuren, Keton-säure-oximen, und Aminosäuren aufgebaut, um die weitere Anwendbarkeit dieser Methode zu erproben, und um dabei Erfahrungen zu sammeln, die für die Synthese komplizierterer Verbindungen dienen werden. Es sollen im folgenden noch einige für die Methode typische Beispiele angeführt werden.

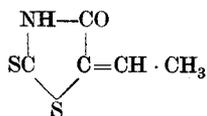
Ganz allgemein kann folgendes gesagt werden: Die Kondensation des Rhodanins mit Aldehyden und α -Diketonen verläuft meist recht glatt und mit guter Ausbeute. Die Kondensationsprodukte zeichnen sich durch ihre hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Neben den zahlreichen Verbindungen dieser Art, die früher schon von *Andreasch*²⁾ und andern hergestellt worden sind, haben wir auch die noch unbekanntenen Kondensationsprodukte des Acetaldehyds, Crotonaldehyds, Isovaleraldehyds und Phenylacetaldehyds mit Rhodanin dargestellt. Mit Önanthol gelang uns nur, ein schmieriges Reaktionsprodukt zu erhalten.

¹⁾ Helv. 5, 610 (1922).

²⁾ Die ganze Literaturzusammenstellung findet sich Helv. 5, 610 (1922).

Die Spaltung der Rhodanin-kondensationsprodukte, die wir stets mit verd. Natronlauge durchgeführt haben, findet immer statt. Während aber in der aromatischen Reihe die erhaltenen Sulphydrylsäuren feste, allerdings meist nicht oder nur schwer krystallisierende Verbindungen sind, bilden sie in der aliphatischen Reihe oft ölige oder schmierige Massen, die nicht unzersetzt destillierbar sind, und infolgedessen nur sehr schwer rein hergestellt werden können.

Äthyliden-rhodanin.



Molekulare Mengen von Rhodanin und Paraldehyd werden in wenig siedendem Eisessig am Rückflusskühler während zwei bis drei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten des Gemisches krystallisiert das Kondensationsprodukt beim Reiben an den Wänden des Gefäßes in Form eines hellgelben krystallinischen körnigen Niederschlages aus. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Das aus wenig Eisessig umkrystallisierte Äthyliden-rhodanin bildet glänzende, bräunlichgelbe Blättchen, die bei 143° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

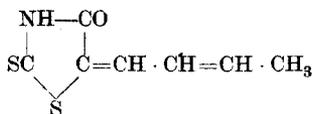
In Alkalien löst sich die Verbindung sehr leicht auf, indem sie schon in der Kälte z. T. gespalten wird, und sich die Methyl-sulphydryl-akrylsäure bildet.

7,98 mgr Subst. gaben 8,16 mgr CO₂ und 2,50 mgr H₂O

6,40 mgr Subst. gaben 5,00 cm³ N₂ (725 mm, 18°)

C ₃ H ₃ NS ₂	Ber. C 37,73	H 3,14	N 8,80%
	Gef. „ 37,91	„ 3,50	„ 8,74%

Crotonal-rhodanin.



Molekulare Mengen Crotonaldehyd und Rhodanin werden in möglichst wenig Eisessig gelöst, und am Rückflusskühler während 4 bis 6 Stunden im Sieden gehalten. Das Kondensationsprodukt scheidet

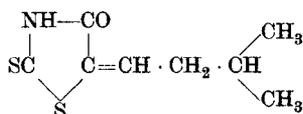
sich nach dem Erkalten des Gemisches krystallinisch ab. Nachwaschen und Fällern mit Wasser muss vermieden werden, da sonst das Produkt schmierig wird. Nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus siedendem Toluol erhält man das Crotonal-rhodanin in schönen braungelben Nadeln, die bei 189° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in organischen Lösungsmitteln.

8,97 mgr Subst. gaben 3,55 mgr H₂O und 14,83 mgr CO₂

7,74 mgr Subst. gaben 0,520 cm³ N₂ (730 mm, 18°)

C ₇ H ₇ ONS ₂	Ber. C 45,41	H 3,78	N 7,57%
	Gef. „ 45,10	„ 3,56	„ 7,57%

Isovaleryliden-rhodanin.



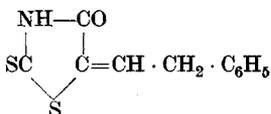
Wird auf dieselbe Weise hergestellt wie das Äthyliden-rhodanin. Aus wenig Eisessig umkrystallisiert, bildet das Isovaleryliden-rhodanin weiche blass-braungelbe Blättchen, von fettsäure-ähnlichem Aussehen.

Die Verbindung schmilzt bei 83°, und ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

6,62 mgr Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (726 mm, 16°)

C ₈ H ₁₁ ONS ₂	Ber. N 6,96%
	Gef. „ 6,70%

Phenyläthyliden-rhodanin.

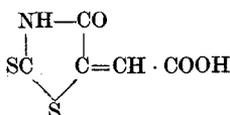


13 gr Rhodanin und 12 gr Phenylacetaldehyd wurden in der zur Lösung nötigen Menge Eisessig und etwas Essigsäure-anhydrid in einem Rundkolben am Rückflusskühler gekocht. Es war keinerlei Einwirkung zu beobachten. Erst bei der Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat trat unter stürmischem Aufsieden eine Reaktion ein. Das Kochen wurde noch während einer Stunde fortgesetzt, wobei sich die Flüssigkeit immer dunkler färbte, dann mit Wasser versetzt, und das sich abscheidende dunkel gefärbte Öl von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Das Öl erstarrt in der Kälte und bildet das rohe Phenyl-

äthyliden-rhodanin. Zur Reinigung wird es im Mörser pulverisiert, getrocknet, und mit Xylol ausgekocht. Der Rückstand wird in siedendem Eisessig aufgenommen, worin er sich nur teilweise löst, und das Gemisch bis zur vollständigen Lösung mit Essigsäure-anhydrid versetzt. Man gibt nun in die filtrierte Lösung sehr vorsichtig tropfenweise Wasser, wobei neben stürmischem Aufsieden der Flüssigkeit die Verbindung auskrystallisiert. Das Phenyläthyliden-rhodanin konnte nur auf diese Weise in schönen, gelb glänzenden Nadeln erhalten werden, die bei 217° schmelzen.

9,16 mgr Subst. gaben 18,75 mgr CO₂ und 3,27 mgr H₂O
 8,04 mgr Subst. gaben 0,373 cm³ N₂ (723 mm, 22°)
 16,86 mgr Subst. gaben 0,824 cm³ N₂ (722 mm, 18°)
 C₁₁H₉NS₂ Ber. C 56,17 H 3,82 N 5,95%
 Gef. „ 55,85 „ 4,01 „ 5,10; 5,44%

Rhodanal-glyoxylsäure.



Die für die Darstellung dieser Verbindung nötige Glyoxylsäure stellten wir nach *Tafel*¹⁾ durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure her.

35 gr Glyoxylsäure, die in Form eines gelblichen dicken Syrups erhalten worden war, wurde in wenig Eisessig gelöst, und 40 gr Rhodanin zugegeben, und die bald sich tiefrot färbende Flüssigkeit während mehrerer Stunden auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes, das starkes Stossen verursacht. Ausbeute 60 gr. Aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in glänzenden, dunkelbraunroten Schuppen, die sich bei 225° zersetzen, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser und Eisessig sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol.

8,57 mgr Subst. gaben 0,565 cm³ N₂ (734 mm, 19°)
 C₆H₃O₃NS₂ Ber. N 7,40%
 Gef. „ 7,29%

Äthylester der Rhodanal-glyoxylsäure.

Einige Gramm Rhodanal-glyoxylsäure werden in wenig abs. Alkohol gelöst, und die Lösung unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas

¹⁾ B. 37, 3187 (1904); Z. El. Ch. 8, 282 (1902).

gesättigt. Nach 24-stündigem Stehen des Gemisches wird dieses mit viel Eiswasser versetzt. Der Ester fällt als gelbe, krystallinische Flocken aus, die nach dem Waschen in Benzol gelöst und mit Ligroin nochmals ausgefällt werden.

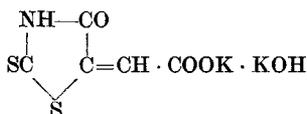
Der Ester bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, das in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol sehr leicht löslich ist.

9,81 mgr Subst. gaben 0,57 cm³ N₂ (723 mm, 20°)

C₇H₇O₃NS₂ Ber. N 6,45%

Gef. „ 6,40%

Kaliumsalz der Rhodanal-glyoxylsäure.



Das Kaliumsalz von obiger Zusammensetzung erhält man, wenn eine absolut alkoholische Lösung von Rhodanal-glyoxylsäure mit Kaliumalkoholat versetzt wird, wobei das Salz sofort als gelber Niederschlag ausfällt. Nach dem scharfen Absaugen und Waschen mit Alkohol wird letzteres in wenig Wasser gelöst, und mit Aceton wieder gefällt, wobei das Salz in Form eines bräunlichgelben krystallinischen Pulvers erhalten wird.

8,05 mgr Subst. gaben 0,36 cm³ N₂ (732 mm, 17°)

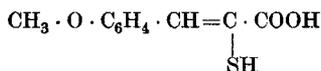
8,30 mgr Subst. gaben 0,36 cm³ N₂ (727 mm, 17°)

0,1108 gr Subst. gaben 0,0674 gr K₂SO₄

C₅H₃O₄NS₂K₂ Ber. N 4,94 K 27,60%

Gef. „ 4,93; 4,86 „ 27,30%

p-Methoxy-sulphydrylzimmtsäure.



1 Mol Anisal-rhodanin, das durch Kondensation von molekularen Mengen Anisaldehyd und Rhodanin erhalten wird¹⁾, löst man in 4 bis 5 Mol auf 15% verdünnter Natronlauge auf, erhitzt das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, und lässt dann während 1—2 Min. über freier Flamme zur Beendigung der Reaktion kochen. Aus der tiefroten, gut gekühlten Lösung fällt man mit verd. Salzsäure die hell-

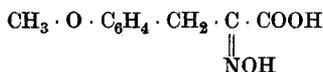
¹⁾ M. 24, 515 (1903)

gelbe Sulphydrylsäure, die aus wenig Alkohol in schönen goldgelben Krystallen erhalten werden kann. Smp. 178°. Die Ausbeute an Rohprodukt der Säure beträgt 90—96% der theoretisch erwarteten Menge. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Äther.

8,66 mgr Subst. gaben 18,27 mgr CO₂ und 3,85 mgr H₂O

C ₁₀ H ₁₀ O ₃ S	Ber. C 57,14	H 4,76%
	Gef. „ 57,53	„ 4,85%

p-Methoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim.



Die Verbindung wird analog hergestellt wie das Phenyl-brenztraubensäure-oxim¹⁾.

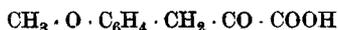
Man stellt eine alkoholische Hydroxylaminlösung her, indem man 3 gr Natrium in 100 cm³ Alkohol löst, zur Alkoholatlösung 10 gr in wenig Wasser gelöstes Hydroxylaminhydrochlorid gibt, und diese vom ausgefallenen Kochsalz abfiltriert. Mit 90 cm³ dieser Lösung übergießt man 10 gr rohe Methoxy-sulphydrylzimmtsäure und lässt das Gemisch etwa 20 Min. lang am Rückflusskühler kochen. Dann wird der Alkohol vollständig verdampft, der syrupdicke Rückstand in wenig verd. Natronlauge gelöst, vom allfällig ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, und mit verd. Salzsäure gefällt. Das schwach gelb gefärbte Oxim wird mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute 8,5—9,5 gr.

Die trockene Verbindung kann aus siedendem Toluol umkrystallisiert werden. Auf diese Weise erhält man das Oxim in wolligen, schneeweissen Nadeln. Smp. 159°. Es ist löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

10,66 mgr Subst. gaben 0,642 cm³ N₂ (726 mm, 18,5°)

C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N	Ber. N 6,70%
	Gef. „ 6,73%

p-Methoxy-phenylbrenztraubensäure.



Diese Ketosäure, die bereits von Dakin²⁾ hergestellt worden ist, kann direkt durch Erwärmen der *p*-Methoxy-sulphydrylzimmtsäure mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbade gewonnen werden. Da aber

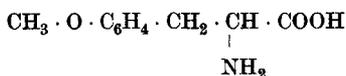
¹⁾ Helv. 5, 617 (1922).

²⁾ C. 1911, I, 1550.

Spuren schwefelhaltiger Verunreinigungen die Krystallisation der Verbindung verhindern, haben wir die Ketosäure durch Spaltung des aus der Sulphydrylsäure so leicht herstellbaren reinen Oxims mit Form- aldehyd und Salzsäure nach *Perkin*¹⁾ dargestellt.

Die erhaltene aus Aceton umkrystallisierte Ketosäure schmilzt bei 190° bis 192°, und stimmt in allen Eigenschaften mit der von *Dakin* beschriebenen Verbindung überein.

p-Methoxy-phenylalanin.



3 gr Methoxy-phenylbrenztraubensäure-oxim wurden in 30 cm³ absol. Alkohol gelöst, die Lösung mit möglichst wasserfreier Milchsäure angesäuert, und nun bei Wasserbadtemperatur 2-proz. Natriumamalgam in kleinen Portionen zugegeben. Von Zeit zu Zeit prüft man die Reaktion des Gemisches dadurch, dass man einen Tropfen des letzteren auf rotes Lackmuspapier bringt, das nicht gebläut werden darf. Ist dies der Fall, wird wieder etwas Milchsäure zugegeben. Oft beginnt schon während der Reaktion die Abscheidung der Aminosäure, sonst giesst man die Flüssigkeit, nachdem man ca. 100 bis 150 gr Amalgam zugefügt hat, vom Quecksilber ab, und lässt sie 2—4 Stunden auf Eis stehen, wobei sich die freie Aminosäure körnig abscheidet. Ausbeute 80—90%.

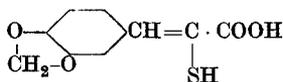
Aus heissem Wasser umkrystallisiert, erhält man das *p*-Methoxy-phenylalanin als schneeweiße glänzende Blättchen. Die Verbindung ist von *Dakin*²⁾ auf anderem Wege hergestellt worden, der den Schmelzpunkt ca. 295° angibt.

10,76 mgr Subst. gaben 0,696 cm³ N₂ (726 mm, 17°)

C₁₀H₁₃O₃N Ber. N 7,17%

Gef. „ 7,27%

Methylenedioxy-sulphydrylzimmtsäure.



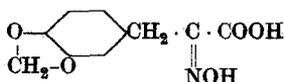
Diese Säure haben wir analog der *p*-Methoxy-sulphydrylzimmtsäure durch Spaltung des Piperonal-rhodanins mit 15-proz. Natronlauge

¹⁾ B. 44, 3041 (1913); Soc. 101, 232 (1912).

²⁾ C. 1910, II, 990.

hergestellt. Die erhaltene Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der von *Andreasch*¹⁾ auf anderem Wege hergestellten Säure überein.

Methylendioxy-phenylbrenztraubensäure-oxim.



Die Herstellung dieses Oxims aus der Sulfhydrilsäure gestaltet sich ganz analog der Darstellung des Phenyl-brenztraubensäure-oxims und des p-Methoxy-phenylbrenztraubensäure-oxims aus den entsprechenden Sulfhydrilsäuren.

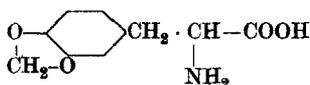
Die Verbindung, die sowohl aus siedendem Toluol, als auch aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden kann, bildet blass gelblich gefärbte glänzende Blättchen, die bei 156—158^o schmelzen.

11,60 mgr Subst. gaben 22,79 mgr CO₂ und 4,54 mgr H₂O

10,56 mgr Subst. gaben 0,608 cm³ N₂ (724 mm, 16^o)

C ₁₀ H ₉ O ₅ N	Ber. C 53,81	H 4,04	N 6,28%
Gef. „	53,60	„ 4,38	„ 6,47%

Methylendioxy-phenylalanin.



Wir haben diese Aminosäure durch Reduktion des oben beschriebenen Methylendioxy-phenylbrenztraubensäure-oxims mit Natriumamalgam und Milchsäure in alkoholischer Lösung hergestellt.

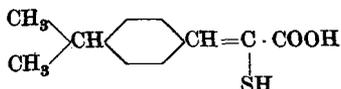
Aus viel siedendem Wasser erhält man die Säure in schneeweissen Blättchen, die sich bei 210^o zu bräunen beginnen, und bei 250—255^o schmelzen.

9,60 mgr Subst. gaben 20,17 mgr CO₂ und 4,37 mgr H₂O

11,13 mgr Subst. gaben 0,662 cm³ N₂ (726 mm, 17^o)

C ₁₀ H ₁₁ O ₄ N	Ber. C 57,41	H 5,21	N 6,69%
Gef. „	57,31	„ 5,09	„ 6,55%

p-Isopropyl-sulfhydrilzimmtsäure.



Wurde durch Spaltung des durch Kondensation von Rhodanin und Cuminaldehyd in Eisessig dargestellten Cuminal-rhodanins²⁾ mit

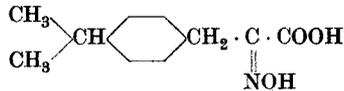
¹⁾ M. 39, 426 (1918).

²⁾ C. 1906, I, 1437.

verd. Natronlauge erhalten. Durch Eingiessen der alkalischen Reaktionsflüssigkeit in mit Eis gekühlte verd. Salzsäure erhält man die Sulfhydrylsäure als gelbes, amorphes Pulver, das durch einmaliges Umfällen gereinigt wird. Die im Vakuum getrocknete Substanz ergab folgende Werte:

8,68 mgr Subst. gaben	20,70 mgr CO ₂	und	5,10 mgr H ₂ O
C ₁₂ H ₁₄ O ₂ S	Ber. C 64,87	H	6,31%
	Gef. „ 65,05	„	6,58%

p-Isopropyl-phenylbrenztraubensäure-oxim.



Wird nach dem oben beschriebenen Verfahren durch Einwirkung von alkoholischer Hydroxylaminlösung auf die *p*-Isopropyl-sulfhydrylsäure in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Verbindung krystallisiert aus siedendem Toluol in weissen, filzigen Nadeln, die bei 170° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol.

11,35 mgr Subst. gaben	0,66 cm ³ N ₂	(712 mm, 20°)
C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N	Ber. N 6,33%	
	Gef. „ 6,41%	

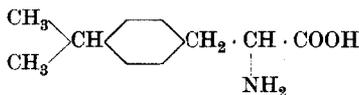
p-Isopropyl-phenylbrenztraubensäure.



Bei der Spaltung des Oxims erhält man die Ketosäure als weisse, filzige Nadeln, die aus wenig Benzol in glänzenden Blättchen krystallisieren, welche bei 140° schmelzen, und bei 150° geschmolzen sind. Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich, schwer löslich dagegen in kaltem Benzol und Toluol.

7,62 mgr Subst. gaben	19,58 mgr CO ₂	und	4,49 mgr H ₂ O
C ₁₂ H ₁₄ O ₃	Ber. C 69,90	H	6,80%
	Gef. „ 70,12	„	6,60%

p-Isopropyl-phenylalanin.



Durch Reduktion des *p*-Isopropyl-phenylbrenztraubensäure-oxims mit Natriumamalgam und Milchsäure dargestellt.

Diese Aminosäure krystallisiert aus viel siedendem Wasser in kleinen körnigen Aggregaten, die bei 230° sintern, und bei 255° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

7,82 mgr Subst. gaben 19,84 mgr CO₂ und 5,52 mgr H₂O

6,80 mgr Subst. gaben 0,403 cm³ N₂ (726 mm, 20°)

C₁₂H₁₇O₂N Ber. C 69,57 H 8,21 N 6,76%

Gef. „ 69,21 „ 7,90 „ 6,59%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen III. Derivate des Oxindols

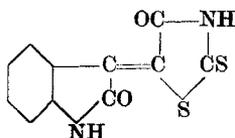
von

Ch. Gränacher und A. Mahal.

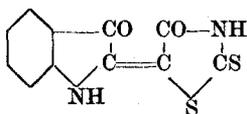
(4. IV. 23.)

In der vorliegenden Arbeit ist versucht worden, durch Aufbau mittelst der Rhodaninmethode aus den technisch leicht zugänglichen Oxindolderivaten, wie Isatin und Oxindol- β -aldehyd, zu den schwer zugänglichen Indolderivaten zu gelangen, die z. T. physiologisches Interesse besitzen.

Durch Kondensation von Isatin mit Rhodanin gelingt es sehr leicht, das dem Thioindigo R analog konstituierte Rhodanal- β -oxindol



herzustellen, das bereits *Andreasch*¹⁾ in Händen gehabt hat, der aber die Verbindung als Rhodanin-2-indolindigo



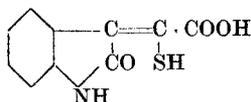
beschrieben hat.

¹⁾ M, 38, 138 (1917).

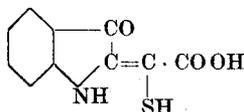
Letztere Verbindung haben *A. Felix* und *P. Friedländer*¹⁾ durch Kondensation von Rhodanin mit Isatinanilid hergestellt. Wir haben die Kondensation des Rhodanins mit Isatin sowie mit Isatinanilid wiederholt, und konnten feststellen, dass — wie zu erwarten war — die beiden erhaltenen Kondensationsprodukte nicht identisch sind, sondern sich typisch voneinander unterscheiden. Das aus Isatin und Rhodanin dargestellte Produkt ist braunrot gefärbt, und krystallisiert aus Pyridin in prachtvoll leuchtend roten Nadeln, die eine Pyridin-additionsverbindung sind. Durch nachherige Aufspaltung des Rhodaninringes und Überführung der Verbindung in die Scatolcarbonsäure haben wir den Beweis erbracht, dass die Kondensation in β -Stellung des Isatins stattgefunden hat.

Die aus Isatinanilid und Rhodanin hergestellte Verbindung ist blaurot gefärbt, und krystallisiert aus Pyridin ohne Bildung einer Additionsverbindung in blauvioletten Nadeln.

Somit kann je nach Wahl des Ausgangsmaterials die Kondensation mit Rhodanin in α - oder β -Stellung des Indolkernes bewerkstelligt werden, und damit sind die Anknüpfungspunkte für den Aufbau einer Seitenkette am Indolring in α - oder β -Stellung gegeben. Denn durch Aufspaltung der Kondensationsprodukte mit Alkali konnten glatt aus dem β -Rhodanal-oxindol die Oxindol-sulphydrisäure



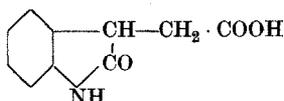
und aus dem Rhodanin-2-indolindigo die Indoxyl-sulphydrisäure



gewonnen werden, die als Ausgangsprodukte für die Gewinnung einer Reihe von Oxindolderivaten dienen können.

Wir haben vorerst nur die β -Reihe verfolgt.

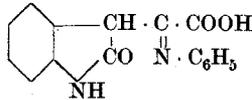
Durch Reduktion der Oxindol- β -sulphydrisäure nach *Clemmensen* konnte die Oxindol- β -essigsäure erhalten werden:



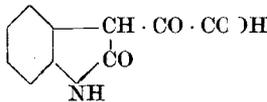
¹⁾ M. 31, 77 (1910).

An dieser Säure, sowie an ihrem Acetylprodukt haben wir zahlreiche Reduktionsversuche unternommen, um sie in die Scatolcarbonsäure überzuführen. Obwohl die Bildung der letzteren nachgewiesen werden konnte, gelang es uns nur mit recht unbefriedigenden Ausbeuten, den Prozess durchzuführen.

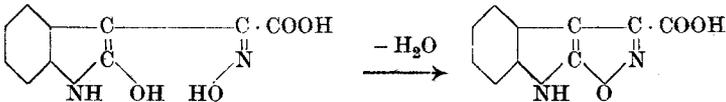
Bei der Einwirkung von Anilin auf die Oxindol-sulphydrylsäure wird das Anilinsalz der Oxindol- α -anilido-essigsäure erhalten,



aus der die in zitronengelben Nadeln krystallisierende Säure in Freiheit gesetzt, und durch ihr Silbersalz charakterisiert wurde. Durch Spaltung derselben endlich mit Eisessig-Salzsäure wird die Oxindol- β -glyoxylsäure dargestellt:

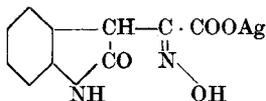


Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Oxindol-sulphydrylsäure verläuft die Reaktion in dem Sinne anormal, als nicht das erwartete Oxim resultiert, sondern dieses sofort unter Bildung eines neuen Ringsystems intramolekular Wasser abspaltet, indem es wie das Monoxim eines β -Diketons reagiert:



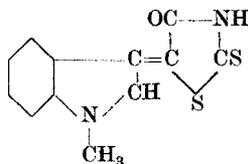
Es bildet sich auf diese Weise eine Ind-isoxazol-monocarbonsäure. Die Bildung dieses neuen Ringsystems ergab sich auch daran zu erkennen, dass durch Reduktion der Verbindung keine Aminosäure erhalten werden konnte, was bei der Oximstufe hätte der Fall sein müssen.

Der Ind-isoxazolring erweist sich gegen Alkalien unbeständig. Nach längerem Kochen der Ind-isoxazol-carbonsäure mit Ammoniak konnte nachher das Silbersalz der Oxindol- α -oximido-essigsäure



gefällt werden.

Schliesslich wurde auch das durch Kondensation von N-Methylisatin und Rhodanin erhaltene Rhodanal-N-methyloxindol

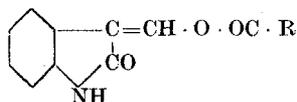


untersucht, das sich aber bei der Spaltung und den weiteren oben beschriebenen Reaktionen vollkommen analog dem Rhodanal-oxindol verhält.

Endlich haben wir auch den von *Friedländer*¹⁾ durch Spaltung von Thioindigoscharlach R hergestellten Oxindolaldehyd mit Rhodanin zu kondensieren versucht. Es gelang uns jedoch auf keine Weise, ein einheitliches Kondensationsprodukt zu fassen, so dass die Vermutung auftrat, dass dem Oxindolaldehyd von *Friedländer* nicht die Aldehydformel, sondern als β -Ketoaldehyd die tautomere aci-Formel zukommt:



Diese Vermutung wird durch die relativ stark sauren Eigenschaften dieses Aldehyds unterstützt, der sehr beständige Salze gibt, die selbst durch Essigsäure nur teilweise zerlegt werden, und indem es uns gelang, nach *Schotten-Baumann* in wässriger Lösung wohldefinierte Acylderivate desselben herzustellen, die intensiv gelb gefärbt sind, und denen offenbar folgende Formel zukommen dürfte:

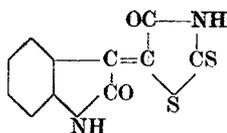


Zum Schluss möchte ich erwähnen, dass die ganze Gruppe dieser beschriebenen β -Oxindolderivate sich durch relativ grosse Beständigkeit und durch gutes Krystallisationsvermögen auszeichnet.

¹⁾ B. 43, 1974 (1910).

Experimenteller Teil.

β-Rhodanal-oxindol.



25 gr Isatin wurden in 100—125 cm³ siedendem Eisessig am Rückflusskühler gelöst, dann 25 gr reines Rhodanin zugegeben, und das Reaktionsgemisch im Sieden gehalten. Die Lösung färbt sich bald intensiv rot, und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes in Form eines dunkelbraunroten, krystallinischen Pulvers, das starkes Stossen verursacht. Dessen ungeachtet muss zur Beendigung der Reaktion noch 1—1½ Stunden weitergekocht werden. Es ist infolgedessen ratsam, die Operation in einem guten Rundkolben auf dem Sandbade durchzuführen. Nach Beendigung des Prozesses wird das Gemisch erkalten gelassen, das Krystallpulver abgesaugt, und mit Wasser gewaschen.

Das Kondensationsprodukt ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, und kann aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert werden. Die Verbindung löst sich dagegen leicht in Pyridin, indem sich Additionsverbindungen damit bilden, die intensiv rot bis rotviolett gefärbt sind.

Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Für die Analyse wurde die Verbindung aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert, und dann im Vakuum getrocknet. Sie bildet so ein braunschwarzes Krystallpulver, das beim Erhitzen verkohlt, ohne eigentlich zu schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe auf.

8,78 mgr Subst. gaben 16,28 mgr CO₂ und 1,570 mgr H₂O

7,310 mgr Subst. gaben 0,696 cm³ N₂ (711 mm, 18°)

C ₁₁ H ₆ O ₂ N ₂ S ₂	Ber. C 50,38	H 2,29	N 10,68%
	Gef. „ 50,58	„ 2,00	„ 10,45%

S wurde nur qualitativ nachgewiesen.

Die Additionsverbindung dieses Kondensationsproduktes mit Pyridin, die folgende Zusammensetzung besitzt:



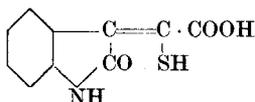
wurde folgendermassen hergestellt:

Die konzentrierte filtrierte Pyridinlösung des Rhodanal-oxindols wurde bei ca. 40—50° langsam mit mässig viel Methylalkohol versetzt. Das Additionsprodukt scheidet sich dabei in prachtvollen roten Nadeln ab. Ein Überschuss von Alkohol muss vermieden werden, da sonst ein teilweiser Zerfall der Verbindung in die Komponenten stattfindet.

Diese Additionsverbindung bildet leuchtend rote Nadeln, die äusserlich mit krystallisiertem Thioindigoscharlach zum verwechseln ähnlich sind. Durch Wasser schon in der Kälte, durch Alkohol bei gelindem Erwärmen zerfällt sie rasch, indem sich das dunkle pulverige Kondensationsprodukt abscheidet. Dagegen ist die Verbindung trocken aufbewahrt, selbst im Vakuum recht beständig.

8,130 mgr gaben 0,843 cm³ N₂ (709 mm, 18°)
 (C₁₁H₆O₂N₂S₂)C₅H₅N Ber. N 11,5%
 Gef. „ 11,35%

Oxindol-β-sulphydrylsäure.



Die Spaltung des β-Rhodanal-oxindols zur Oxindol-β-sulphydrylsäure gelingt merkwürdigerweise nur glatt, wenn man nicht das direkt bei der Kondensation von Isatin und Rhodanin erhaltene Produkt für die Spaltung verwendet, sondern die Pyridinadditionsverbindung, oder ein aus der Pyridinverbindung hergestelltes Rhodanal-oxindol. Während beim Versuch der direkten Spaltung meist nur ein undefinierbares Harz erhalten wird, verläuft die Spaltung der Pyridinverbindung recht glatt und mit sehr guter Ausbeute.

20 gr Rhodanal-oxindol wurden in 50 cm³ siedendem Pyridin gelöst, mit 50 cm³ Alkohol versetzt, und dann mit ziemlich viel Wasser verdünnt. Es fällt dabei ein Gemisch von Rhodanal-oxindol und Pyridin-Rhodanal-oxindol aus, das sich für die Spaltung eignet.

Der Krystallbrei wird abgesaugt, und in 100—200 cm³ 10-proz. Natronlauge gelöst. Die anfänglich tief-dunkelbraunrot gefärbte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade ca. eine halbe Stunde erwärmt, wobei sie sich rasch aufhellt, und schliesslich eine weinrote Farbe besitzt, woraus das Ende der Reaktion erkannt werden kann. Sobald dieses eingetreten ist, kühlt man das Reaktionsgemisch auf 0° ab, und säuert nun langsam, indem man jegliche Erwärmung vermeidet, die Lösung

mit verdünnter, reiner Salzsäure an, wobei sofort die Oxindol- β -sulfhydrylsäure als krystallinisches, orangegefärbtes Pulver ausfällt, das nachträglich eine röttere Farbe annimmt. Das so erhaltene Produkt ist zur weitem Verarbeitung genügend rein.

Für die Analyse wurde die rohe Säure nochmals in viel sehr verdünntem Alkali gelöst, und unter sorgfältiger Kühlung mit verd. Salzsäure gefällt. Beim Versuch, die Säure aus Lösungsmitteln umzukristallisieren, wird sie schmierig, und konnte auf diese Weise nie krystallisiert erhalten werden.

Die Oxindol- β -sulfhydrylsäure bildet ein hoch-orange bis zinnoberrotes krystallinisches Pulver, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Beim Erhitzen erweicht die Substanz allmählich, und bildet dann eine siegellackähnliche Masse.

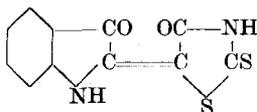
Die Säure zeigt mit Ferrichlorid die Sulfhydrylreaktion nur undeutlich, auch unterscheidet sie sich von den gewöhnlichen Sulfhydrylsäuren dadurch, dass der Schwefel darin fester gebunden ist, und z. B. durch längeres Sieden mit Ammoniak nicht austritt.

Aus 20 gr Kondensationsprodukt werden 11—12 gr Oxindol-sulfhydrylsäure erhalten.

Für die Analyse wurde die Substanz mehrere Tage im Vakuum-exsiccator getrocknet. Die Verbindung verbrennt sehr schwer.

12,170 mgr Subst.	gaben 24,210 mgr CO ₂ und 3,980 mgr H ₂ O	
9,740 mgr Subst.	gaben 19,490 mgr CO ₂ und 2,720 mgr H ₂ O	
9,010 mgr Subst.	gaben 0,475 cm ³ N ₂ (708 mm, 17°)	
10,390 mgr Subst.	gaben 0,578 cm ³ N ₂ (710 mm, 18°)	
C ₁₀ H ₂ O ₃ NS	Ber. C 54,30	H 3,16 N 6,33%
	Gef. „ 54,59; 54,30	„ 3,12; 3,66 „ 6,10; 5,80%

Rhodanin-2-indolindigo.



Die Verbindung, die *A. Felix* und *P. Friedländer*¹⁾ schon hergestellt haben, wird durch Kondensation molekularer Mengen von α -Isatinanilid und Rhodanin mit wenig Essigsäure-anhydrid erhalten.

Wir haben diesen Körper, aus wenig Pyridin umkrystallisiert, in prachtvoll violett glänzenden Nadeln erhalten, die kein Pyridin-additionsprodukt sind. Es konnte auch die Bildung eines derartigen

¹⁾ M. 31, 77 (1910).

Produktes nie beobachtet werden, wodurch sich dieser Rhodanin-2-indolindigo scharf vom Kondensationsprodukt des Isatins mit Rhodanin unterscheidet.

Die Verbindung besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, und zersetzt sich über 220°.

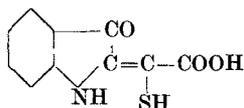
9,67 mgr Subst. gaben 17,95 mgr CO₂ und 2,37 mgr H₂O

4,76 mgr Subst. gaben 0,455 cm³ N₂ (731 mm, 16,5°)

C₁₁H₈O₂N₂S₂ Ber. C 50,34 H 2,31 N 10,68%

Gef. „ 50,64 „ 2,74 „ 10,65%

Indoxyl-α-sulphydrylsäure.



Die Darstellung dieser Verbindung geschieht durch Spaltung des Rhodanin-2-indolindigos mit Natronlauge genau in derselben Weise, wie es für die Gewinnung der entsprechenden β-Sulphydrylsäure beschrieben worden ist.

Die Reaktionsflüssigkeit wird nach dem Erkalten filtriert, und unter sehr guter Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei die Sulphydrylsäure als braunes, amorphes Pulver ausfällt. Die Reinigung derselben wird durch wiederholtes Auflösen in sehr verd. Sodalösung, Filtrieren, und Ausfällen vorgenommen, wobei man die Indoxyl-α-sulphydrylsäure als rotbraunes Pulver erhält. Die Säure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, und wird leicht schmierig. Sie beginnt sich bei 148° zu zersetzen, ohne eigentlich zu schmelzen.

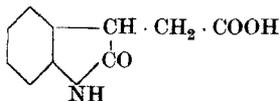
9,19 mgr Subst. gaben 18,29 mgr CO₂ und 3,11 mgr H₂O

8,45 mgr Subst. gaben 0,475 cm³ N₂ (726 mm, 17°)

C₁₀H₇O₃NS Ber. C 54,30 H 3,16 N 6,33%

Gef. „ 54,17 „ 3,78 „ 6,20%

Oxindol-β-essigsäure.



Für die Gewinnung dieser Säure durch Reduktion der Oxindol-β-sulphydrylsäure wurde die Methode von *Clemmensen* angewendet.

100 gr granuliertes Zink wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben mit konz. Salzsäure eben überdeckt, und dazu 5 gr Oxindol- β -sulphydrylsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über freier Flamme zum Sieden erhitzt, wobei die Säure allmählich unter Rotfärbung der Flüssigkeit in Lösung geht, während das Entweichen von Schwefelwasserstoff zu beobachten ist. Die Operation dauert mehrere Stunden, indem man von Zeit zu Zeit kleine Portionen konz. Salzsäure nachgiesst, und ist beendet, wenn alle Säure in Lösung gegangen ist, wobei letztere nur noch eine hell-gelbe Farbe besitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann sofort vom überschüssigen Zink abgegossen, abgekühlt, und mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser versetzt. Nach 12—24 Stunden hat sich die Oxindolessigsäure in Form eines fast farblosen Krystallmehls abgeschieden.

Die Säure wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei sie in farblosen Nadeln erhalten wird, die bei 218—219° schmelzen.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, löslich dagegen in Salzsäure-haltigem und siedendem Wasser.

10,02 mgr Subst. gaben 22,96 mgr CO₂ und 4,32 mgr H₂O

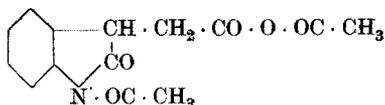
9,765 mgr Subst. gaben 0,647 cm³ N₂ (725 mm, 22°)

C ₁₀ H ₉ O ₃ N	Ber. C	62,83	H	4,71	N	7,33%
	Gef. „	62,50	„	4,32	„	7,31%

Versuche zur Überführung der Oxindol- β -essigsäure in die Scatolcarbonsäure.

Die mit den verschiedensten Reduktionsmitteln versuchte Überführung der Oxindol- β -essigsäure in die Scatolcarbonsäure hat nur unbefriedigende Resultate ergeben, indem — wenn die Reduktion überhaupt stattfand — stets nur sehr geringe Mengen der erwarteten Säure erhalten wurden. Am besten verlief die Reduktion durch Übergiessen von Natrium mit einer siedenden amyalkoholischen Lösung der Oxindol-essigsäure, wobei das Reaktionsgemisch im Sieden gehalten wurde, bis die ganze Masse breiig geworden war. Das feste Produkt wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, wobei alles in Lösung ging, und vom Amylalkohol getrennt. Nach dem Ausschütteln der wässrig-alkoholischen Lösung mit Äther, zur Entfernung der letzten Spuren von Amylalkohol, zeigte die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Ferrichlorid intensive Rotfärbung — die typische, bereits von *Nencki* gefundene Reaktion auf Scatolcarbonsäure. Versuche zur Isolierung der Säure gaben aber stets nur Spuren derselben.

Diacetyl-oxindol-β-essigsäure.



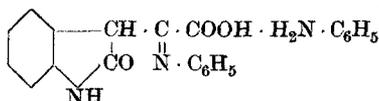
Die acetylierte Oxindol-essigsäure wurde hergestellt, um ihr Verhalten bei Reduktionsversuchen festzustellen.

3 gr Oxindol-essigsäure wurden in wenig Essigsäure-anhydrid am Rückflusskühler gelöst, und das Gemisch während 2—3 Stunden im Sieden gehalten. Die Lösung färbt sich dabei tief dunkelbraun. Da sich aus letzterer auch beim Erkalten nichts abscheidet, wurde der grösste Teil des überschüssigen Essigsäure-anhydrids im Ölbad abdestilliert. Nach einiger Zeit erstarrte dann der Rückstand zu einem Krystallbrei der Acetylverbindung, die auf Ton abgepresst und dann aus siedendem Xylol umkrystallisiert wurde.

Auf diese Weise wird die Diacetyl-oxindol-essigsäure in schneeweissen, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 225° sintern und bei 228—230° geschmolzen sind. Die Verbindung ist in Alkalien unlöslich; daraus muss geschlossen werden, dass die Carboxylgruppe acetyliert wurde. Beim Erwärmen mit Alkalien geht die Verbindung allmählich in Lösung, woraus nachher mit Säuren wieder die Oxindol-essigsäure gefällt werden kann.

8,255 mgr Subst.	gaben	18,620 mgr CO ₂
5,880 mgr Subst.	gaben	0,255 cm ³ N ₂ (724 mm, 22°)
10,850 mgr Subst.	gaben	0,456 cm ³ N ₂ (722 mm, 25°)
C ₁₄ H ₁₂ O ₅ N	Ber.	C 61,31 N 5,11%
	Gef. „	„ 61,54 „ 4,57; 4,78%

Anilinsalz der Oxindol-α-anilido-essigsäure.



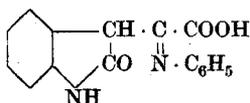
10 gr Oxindol-β-sulphydrylsäure werden in einem *Erlenmeyer*-Kölbchen mit 20—25 gr Anilin übergossen. Das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark, indem sich das hellgelb gefärbte Anilinsalz der Säure bildet. Das Ganze wird nun im Ölbad auf 140° erhitzt, wobei sofort eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung einsetzt, und sich eine dunkel gefärbte, klare Lösung bildet. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung nachlässt, und der ganze Kolbeninhalt zu einem dunkelgrüngelben Krystallbrei erstarrt

ist. Bei diesem Punkt ist das Erhitzen sofort zu unterbrechen, da sonst die Zersetzung weitergeht, und dann nur undefinierbare Produkte resultieren. Ebenso ist während des ganzen Prozesses eine Überschreitung der oben angegebenen Temperatur zu vermeiden.

Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird der Krystallbrei auf der Nutsche scharf abgesaugt, und die zitronengelb gefärbte Verbindung mit Alkohol gewaschen. Aus reinem siedenden Anilin rasch umkrystallisiert, wird die Verbindung in prachtvollen gelben Nadeln erhalten, die bei 220° zu sintern beginnen, und unscharf bei 232° schmelzen. Sie ist in Alkohol und Äther sehr schwer löslich.

7,56 mgr Subst. gaben 19,58 mgr CO₂ und 3,37 mgr H₂O
 8,10 mgr Subst. gaben 0,823 cm³ N₂ (723 mm, 18°)
 6,68 mgr Subst. gaben 0,681 cm³ N₂ (722 mm, 19°)
 C₂₂H₁₈O₃N₃ Ber. C 70,77 H 5,1 N 11,26%
 Gef. „ 70,66 „ 4,99 „ 11,33; 11,34%

Oxindol-α-anilido-essigsäure.



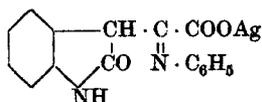
Die freie Säure wird aus dem oben beschriebenen Anilinsalz hergestellt, indem man letzteres in wässrigem Ammoniak löst, und dann die Säure mit Salzsäure fällt.

Für die Reindarstellung wird das Anilinsalz in sehr wenig Alkohol suspendiert, und dann tropfenweise Ammoniak zugesetzt bis alles in Lösung gegangen ist. Diese filtrierte siedendheiße Lösung wird nun allmählich mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, wobei die freie Säure als zitronengelbes krystallinisches Pulver ausfällt.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 232°.

7,27 mgr Subst. gaben 18,45 mgr CO₂ und 2,96 mgr H₂O
 6,01 mgr Subst. gaben 0,554 cm³ N₂ (718 mm, 19°)
 C₁₆H₁₂N₂O₃ Ber. C 68,57 N 10,0%
 Gef. „ 69,10 „ 10,31%

Silbersalz der Oxindol-α-anilido-essigsäure.

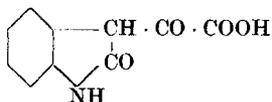


Für die Herstellung des Silbersalzes der Oxindol-α-anilido-essigsäure wurde das oben beschriebene aus Anilin umkrystallisierte Anilinsalz

der Säure in Wasser suspendiert, und tropfenweise Ammoniak zugesetzt bis alles in Lösung gegangen war. Letztere wurde dann so lange gekocht, bis alles überschüssige Ammoniak vertrieben war, filtriert, mit Wasser stark verdünnt, und dann mit Silbernitrat versetzt. Nach einigen Stunden beginnt das Silbersalz der Säure sich in schönen kleinen Nadelbüscheln abzuscheiden. Es ist unbeständig, indem es sich schon beim Kochen mit Wasser zersetzt und braun wird.

7,55 mgr Subst.	gaben 13,80 mgr CO ₂ und 2,04 mgr H ₂ O		
8,77 mgr Subst.	gaben 0,575 cm ³ N ₂ (715 mm, 18°)		
24,84 mgr Subst.	gaben 6,89 mgr Silber		
C ₁₆ H ₁₁ O ₃ N ₂ Ag	Ber. C 49,61	N 7,23	Ag 27,91%
	Gef. „ 49,86	„ 7,23	„ 27,47%

Oxindol-glyoxylsäure.



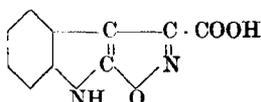
Für die Gewinnung dieser Säure wird das Anilinsalz der Oxindol- α -anilido-essigsäure in der eben nötigen Menge siedendem Eisessig gelöst, und die siedend heisse Lösung vorsichtig mit reiner konz. Salzsäure versetzt, bis die Krystallisation der Verbindung beginnt, wozu ca. das doppelte Volumen des Eisessigs an Salzsäure gebraucht wird. Das Gemisch lässt man dann erkalten, wobei die Säure vollständig auskrystallisiert, saugt dann den krystallinischen Niederschlag auf einem gehärteten Filter ab, und wäscht ihn mehrmals mit Wasser nach. Zum Umkrystallisieren suspendiert man die Säure in wenig Wasser, gibt die zur Lösung eben notwendige Menge Ammoniak hinzu, erhitzt die Lösung zum Sieden, und setzt dann das gleiche Volumen Eisessig dazu. Die siedende Mischung wird mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, wobei sofort die Krystallisation in prachtvollen orange gefärbten Blättchen beginnt.

Die Verbindung schmilzt bei 265° bis 270° unter Zersetzung. Sie ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, und schwerlöslich in Alkohol, löslich in Alkalien, woraus sie durch Säuren unverändert gefällt wird. Die ammoniakalische Lösung reduziert Silberlösungen.

7,50 mgr Subst.	gaben 16,08 mgr CO ₂ und 2,14 mgr H ₂ O		
6,70 mgr Subst.	gaben 0,412 cm ³ N ₂ (730 mm, 17,5°)		
10,00 mgr Subst.	gaben 0,608 cm ³ N ₂ (730 mm, 18°)		
C ₁₆ H ₇ O ₄ N	Ber. C 58,54	H 3,41	N 6,83%
	Gef. „ 58,49	„ 3,20	„ 7,01; 6,85%

Die Oxindol-glyoxylsäure konnte nicht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf die Oxindol-sulphydrylsäure gewonnen werden. Es unterscheidet sich dadurch die letztgenannte Säure von den gewöhnlichen durch Spaltung der Rhodanin-Kondensationsprodukte erhaltenen Sulphydrylsäuren, indem der Schwefel darin scheinbar fester gebunden ist.

Ind-isoxazol-γ-carbonsäure.



Die Verbindung bildet sich beim Versuch, aus Oxindol-sulphydrylsäure und Hydroxylamin das Oxim der Oxindol-glyoxylsäure herzustellen, indem sich aus letzterer unter Bildung des Isoxazolringes Wasser abspaltet.

2,8 gr Natrium werden in 75 cm³ Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 8 gr Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser gegeben, abgekühlt, und vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt. Zu der so erhaltenen alkoholischen Hydroxylaminlösung werden 11 gr Oxindol-sulphydrylsäure gefügt, wobei das Gemisch fast momentan erstarrt. Dieses wird nun auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr zu beobachten ist, was ca. eine Stunde dauert. Die Reaktionsflüssigkeit wird dann von geringen Mengen amorpher Substanzen abfiltriert, und ziemlich stark eingeeengt. Die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit (Kongopapier) scheidet die Verbindung momentan ab, die nach dem Abkühlen abgesaugt, und mit wenig Alkohol und Wasser gewaschen wird. Beim Stehen des alkoholischen Filtrates scheidet sich nach einiger Zeit noch eine weitere Menge der Substanz in krystallinischer Form ab.

Zum Umkrystallisieren suspendiert man die Verbindung in ziemlich viel Alkohol, worin sie schwer löslich ist, gibt tropfenweise wässriges Ammoniak hinzu, bis sich alles gelöst hat, kocht während ca. 10 Minuten mit Tierkohle, und filtriert. Das Filtrat scheidet nach dem Ansäuern die Verbindung beim Erkalten schön krystallisiert ab, und zwar wenn man mit Essigsäure ansäuert, in Form honiggelber Würfel, mit Salzsäure als goldgelbe glänzende Blättchen, die denselben Schmelzpunkt besitzen.

Die Verbindung schmilzt bei 251°.

9,40 mgr Subst. gaben 20,66 mgr CO₂ und 2,77 mgr H₂O

6,13 mgr Subst. gaben 0,755 cm³ N₂ (724 mm, 20°)

5,60 mgr Subst. gaben 0,686 cm³ N₂ (724 mm, 20°)

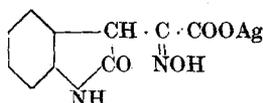
C₁₀H₆O₃N₂ Ber. C 59,41 H 2,97 N 13,86%

Gef. „ 59,9 „ 3,30 „ 13,61; 13,60%

Die Verbindung, die nicht ringgeschlossen wäre, würde verlangen:

C 54,54% N 12,81%

Silbersalz der α-Oximido-oxindol-essigsäure.



Beim Versuch, das Silbersalz der Ind-isoxazol-γ-carbonsäure herzustellen, zeigte sich, dass der Isoxazolring wieder zum primären Produkt, aus dem er entstanden war, aufgespalten wurde.

Die Ind-isoxazol-γ-carbonsäure wird fein pulverisiert, in Wasser suspendiert, und so lange tropfenweise Ammoniak zugegeben, bis sich alles gelöst hat. Unlösliche Rückstände werden abfiltriert, und das Filtrat so lange gekocht, bis alles überschüssige Ammoniak verflüchtigt ist, und die Lösung neutral reagiert. Die stark mit Wasser verdünnte Lösung scheidet nach Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz der obigen Säure in Form feiner Nadelbüschel ab. Diese werden abgesaugt, und mit Wasser gewaschen. Das Silbersalz der Oxindol-α-oximido-essigsäure bildet gelblich-weiße Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Es ist recht beständig, indem es sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

9,47 mgr Subst. gaben 12,98 mgr CO₂ und 2,14 mgr H

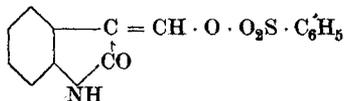
13,87 mgr Subst. gaben 1,049 cm³ N₂ (726 mm, 18°)

29,65 mgr Subst. gaben 9,75 mgr Ag

C₁₀H₇O₄N₂Ag Ber. C 36,70 H 2,14 N 8,56 Ag 33,03%

Gef. „ 37,30 „ 2,52 „ 8,47 „ 32,88%

Sulfophenyl-oxindol-β-aldehyd.



3 gr Oxindol-β-aldehyd¹⁾ werden in 100 cm³ Wasser suspendiert, und dann tropfenweise 10-proz. Natronlauge unter stetem Schütteln

¹⁾ B. 43, 1974 (1910); 44, 3101 (1911).

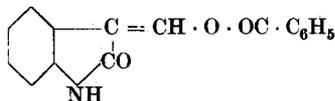
zugefügt, bis aller Aldehyd in Lösung gegangen ist, und die Lösung eben schwach alkalisch reagiert. Letztere wird filtriert, dazu 1 Mol. Benzolsulfochlorid auf einmal zugegeben, und das Gemisch unter Kühlung mit Wasser stark geschüttelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der Sulfophenylverbindung in Form eines gelbbraunen krystallinischen Pulvers. Sollte während des Schüttelns das Gemisch sauer werden, setzt man wieder vorsichtig tropfenweise Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zu. Ein Überschuss von Alkali ist zu vermeiden, da letzteres die Sulfophenylverbindung verseift. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Reaktion beendet. Man saugt das Produkt von der schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit ab, und wäscht mit Wasser nach. Die Verbindung wird am besten in der Weise umkrystallisiert, dass man sie in siedendem Aceton löst, und die filtrierte Lösung unter fortwährendem Sieden langsam mit Wasser versetzt, wobei sukzessive die Verbindung auskrystallisiert.

Der Sulfophenyl-oxindol- β -aldehyd krystallisiert in schmutzig braungelben blätterigen Nadeln. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, schwerlöslich in Alkohol und Aceton. Sie beginnt sich bei 150° zu bräunen, und schmilzt unter Zersetzung unscharf zwischen 155° bis 160° .

10.93 mgr Subst. gaben $0,432 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (720 mm, 18°)

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NS}$ Ber. N 4,65%
Gef. „ 4,39%

Benzoyl-oxindol- β -aldehyd.



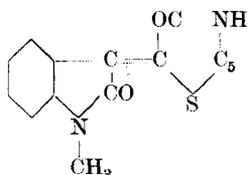
Die Herstellung dieser Verbindung geschieht ganz analog der Herstellung des Sulfophenyl-oxindol-aldehydes, indem man an Stelle des Benzolsulfochlorides Benzoylchlorid verwendet.

Benzoyl-oxindol- β -aldehyd krystallisiert aus Aceton beim Versetzen mit Wasser in gelben Nadeln, die bei 192° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

13,75 mgr Subst. gaben $0,618 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (725 mm, 18°)

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ Ber. N 5,28%
Gef. „ 5,03%

Rhodanal-N-methyloxindol.



Molekulare Mengen von N-Methylisatin, das durch Methylieren von Isatinnatrium mit Dimethylsulfat¹⁾ erhalten worden war, und Rhodanin wurden in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst, und am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes in Form eines dunkelroten krystallinischen Niederschlages. Nach zwei- bis dreistündigem Sieden ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten des Gemisches wird das Produkt abgepresst, und aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert.

Das Rhodanal-N-methyloxindol bildet dunkelrote Nadeln, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. In Alkalien löst sich die Verbindung leicht, und wird beim Erwärmen damit in die entsprechende Sulphydrylsäure gespalten.

8,78 mgr Subst. gaben 16,67 mgr CO₂ und 2,12 mgr H₂O

7,67 mgr Subst. gaben 0,700 cm³ N₂ (725 mm., 19°)

C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₂ S ₂	Ber. C 52,17	H 2,89	N 10,14%
	Gef. „ 51,80	„ 2,70	„ 10,18%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ B. 44, 3103 (1911).

Höhere Terpenverbindungen VIII¹⁾. Über die Konstitution des Nerolidols (Peruviol)

von

L. Ruzicka.

(6. IV. 23.)

Es sind bisher nur wenige aliphatische Sesquiterpenverbindungen bekannt geworden. Synthetisch wurden solche überhaupt nicht gewonnen, und in der Natur hat man fünf Vertreter der Gruppe mit Sicherheit nachgewiesen. Unter den Kohlenwasserstoffen ist nur das aliphatische Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ des Java-Citronellöls²⁾ zu erwähnen und unter den Alkoholen $C_{15}H_{26}O$ neben dem ziemlich verbreiteten Farnesol das damit isomere Nerolidol. Ferner wiesen *F. W. Semmler*, *K. G. Jonas* und *P. Roenisch*³⁾ im Ammoniak-gummiöl zwei aliphatische Hydrosesquiterpenabkömmlinge nach, ein Keton $C_{15}H_{26}O$ und einen Alkohol $C_{15}H_{28}O$.

Während die Konstitution des Farnesols (Formel I) von *M. Kerschbaum*⁴⁾ aufgeklärt wurde, ist von den andern Verbindungen ausser weniger Angaben über einige Eigenschaften derselben nichts bekannt. Die Vermutung von *F. W. Semmler*, *K. G. Jonas* und *P. Roenisch*⁵⁾, dass das Nerolidol mit dem Farnesol identisch sei, ist durch keinerlei experimentelle Angaben gestützt; im Gegenteil zeigt schon eine oberflächliche Orientierung über die Eigenschaften der beiden Alkohole deren Verschiedenheit an.

Die Frage nach der Konstitution des Nerolidols beansprucht auch deshalb besonderes Interesse, weil dasselbe neben dem Farnesol der einzige bekannte Riechstoff der Sesquiterpenreihe ist. *Hesse* und *Zeitschel*⁶⁾ fanden das Nerolidol in einer Menge von 6% im Orangenblütenöl (Neroliöl) vor und stellten fest, dass es einen schwachen, aber lange andauernden Geruch besitzt. Das Nerolidol gehört danach zu den sogenannten Fixateuren, die infolge ihres hohen Siedepunktes

¹⁾ VII. Mitt., Helv. 5, 923 (1922).

²⁾ *F. W. Semmler* und *Spornitz*, B. 46, 4028 (1913).

³⁾ B. 50, 1828 (1917).

⁴⁾ B. 46, 1732 (1913).

⁵⁾ B. 50, 1824 (1917).

⁶⁾ J. pr. [2] 66, 504 (1902).

nur langsam verdunsten und somit auch die Flüchtigkeit anderer beigemengter tiefer siedender Riechstoffe herabsetzen. Besonders wertvoll sind natürlich solche Fixateure, die wie Nerolidol auch selbst einen angenehmen Geruch besitzen.

Schon vorher isolierte *H. Thoms*¹⁾ aus dem Perubalsam nach der Verseifung mit alkoholischem Kali einen angenehm riechenden Alkohol, den er „Peruviol“ nannte und ihm die Formel $C_{13}H_{22}O$ zuerteilte. Im Laboratorium der Firma *Schimmel & Co.*²⁾ wurde das Nerolidol und Peruviol genauer untersucht und dabei auf Grund aller bekannten physikalischen und chemischen Eigenschaften die Identität der beiden Alkohole festgestellt, wobei die Mischprobe der bei 37 bis 38° schmelzenden Phenylurethane ausschlaggebend war. Der Grund, warum die Analysenwerte des „Peruviols“ von *H. Thoms* auf $C_{13}H_{22}O$ stimmten³⁾, liegt in einer Verunreinigung seines Präparates durch ein noch nicht näher aufgeklärtes Benzolderivat, welches nach *Schimmel & Co.* bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoesäure liefert. Diese Beimengung ist spezifisch schwerer als das Nerolidol, so dass fast alle⁴⁾ bisher aus Perubalsam isolierten Präparate eine mehr oder weniger höhere Dichte aufwiesen als die aus dem Orangenblütenöl. Durch sorgfältige Fraktionierung im Hochvakuum konnte ich jetzt aus Perubalsam ein Nerolidol gewinnen, dessen Dichte annähernd mit der des Orangenblütenöl-Nerolidols übereinstimmt. In folgender Tabelle sind die Daten der verschiedenen Präparate zusammengestellt:

Aus:	isoliert von:	Sdp.	d	n_D	α_D
Orangenblütenöl	<i>Hesse und Zeitschel</i>	128–129° (6 mm)	0,880 (15°)	—	+ 13°32'
	<i>Schimmel & Co.</i>	125–127° (4-5 „)	0,880 (15°)	1,4802 (20°)	+ 12°48'
Perubalsam	<i>Thoms</i>	139–140° (7 mm)	0,886 (17,5°)	—	ca. + 13°
	<i>Schimmel & Co., a)</i>	133° (7-8 „)	0,882 (15°)	—	+ 13°40'
	<i>Schimmel & Co., b)</i>	125–127° (4 „)	0,899 (15°)	1,4898 (20°)	+ 12°22'
	<i>Ruzicka</i>	96–98° (0,2 „)	0,878 (22°)	1,4786 (22°)	+ 13°36'

¹⁾ Arch. der Pharm. **237**, 274 (1899).

²⁾ Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, **1914**, April, S. 75 (C. **1914**, I. 1655).

³⁾ Trotzdem findet sich noch in neueren Werken die falsche Formelangabe für Peruviol. Vergl. *Ullmann*, Enzyklopädie d. techn. Chem., Bd. II, 150 (1915) und Bd. IX. 550 (1921).

⁴⁾ Bis auf das Präparat *a* von *Schimmel & Co.* (vergl. obige Tabelle). Vielleicht ist die Beimengung im Perubalsam verschiedener Provenienz nicht immer in gleicher Menge vorhanden.

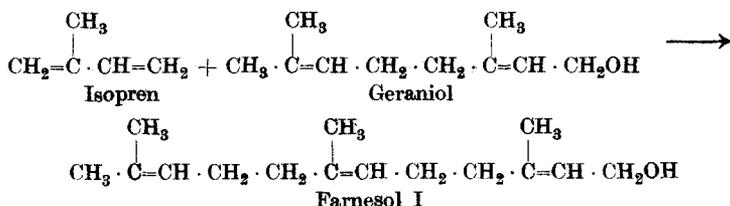
Von den chemischen Eigenschaften des Nerolidols ist besonders hervorzuheben, dass es sich nach verschiedenen Esterifizierungsmethoden nur unvollständig verestern lässt, was auf einen tertiären Alkohol hindeutet. In Übereinstimmung damit steht meine Beobachtung, dass das Nerolidol beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 100° keine Phtalestersäure liefert. Die Molekularrefraktion spricht für das Vorhandensein dreier Doppelbindungen, und auf Grund der geringen Exaltation ist eine konjugierte Lage der Doppelbindungen unwahrscheinlich.

Auf den richtigen Weg zur Konstitutionsaufklärung des Nerolidols führte mich ein Vergleich der Unterschiede in einigen charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen Farnesol und Nerolidol einerseits und Geraniol und Linalool andererseits, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

		Geraniol	Linalool	Farnesol	Nerolidol
Sdp.		229 (760)	198 (760)	120° (0,2) ¹⁾	97° (0,2)
d		0,881	0,867	0,885—0,895	0,880
n _D		1,477	1,463	1,488	1,480
α _D		0	bis ca. + 20°	0	+ 13°
Reagiert mit:	Phthalsäure-anhydrid	leicht	nicht	leicht	nicht
	Essigsäure-anhydrid	vollständig	unvollständig	vollständig	unvollständig
	Phenylisocyanat	leicht	schwer	leicht (kryst. nicht)	schwer

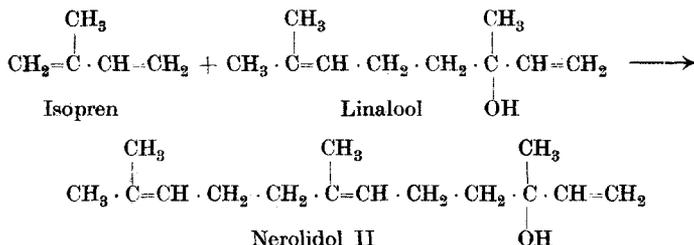
Die Werte für Siedepunkt, Dichte und Lichtbrechung nehmen also sowohl vom Geraniol zum Linalool wie auch vom Farnesol zum Nerolidol ab. Die Hydroxylgruppe bei Geraniol und Farnesol ist sehr reaktionsfähig im Vergleich zu der des Linalools und Nerolidols. Ebenso ist auch der Unterschied in der optischen Aktivität charakteristisch.

Die Formel des Farnesols lässt sich von Geraniol schematisch durch den Hinzutritt eines Isoprenrestes ableiten:



¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

In Anbetracht der grossen Analogie zwischen Linalool und Nerolidol hielt ich es für der Mühe wert zu prüfen, ob sich nicht bei diesen beiden Alkoholen die gleichen Beziehungen vorfinden wie bei Geraniol und Farnesol:



Es war wenig aussichtsreich, die Prüfung einer derartigen Formel für Nerolidol mit Hilfe von Abbaumethoden zu versuchen. Linalool liefert ja z. B. mit Kaliumpermanganat die gleichen Oxydationsprodukte wie Geraniol (Aceton und Lävulinsäure) und die Ozonmethode zeigte keine klaren Ergebnisse¹⁾. Beim komplizierteren Nerolidol war auf positivere Ergebnisse kaum zu hoffen, umso weniger, als *Schimmel & Co.*²⁾ angibt, bei der Oxydation des Nerolidols mit Kaliumpermanganat keine charakteristischen Abbauprodukte erhalten zu haben. Übrigens konnte auch *M. Kerschbaum*³⁾ aus Farnesol mit demselben Reagens ausser Aceton kein Spaltungsprodukt fassen, welches einen Rückschluss auf die Konstitution erlaubte.

Mehr Erfolg versprach die Übertragung zweier Reaktionen auf Nerolidol, die bei Linalool dessen Überführung in Citral (mit Chromsäure) bzw. in Geraniol (mit Essigsäure-anhydrid gestatten. In der Tat erhielt ich bei der Oxydation von Nerolidol mit Chromsäure Farnesal, dessen Semicarbazon mit dem über das Farnesol gewonnenen Farnesal-semicarbazone⁴⁾ nach Schmelzpunkt und Mischprobe übereinstimmte.

Weiter untersuchte ich die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Nerolidol. Schon *Hesse* und *Zeitschel*⁵⁾ stellten fest, dass dabei im Reaktionsprodukt entsprechend der gefundenen Verseifungszahl ca. 54% Acetat enthalten sind. In diesem Acetylierungsprodukte konnte ich nun die Anwesenheit reichlicher Mengen von Farnesol nachweisen. Nach der Verseifung mit alkoholischem Kali und der fraktio-

¹⁾ *Harries* und *Comberg*, vergl. *Diss. Comberg*, Kiel 1913.

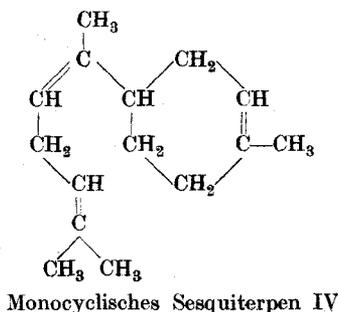
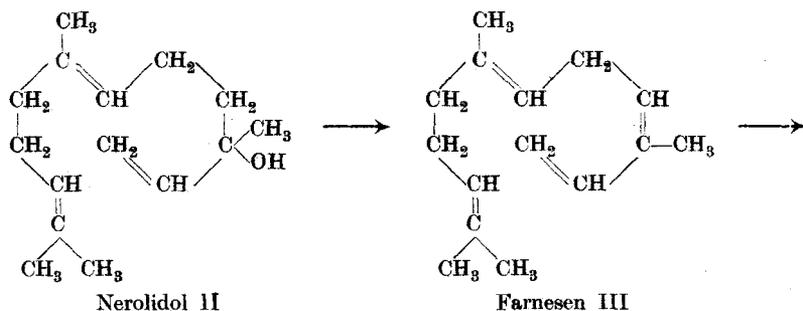
²⁾ *Ber. der Firma Schimmel & Co.*, 1914, April, S. 76.

³⁾ *B.* 46, 1734 (1913).

⁴⁾ *J. pr.* [2] 66, 503 (1902).

⁵⁾ Vergl. darüber die folgende Abhandlung.

nierten Destillation erhält man drei Hauptfraktionen (a—c). Der tiefst siedende Anteil (a) besteht aus einem durch Wasserabspaltung entstandenen aliphatischen Sesquiterpen, in dem wahrscheinlich das Farnesen¹⁾ (III) vorliegt, entsprechend der Bildung von Myrcen aus Linalool.



Aus dem höchst siedenden Anteil (c) konnte über die Phthalestersäure in einer Ausbeute von etwa 30% Farnesol isoliert werden, das durch die physikalischen Eigenschaften sowie Schmelzpunkt und Mischprobe des daraus hergestellten Farnesal-semicarbazons identifiziert wurde. In der Zwischenfraktion (b) war noch unverändertes Nerolidol enthalten. Ob diesen auch ein monocyclischer Sesquiterpenalkohol beigemischt ist, abgeleitet etwa durch Wasseranlagerung an das monocyclische Sesquiterpen IV entsprechend der Bildung von Terpeneol aus Linalool, wurde noch nicht untersucht. Dagegen wurde festgestellt, dass das oben erwähnte aliphatische Sesquiterpen bei der Behandlung mit Ameisensäure in ein monocyclisches Sesquiterpen übergeht, dessen Kohlenstoffgerüst wohl der Formel IV entspricht, die in Analogie mit der Umwandlung des Myrcens und Linalools in monocyclische Terpen-

1) Vergl. darüber die folgende Abhandlung.

verbindungen abgeleitet ist. Die Isomerisierung des Nerolidols zu cyclischen Verbindung soll noch genauer untersucht werden.

Aus den Umsetzungen des Nerolidols folgt also mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass demselben die Formel II des „Linalools der Sesquiterpenreihe“ zukommt.

Experimenteller Teil.

Isolierung des Nerolidols aus Perubalsam.

Zur Aufarbeitung des Perubalsams wurde sowohl von *H. Thoms*¹⁾ wie auch von der Firma *Schimmel & Co.*²⁾ so vorgegangen, dass nach der Verseifung mit alkoholischem Kali das Produkt zunächst einer fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde und dann die zuletzt übergehenden Anteile, die spezifisch leichter sind als Wasser, im Vakuum fraktioniert wurden. Das dabei isolierte Nerolidol war in beiden Fällen durch ein spezifisch schwereres und kohlenstoffärmeres Produkt verunreinigt, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoësäure lieferte³⁾. Durch eine kleine Modifizierung der Aufarbeitung und eine sorgfältige fraktionierte Destillation im Hochvakuum konnte ich aus Perubalsam reines Nerolidol gewinnen.

5 Kilo Perubalsam⁴⁾ wurde in drei Portionen zu je 1 $\frac{2}{3}$ Kilo in je 1 $\frac{1}{2}$ l Alkohol gelöst und mit 800 gr konzentrierter Kalilauge (3 Teile Kaliumhydroxyd auf 2 Teile Wasser) unter Umschütteln ziemlich rasch versetzt und dann einige Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Der Äthylalkohol wurde darauf mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen. Man erhielt so etwa 1 Kilo eines braunen Öls, das bei 0,4 mm destilliert, folgende aus farblosen Ölen bestehende Fraktionen lieferte:

- | | | |
|----|-----------------|----------|
| 1. | 800 gr vom Sdp. | 62—65° |
| 2. | 20 gr „ „ | 65—98° |
| 3. | 94 gr „ „ | 98—102° |
| 4. | 23 gr „ „ | 102—150° |

Die Fraktion 1 besteht aus Benzylalkohol und die Fraktion 3 aus Nerolidol. Bei nochmaliger Destillation zeigt letzteres folgende Daten:

$$\text{Sdp. } 96-98^{\circ} (0,2 \text{ mm}) \quad d_4^{22} = 0,8778 \quad n_D^{22} = 1,4786 \quad [\alpha]_D = +15,5^{\circ}$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \left[\frac{3}{3} \right] \text{ Ber. } 71,60 \quad \text{Gef. } 71,73$$

¹⁾ Arch. der Pharm. **237**, 274 (1899).

²⁾ Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, **1914**, April, S. 75.

³⁾ Vergl. darüber die Literaturstelle der Anm. 2. Der Nachlauf des Nerolidols liefert danach bei der Oxydation noch mehr Benzoësäure.

⁴⁾ Dasselbe verdanke ich der Firma *M. Naef & Co.* in Genf.

und besitzt einen schwachen aber angenehmen, blumenartigen Geruch, der schwer näher zu bezeichnen ist. Mit Phenylisocyanat wurde daraus das bekannte, bei 37° schmelzende Phenylurethan¹⁾ erhalten.

Bei nochmaliger sorgfältiger Fraktionierung der obigen Fraktion 4 wurden 5 gr eines unscharf von 110 bis 140° (0,2 mm) siedenden Produkts gewonnen. Dieses wurde zur Prüfung auf den Farnesolgehalt²⁾ mit Phtalsäure-anhydrid mehrere Stunden auf 100° erwärmt und daraus nach der üblichen Isolierung und Verseifung der Phtalestersäure 0,3 gr eines unscharf von 110 bis 130° (0,5 mm) siedenden Öls erhalten, auf dessen genauere Untersuchung verzichtet wurde. Es könnten danach höchstens nur geringe, kaum sicher nachweisbare Spuren von Farnesol, das unter diesen Bedingungen bei 120 bis 125° siedet, im Perubalsam enthalten sein.

Umwandlung des Nerolidols in Farnesol.

Bei mehreren Versuchen wurde das Nerolidol jeweils mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid in Kohlendioxid-atmosphäre im Ölbad erhitzt und nach der Entfernung des überschüssigen Essigsäure-anhydrids und der Essigsäure durch Absaugen im Vakuum (zum Schlusse bei 100°) der Rückstand durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge im Wasserstoffstrome verseift und hierauf das isolierte Produkt im Hochvakuum (0,5 mm) destilliert. Im Folgenden seien die Resultate einiger Versuche angegeben (ausgehend von je 10 gr Nerolidol):

	Dauer des Erhitzens	Ölbad-temperatur	Erhaltene Fraktionen (0,5 mm)		
			1. 80—95°	2. 95—115°	3. 115—130°
a)	10 Stunden	120—140°	2,9 gr	1,3 gr	3,7 gr
b)	36 Stunden	125°	3,0 gr	1,5 gr	3,3 gr
c)	4 ½ Tage	125°	2 6 gr	1,8 gr	2,3 gr

Die dabei auftretenden Verluste bestehen hauptsächlich aus dem Destillationsrückstand, der beim Versuch c am beträchtlichsten ist. Die einzelnen Fraktionen wurden genauer untersucht.

¹⁾ Ber. der Firma *Schimmel & Co.*, 1914, April, S. 76.

²⁾ Nach *Elze*, Ch. Z. 34, 857 (1910) soll im Perubalsam auch Farnesol enthalten sein.

Fraktion 1 (hauptsächlich aus Sesquiterpenen bestehend). Die gesammelten Fraktionen 1 (aus 30 gr Nerolidol) wurden nochmals im Hochvakuum fraktioniert und die erhaltenen 8 gr des bei 80 bis 85° (0,3 mm) siedenden Öls noch zweimal über Natrium bei 12 mm destilliert, wonach schliesslich 6,6 gr eines bei 128 bis 130° siedenden Sesquiterpens erhalten wurden, das nach seinen Daten in der Hauptsache aliphatisch sein muss. Die optische Aktivität des Produkts zeigt, dass es nicht aus reinem Farnesen (III) bestehen kann. Dass Letzteres jedoch darin in ziemlicher Menge enthalten ist, folgt aus der beträchtlichen Exaltation der gefundenen Molekularrefraktion, die auf eine konjugierte Doppelbindung hindeutet.

$$d_4^{19} = 0,8428 \quad n_D^{19} = 1,4937 \quad \alpha_D = -3,6^\circ$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \left[\begin{array}{l} 4 \\ \text{Ber. } 69,61 \\ \text{Gef. } 70,42 \end{array} \right.$$

0,1064 gr Subst. gaben 0,3454 gr CO₂ und 0,1153 gr H₂O

$$C_{15}H_{24} \quad \text{Ber. C } 88,23 \quad \text{H } 11,77\% \\ \text{Gef. } \quad 88,54 \quad \quad 12,12\%$$

Beim Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit dem doppelten Volumen 90-proz. Ameisensäure während 10 Minuten auf 120°, Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser, Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Sodalösung, gewinnt man durch Destillation des neutralen Produkts über Natrium neben einem aus Polymerisationsprodukten bestehenden beträchtlichen Destillationsrückstande 3,6 gr eines bei 130 bis 132° (12 mm) siedenden monocyclischen Sesquiterpens:

$$d_4^{20} = 0,8724 \quad n_D^{20} = 1,4944 \quad \alpha_D = -1,6^\circ$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \left[\begin{array}{l} 3 \\ \text{Ber. } 67,88 \\ \text{Gef. } 68,15 \end{array} \right.$$

Bei der Dehydrierung dieses Sesquiterpens mit 3 Atom Schwefel¹⁾ konnte aus dem Reaktionsprodukte keine Spur eines Naphtalin-kohlenwasserstoffs (mit Hilfe von Pikrinsäure) isoliert werden.

Fraktion 2 enthält noch teilweise unverändertes Nerolidol, das einer erneuten Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unterzogen werden kann.

Fraktion 3 enthält das Farnesol. Beim Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge Phtalsäure-anhydrid auf 100° und üblichen Regenerieren des primären Alkohols aus der Phtalestersäure werden 9 gr des fast vollständig bei 128 bis 130° (1 mm) siedenden Farnesols erhalten. Nach

¹⁾ Vergl. dagegen das Resultat beim monocyclischen Zingiberen, Helv. 5, 359 (1922).

einer nochmaligen Destillation wurde eine bei 120 bis 121° (0,3 mm) siedende Fraktion des farblosen, schwach blumig riechenden Öls näher untersucht:

$$d_4^{18} = 0,8954 \quad n_D^{18} = 1,4924 \quad \alpha_D = + 0,1^\circ$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \overline{3} \quad \text{Ber. 71,59} \quad \text{Gef. 71,99}$$

0,1508 gr Subst. gaben 0,4472 gr CO₂ und 0,1577 gr H₂O

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{26}O \quad \text{Ber. C 81,08} \quad \text{H 11,71\%} \\ \text{Gef. „ 80,93} \quad \text{„ 11,70\%} \end{array}$$

7,0 gr des so gewonnenen Farnesols wurden zur Charakterisierung ins Farnesal übergeführt und zwar wurde die Lösung in 70 cm³ Eisessig unter Eiskühlung und Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 3,6 gr Chromtrioxyd in 10 cm³ Wasser versetzt und schliesslich unter Umschütteln bis zur Grünfärbung schwach am Wasserbade erwärmt. Durch Fällen mit Wasser, Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Sodalösung wurde das neutrale Oxydationsprodukt isoliert. Beim Ansäuern der Sodalösung werden nur Spuren saurer Anteile erhalten. Die Destillation des Neutralöls bei 0,7 mm ergibt neben einem geringen Vor- und Nachlauf 5 gr einer bei 110 bis 130° siedenden Fraktion. Nach dem üblichen Ansatz mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat und nachherigem Verdunsten der alkoholischen Lösung entsteht aus dem Vor- und Nachlauf kein krystallisiertes Semicarbazon, während der Rückstand des Semicarbazonansatzes der Hauptfraktion grösstenteils fest wird. Durch Zusatz von etwas Petroläther wird das beigemengte Öl in Lösung gebracht, und die Krystalle werden abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus Essigester werden weisse, perlmuttartig glänzende, sich fett anfühlende Blättchen vom Smp. ca. 132° erhalten, die wie das Farnesal-semicarbazon, das nach *M. Kerschbaum*¹⁾ aus dem Farnesol des Moschuskörneröls gewonnen war, aussehen und mit demselben (Smp. ca. 133°) gemischt, keine Schmelzpunktsdepression geben. Aus der Petrolätherlösung wird nach dem Schütteln mit Sodalösung und Destillieren des neutralen Öls mit Wasserdampf aus dem Destillationsrückstand ein weiterer Anteil an Farnesal-semicarbazon erhalten, dessen Gesamtausbeute etwa 40% beträgt. Analyse des Semicarbazons:

2,134 mgr Subst. gaben 0,286 cm³ N₂ (12°, 711 mm)

$$C_{16}H_{27}ON_3 \quad \text{Ber. N 15,15\%} \quad \text{Gef. 15,02\%}$$

Oxydation des Nerolidols zu Farnesal.

4 gr Nerolidol wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Auflösung von 4 gr Kaliumbichromat und 5 gr Schwefelsäure in 100 cm³

¹⁾ B. 46, 1734 (1913).

Wasser bis zur Grünfärbung etwa eine Viertelstunde bei ca. 60 bis 80° geschüttelt. Die in Äther aufgenommene und durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von geringen Mengen saurer Anteile befreite Substanz liefert bei der Destillation im Hochvakuum neben tiefer siedenden Produkten etwa 1 gr eines bei 110 bis 120° (0,3 mm) siedenden farblosen Öls, woraus ein krystallisiertes Semicarbazon gewonnen wurde. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei ca. 134°, gleicht im Aussehen vollständig dem Farnesal-semicarbazon¹⁾ und gibt mit demselben gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

Zürich, Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen IX²⁾. Über die Totalsynthese des d,l-Nerolidols und des Farnesols

von

L. Ruzicka.

(6. IV. 23.)

Die Sesquiterpenverbindungen besitzen ihrem höheren Siedepunkt zufolge einen weniger ausgeprägten Geruch als die entsprechenden Körper der Terpenreihe. So findet sich an Stelle des Campher-, Pfefferminz- und Kümmelgeruchs, den die meisten mono- und bicyclischen Sauerstoffderivate der Terpene aufweisen, bei den Sesquiterpenalkoholen ein cedernholzartiger Geruch, der besonders beim Cedrol des Cedernholzöls hervortritt. Gerade wie bei den Terpenverbindungen der eigentliche Blumengeruch fast ausschliesslich auf die aliphatischen Vertreter beschränkt ist, finden sich auch in der Sesquiterpenreihe die einzigen zwei bekannten Körper, deren Verwendung in der Parfümerie möglich erscheint, bei der aliphatischen Gruppe. Es sind dies die beiden Alkohole Farnesol und Nerolidol, die infolge ihrer schweren Zugänglichkeit bisher kaum in künstlichen Riechstoffkompositionen praktisch verwertet wurden.

¹⁾ B. 46, 1734 (1913).

²⁾ VIII. Mitt. s. Helv. 6, 483 (1923).

Das Farnesol gehört zwar zu den in der Natur verbreitetsten Sesquiterpenverbindungen und reiht sich in dieser Beziehung direkt dem Cadinen und Caryophyllen an, sein Vorkommen ist aber fast ausschliesslich auf kostbare ätherische Öle — hauptsächlich Blütenöle — beschränkt und dann ist es auch darin gewöhnlich nur in geringem Prozentgehalte enthalten.

Im folgenden seien die Angaben über das natürliche Vorkommen des Farnesols¹⁾ kurz zusammengestellt: Die Firma *Haarmann & Reimer*²⁾ fand es auf im Moschuskörneröl, Lindenblütenöl und den Blütenölen verschiedener Akazienarten (*Acacia farnesiana*, *Robinia pseudacacia*), v. *Soden* und *Treff*³⁾ im Rosenöl, *Elze*⁴⁾ im Canangaöl, *Perubalsam*⁵⁾, Tolubalsam, Palmarosaöl und Ceylon-Citronellöl, und nach *M. Kerschbaum*⁶⁾ soll es in den meisten zusammengesetzten Blütenölen enthalten sein (speziell angeführt werden noch die Blütenöle aus Maiblumen, Syringen und Reseda).

Sowohl das Farnesol wie das Nerolidol besitzen einen zwar schwachen aber besonders in Verdünnung angenehmen und lange andauernden Geruch⁶⁾, so dass eine einfache Synthese derselben auch praktisches Interesse beansprucht.

Schon *M. Kerschbaum*⁶⁾ versuchte, die von ihm aufgestellte Formel für Farnesol (VI) durch eine Synthese zu stützen. Er unterzog den aus α, β -Dihydro-pseudojonon (II) und Bromessigester erhältlichen Farnesensäure-ester (III) der *Bouveault*'schen Reduktion in der Hoffnung, dabei Farnesol zu erhalten. Diese Möglichkeit ist aber selbstverständlich ausgeschlossen, denn nach *Bouveault* und *Blanc*⁷⁾ entsteht bei der analogen Reduktion des Geraniumsäure-esters nicht Geraniol, sondern Citronellol. So erhielt auch *M. Kerschbaum* anstelle des Farnesols das Dihydrofarnesol, wie aus der von ihm angegebenen Analyse folgt.

Eine Synthese des Nerolidols und Farnesols konnte nun in einer Reaktionsfolge erzielt werden unter Benutzung der bei der Konstitutionsaufklärung des Nerolidols⁸⁾ gesammelten Erfahrungen und fussend auf der gemeinsam mit *V. Fornasir*⁹⁾ durchgeführten Totalsynthese des Linalools. Das nach *J. Dupont* und *L. Labaune*¹⁰⁾ aus Geranylchlorid (I) und Acetessigester gewonnene α, β -Dihydro-pseudojonon (II)

¹⁾ Bezüglich des Nerolidols vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ D.R.P. 149603 (C. 1904 I, 975).

³⁾ B. 37, 1094 (1904).

⁴⁾ Ch. Z. 34, 857 (1910) und 37, 1422 (1913).

⁵⁾ Vergl. darüber Helv. 6, 484 (1923).

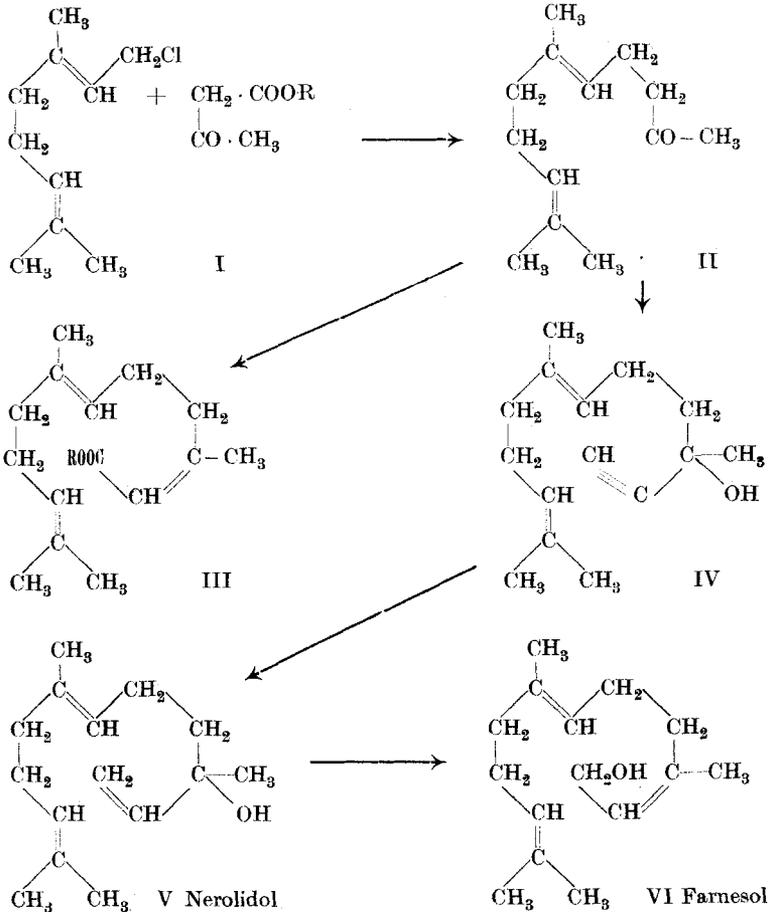
⁶⁾ B. 46, 1732 (1913).

⁷⁾ Bl. [3] 31, 1208 (1904).

⁸⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

⁹⁾ Helv. 2, 182 (1919).

¹⁰⁾ Berichte die Firma *Roure-Bertrand Fils*, 1911, April, 8.



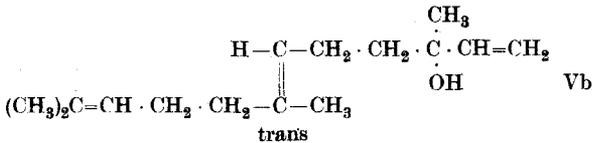
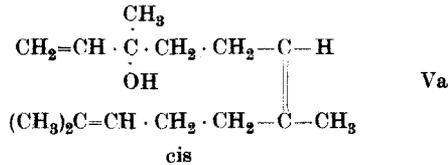
wurde mit Natriumamid und Acetylen kondensiert, wobei in fast quantitativer Ausbeute das Homogeranyl-äthynyl-methyl-carbinol (IV) entsteht, das auch als Dehydro-d,l-nerolidol aufgefasst werden kann. Dieses liefert bei der Behandlung mit Natrium und Wasser in ätherischer Lösung das Homogeranyl-vinyl-methyl-carbinol (V), welches die racemische Form des Nerolidols darstellt, und in den physikalischen¹⁾ sowie chemischen Eigenschaften mit dem natürlichen d-Nerolidol übereinstimmt. Ein Versuch zur Spaltung in die optisch aktiven Komponenten wurde noch nicht ausgeführt, er ist auch in Anbetracht der geringen Erfolge der Spaltungsversuche beim Linalool²⁾ wenig aus-

¹⁾ Natürlich ausser der Polarisation.

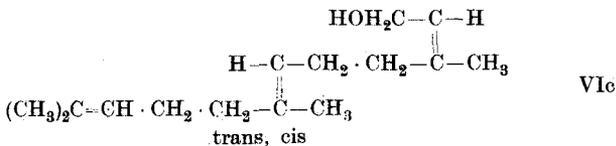
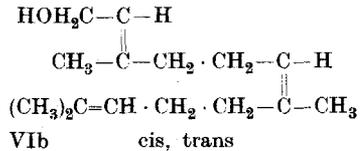
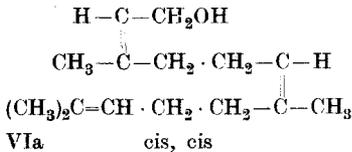
²⁾ *Barbier*, Bl. [3] **25**, 828 (1901); *Paolini* und *Divizia*, *Atti R. Accad. dei Eincei*, Roma [5] **23** II, 171 (1914) (C. **1915**, I, 606).

sichtsreich. Auch ein Vergleich von krystallisierten Derivaten war nicht möglich, da vom synthetischen Produkt weder das Phenyl- noch das Naphtyl-urethan krystallisierte. Der Beweis für die Struktur-identität des Homogeranyl-vinyl-methyl-carbinols mit dem Nerolidol wurde erbracht durch die Umwandlung in Farnesol. Das Homogeranyl-vinyl-methyl-carbinol liefert gleich dem natürlichen Nerolidol¹⁾ beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid einen isomeren primären Alkohol, der die physikalischen Konstanten des Farnesols aufweist und bei der Oxydation zum Aldehyd und Herstellung des Semicarbazon in das bekannte Farnesal-semicarbazon (Smp. und Mischprobe 133^o) übergeht. Durch diese Synthesen *erhalten die Formeln des Nerolidols und Farnesols eine wichtige Stütze*. Es sind dies zugleich auch *die ersten Totalsynthesen natürlicher Sesquiterpenverbindungen*²⁾.

Im Anschluss daran sei noch auf die stereochemischen Verhältnisse bei den beiden Alkoholen eingegangen. Vom Nerolidol ist eine cis- und eine trans-Form möglich.

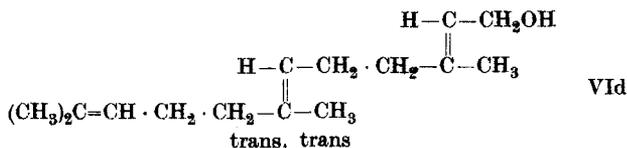


Beim Farnesol sind sogar vier Raumisomere denkbar:



¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Die Firma *M. Naef & Co.* in Genf hat die Verfahren weiter ausgearbeitet und zum Patent angemeldet.



Während die Dichten beim synthetischen Nerolidol und den beiden aus Perubalsam und Orangenblütenöl isolierten Präparaten des d-Nerolidols nicht nennenswert voneinander abweichen, bestehen in dieser Beziehung bei den einzelnen Farnesolpräparaten¹⁾ merkliche Unterschiede, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

1. Aus Moschuskörneröl	$d_{18} = 0,885$	$n_D = 1,4881$
2. Aus Orangenblütenöl	$d_{15} = 0,8934$	$n_D^{20} = 1,4899$
3. Aus Ceylon-Citronellöl	$d_{15} = 0,895$	—
4. Aus Java-Canangaöl	$d_{15} = 0,895$	—
5. Aus d,l-Nerolidol ²⁾	$d_4^{20} = 0,8908$	$n_D^{20} = 1,4890$
6. Aus d-Nerolidol ²⁾	$d_4^{18} = 0,8954$	$n_D^{18} = 1,4924$

Es ist wahrscheinlich, dass das Farnesol verschiedener Provenienz aus verschiedenen stereoisomeren Modifikationen bzw. Mischungen solcher besteht. Vorläufig kann nicht mit voller Sicherheit entschieden werden, welche Formen in den einzelnen Präparaten enthalten sind. Einen gewissen Anhaltspunkt zur Beurteilung dieser Frage bietet allerdings die Raumformel des Geraniols. Da das Geraniol wesentlich schwerer in monocyclische Verbindungen übergeht als das isomere Nerol, so nimmt *O. Zeitschel*³⁾ für Geraniol die trans-Form an. Da



unsere Synthesen von Geraniol ausgehen, so käme unter der Voraussetzung, dass bei den einzelnen Reaktionen keine Änderung an der Geraniolkonfiguration stattgefunden hat, für das d,l-Nerolidol die trans-Formel Vb und für Farnesol eine der trans-Formen VI c oder VI d in Betracht. Da *O. Zeitschel*³⁾ ferner festgestellt hat, dass bei der Behandlung von Linalool mit Essigsäure-anhydrid nebeneinander

¹⁾ Die Literaturangaben vergl. S. 493.

²⁾ Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid.

³⁾ B. 39, 1780 (1906).

Geraniol und Nerol entstehen, so wäre es wahrscheinlich, dass auch im synthetischen Farnesol ein Gemisch der beiden Formen VIc (trans, cis) und VI d (trans, trans) vorliegt.

Ebenso schwierig ist die Zuteilung einer bestimmten Raumformel für die einzelnen Farnesolpräparate mit verschiedener Dichte, da wir über die räumliche Anordnung langer Kohlenstoffketten nicht orientiert sind. Es folgt übrigens auch aus neueren Untersuchungen von *Auwers* und *Wissebach*¹⁾, dass bei verschiedenen Beispielen einmal die cis-Form, ein anderes Mal die trans-Form die grössere Dichte besitzen kann.

Spezieller Teil.

*Farnesol aus Moschuskörneröl*²⁾.

Die Daten des von der Firma *M. Naef & Co.* erhaltenen Öls: $d_4^{18} = 0,8991$, $n_D^{18} = 1,4779$, $\alpha_D = + 1,2^{\circ}$ stimmen mit den bekannten Durchschnittsangaben³⁾ bis auf die Dichte gut überein. Nach der Verseifung von 60 gr des Öls mit methylalkoholischem Natron und Destillieren der neutralen Verseifungsprodukte wurden neben geringen Mengen tiefer und höher siedender Anteile 37 gr eines bei 120—140° (1,5 mm) siedenden Öls erhalten, aus dem über die Phtalestersäure 21 gr des Gemisches von Farnesol mit wenig Decylalkohol erhalten wurde. Das daraus durch Fraktionieren gewonnene reine Farnesol (19 gr) siedet bei 120° (0,3 mm).

$$d_4^{20} = 0,8846 \qquad n_D^{20} = 1,4877$$

M_D für $C_{15}H_{26}O \sqrt[3]{3}$ Ber. 71,59 Gef. 72,26

Daraus wurde das für den Vergleich mit den synthetischen Präparaten benötigte Farnesal-semicarbazon vom Smp. 133° hergestellt. Schon *Kerschbaum* gibt an, aus dem Farnesol kein krystallisiertes Derivat erhalten zu haben. Auch das von mir hergestellte Phenyl- und Naphtyl-urethan blieb flüssig. Beim Behandeln nach der Methode von *Bouveault* mit Brenztraubensäure sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 120° wird aus Farnesol teilweise Wasser abgespalten unter Sesquiterpenbildung. Das Reaktionsprodukt besteht ferner neben einem unscharf zwischen 130 bis 200° (1 mm) siedenden Produkt, das in geringer Menge ein nicht näher untersuchtes Semicarbazon gab, in der Hauptmenge aus polymerisierten Verbindungen.

¹⁾ B. 56, 725 (1923).

²⁾ Vergl. darüber *M. Kerschbaum*, l. c.

³⁾ *Gildemeister*, Ätherische Öle, III. 170 (1916), gibt an $d_{15} = 0,905-0,917$.

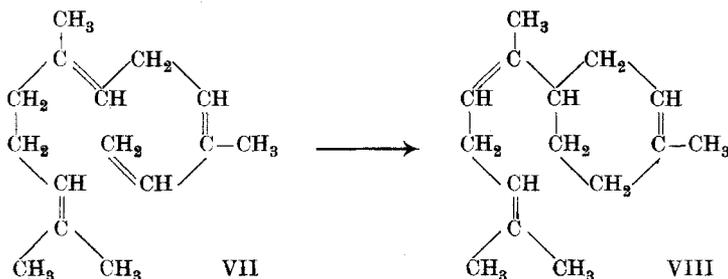
Überführung des Farnesols in Sesquiterpene.

7,7 gr Farnesol wurden mit 10 gr Kaliumbisulfat bei 12 mm auf 170° erhitzt, wobei das entstandene Sesquiterpen rasch in die Vorlage überdestilliert. Das getrocknete Produkt wurde über Natrium destilliert und siedete dann fast vollständig in einer Ausbeute von 4 gr bei 128 bis 130° (12 mm) als farbloses dünnflüssiges Öl.

$$d_4^{18} = 0,8385 \qquad n_D^{18} = 1,4965$$

M_D für $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{4}$ Ber. 69,61 Gef. 71,14

Die starke Exaltation von M_D beruht auf der für Farnesen¹⁾ (VII)



anzunehmenden konjugierten Doppelbindung. Die Daten stimmen annähernd überein mit denen des von *F. W. Semmler* und *Spornitz*²⁾ im Java-Citronellöl aufgefundenen aliphatischen Sesquiterpens, in dem auch vielleicht Farnesen enthalten ist.

Um das so erhaltene Farnesen in ein cyclisches Produkt überzuführen, wurden die 4 gr mit dem doppelten Volumen 90-proz. Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° erhitzt. Das neutrale Reaktionsprodukt siedet beim Destillieren über Natrium bei 126 bis 128° (12 mm).

$$d_4^{16} = 0,8776 \qquad n_D^{16} = 1,4961$$

M_D für $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{3}$ Ber. 67,88 Gef. 67,90

Es ist also ein monocyclisches Sesquiterpen (vielleicht VIII) entstanden, mit den gleichen Daten wie der aus d-Nerolidol gewonnene Kohlenwasserstoff³⁾. Es soll noch geprüft werden, ob diese Verbindungen mit einem der in der Natur vorkommenden monocyclischen Sesquiterpene identisch sind.

*M. Kerschbaum*⁴⁾ erhielt dagegen aus Farnesol und Kaliumbisulfat schon bei 160 bis 170° ein Sesquiterpen mit den Daten: $d_{18} = 0,877$

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung S. 487 u. 490.

²⁾ B. 46, 4028 (1913).

³⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung S. 490.

⁴⁾ l. c.

und $n_D = 1,4995$, das also mit dem obigen monocyclischen Produkt identisch ist. Dieses Resultat ist vielleicht durch ein längeres Erhitzen des Sesquiterpens beim Versuch von *Kerschbaum* zu erklären, während in unserem Falle beim raschen Entfernen des Sesquiterpens vom Kaliumbisulfat keine wesentliche Cyclisation stattfindet.

Über die Darstellung des Geranylchlorids (I).

Ein annähernd reines Geranylchlorid wurde von *Tiemann* und *Schmidt*¹⁾ aus Geraniol und Phosphortrichlorid gewonnen. *Dupont* und *Labauve*²⁾ erhielt es auch bei geeigneter Behandlung von Geraniol mit Chlorwasserstoff, und *M. O. Forster* und *D. Cardwell*³⁾ mit Thionylchlorid in Pyridinlösung. Ich versuchte die Chlorierung mit Phosphor-pentachlorid durchzuführen.

72 gr Geraniol, gelöst in 150 cm³ Petroläther, werden unter Kühlung mit Kältemischung und unter Rühren mit der Turbine im Laufe einer halben Stunde zu einem Gemisch von fein verriebenem Phosphor-pentachlorid (130 gr) und 100 cm³ Petroläther zugegeben. Das Phosphor-pentachlorid wird dabei unter starker Chlorwasserstoffentwicklung aufgelöst. Die bräunliche Lösung wurde durch längeres Schütteln mit Eis aufgearbeitet, die Petrolätherlösung wird darauf einige Mal mit Sodalösung ausgezogen und das Reaktionsprodukt bei 12 mm destilliert. Es gehen dabei 55 gr von 75 bis 100° (die Hauptmenge bei 94 bis 97°) über. Der Chlorgehalt beträgt 19,9% (für C₁₀H₁₇ Cl = ber. 20,6%).

Dieses Verfahren ist jedoch nur beim Arbeiten mit kleineren Mengen gut geeignet. Da bei der Verarbeitung grösserer Mengen der Chlorgehalt des Reaktionsprodukts sinkt, empfiehlt es sich in solchen Fällen, nach der etwas modifizierten Vorschrift von *Tiemann* und *Schmidt* vorzugehen. 900 gr Geraniol wurden im vierfachen Volumen Petroläther gelöst und bei ca. — 5° im Laufe von 5 Stunden 600 gr Phosphor-trichlorid eingetragen. Nach viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde durch Schütteln mit Eiswasser und Sodalösung aufgearbeitet. Beim Destillieren erhält man 677 gr eines bei 90 bis 110° (12 mm) siedenden Öls mit einem Chlorgehalt von 20,7% (für C₁₀H₁₇Cl ber. 20,6% Cl).

¹⁾ B. 29, 921 (1896).

²⁾ Ber. der Firma *Roure-Bertrand Fils* [2] 10, 21; [3] 1, 38; [3] 3, 3 (C. 1910, II. 734; 1911, II. 138).

³⁾ Soc. 103, 1338 (1913).

Darstellung des α, β -Dihydro-pseudojonons (II).

Gearbeitet wurde in der Hauptsache nach der Vorschrift von Dupont und Labaune. Zu 89 gr Natrium, gelöst in 1 l absoluten Alkohols, wurden 520 gr Acetessigester zugegeben und nach dem Erkalten der Lösung im Laufe einer Stunde 675 gr Geranylchlorid eingetragen. Nach eintägigem Kochen wurde wie üblich aufgearbeitet und das Reaktionsprodukt bei 1 mm destilliert. Man erhält so neben 250 gr eines bis 125° siedenden Vorlaufs über 600 gr des bei 130 bis 150° siedenden rohen Geranyl-acetessigesters und 120 gr Destillationsrückstand, der auch noch teilweise aus Geranyl-acetessigester besteht.

Für die Ketonspaltung erwies sich Barythydrat am zweckmässigsten¹⁾. 135 gr Geranyl-acetessigester wurden mit 170 gr Barythydrat in 400 cm³ Alkohol und 1400 cm³ Wasser 15 Stunden gekocht und das neutrale Reaktionsprodukt destilliert. Aus der gesamten oben gewonnenen Menge des Geranyl-acetessigesters wurden so 260 gr Dihydro-pseudojonon vom Sdp. 125 bis 133° (12 mm) erhalten.

Darstellung des Dehydro-d,l-nerolidols (IV).

140 gr Dihydro-pseudojonon wurden in 1 l absoluten Äthers gelöst und bei 0° mit 75 gr gepulverten Natriumamids portionsweise versetzt. Durch das Reaktionsgemisch wurde während 48 Stunden unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine trockenes und gereinigtes Acetylen durchgeleitet. Das nach dem Versetzen mit Eiswasser aus der ätherischen Lösung erhaltene Reaktionsprodukt siedet fast vollständig (= 149 gr) bei 100 bis 102° (0,3 mm) als farbloses Öl von nur ganz schwachem, wenig charakteristischem Geruch. Zur Analyse wurde eine nochmals destillierte bei 146 bis 147° (12 mm) siedende Fraktion entnommen.

$$d_4^{19} = 0,8908 \qquad n_D^{19} = 1,4789$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \left| \frac{\bar{2}}{\bar{1}} \right| \text{ Ber. } 70,06 \qquad \text{Gef. } 70,01$$

0,1535 gr Subst. gaben 0,4590 gr CO₂ und 0,1550 gr H₂O

$C_{15}H_{24}O$	Ber. C 81,83	H 10,91%
	Gef. „ 81,58	„ 11,29%

Das Phenylurethan konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

¹⁾ Vergl. auch Forster und Cardwell, Soc. 103, 1338 (1913).

Darstellung des d,l-Nerolidols (V).

80 gr des Dehydro-d,l-nerolidols wurden in 800 cm³ gewöhnlichen Äthers gelöst und bei 0° mit 80 gr in dünne Scheiben geschnittenen Natriums unter Rühren mit der Turbine versetzt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird durch allmähliches Zutropfen von Wasser das Natrium im Laufe von 24 Stunden in Lösung gebracht. Das Reaktionsprodukt siedet bei 145 bis 146° (12 mm) bzw. 98 bis 100° (0,3 mm) als farbloses Öl von schwachem, angenehmem Geruch, der dem des d-Nerolidols entspricht.

$$d_4^{16} = 0,8788 \quad n_D^{16} = 1,4801^1)$$

M_D für $C_{15}H_{26}O \sqrt[3]$ Ber. 71,60 Gef. 71,85

0,1457 gr Subst. gaben 0,4321 gr CO₂ und 0,1538 gr H₂O

0,1343 gr Subst. gaben 0,3994 gr CO₂ und 0,1422 gr H₂O

$C_{15}H_{26}O$ Ber. C 81,08 H 11,71%

Gef. „, 80,91; 81,14 „, 11,80; 11,84%

Weder das Phenyl- noch das Naphtyl-urethan konnten zum Krystallisieren gebracht werden.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf d,l-Nerolidol.

Gewinnung des Farnesols (VI).

Gearbeitet wurde nach der beim d-Nerolidol angegebenen Vorschrift²⁾ und bei der Aufarbeitung wurden ähnliche Ausbeuten an den einzelnen Fraktionen erhalten, deren Untersuchung im Folgenden angeführt sei.

Die Fraktion 1 vom Sdp. ca. 80 bis 95° (0,5 mm), aus Sesquiterpenen bestehend, wurde nochmals destilliert und der bei 120 bis 130° (12 mm) siedende Anteil durch Destillation über Natrium gereinigt. Nach den Daten $d_4^{20} = 0,8410$ und $n_D^{20} = 1,4836$ (M_D ber. für $C_{15}H_{24} \sqrt[4]{4} = 69,61$, gef. = 69,34) besteht es in der Hauptsache aus einem aliphatischen Sesquiterpen (wohl Farnesen VII), dem etwas eines monocyclischen Produkts (Formel VIII?) beigemischt sein dürfte.

Die Fraktion 2 vom Sdp. ca. 95 bis 115° (0,5 mm) enthält noch unverändertes Nerolidol. Es ist noch zu untersuchen, ob auch ein monocyclischer Alkohol darin vorkommt.

1) Über die Daten des natürlichen Nerolidols vergl. die vorhergehende Abhandlung, S. 484.

2) Über die Daten des natürlichen Nerolidols vergl. die vorhergehende Abhandlung, S. 489.

Aus der Fraktion 3 vom Sdp. ca. 115 bis 130° (0,5 mm) wurde Farnesol isoliert. Das über die Phtalestersäure gewonnene Produkt siedet bei etwa 125° (0,5 mm) als farbloses Öl von charakteristischem Farnesolgeruch.

$$d_4^{20} = 0,8908 \quad n_D^{20} = 1,4890$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt[3]{3} \quad \text{Ber. 71,60} \quad \text{Gef. 71,93}$$

0,1363 gr Subst. gaben 0,4036 gr CO₂ und 0,1423 gr H₂O

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{26}O \quad \text{Ber. C 81,08} \quad \text{H 11,71\%} \\ \text{Gef. ,, 80,78} \quad \text{,, 11,68\%} \end{array}$$

Beim Oxydieren dieses Farnesols mit Chromsäure in der beschriebenen Weise¹⁾ kann ein Semicarbazon erhalten werden, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester bei 133° schmilzt und mit dem gleich schmelzenden Farnesal-semicarbazon aus natürlichem Farnesol keine Depression gibt.

2,760 mgr Subst. gaben 0,385 cm³ N₂ (19°, 721 mm)

$$\begin{array}{l} C_{16}H_{27}ON_3 \quad \text{Ber. N 15,15\%} \\ \text{Gef. ,, 15,47\%} \end{array}$$

Zürich, Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule.

Über die Zersetzung von Trichloressig-persäure

von

Fr. Fichter, Albert Fritsch und Paul Müller.

(4. IV. 23.)

Unter den Fettsäuren, deren Salze bisher der Elektrolyse unterworfen wurden, nimmt die Trichloressigsäure (mit noch einigen andern chlorierten Fettsäuren) eine Sonderstellung ein, indem an Stelle des bei der Acetatelektrolyse entstehenden Äthans nach den Beobachtungen von *K. Elbs* und *K. Kratz*²⁾ hier ausschliesslich ein Ester, der Trichloressigsäure-trichlormethylester, erhalten wird, der selbst allerdings ausnehmend zersetzlich ist. Die Bildung von Estern ist bei vielen Elektrolysen von fettsauren Salzen in mehr oder weniger grossem Um-

¹⁾ Vorhergehende Abhandlung, S. 491.

²⁾ *J. pr.* [2] 47, 104 (1893); 55, 502 (1897).

fang beobachtet worden, aber in keinem Fall so ausschliesslich wie bei der Trichloressigsäure. Darum war anzunehmen, dass man gerade an diesem Beispiel ergründen könne, welche Reaktionen der elektrolitischen Esterbildung eigentlich zugrunde liegen. Dies schien uns umso interessanter, als wir¹⁾ bei der Cyclopropancarbonsäure (und bei der Buttersäure) die Esterbildung auf das Ineingreifen der Entstehung des Alkohols nach *Hofer* und *Moest*²⁾ und der Veresterung desselben durch überschüssige Säure hatten zurückführen können.

Versuche zur Darstellung von Trichloracetyl-peroxyd.

Das zu den folgenden Versuchen nötige Trichloressigsäure-anhydrid wurde dargestellt nach *Swarts*³⁾ aus Trichloressigsäure mit Phosphorpentoxyd; es siedete bei 98 bis 100° unter 11 mm Druck. Es ist äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit⁴⁾.

0,6838 gr Trichloressigsäure-anhydrid verbrauchten 44,35 cm³ 0,1-n. NaOH, entsprechend 0,6846 gr (CCl₃ · CO)₂O; Gehalt 100,1%.

Die Einwirkung von Bariumsuperoxyd auf Trichloressigsäure-anhydrid wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *A. M. Clover* und *C. F. Richmond*⁵⁾ unter den verschiedensten Bedingungen probiert, aber nie gelang es, einen Anhaltspunkt für die Existenz eines Trichloracetyl-peroxydes (CCl₃ · COO)₂ zu finden. Die bisher bekannt gewordenen organischen Peroxyde leiten sich meist von Säuren ab, deren Anhydride eine gewisse Beständigkeit gegen Wasser besitzen (eine Ausnahme bildet das polymere Fumaroylperoxyd⁶⁾); man kann also den Schluss wagen, das Trichloracetyl-peroxyd existiere überhaupt nicht oder sei wenigstens sehr unbeständig, und das abweichende Verhalten der Trichloracetate bei der Elektrolyse sei dadurch bedingt, dass kein Peroxyd als Zwischenprodukt auftrete.

Trichloressig-persäure.

Bringt man Trichloressigsäure-anhydrid mit nach *Ahrle*⁷⁾ dargestelltem reinem Hydroperoxyd zusammen, so sinkt das letztere zunächst zu Boden; beim Schütteln aber tritt Erwärmung ein (die

¹⁾ Helv. **6**, 450 (1923).

²⁾ A. **323**, 184 (1902).

³⁾ Bl. [3] **13**, 992 (1895).

⁴⁾ *Buckney* und *Thomson*, B. **10**, 698 (1877).

⁵⁾ Am. **29**, 139 (1903).

⁶⁾ *L. Vanino* und *E. Thiele*, B. **29**, 1726 (1896).

⁷⁾ J. pr. [2] **79**, 140 (1909).

man durch Kühlen mit Wasser mässigen muss), die Mischung färbt sich hellgelb und wird völlig homogen. Die entstandene Persäure ist sehr unbeständig und zersetzt sich rasch; sie besitzt einen stechenden Geruch, von dem wir nicht entscheiden konnten, ob er ihr selbst eigen ist oder von ihren Zersetzungsprodukten herrührt.

Versucht man das unverbrauchte Hydroperoxyd durch Kaliumpermanganat und die Persäure jodometrisch zu titrieren, so bekommt man dieselben Oxydationswerte. Man könnte danach im Zweifel sein, ob überhaupt eine Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Trichloressigsäure-anhydrid eingetreten sei. Abgesehen von den Beobachtungen beim Zusammenbringen der Komponenten sprechen aber folgende Umstände für das Vorhandensein einer neuen Verbindung:

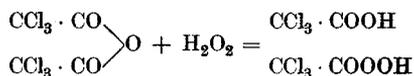
a) der Oxydationswert der Mischung nimmt rasch ab¹⁾, er sinkt in 24 Stunden auf ein Zwölftel des ursprünglichen, während sich das reine Hydroperoxyd unter denselben Umständen fast unverändert hält;

b) die erhaltene Flüssigkeit wird bei gelindem Erwärmen tiefgreifend zerstört, unter Entwicklung von Kohlendioxyd, Phosgen und Chlorwasserstoff (und Chlor). Dies ist ohne weiteres verständlich, wenn die Trichloressig-persäure vorliegt, die in Kohlendioxyd und den ganz unbeständigen Trichlormethylalkohol zerfällt.

Die Gleichheit der oxydimetrischen und jodometrischen Titrationswerte erklärt sich dadurch, dass die Trichloressig-persäure beim Zusammenbringen mit Wasser unverzüglich gespalten wird in Trichloressigsäure und Hydroperoxyd.

Zersetzung der Trichloressig-persäure.

Um nun die Möglichkeit der Annahme von Trichloressig-persäure bei der Elektrolyse der Trichloracetate als Muttersubstanz des Trichloressigsäure-trichlormethylesters zu prüfen, brachten wir in einen etwa 300 cm³ fassenden Fraktionierkolben die Komponenten Trichloressigsäure-anhydrid und Hydroperoxyd, und zwar von letzterem doppelt soviel, als die Gleichung



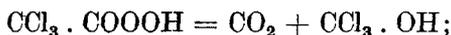
erfordert, weil bei der eintretenden Selbsterwärmung viel Sauerstoff verloren geht. Im Kolbenhals steckte eine Glaskapillare zum Luft-

¹⁾ Für alle Messungen und Analysen verweisen wir auf *Albert Fritsch*, Diss. Basel, 1923.

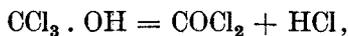
durchsaugen, das Destillierrohr aber war verbunden mit einem Calciumchloridrohr und zwei gewogenen Absorptionsapparaten mit konz. Kalilauge.

Die Zersetzung wurde durch gelinde Erwärmung mit einem Mikrobrenner eingeleitet; sie steigert sich leicht von selbst zu einer grossen Heftigkeit, man muss recht vorsichtig arbeiten. Zum Schluss wird Luft durchgesaugt, um alle gasförmigen Produkte in die Kalilauge zu bringen.

Der Zerfall der Trichloressig-persäure (Mol.-Gew. 179,388) erfolgt nach der Gleichung



darin schliesst sich der Zerfall des Trichlormethylalkohols an nach



die Gesamtgleichung lautet somit



Nach dem Auffangen der Gase in der Kalilauge muss das Chlorion der Salzsäure plus dem Chlorion aus dem Phosgen 106,38 von 179,388 oder 59,30% der gesamten Gewichtszunahme ausmachen. Der Inhalt der Kaliapparate wirkt gewöhnlich oxydierend; wir nehmen an, die Chlorverbindungen seien zum Teil durch unzersetzte Persäure zu Chlorgas oxydiert und als Hypochlorit gebunden worden. Das Hypochloritchlor betrug im Maximum $\frac{2}{3}$ des Gesamtchlores. Vor der Fällung des Chlorions durch Silbernitrat wurde die alkalische Lösung mit *Devarda'scher* Legierung reduziert.

Folgendes sind die Resultate einer Reihe von Zersetzungsversuchen, die obige Gleichung bestätigen:

Gewichtszunahme	AgCl	gr Cl	Cl in % der Gewichtszunahme
5,1217	11,0545	2,7345	53,39
0,6352	1,5242	0,3771	59,36
3,1822	7,8044	1,9308	60,67
0,4510	0,9363	0,2316	51,36
0,9188	1,9713	0,4877	53,07
0,3690	0,8924	0,2208	59,83

Ein nach *Elbs* und *Kratz* aus einer Mischung von Kaliumtrichloracetat und Zinktrichloracetat elektrolytisch dargestellter Trichlor-essigsäure-trichlormethylester verhält sich im Zersetzungsapparat ganz ähnlich, nur liefert er nach



kein Kohlendioxyd. Das Chlorion (106,38) muss 78,57% der Gesamtgewichtszunahme (135,388) ausmachen.

Gewichtszunahme	AgCl	gr Cl	Cl in % der Gewichtszunahme
0,7251	2,3050	0,5703	78,64

Schluss.

Aus den Versuchen über die Darstellung und Zersetzung der Trichloroessig-persäure leiten wir folgende Hypothese ab.

Bei der Elektrolyse der Trichloracetate bildet sich primär an der Anode Trichloroessig-persäure, die in Trichlormethylalkohol und Kohlendioxyd zerfällt. Die *Hofer* und *Moest'sche* Reaktion bedarf hier nicht der Beförderung durch Alkalizusatz, weil ein Trichloracetyl-peroxyd nicht existiert. Der Trichlormethylalkohol wird unter der wasserentziehenden Wirkung der Anode mit der dort frei auftretenden Trichloroessigsäure verestert. Nicht nur in diesem Fall, sondern allgemein ist die Bildung von Estern als Produkt der Elektrolyse fettsaurer Salze zurückzuführen auf ein Ineinandergreifen des Auftretens von Persäuren und deren Zerfall unter Bildung von Alkoholen, der unmittelbar von der Veresterung der Alkohole begleitet wird.

Der Trichlormethylalkohol ist ausser Stande, ein anderes bei den Homologen der Essigsäure häufig beobachtetes Entwässerungsprodukt, einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, zu liefern. Jener Nebenweg ist auch beim Cyclopropanol¹⁾ bzw. beim Allylalkohol zum mindesten erschwert, wenn nicht verschlossen. Dieser Umstand begünstigt ebenfalls die Bildung der Ester in den beiden Fällen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1923.

¹⁾ Vergl. *Fichter* und *Reeb*, *Helv.* **6**, 450 (1923).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1922.

Septembre.

213. *Bächler (L.)*. Einiges über krystallisiertes Karlsbadersalz. Basel. Pharm. Inst. der Univ. — Schw. Ap.-Z. **60**, 529.
214. *Baumgarten (Rose)*. Über Synthesen von natürlichen Glucosiden. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
215. *Baur (Emil)* und *Herzfeld (Eugen)*. Über die Peptongärung. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule und Chem. Lab. der med. Klinik der Univ. — Bio. Z. **131**, 382.
216. *Bieler (Anton)*. Untersuchungen über Analyse und Eigenschaften aus Sulfosäuren hergestellter Seifen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
217. *Chao (Jen Chu)*. Beiträge zur Konstitution des Glyzyrrhizins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
218. *Cuttat (Léon)*. Solubilité de quelques tartrates et malates, actifs et racémiques. Thèse. Lausanne (Prof. Duboux).
219. *Doerr (R.)* und *Berger (W.)*. Zur Oligodynamie des Silbers. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Bio. Z. **131**, 351.
220. *Enz (Werner)*. Über die Reaktionsfähigkeit einiger Säurechloride gegen Wasser und Beiträge zur asymmetrischen Synthese. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
221. *Feitknecht (Walter)*. Zur Kenntnis des Kalkmörtels. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
222. *Franco (Silvestre Soares)*. Contribution à l'étude de l'azoture de calcium. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
223. *Haenni (André)*. Synthese des 7-Methoxy-4'-dimethylaminoflavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
224. *Harder (Walter)*. Zur Kenntnis der Glucoside. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
225. *Henri (Victor)* et *Steiner (Pierre)*. Absorption des rayons ultraviolets par la naphthaline. Zürich. — C. R. **175**, 421.
226. *Herzfeld (Eugen)*. Über eine einfache Urobilinbestimmungsmethode. Zürich. Med.-chem. Inst. der Univ.-Klinik. — Schw. med. Wochenschr. **1922**, 585.
227. *Hotz (Hermann)*. Über die Wirkung der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure (Atophan) und des 2-Phenylchinolin-4-carbonsäureallylesters (Atochinol) auf die Ausscheidung einiger stickstoffhaltiger Körper im Urin. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Herzfeld).
228. *Karrer (P.)* und *Fioroni (W.)*. Polysaccharide. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — B. **55**, 2854.
229. *Kehrmann (F.)* und *Dardel (Jean Henri)*. Über die Sulfonium-Basen, welche sich vom Thio-diphenylamin und analogen Verbindungen ableiten. Lausanne. Organ. Lab. der Univ. — B. **55**, 2346.
230. *Jenny (Ernst)*. Über Perchlorate des Wismuts, des Antimons und des vierwertigen Cers. Diss. Basel (Prof. Fichter).

231. *Meyer (Ernst)*. Versuche über die Einwirkung verschiedener Fettlösungsmittel (organischer Chlorverbindungen) auf Metalle. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
232. *Müller (Fritz)*. Synthetische Versuche in der heterocyclischen Reihe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
233. *Rohrer (Fritz)*. Refraktometrische und viscosimetrische Untersuchungen am Blutserum. Basel. Physiol. Anstalt. — Schw. med. Wochenschrift **1922**, 555.
234. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Bern. — Schw. Ap.-Z. **60**, 477, 522.
235. *Ross (James H.)*. Sur la polymérisation de la lévoglucosane. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
236. *Schaaf (Fritz)*. Lösungsgeschwindigkeit von Kupfermetall in verdünntem Benzaldehyd und deren Abhängigkeit von Viskosität und Konstitution. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
237. *Schlatter (Gottfried)*. Milchsäuregärung der Glucose durch Peptone. Zürich. Physik.-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Bio. Z. **131**, 362 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
238. *Silberblatt (Boruch)*. Zur Kenntnis der inneren Metallkomplexsalze. Diss. Univ. Zürich (Dr. Baudisch).
239. *Thomann (W.)*. Die Milchfettbestimmung nach Dr. Gerber ohne Zentrifuge. Arenenberg. — Schw. Milchzeitung **1922**, No. 75.

October.

240. *Baur (Emil)*. Die Potentialdifferenz zwischen zwei flüssigen Phasen. Zürich. — Z. El. Ch. **28**, 421.
241. *Bernoulli (August L.)* und *Schaaf (Fritz)*. Über Benzaldehydkupfer und über die heterogene Bildungsgeschwindigkeit dieses Körpers. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **5**, 721.
242. *Braunschweig (Maurice)*. Beitrag zur Kenntnis der Naphtylamindisulfosäuren 2, 6, 8 und 2, 5, 7. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
243. *Briin (Isidor)*. Über Camphancarbinol. Diss. Basel (Prof. Rupe).
244. *Cherbutiez (Emile)* et *Feer (Emmanuel)*. Dérivés formaldéhydiques de la 2,5-di-cétopipérazine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **5**, 678.
245. *Deshusses (L. A.)*. Contribution à la revision du poids atomique du carbone, détermination de la densité normale du gaz carbonique. Thèse. Genève (Prof. Guye).
246. *Fischer (Roger)*. Equilibre colloïdal des sérums sanguins, normaux ou pathologiques. Genève. Lab. d'anatomie. — C. R. Soc. biol. **87**, 958.
247. *Fleissig (P.)*. Über den Jodgehalt des Kochsalzes. Basel. — Schw. Ap.-Z. **60**, 591.
248. *Herzfeld (E.)*. Zur Methodik des Nachweises von Urobilinogen. Zürich. Med.-chem. Inst. der Univ.-Klinik. — Schw. med. Wochenschrift **1922**, 976.
249. *Jaquet (N.)*. Die Entwicklung und volkswirtschaftliche Bedeutung der schweizerischen Teerfarbenindustrie. Basel.
250. *Jung (A.)*. Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **5**, 688.
251. *Merz (Walter)*. Photo- und Radiolumineszenzerscheinungen beim Zinksulfid. Diss. Bern.
252. *Oswald (Ad.)*. Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Wirkung der Arzneimittel. Zürich. — Schw. med. Wochenschrift **1922**, 973.
253. *Pfister (Alfred)*. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit anorganischer Basen mit organischen Säuren. Diss. Bern (Prof. Ephraim).

254. *Piccard (Jean)*. Couleurs d'absorption de second ordre. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — R. 41, 581.
255. *Pictet (Amé) et Jahn (R.)*. Sur un nouveau produit de dépolymérisation de l'amidon. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 5, 640.
256. *Rothlin (E.)*. Über das Ergotamin, ein spezifisch wirksames Alkaloid aus dem Mutterkorn. Basel. Pharmakol. Lab. der chem. Fabrik vorm. Sandoz. — Schw. med. Wochenschrift 1922, 978.
257. *Rüdlinger (Arthur)*. Zur Keton-synthese aus Nitrilen und aromatischen Polyoxyverbindungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
258. *Rupe (H.) und Briellmann (P.)*. Über Isocampholsäure. Basel. Anstalt für org. Chemie. — Helv. 5, 767.
259. *Rupe (H.) und Schmid (H.)*. Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers. Anlagerung von Hydroxylamin an Methylencampher. Basel. Anstalt für org. Chemie. — Helv. 5, 778.
260. *Ruzicka (L.) und Mingazzini (M.)*. Höhere Terpenverbindungen. Über die beiden vom Cadalin sich ableitenden Methyl-isopropyl-naphtaline. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 710.
261. *Ruzicka (L.) und Seidel (C. F.)*. Zur Kenntnis des γ -Piperidonringes. Zürich. Chem. Inst. der Technischen Hochschule. — Helv. 5, 715.
262. *Seiler (Karl)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
263. *Staudinger (H.) und Binkert (A.)*. Über Alkalisalze des Benzils und über die Benzilsäure-umlagerung. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 703.
264. *Staudinger (H.) und Fritsch (J.)*. Über Isopren und Kautschuk. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 785.
265. *Staudinger (H.), Kreis (W.) und Schilt (W.)*. Über die Addition von Halogenwasserstoff an Isopren. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 743.
266. *Staudinger (H.) und Meyer (P.)*. Ketene XLI. Über die Methylenkohlen säurederivate. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 656.
267. *Staudinger (H.), Muntwyler (O.) und Kupfer (O.)*. Über das Isopren-dibromid. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 756.
268. *Staudinger (H.) und Rathsam (G.)*. Ketene XL. Über Ketenacetale. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 645.
269. *Treadwell (W. D.)*. Reduktionen mit Cadmium in der Massanalyse. Zürich. Chem.-anal. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 732.
270. *Treadwell (W. D.)*. Reduktionen mit Cadmium und Blei in der Massanalyse. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 806.
271. *Treadwell (W. D.)*. Über die Löslichkeit des Arsen-trichlorids in konzentrierter Salzsäure bei 100°. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 818.
272. *Treadwell (W. D.) und Chervet (D.)*. Über den Einfluss des Alkalis auf die Titration einiger Metalle mit Ferrocyanid. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 633.

Novembre.

273. *Bamberger (E.)*. Über Nitroso-N-oxy-indazol. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechnikums. — B. 55, 3371.
274. *Bamberger (E.)*. α -Naphthyl-nitramin und seine Umlagerungen. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechnikums. — B. 55, 3383.

275. *Bamberger (E.) und Weinauer (H.)*. Umwandlung des β -Phenyl-hydroxylamins in Chinolinbasen. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechnikums. — B. **55**, 3376.
276. *Bauer (F.)*. Zur Biologie der Thiosulfate. Basel. Physiol-chem. Anstalt der Univ. — Schw. med. Wochenschr. **1922**, 1076.
277. *Beyer (Oskar)*. Estergerbstoff aus Sulfitablauge. — Techn. u. Ind. **1922**, 572.
278. *Bobtelsky (Zalko Mordchel)*. Zur Kenntnis des Einflusses von Lösungsgenossen auf die Abscheidungsform von Calciumcarbonat. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
279. *Boujoucos (B.)*. Diastases et venins. Thèse. Lausanne (Prof. Arthus).
280. *Diehl (Walter)*. Über die Kondensation von Oxymethylenampher mit Phenyl-hydroxylamin. Diss. Basel (Prof. Rupe).
281. *Ephraim (Fritz)*. Über die Löslichkeit von Salzen aromatischer Säuren. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **55**, 3472.
282. *Graf (Paul)*. Versuche mit Diallylderivaten. Darstellung wasserlöslicher Arzneimittel. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
283. *Grandgirard (Maurice)*. Réactions entre l'acide benzilique et quelques aldéhydes. Thèse. Fribourg (Prof. Bistrzycki).
284. *Gruenholz (I.)*. Über die Kondensationsprodukte von α -Oxymethylenphenyl-essigsäureäthylester mit β -Phenylhydroxylamin. Diss. Basel (Prof. Rupe).
285. *Guye (Ch. Eug.)*. L'évolution physico-chimique. (Paris) Genève.
286. *Hänggi (Eugen)*. Über die Paarung der Äthylenäther einiger Phenole mit Benzylsäure. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
287. *Herzfeld (E.) und Klinger (R.)*. Untersuchungen über den Jodgehalt der Schilddrüse. Zürich. Med. Klinik und Hygien. Inst. der Univ. — Schw. med. Wochenschr. **52**, 724.
288. *Hotz (Max)*. Untersuchungen über die Veränderungen, welche Alkaloide durch Pilze und Bakterien erfahren und Beitrag zum Schicksal der Alkaloide im Organismus. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
289. *Janett (Simon)*. Studie über elektrometrische und konduktometrische Titrationsen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
290. *Jermstad (Axel)*. Über den Alkaloidgehalt in mazedonischem und persischem Opium. Basel. — Schw. Ap. Z. **60**, 691.
291. *Jungkunz (Rob.)*. Zur Bestimmung der Chloride in Seifen. Basel. — Seifensieder-Ztg. **49**, 706, 718.
292. *Kohlschütter (V.)*. Kolloidchemie und Elektrochemie. Bern. — Kolloid-Zeitschr. **31**, 263.
293. *Lobeck (Arnold)*. Contribution à l'étude des facteurs accessoires du développement (auximones). Thèse. Genève (Prof. Chodat).
294. *Markwalder (Jos.)*. Zur Frage der Schwefelwirkung. Baden. — Schw. med. Wochenschr. **1922**, 1077.
295. *Meyer (Paul Jos.)*. Über den Einfluss der Substituenten auf die Beständigkeit des Cyklobutanonringes. Über Methylenkohlenensäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
296. *Müller (Max)*. Über physiologisches Vorkommen von Eisen im Zentralnervensystem. Bern. Pathol. Inst. der Univ. — Zeitschr. Neurol. u. Psychiatrie **77**, 519.
297. *Muhr (C. A.)*. Über die Photochlorierung des Toluols und die Absorptionsspektren einiger seiner Halogenderivate. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
298. *Nechkovitch (Miloutine)*. Hématolyse et oxyhémoglobine cristallisée. Thèse. Lausanne (Prof. Arthus).
299. *Niggli (P.)*. Die Kristallstruktur einiger Oxyde. Zürich. — Z. Kr. **57**, 253.

300. *Pfenninger (W.)*. Toxikologische Untersuchungen über das aus der Eibe darstellbare Alkaloid Taxin. Zürich. Vet.-pathol. Inst. — Zeitschr. exper. Medizin **29**, 310.
301. *Ritter (Karl)*. Sur la désagrégation des alcaloïdes des quinquinas. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
302. *Rosenthaler (L.)*. Über eine Glykosidase aus *Dimorphotheca Ecklonis*. DC. Bern. — Fermentforschg. **6**, 197.
303. *Rosenthaler (L.)*. Der Ölgehalt der süßen und bitteren Mandeln. Bern. — Ber. dtsch. pharm. Ges. **32**, 237.
304. *Rosenthaler (L.)*. Der Amygdalingehalt der Aprikosen- und Pfirsichkerne. Bern. — Ber. dtsch. pharm. Ges. **32**, 240.
305. *Rosenthaler (L.)* und *Seiler (K.)*. Über die Lokalisation der Blausäureglykoside und des Emulsins in bitteren Mandeln und Kirschlorbeerblättern. Bern. — Ber. dtsch. pharm. Ges. **32**, 245.
306. *Rosignol (Marcel)*. Contribution à l'étude de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres. Thèse. Genève (Prof. Guye et Briner).
307. *Scherrer (P.)*. Das Raungitter des Kadmiumoxyds. Zürich. — Z. Kr. **57**, 186.
308. *Sedelinovitsch (Vladislav A.)*. Über das topochemische Verhalten von Bildungsformen des Kupferhydroxyds. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
309. *Seidel (Casimir Frederik)*. Über chininähnliche Verbindungen. Zur Kenntnis des γ -Piperidonringes. Synthese des Cadalins. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ruzicka).
310. *Spörry (Eugen)*. Beitrag zur gasanalytischen Bestimmung der Äthylenkohlenwasserstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
311. *Staudinger (H.)*. Erfahrungen über einige Explosionen. Zürich. — Z. ang. Ch. **35**, 657.
312. *Steck (Curt)*. Über topochemische Kristallisation bei kolloiden Metallen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
313. *Tschirch (A.)*. Die Bildung und der Abbau des Stocklacks. Bern. — Schw. Ap. Z. **60**, 609.
314. *Wiegner (Georg)*. Agrikulturchemie und Kolloidchemie. Zürich. — Kolloid-Ztschr. **31**, 271.

Décembre.

315. *Balavoine (P.)*. Nouvelle contribution à l'étude analytique des cidres. Genève. — Mitt. Lebensmittelunters. **13**, 310.
316. *Baur (Emil)*. Eine Hydrolyse des Glycins. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 825.
317. *Baur (Emil)* und *Rebmann (A.)*. Über Versuche zur Photolyse der Kohlensäure. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **5**, 828.
318. *Blankart (André)*. Über Perkarbonate und ihre technische Verwendbarkeit. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
319. *Cramer (Marc)* et *Cox (Edward H.)*. Sur la constitution de la glucosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **5**, 884.
320. *Freund (Eitel)*. Bilirubinbestimmungen im Blutserum und in Körperflüssigkeiten. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
321. *Gassmann (Th.)*. Die Gewinnung von Phosphor aus dem Regen-, Schnee- und Eiswasser mittels Bakterienwirkung. Bern.
322. *Gassmann (Th.)*. Beiblatt zur Bestimmung des Phosphors im Regen-, Schnee- und Eiswasser. Bern.

323. *Grogg (Otto)*. Über das Vorkommen von Alkaloiden in der Nährschicht der Samenschalen. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
324. *Guyer (August)*. Weitere Beiträge zur Kenntnis des Taxins. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Winterstein).
325. *Karrer (P.)* und *Hurwitz (O.)*. Über die Glucoside des Glycerins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 5, 864.
326. *Karrer (P.)* und *Kwile (J. ter)*. Über Glucosido-trimethylammoniumsalze. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 5, 870.
327. *Karrer (P.)*, *Peyer (J.)* und *Zega (Zorka)*. Zur Kenntnis der Korksubstanz. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 5, 853.
328. *Karrer (P.)* und *Smirnoff (Alexander P.)*. Beitrag zur Kenntnis des Chitins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 5, 832.
329. *Kehrmann (F.)* et *Mellet (R.)*. Quelques nouvelles séries de phosphotungstates. Lausanne. Laboratoires de ch. anal. et de ch. org. de l'Univ. — Helv. 5, 943.
330. *Kehrmann (F.)* et *Sandoz (M.)*. Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption. Lausanne. Ecole de ch. de l'Univ. — Helv. 5, 895.
331. *Kohlschütter (V.)* und *Steck (K.)*. Zur Kenntnis topochemischer Reaktion. Über die Kristallbildung in kolloiden Metallen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. 28, 554.
332. *Müller (Wilhelm)*. Über die Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. 13, 320.
333. *Pappas (Alexander)*. Über die Untersuchung der Kondensationsprodukte der Oxybenzaldehyde mit Methylphenylpyrazolon. Über einige Methenylbispyrazolone und Derivate derselben. Diss. Basel (Prof. Rupe).
334. *Pictet (Amé)* et *Ross (James H.)*. De l'influence de la pression sur la polymérisation de la lévoglucosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 5, 876.
335. *Reutter (L.)*. Traité de matière médicale et de chimie végétale. (Paris) Genève.
336. *Rosenthaler (L.)*. Zur Prüfung der Treubchen Hypothese. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Bio. Z. 134, 215.
337. *Rosenthaler (L.)*. Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Biochemie der Pflanzen. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Bio. Z. 134, 225.
338. *Rupe (H.)* und *Diehl (W.)*. Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. Methylenampher-phenylhydroxylamin. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. 5, 906.
339. *Rupe (Hans)* und *Glenz (Karl)*. Die Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. 5, 937.
340. *Ruzicka (L.)* und *Stoll (M.)*. Konstitution des Eudalins, des Selinens und des α -Santalens. Das Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 5, 923.
341. *Schmid (Jos.)*. Zur Kenntnis der Thiosalizylsäure. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
342. *Schwarz (H.)* und *Laupper (G.)*. Von der Heukohle zur Naturkohle. Zürich. — Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. in Zürich 67, 268.
343. *Starb (Paul)*. Sur le mécanisme des synthèses de l'isoquinoléine à partir de dérivés de la benzylamine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 5, 888.
344. *Thomann (Walter)*. Vergleichende Versuche über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Rohstroh und aufgeschlossenem Stroh. Zürich. — Landw. Jahrb. der Schweiz 1921 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Wiegner).

Über die Titration von Silberion und Chlorion in Gegenwart von Schutzkolloiden

von

W. D. Treadwell, S. Janett und M. Blumenthal.

(11. IV. 23.)

Von grobdisperssem Silberchlorid löst reines Wasser bei Zimmertemperatur $C = 1,1 \cdot 10^{-5}$ Mole pro Liter, ein Betrag, der klein genug ist, um eine sehr scharfe elektrometrische Titration des Silbers zu ermöglichen. Die Empfindlichkeit kann z. B. veranschaulicht werden durch Berechnung der Menge Chlorion pro Volumeneinheit, die am theoretischen Endpunkt der Titration eine Potentialverschiebung von 1 Millivolt hervorrufen würde. Bei Zimmertemperatur gilt dann:

$$1 = 58 \lg \frac{C}{(Cl')}, \text{ woraus } (Cl') = 10^{-\frac{1}{58}} \cdot C = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mgr Cl' pro cm}^3 \text{ 1)}$$

Für C wurde der oben erwähnte Wert eingesetzt. Wenn indessen das Silberchlorid nicht grobdispers, sondern in kolloidaler Verteilung vorliegt, kann die Löslichkeit C merklich höhere Beträge annehmen, so dass die Titration des Silbers in Gegenwart von Schutzkolloiden, welche das entstehende Silberchlorid kolloid in Lösung halten, weniger scharf ausfallen wird. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Bei der Titration von $0,72 \text{ cm}^3$ 0,1-n. Silbernitrat mit 0,1-n. Natriumchlorid in 150 cm^3 Wasser, dem 1 gr reine Gelatine zugesetzt war, entstand keine sichtbare Trübung. Dagegen ergaben die Ausschläge des Millivoltmeters, das als Indikator diente, die folgende Titrationskurve¹⁾.

cm ³ 0,1-n. NaCl	Ausschlag	Gefälle	cm ³ 0,1-n. NaCl	Ausschlag	Gefälle
0,000	78		0,740	12	
0,330	66		0,780	1	2,3
0,530	52	2,0	0,845	-9	1,6
0,600	44,5	1,7	0,900	-12,5	
0,655	36	1,5	1,140	-21	
0,690	28	2,3	1,500	-25	
0,740	12	3,2	2,000	-31	
		2,8			

¹⁾ S. Janett, Diss. Zürich, S. 42 (1922).

Durch graphische Interpolation findet man den Endpunkt als Stelle des steilsten Abfalls der Kurve bei 0,72 cm³ 0,1-n. NaCl. In einer früheren Mitteilung ist gezeigt worden, wie sich aus dem Abfall der Kurve die Löslichkeit des Bodenkörpers berechnen lässt¹⁾. Bedeutet C₁ die Konzentration des Silberions am Anfang der Titration, C₂ die Konzentration, nachdem der anfängliche Ausschlag, gemessen vom Punkt des steilsten Abfalls an, auf die Hälfte zurückgegangen ist, so findet man für die Löslichkeit C₀ am Endpunkt der Titration die Beziehung:

$$C_0 = \frac{C_2^2}{C_1} \dots \dots \dots 2)$$

Aus der graphischen Darstellung der obigen Kurve findet man für C₂, die Silberkonzentration beim hälftigen Ausschlag, 0,1 Millimol pro Liter, während C₁ = 0,48 Millimol pro Liter beträgt. Daraus erhält man für die Löslichkeit des kolloiden Silberchlorids 2.10⁻² Millimole, also eine doppelt so grosse Löslichkeit, wie sie am grobdispersen Silberchlorid beobachtet wird. Auf grosse Genauigkeit darf diese Bestimmung freilich keinen Anspruch machen; der Grössenordnung nach dürfte der Wert jedoch richtig sein. Das scheint aus der folgenden Überschlagsrechnung hervorzugehen.

Nach den thermodynamischen Betrachtungen von *W. Thomson* muss die Löslichkeit eines Niederschlages mit steigendem Dispersitätsgrad zunehmen. Der Einfachheit halber wählen wir zunächst kugelige Teilchen. Diese denken wir uns mit der Lösung im Gleichgewicht. Wenn nun die Menge *dm* eines solchen kugelförmigen Teilchens sich löst und reversibel an einer grossen ebenen Krystallfläche wieder ausfällt, so kann aus dem Konzentrationsunterschied der Lösung mit dem kolloiden und dem grobdispersen Niederschlag die osmotische Arbeit

$$dA = 2 \cdot \frac{RT}{M} \ln \frac{C'}{C} \cdot dm \dots \dots \dots 3)$$

gewonnen werden. *M* ist hierin das Molekulargewicht des Silberchlorids. Der Faktor 2 erscheint infolge der Bildung der Chlor- und Silberionen. *C'* ist die Löslichkeit des kolloiden Silberchlorids, *C* diejenige der grobdispersen Form. Durch den beschriebenen Übergang vermindert das Massenelement *dm* seine Oberfläche und leistet eine

¹⁾ *Helv.* **2**, 672 (1919).

Oberflächenarbeit, die der osmotischen Arbeit von Gleichung 3) entsprechen muss¹⁾:

$$dA = \gamma \cdot dO = \frac{k \cdot \gamma}{r \cdot s} \cdot dm = 2 \cdot \frac{RT}{M} \ln \frac{C'}{C} dm \text{ woraus}$$

$$\gamma = \frac{2 \cdot r \cdot s \cdot RT}{k \cdot M} \ln \frac{C'}{C} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Mit r ist der Radius der kolloiden Silberchloridteilchen, mit s ihr spezifisches Gewicht und mit γ ihre Oberflächenspannung bezeichnet.

Eine einfache Dimensionsberechnung zeigt, dass $dO/dm = k/s \cdot r$ sein muss, wobei k (wie s) einen dimensionslosen Faktor darstellt, der beim Tetraeder wiederum den Wert 2 hat, beim Oktaeder und Hexaeder aber auf 3,46 steigt, sofern man mit r den Radius der umschriebenen Kugel bezeichnet.

Erfolgt der Massentransport dm von Teilchen mit dem Radius r zu solchen mit dem grösseren, aber vergleichbaren Radius r' , so wird offenbar

$$dO = \frac{k}{s} \left(\frac{l}{r} - \frac{l}{r'} \right) \cdot dm \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Wenn $r' = 10 \cdot r$, so hätte man

$$dO = \frac{0,9 \cdot k}{s \cdot r} \cdot dm.$$

Für oktaedrische Teilchen würde damit der Zahlenfaktor $0,9 \cdot k = 3,1$ werden.

Setzt man für das spezifische Gewicht der frisch gebildeten kleinsten Teilchen, die eine merkliche Existenzdauer besitzen, 5,5, einen Wert, der möglicherweise noch etwas zu hoch ist; ferner für den Durchmesser der Teilchen 10^{-6} cm und nach der Berechnung weiter oben für $C'/C = 2$, so erhält man für die Oberflächenspannung aus Gleichung 4) für kugelige Teilchen den Wert 324 Dyn/cm bei Zimmertemperatur.

Denkt man sich die kolloiden Teilchen mikrokristallin oktaedrisch und stellt sich vor, dass auf ihre Kosten im wesentlichen nur die zehnmal grösseren Teilchen, die schon zur Ausflockung neigen, anwachsen, so würde der Faktor k den Wert 3,1 annehmen und für γ der Wert

¹⁾ Die Oberflächenänderung dO , die dem Massenelement dm entspricht, erhält man bei der Kugel aus $O = 4 \pi r^2$; $dO = 8 \pi r \cdot dr$; $m = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot s$; $dm = 4 \pi r^2 s \cdot dr$ womit dann $dO = \frac{2}{s \cdot r} \cdot dm$ wird.

209 Dyn/cm herauskommen. Wesentlich beeinflusst wird das Resultat durch diese veränderten Annahmen nicht. *Gradenwitz*¹⁾ fand die Oberflächenspannung des geschmolzenen Silberchlorids zu 213 Dyn/cm. Die obigen berechneten Werte dürften also der Grössenordnung nach richtig sein.

Die Betrachtungen zeigen jedenfalls, dass die Schärfe der elektrometrischen Silberchloridtitration nur wenig vermindert werden kann, dadurch dass der Niederschlag kolloidal auftritt. So wird denn auch die Titration des Silberions mit Rhodanion durch die Gegenwart von Gelatine nicht verhindert; im Gegenteil, das Ausbleiben einer sichtbaren Fällung begünstigt die Beobachtung des Endpunktes. Andererseits erkennt man aus der raschen Einstellung konstanter Ausschläge am Millivoltmeter, dass die Bildung des Silberchlorids durch das Schutzkolloid nicht merklich gehemmt wird. Für die Titration von Chlorion in Gelatine und ähnlichen Schutzkolloiden und die Bestimmung von Silberion in kolloiden Silberpräparaten sind diese Feststellungen von praktischer Bedeutung. Die elektrometrische Titration dürfte gegenwärtig die einzige genaue Methode sein, um Silberion in kolloiden Silbersuspensionen direkt zu bestimmen.

Um zunächst den Einfluss von Gelatine zu prüfen, wurde 1 gr Gelatine, die Spuren von Chlorion enthielt, in 150 cm³ Wasser gelöst. Nun wurde ein Feinsilberstreifen als elektrische Sonde in die Lösung getaucht und das gebildete Halbelement mit einer Silberchloridelektrode (Silberchlorid suspendiert in schwefelsäurehaltigem Wasser) kombiniert. Hierauf wurde Silbernitrat zugegeben, bis die Kombination an einem Millivoltmeter die Spannung 0 zeigte. Dazu waren für 1 gr Gelatine 0,29 cm³ 0,1-n. AgNO₃ erforderlich. 1 cm³ zugesetzte 0,1-n. NaCl Lösung verbrauchte jetzt bei der Titration 0,99 cm³ 0,1-n. AgNO₃. Ebenso liess sich zugesetztes Silberion mit Chlorion titrieren²⁾. Während der Titrationsen trat keine sichtbare Fällung auf. Aus der guten Übereinstimmung der Resultate konnte geschlossen werden, dass in der stark verdünnten Lösung das kolloidale Silberchlorid keine merklichen Fehler durch Adsorption von Chlor- oder Silberion verursacht. Im Gegensatz dazu wurden bei der Silbertitration mit Sulfidion erhebliche Adsorptionsfehler beobachtet.

Zwei Proben von proteinsaurem Silber von 0,1967 und 0,1880 gr verbrauchten 0,795 und 0,765 cm³ 0,1-n. NaCl, entsprechend einem

¹⁾ Siehe *Landolt-Börnstein*, Tabellen.

²⁾ Siehe *S. Janett*, Diss. S. 41, Zürich (1922).

Gehalt an Silberion von 4,38 und 4,40%. Während der Titration blieben die braunen Lösungen vollkommen klar.

Als weitere Beispiele wurden einige pharmazeutische Silberpräparate untersucht. Die Ergebnisse der Titration sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	Bezeichnung des Präparates	Farbe der Lösung	Verhalten bei der Titration	Prozent Gesamtsilber	Prozent Silberion	Maximale Abweichung vom Mittel
1	Protargol	hellbraun	schwache Trübung	7,90	7,63	± 0,02
2	Collargol	dunkelbraun	bleibt klar	65,28	0,50	- 0,05
3	Elektrargol	hellgelb	bleibt klar	0,041	0,0140	- 0,02
4	Albargin	hellbraun	starke Trübung	14,46	14,40	± 0,02
5	Synthargol	dunkelbraun	schwache Trübung	8,62	2,04	- 0,06

Der gesamte Silbergehalt wurde nach Oxydation der organischen Substanz elektrometrisch titriert. Gewöhnlich erfolgte die Oxydation durch vorsichtiges Schmelzen mit chlorfreiem Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung erhitzt bis zur Zerstörung des Wasserstoffsupperoxyds, hierauf mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit einem Millivoltmeter als Indikator und Silberchlorid als Vergleichselektrode titriert¹⁾.

Bei einzelnen Proben wurde zur Oxydation auch die Schmelze mit Soda und Salpeter verwendet. Natriumsuperoxyd erwies sich indessen entschieden als praktischer. Sehr bequem fanden wir auch die Arbeitsweise von *J. Herzog*²⁾, der die Substanz mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure übergießt und dann unter stetem Umschwenken mit 2 gr feingepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert. Nach 15 bis 20 Minuten wird mit 50 cm³ Wasser verdünnt, der Überschuss des Permanganats mit Ferrosulfat reduziert und hierauf das Silberion titriert.

Zur Bestimmung des ionogenen Silbers wurden Proben von 0,5 bis 0,8 gr abgewogen und in ca. 100 cm³ Wasser gelöst. Durch Zusatz von einigen cm³ 2-n. Na₂SO₄ (bei Synthargol, das mit Schwefelsäure eine Fällung gab) oder 10 bis 20 cm³ 2-n. H₂SO₄ (bei den übrigen Proben) wurde die Leitfähigkeit erhöht und sodann das Silberion mit

¹⁾ Siehe *Helv.* **2**, 680 (1919).

²⁾ *Pharm. Ztg.* **67**, 802 (1922).

der früher beschriebenen Anordnung, unter Verwendung einer Silberchloridelektrode und eines Millivoltmeters als Indikator mit 0,1-n. NaCl titriert. Der angegebene Prozentgehalt ist das Resultat von je 4 bis 5 gutstimmenden Titrationsen.

In den Fällen in welchen zwischen dem Gesamtsilber und dem Gehalt an Silberion ein beträchtlicher Unterschied besteht, also bei Collargol und Synthargol, liesse sich unter Umständen das vorhandene, schwach komplex gebundene Silber durch elektrometrische Titration mit Sulfidion bestimmen; denn es ist wenig wahrscheinlich, dass das grosse und einwertige Silberion in verdünnter Lösung organische Komplexe zu bilden vermag, in denen das Silber der Fällung durch Sulfid entgeht. In der Tat konnte bei Synthargol durch Titration mit Natriumsulfid ziemlich genau das gesamte Silber gefunden werden. Eine genauere Untersuchung, bei der die Adsorptionsfehler berücksichtigt werden, ist im Gange.

Durch Schütteln mit gereinigter Thierkohle wurde eine Lösung von Albargin nahezu entfärbt, ohne dass der Silbergehalt der Lösung sich merklich änderte. In dem farblosen Filtrat wurden 14,3% Silber gefunden. Das gebildete Silberchlorid trübte die Lösung schon zu Beginn der Titration. Das Verhalten der Präparate gegen Adsorptionsmittel wird weiter untersucht.

Zusammenfassung:

Es wird die Theorie der Silberchloridtitration in Gegenwart von Schutzkolloiden behandelt und eine Methode zur direkten Bestimmung des ionogenen Silbers in pharmazeutischen Silberpräparaten angegeben. Für einige Beispiele ist der Gehalt an Silberion und an Gesamtsilber zusammengestellt.

Zürich, analyt.-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

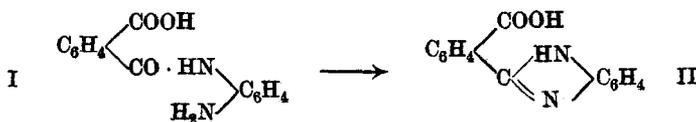
Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die Anhydride der Diphenyl-maleïn-, der Homophthal- und der Diphensäure

von

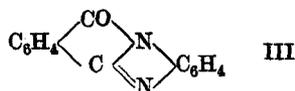
A. Bistrzycki und Karl Fässler.

(11. IV. 23.)

Wie *Anderlini*¹⁾ gezeigt hat, vereinigen sich Phthalsäure-anhydrid (sowie ähnliche Dicarbonsäure-anhydride) und o-Phenylendiamin in kalter benzolischer Lösung zunächst zu einem wenig beständigen Additionsprodukt, über dessen Konstitution er sich nicht äussert. Man kann dafür verschiedene Formeln in Betracht ziehen²⁾. Am nächsten liegt es, ihm die Formel I zuzuschreiben. Schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung spaltet dieses Additionsprodukt eine Molekel Wasser ab und geht in ein Kondensationsprodukt über. Die Formel, die *Anderlini* letzterem zuschrieb, hat sich als unzutreffend erwiesen. Nach *Thiele* und *Falk*³⁾ ist es identisch mit der Phenyl-benzimidazol-carbonsäure *Bistrzyckis* (II)⁴⁾:



Letztere Säure kann noch einmal eine Molekel Wasser abspalten unter Übergang in o-Benzoylen-benzimidazol (III) (früher Phenyl-phthalamidon genannt):



¹⁾ B. 26, R. 600 (1893); siehe auch *Biedermann*, B. 10, 1160 (1877).

²⁾ Vgl. *R. Meyer* und *J. Maier*, A. 327, 1 (1903).

³⁾ A. 347, 114 (1906).

⁴⁾ B. 23, 1044 (1890).

sowohl beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid¹⁾ wie beim blossen Erhitzen²⁾.

Zu letzterem Körper kann man auch direkt gelangen durch Zusammenschmelzen von Phthalsäure-anhydrid mit o-Phenylendiamin, wie *H. Lieb*³⁾, sowie *Bistrzycki* und *Lecco*⁴⁾ gezeigt haben.

Das Benzoylen-benzimidazol, das, aus o-Phthalaldehydsäure erhalten, schon lange⁵⁾ bekannt ist, darf in verschiedener Hinsicht Interesse beanspruchen. Es ist ein gelb gefärbtes Chromogen, von dem sich Farbstoffe ableiten lassen⁶⁾. Die Färbung des Benzoylen-benzimidazols ist bemerkenswert⁷⁾, weil es aufgefasst werden kann als ein kondensiertes System zweier farbloser Doppelringe, des Phthalimidins (IV) und des Benzimidazols (V):



Es interessierte uns nun festzustellen einerseits, ob ähnliche, aber einfacher gebaute Ringsysteme gleichfalls gefärbt wären, andererseits, ob sich ähnliche, jedoch komplizierter gebaute Ringsysteme herstellen liessen, und welches ihre eventuelle Färbung sei. In dieser Absicht wurden schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium Versuche zur Kondensation von Bernsteinsäure- oder Maleinsäure-anhydrid mit o-Phenylendiamin angestellt, die aber nicht befriedigend verliefen. Obschon diese Versuche keineswegs als endgültig betrachtet werden sollen, haben wir doch zunächst an Stelle dieser Anhydride das unschwer zugängliche Anhydrid der Diphenyl-maleinsäure verwendet und sind dann zum Studium der Reaktion zwischen Homophthalsäure- oder Diphenylsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin übergegangen.

Es hat sich gezeigt, dass diese drei Anhydride mit o-Phenylendiamin analog konstituierte Kondensationsprodukte bilden können, wie das Phthalsäure-anhydrid. Doch ergaben sich dabei Verschiedenheiten in den Zwischenstufen der Reaktion und bemerkenswerte Unterschiede bezüglich der Färbung und im Verhalten der Endprodukte.

¹⁾ Vgl. *Bistrzycki*, B. **24**, 629 (1891); *Heiberg*, Diss. S. 54, Freiburg (Schweiz), 1898.

²⁾ *Thiele* und *Falk*, l. c. p. 129.

³⁾ M. **39**, 873 (1918; ausgegeben 1919).

⁴⁾ *Helv.* **4**, 425 (1921), vgl. auch: *Lecco*, Diss. S. 12 und 18, Freiburg (Schw.), 1921.

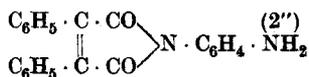
⁵⁾ *Heiberg*, l. c.

⁶⁾ *Rupe* und *Thiess*, B. **42**, 4287 (1909).

⁷⁾ *Bistrzycki* und *Schmutz*, A. **415**, 3 (1918).

Kondensation von Diphenyl-maleinsäure-anhydrid mit
o-Phenylendiamin.

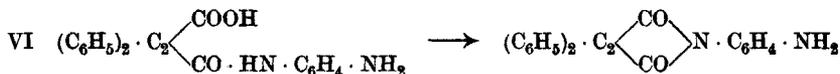
N-(2''-Aminophenyl)-diphenyl-maleinimid oder Diphenyl-malein-2''-aminoanil.



Mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit des Diphenyl-maleinsäure-anhydrides¹⁾ in kaltem Alkohol wurde die Reaktion mit o-Phenylendiamin bei Siedehitze vorgenommen. — Giesst man eine heisse, alkoholische Lösung von 0,4 gr des Diamins (1 Mol.) zu einer Aufschlemmung von 1 gr des Anhydrides (1 Mol) in heissem Alkohol, so tritt sofort Lösung ein. Man erhitzt die Mischung noch etwa eine Minute zum Sieden; beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei, der mit Alkohol ausgewaschen und daraus krystallisiert wird: orange-gelbe, mikroskopische, feine, prismatische Nadeln, die zu konzentrischen Büscheln vereinigt sind und sich bei 207—208° zersetzen. Die Rohausbeute beträgt 85—90% der Theorie. Die Verbindung ist bei Siedehitze in Alkohol oder Benzol schwer, in Aceton oder Eisessig ziemlich leicht löslich.

C ₂₂ H ₁₆ O ₂ N ₂	Ber. C 77,64	H 4,70	N 8,23%
	Gef. „ 77,80	„ 5,09	„ 8,31%

Den Analysen²⁾ zufolge ist die Verbindung durch Austritt einer Molekel Wasser aus den Komponenten entstanden. Eine Benzimidazol-carbonsäure, analog der Formel II, liegt hier jedoch nicht vor, da das Produkt in heisser, verdünnter Sodalösung unlöslich ist und selbst von verdünnter Kalilauge bei kurzem Kochen nicht aufgenommen wird. Man muss vielmehr annehmen, dass es sich um ein Imid handelt. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte sich auch in diesem Falle in erster Phase ein Additionsprodukt (VI) bilden (analog der Formel I), das aber sofort, unter Beteiligung der Carboxylgruppe, Wasser abspaltet:



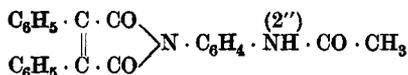
¹⁾ Diphenyl-maleinsäure-anhydrid wurde erhalten durch Verseifung von Dicyanstilben nach der Vorschrift von *C. L. Reimer*, *B.* **13**, 743 (1880), der dieses Anhydrid damals aber als Diphenyl-fumarsäure-anhydrid bezeichnete. Dicyanstilben wurde dargestellt nach der Vorschrift von *Chalanay* und *Knoevenagel*, *B.* **25**, 288 (1892).

²⁾ Die ausführlichen Analysenprotokolle sowie andere Einzelheiten finden sich in der Dissertation von *Karl Fässler*, Freiburg (Schweiz), 1923.

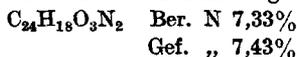
Da das Produkt eine freie Aminogruppe enthält, kann man erwarten, dass es basische Eigenschaften besitzt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht es indessen nicht in Lösung, was Zweifel an der angenommenen Konstitution erwecken könnte. Berücksichtigt man jedoch das hohe Molekulargewicht der Verbindung und die zahlreichen, in ihr vorhandenen negativen Gruppen, so wird es begreiflich, dass der erwartete basische Charakter nur wenig ausgeprägt sein kann. Dass sie aber tatsächlich doch schwach basisch ist, zeigt folgender Versuch: Versetzt man eine wieder erkaltete Lösung von 0,1 gr der Substanz in 12 cm³ Alkohol allmählich mit kaltem Wasser, so beginnt eine reichliche Ausscheidung schon nach Zusatz von 9 cm³ des letztern, während eine zweite, gleich konzentrierte alkoholische Lösung der Verbindung selbst nach Zusatz von 30 cm³ normaler Salzsäure noch klar bleibt und das Aminoprodukt unverändert erst ausfallen lässt, wenn man sie mit Ammoniak übersättigt.

Die orange-gelbe Färbung der vorliegenden Verbindung steht im Einklang damit, dass auch das Imid¹⁾, sowie das Phenylimid²⁾ der Diphenyl-maleinsäure gelb gefärbt sind.

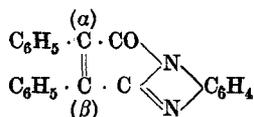
N-(2''-Acetamino-phenyl)-diphenyl-maleïnimid.



Wird die eben beschriebene Verbindung in Eisessig gelöst und nach Zusatz von Acetylchlorid einige Minuten unter Rückfluss gekocht, so geht sie in ein Acetylprodukt über, das sich bei starkem Abkühlen der Mischung abscheidet. Aus Alkohol krystallisiert es in gelben, mikroskopischen, abgestumpften Prismen oder sechseitigen Tafelchen vom Smp. 224°; in der Hitze sehr leicht löslich in Eisessig oder Aceton, mässig in Alkohol.



(α , β -Diphenyl-acrylen)-2,1-benzimidazol.

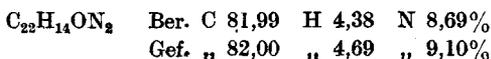


Wird das Diphenyl-maleïn-aminoanil über seinen Schmelzpunkt erhitzt, z. B. in einem Glycerinbad auf 250°, so wird wiederum eine

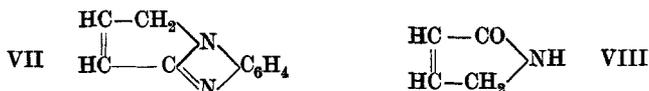
¹⁾ Reimer, B. 13, 742 (1880).

²⁾ Anschütz und Bendix, A. 259, 65 (1890). Da sich weder hier noch sonstwo eine Angabe über die Färbung des Phenylimids findet, haben wir es dargestellt und uns davon überzeugt, dass es ausgesprochen gelb gefärbt ist.

Molekel Wasser abgespalten. Ist die Dampfentwicklung beendet, so wird die erkaltete Schmelze zerrieben und aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert. So gelangt man zu braunen, mikroskopischen, konzentrisch vereinigten Nadelchen vom Smp. 186°. Sie sind in der Siedehitze leicht löslich in Benzol, Chloroform oder Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit violettstichig braunroter Farbe aufgenommen.



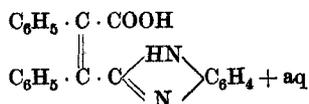
Die Wasserabspaltung kann nur zu einem Produkt von der Formel der Überschrift geführt haben, das also dem Benzoylen-benzimidazol (Formel III) analog gebaut ist und deshalb auch analog benannt werden soll, indem der zweiwertige Rest der Acrylsäure: $-\text{HC}=\text{CH}\cdot\text{CO}-$ als Acrylen bezeichnet wird. Das dieser Verbindung zugrunde liegende System dreier kondensierter Ringe (VII) ist unseres Wissens noch nicht bekannt; es enthält ausser den Benzimidazolkernen den Ring des Pyrrolinons-2 (VIII).



Die gleiche Verbindung entsteht auch beim direkten Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Diphenyl-maleinsäure-anhydrid und o-Phenylendiamin. Doch ist sie aus der Schmelze nur schwierig und mit geringer Ausbeute zu erhalten, während sie beim Erhitzen von Aminophenyl-diphenyl-maleinimid in sehr befriedigender Ausbeute (etwa 85% der Theorie) isolierbar ist.

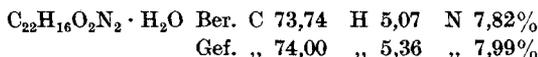
Wie beim Benzoylen-benzimidazol ist auch hier der Pyrrolinonring leicht aufzuspalten.

β-(Benzimidazolyl-2'')-α, β-diphenyl-acrylsäure.

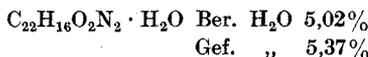


Bei Zusatz einiger Tropfen 30-proz. Kalilauge zu einer Aufschlemmung von Diphenyl-acrylen-benzimidazol in heissem Alkohol geht letzteres sogleich in Lösung. Man kocht die farblos gewordene Mischung kurz auf, verdünnt stark mit Wasser, fällt die entstandene Carbonsäure durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig aus und krystallisiert sie aus Alkohol + Wasser um; tannenreisartig aggregierte, farblose, mikroskopische Kryställchen, die schon von kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen

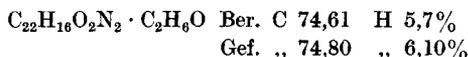
werden. Sie sind sehr schwer löslich in Benzol oder Aceton; mit höher siedenden Lösungsmitteln erhitzt, geht die Säure in das Ausgangsprodukt zurück. Auch beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen beginnt sie von etwa 150° an, sich gelb zu färben ohne zu schmelzen; mit steigender Temperatur geht die Färbung allmählich in ein tiefes Orange über, bei 186° schmilzt die Substanz unter Zersetzung. Vakuumtrocken enthält die aus Alkohol + Wasser kristallisierte Säure eine Molekel Hydratwasser.



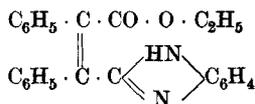
Man kann das Hydratwasser austreiben, wenn man die Säure in einem U-Rohr unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes sehr allmählich (binnen 4 Stunden) auf 110° (Badtemperatur) erhitzt und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur erhält.



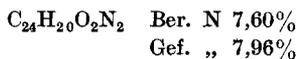
Lässt man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol etwa einen Tag stehen, so erhält man farblose, lange Nadeln, die vakuumtrocken eine Molekel Alkohol enthalten.



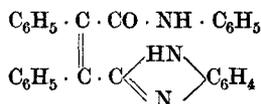
β-(Benzimidazolyl-2'')-α, β-diphenyl-acrylsäure-äthylester.



Der Ester der eben besprochenen Säure wird erhalten, wenn eine Aufschlemmung des Diphenyl-acrylen-benzimidazols in heissem, absoluten Alkohol mit wenigen Tropfen Natriumäthylatlösung¹⁾ versetzt und die entstandene klare Lösung nach dem Aufkochen in Wasser gegossen wird. Der ausfallende Ester kann aus Alkohol + Wasser kristallisiert werden, aus dem er in farblosen, mikroskopischen, sehr feinen, kurzen Nadelchen erhalten wird. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, Äther oder Aceton und verhalten sich, im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, wie die entsprechende Säure, gehen also allmählich in die Verbindung zurück, durch deren Aufspaltung sie entstanden sind.



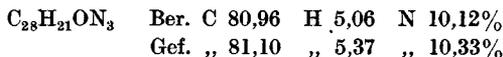
β-(Benzimidazolyl-2'')-α, β-diphenyl-acrylsäure-anilid.



Erhitzt man Diphenyl-acrylen-benzimidazol mit einem geringen Überschuss von Anilin einige Minuten auf etwa 100°, so tritt zunächst Lösung ein, gleich darauf scheidet

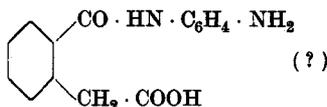
¹⁾ Vgl. *Bistrzycki* und *Cybulski*, B. 25, 1989 (1892); *Helv.* 4, 435 Anm. (1921); *Heisberg*, Diss. S. 14 und 29 (Freiburg, Schweiz) 1898.

sich aber das Reaktionsprodukt krystallinisch aus. Man verreibt die Masse mit Benzol und kann den Rückstand aus Propyl-alkohol umkrystallisieren, in dem er allerdings sehr schwer löslich ist: farblose, sehr feine mikroskopische Nadelchen. Vorteilhafter ist es, die Substanz aus heissem (nicht kochendem) Nitrobenzol vorsichtig umzukrystallisieren. Eine so bereitete Probe fing bei etwa 240° an, sich gelb zu färben und schmolz unter Braunfärbung und starker Zersetzung bei 278°. Die Analyse erweist, dass das Produkt durch Aufnahme einer Molekel Anilin entstanden ist.

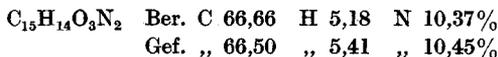


Kondensation von Homophthalsäure-anhydrid mit
o-Phenylendiamin.

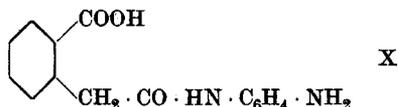
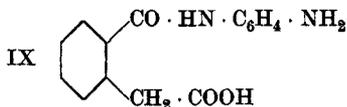
2-(Carboxymethyl)-benz-(2'-aminoanilid).



Bringt man o-Phenylendiamin (2,1 gr) in genau der gleichen Weise auf Homophthalsäure-anhydrid¹⁾ (3 gr) zur Einwirkung, wie auf Diphenyl-maleinsäure-anhydrid (also in kochender, alkoholischer Lösung), so scheiden sich farblose, flimmernde, rhombenförmige Blättchen ab (Ausbeute 77% der Theorie), die aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Sie lösen sich beim Erhitzen ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Xylol. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnen sie von etwa 150° an, sich gelb zu färben. Diese Färbung vertieft sich mit steigender Temperatur; ein scharfer Smp. ist nicht zu beobachten. Die Analyse zeigt, dass ein Additionsprodukt vorliegt.



Da die Verbindung sich in kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung leicht löst, also eine Säure ist, ist sie offenbar unter Sprengung des Anhydridringes entstanden. Welche der beiden Formeln

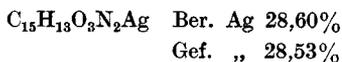


¹⁾ Homophthalsäure-anhydrid wurde erhalten aus der Homophthalsäure nach W. Dieckmann, B. 47, 14 32 (1914), letztere durch Reduktion der Phthalonsäure nach Graebe und Trümpy, B. 31, 375 (1898). Die Phthalonsäure wurde dargestellt nach der Vorschrift von Ullmann und Uzbachian, B. 36, 1805 (1903).

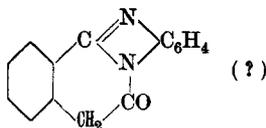
ihr zukommt, konnten wir bisher nicht mit Sicherheit entscheiden. Zugunsten der in der Überschrift gewählten Bezeichnung kann man vielleicht anführen, dass eine Carboxylgruppe, die direkt an den Benzolkern gebunden ist (Benzoësäure), stärker sauer ist, als eine indirekt an ihn gebundene (Phenylelessigsäure)¹⁾. Man kann wohl annehmen, dass bei der Anlagerung des Phenylendiamins an Homophthalsäureanhydrid der basische Rest an jenes Carbonyl tritt, das der stärker sauren Carboxylgruppe entspricht. Sollte indessen die Formel X doch zutreffen, so wäre die Verbindung als Phenylacet-2'-aminoanilid-2-carbonsäure zu bezeichnen.

Die Reaktion ist hier also analog wie beim Phthalsäure-, nicht so wie beim Diphenyl-maleinsäure-anhydrid verlaufen.

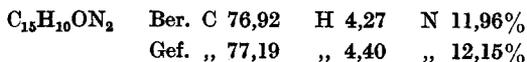
Das Silbersalz wurde aus einer neutralen Lösung der Säure in Ammoniakwasser durch Zusatz von Silbernitrat als weisser, stark lichtempfindlicher Niederschlag erhalten.



o-Phenylenacetyl-2,1-benzimidazol.

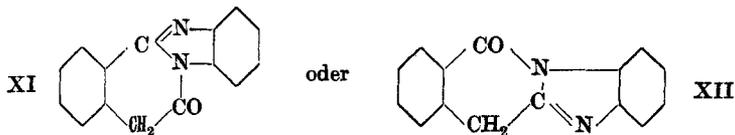


Wird die beschriebene Säure für sich in einem Bade etwa 10 Minuten lang auf 200° erhitzt, so spaltet sie unter Gelbfärbung, ohne zu schmelzen, Wasser ab. Der Rückstand wird aus viel Eisessig krystallisiert und so in Form gelber, mikroskopischer, flacher, abgestumpfter Prismen erhalten, die sich bei etwa 345° unter Schwärzung zersetzen. Sie lösen sich in kochendem Essigsäure-anhydrid leicht und zwar mit blauvioletter Farbe, sehr schwer dagegen in kochendem Propylalkohol, aus dem sich beim Erkalten gelbe, flache Nadeln ausscheiden. In den andern üblichen Lösungsmitteln ist die Verbindung nur sehr wenig löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit violettstichig brauner Farbe aufgenommen und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.



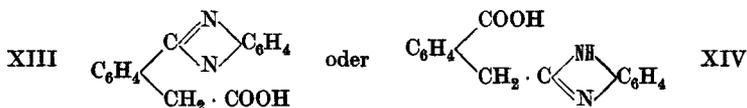
¹⁾ W. Ostwald, Z. ph. Ch. 3, 246 und 270 (1889).

Den Analysen zufolge ist die Verbindung aus der Additionssäure unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser entstanden. In Analogie zu dem Befunde beim Phthalsäure-anhydrid ist ihr eine der beiden Formeln



zuzuschreiben, zwischen denen eine sichere Entscheidung zu treffen vorläufig nicht möglich war. Die Formel XI¹⁾ leitet sich ab von der Formel IX des Additionsproduktes, während Formel XII, nach welcher das Produkt als o-Benzoylen-2-methylbenzimidazol benannt werden könnte, der Formel X des Additionsproduktes entspricht. In jedem Falle enthält die Verbindung ausser dem Imidazolring und den beiden Benzolkernen einen **sechsgliedrigen** Ring und kann als Kondensation eines hydrierten Isochinolinderivates mit dem Benzimidazol betrachtet werden, ein System, als dessen erster Vertreter sie erscheint.

Die als erste Phase der Anhydrierung zu erwartende Säure,



die durch Abspaltung einer Molekel Wasser aus dem Additionsprodukt entstehen sollte, konnte nicht gefasst werden.

Nun wurden auch hier Versuche zur Aufspaltung des einen (des sechsgliedrigen) Heterocyclus angestellt, ähnlich wie beim Benzoylenbenzimidazol oder dem Diphenyl-acrylen-benzimidazol. Verwendet wurden: wässrige oder alkoholische Kalilauge, methylalkoholisches Natriummethylat, konzentriertes Ammoniakwasser bei 100 oder 200°, Anilin bei 190°, Phenylhydrazin bei Siedetemperatur. Allen diesen Reagenzien gegenüber blieb das Phenylenacetyl-benzimidazol unverändert. Der sechsgliedrige Heterocyclus erweist sich also als viel beständiger, als der entsprechende fünfgliedrige Ring des Benzoylen- oder Diphenyl-acrylen-benzimidazols.

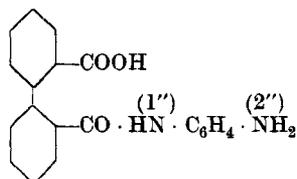
¹⁾ Die Gruppe —CH₂—CO— könnte wohl auch in der tautomeren Form —CH = C(OH)— vorliegen; dem entsprechend wäre an Stelle der Gruppe

 (in XII) auch die tautomere Form  in Betracht zu ziehen.

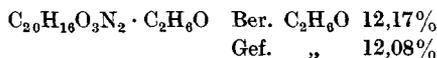
Die Kondensation von Homophthalsäure-anhydrid mit o-Phenylendiamin wurde auch durch direktes Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen der beiden Körper versucht. Aus der gelben Schmelze konnte als Hauptprodukt ebenfalls das Phenylen-acetyl-benzimidazol isoliert werden, aber in ungleich schlechterer Ausbeute als in der beschriebenen Art aus dem Additionsprodukt.

Kondensation von Diphensäure-anhydrid mit o-Phenylendiamin.

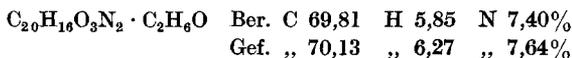
Diphen-2''-aminoanilid-säure.



Diphensäure-anhydrid¹⁾ (10 gr) und o-Phenylendiamin (4,1 gr) wurden wiederum in kochender alkoholischer Suspension miteinander vereinigt, ganz so, wie beim Diphenyl-maleïn-aminoanil angegeben. Beim Erkalten der erhaltenen klaren Lösung scheiden sich farblose, prismatische Blättchen ab (12 gr = 71% der Theorie). Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in rhombenförmigen Täfelchen vom Zersetzungspunkt 165°. Sie sind in der Hitze in Alkohol mässig, schwer in Benzol, und nur sehr wenig löslich in Chloroform. Die aus Alkohol krystallisierte Substanz enthält eine Molekel des letzteren. Im Schmelzpunktsröhrchen beginnt sie von etwa 123° an, sich zu zersetzen, ohne klar zu schmelzen; bei langem Erhitzen im Trockenschrank tritt diese Zersetzung allmählich schon 30° tiefer ein. Doch gelang eine quantitative Bestimmung des Krystallalkohols, als die Substanz zunächst 10 Tage auf 80° erhitzt und dann die Temperatur allmählich während weiteren 10 Tagen auf 95° gesteigert wurde:



Die Analysen einer nur im Vakuum getrockneten Probe zeigen, dass auch hier ein Additionsprodukt vorliegt:

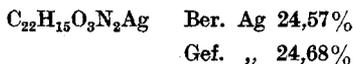


¹⁾ Diphensäure-anhydrid wurde erhalten nach *Graebe* und *Aubin*, A. 247, 263 (1888) aus Diphensäure, die dargestellt wurde aus Phenanthrenchinon nach den Vorschriften von *Fittig* und *Schmitz*, A 193, 116 (1878) sowie *Graebe* und *Aubin*, l. c.

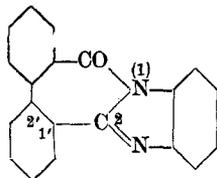
Es ist, wie die Verbindung aus Homophthalsäure-anhydrid, eine Säure, ist also unzweifelhaft als Aminoanilid-säure aufzufassen. Sie ist in kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung löslich und daraus durch verdünnte Essigsäure ohne Krystallalkohol, doch sonst unverändert wieder ausfällbar.

Die gleiche Säure entsteht, wenn man (analog wie *Anderlini*, l. c.) die beiden Komponenten in kalter, benzolischer Lösung zusammenbringt und dann das flockige Reaktionsprodukt aus Alkohol ohne lange zu kochen umkrystallisiert. Bei langem, etwa sechsstündigen Kochen der alkoholischen Lösung verliert die Verbindung eine Molekel Wasser und geht in die Benzimidazolyl-diphenyl-carbonsäure (s. u.) über. Erhitzt man die Diphen-aminoanilid-säure für sich, so spaltet sie sofort zwei Molekel Wasser ab, ähnlich wie das entsprechende Homophthalsäurederivat.

Das Silbersalz (wie das vorhergehende dargestellt) ist ein grau-weisser Niederschlag.



2',1-(o-Benzoylen)-2-phenyl-benzimidazol.



Erhitzt man die vorstehend beschriebene Additionssäure im Schwefelsäurebade allmählich auf 150°, so entweicht Wasserdampf unter starkem Schäumen. Nach Beendigung der Dampfentwicklung lässt man die Schmelze erkalten, zerreibt und löst sie in kochendem Essigsäureanhydrid, woraus sich alsbald farblose, sehr feine, mikroskopische Nadelchen ausscheiden, die in konzentrischen Häufchen angeordnet sind (Ausbeute ungefähr 70% der Theorie). Das Produkt ist in der Hitze sehr schwer löslich in Alkohol, aus dem es in farblosen, mikroskopischen, sehr feinen, gekrümmten, dicht verfilzten Nadelchen krystallisiert. Es lässt sich auch aus Aceton, in dem es gleichfalls schwer löslich ist, krystallisieren (konzentrische Büschel prismatischer Nadeln). Ziemlich leicht löst es sich in siedendem Benzol, noch leichter in Chloroform. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es ohne Färbung

aufgenommen; beim Erwärmen bräunt sich diese Lösung. Smp. 177—178°.

$C_{20}H_{12}ON_2$ Ber. C 81,08 H 4,04 N 9,45%
 Gef. „ 81,18 „ 4,45 „ 9,79%

Das Produkt ist, den Analysen nach, durch Austritt von zwei Molekeln Wasser aus der Additionssäure entstanden. Es besitzt neutralen Charakter und ist unzweifelhaft im Sinne der Formel der Überschrift konstituiert.

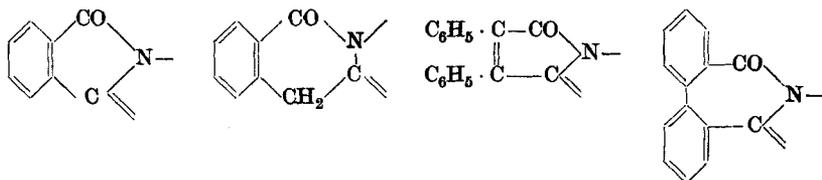
In diesem Falle lässt sich die gleiche Verbindung mit ungefähr gleich guter Ausbeute auch erhalten, wenn man die fein gepulverten innig gemischten Komponenten zum Schmelzen erhitzt. Oberhalb 120° beginnt lebhafte Dampfentwicklung. Man steigert die Temperatur allmählich auf 150° und löst dann die erkaltete Schmelze in heissem Essigsäure-anhydrid, woraus die Verbindung sofort in farblosen Häufchen sehr feiner Nadelchen ausfällt.

Aus dem Filtrat der letztern scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Nebenprodukt ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig + Wasser farblose Blättchen vom Smp. 233° vorstellt und als eine acetylierte Diphen-aminoanilid-säure erkannt wurde. (Vgl. den Schluss dieses Kapitels.)

Gleich dem Diphensäure-anhydrid und -imid enthält auch das vorliegende Benzoylen-phenyl-benzimidazol einen **siebengliedrigen** Ring, kondensiert mit dem Doppelring des Benzimidazols und zwei Benzolkernen. Auch dieses (fünfkernige) Ringsystem ist neu.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die vorliegende Verbindung farblos ist, während die analogen Verbindungen aus den Anhydriden der Phthalsäure, Homophthalsäure oder Diphenyl-maleinsäure gelb, bzw. braun gefärbt sind. Es zeigt sich also, dass der Ersatz des Fünf- oder Sechsrings durch den Siebenring die Gelbfärbung verschwinden lässt.

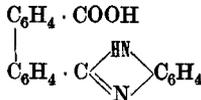
Womit hängt das zusammen? Sollten vielleicht die beiden ersten Ringe eine Doppelbindung enthalten, wie sie im Produkt aus dem Diphenyl-maleinsäure-anhydrid sicher vorhanden ist, der Siebenring aber nicht?



Oder spielt die Zahl der Ringglieder eine ausschlaggebende Rolle? Die Beantwortung dieser Fragen bleibt spätern Versuchen vorbehalten.

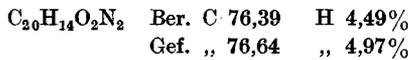
Der Siebenring der vorliegenden Verbindung ist ebenso leicht aufspaltbar, wie der Fünfring des Benzoylen-benzimidazols, während, wie hervorgehoben, der Sechsring des Homophthalsäureabkömmlinges nicht gesprengt werden konnte.

2'-(Benzimidazolyl-2'')-diphenyl-2-carbonsäure.



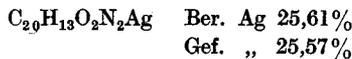
Zur Aufspaltung des Siebenringes der vorstehend beschriebenen Verbindung wurde genau so verfahren, wie bei dem analogen Diphenyl-maleinsäurederivat. Aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung der mit Essigsäure ausgefallten rohen Carbonsäure krystallisieren bei langem Stehen farblose, flache Prismen, die, schnell erhitzt, bei 206–207° schmelzen, indem sich unter Wasserabspaltung der Siebenring wieder schliesst. Die Säure ist in der Hitze mässig in Alkohol, schwer in Aceton, sehr wenig in Xylol, leicht dagegen in Eisessig löslich.

Die Verbindung ist gleichzeitig Säure und als solche in kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung löslich, wie auch (als Benzimidazolabkömmling) Base, die von kalter, verdünnter Salzsäure aufgenommen wird, aus welcher Lösung sie durch Zusatz von Natriumacetat wieder gefällt werden kann.

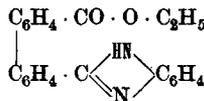


Die gleiche Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt, durch langes Kochen einer alkoholischen Lösung der Diphen-aminoanilid-säure.

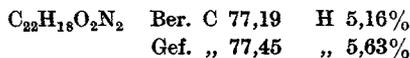
Das Silbersalz, wie die übrigen erhalten, stellt einen rein weissen, nur wenig lichtempfindlichen Niederschlag vor.



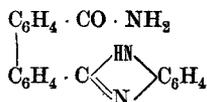
2'-(Benzimidazolyl-2'')-diphenyl-2-carbonsäure-äthylester.



Dieser Ester wurde in analoger Weise dargestellt, wie der Benzimidazolyl-diphenyl-acrylsäure-äthylester. Aus der erkalteten, alkoholischen Lösung scheidet er sich zum Teil direkt aus, zum Teil erst nach Zusatz von kaltem Wasser. Er kann aus Alkohol, in dem er in der Hitze sehr leicht löslich ist, oder aus Aceton + Wasser umkrystallisiert werden. Farblose, mikroskopische, kurze, flache Prismen, die bei 143° unter Zersetzung schmelzen.



2'-(Benzimidazolyl-2'')-diphenyl-2-carbonsäure-amid.



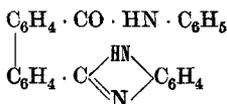
Übergießt man sehr fein gepulvertes Benzoylen-phenyl-benzimidazol mit konzentriertem Ammoniakwasser und lässt das Gemisch gut verstopft einige Tage stehen, so geht es unter Aufnahme von Ammoniak in das entsprechende Amid über. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, dass die Substanz, die sich anfangs mit der Flüssigkeit nicht mischt, sich vollständig abgesetzt hat, was durch häufiges Schütteln sehr gefördert wird. Schneller gelangt man zum gleichen Produkte, wenn man das Benzoylen-phenyl-benzimidazol mit konzentriertem Ammoniakwasser im geschlossenen Rohr etwa eine Stunde auf 100° erhitzt. Das Rohprodukt wird aus Alkohol kristallisiert, aus dem es in farblosen, flachen Prismen ausfällt, die sich bei 227° zersetzen.

Das entstandene Amid löst sich (als Benzimidazolderivat) in kalter, verdünnter Salzsäure. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es ebenfalls in der Kälte aufgenommen und zwar unter schwacher Gelbfärbung. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und sehr wenig in Aceton.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_2$	Ber. C 76,76	H 4,78	N 13,41%
	Gef. „ 76,58	„ 5,33	„ 13,43%

Da der Imidazolring gegen Ammoniak und Amine bekanntlich sehr beständig ist, hat die Aufspaltung sicher nicht ihn, sondern den Siebenring betroffen. Das gleiche gilt für die zwei folgenden Verbindungen.

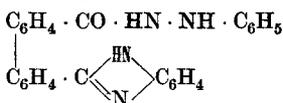
2'-(Benzimidazolyl-2'')-diphenyl-2-carbonsäure-anilid.



1 gr Benzoylen-phenyl-benzimidazol wird mit etwa 5 cm³ Anilin auf 75–80° (nicht höher!) erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Bei längerem Stehen scheiden sich feine, weisse Krystalle aus. Sie werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Aceton + Wasser umkristallisiert; farblose, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen vom Zersetzungspunkte 248°. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol oder Eisessig, noch leichter in Aceton.

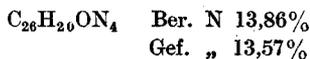
$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ON}_3$	Ber. C 80,20	H 4,88	N 10,79%
	Gef. „ 79,86	„ 5,22	„ 11,08%

2'-(Benzimidazolyl-2'')-diphenyl-2-carbonsäure-N-β-phenylhydrazid.

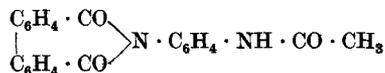


Erwärmt man Benzoylen-phenyl-benzimidazol 2 Stunden lang auf 65–70° mit soviel Phenylhydrazin, dass eine klare Lösung entsteht, so wird eine Molekel des

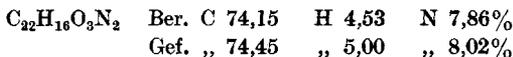
Hydrazins aufgenommen. Die erkaltete Masse wird mit Äther zerrieben, wobei ein krystallinisches Produkt hinterbleibt, das aus Aceton + Wasser krystallisiert wird: Farblose, mikroskopische, oft zu Rosetten vereinigte Blättchen, die sich bei 157° zersetzen; in der Siedehitze leicht löslich in Alkohol oder Aceton. Ausbeute fast quantitativ.



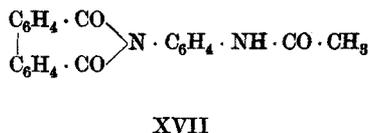
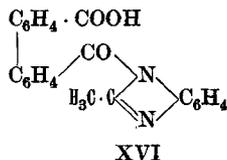
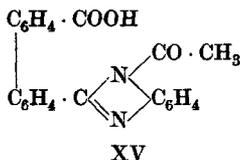
N-(2''-Acetamino-phenyl)-diphenimid.



Das oben erwähnte Nebenprodukt der Darstellung von Benzoylen-phenyl-benzimidazol lässt sich leichter und einheitlicher erhalten, wenn man die Diphen-aminoanilidsäure (1 gr) mit Acetylchlorid (5—7 cm³) gut verstopft über Nacht stehen lässt, und sodann unter Eiskühlung vorsichtig Wasser hinzufügt. Das abgeschiedene Produkt wird beim Krystallisieren aus Eisessig + Wasser in farblosen, mikroskopischen Prismen erhalten vom Zersetzungspunkt 233°. Sie sind in der Hitze leicht löslich in Eisessig, Alkohol oder Aceton. Die Analysen zeigen, dass die Verbindung durch Acetylierung und gleichzeitige Abspaltung einer Molekel Wasser aus der angewandten Anilidsäure entstanden ist.



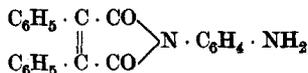
Danach kämen drei Formeln in Betracht:



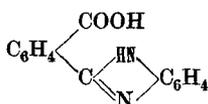
von denen aber XV und XVI auszuschliessen sind, da die Verbindung durchaus neutralen Charakter besitzt.

Zusammenfassung.

1. Homophthalsäure- sowie Diphensäure-anhydrid bilden mit o-Phenylendiamin in heisser alkoholischer Lösung in erster Phase beständige Additionsprodukte, während das Diphenyl-maleinsäure-anhydrid unter den gleichen Umständen ein Kondensationsprodukt liefert:

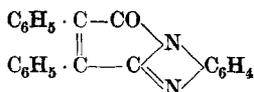


Letzteres entspricht nicht den von *Anderlini* auf gleichem Wege erhaltenen Verbindungen aus Phthalsäure oder Bernsteinsäure-anhydrid, z. B.



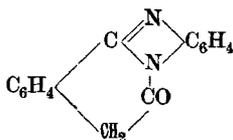
da es keine Säure ist.

2. Diphenyl-maleinsäure-anhydrid ergibt mit *o*-Phenylendiamin verschmolzen ein braunes Produkt, das eine Kondensation des Benzimidazols mit einem **fünf**gliedrigen Ring darstellt:



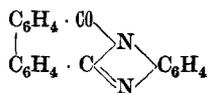
und sich Alkalien gegenüber gleich verhält wie die entsprechenden Verbindungen aus Phthal- oder Chinolinsäure¹⁾. Als Darstellungsweise für diesen Körper eignet sich weit besser das Erhitzen des unter 1. erwähnten Kondensationsproduktes.

3. Homophthalsäure-anhydrid liefert beim Zusammenschmelzen mit *o*-Phenylendiamin ein gelbes Benzimidazolderivat, dessen **sechs**gliedriger Heterocyclus



äußerst beständig ist und sich durch die üblichen Reagenzien und Verfahren nicht aufspalten lässt. Diese Ringkombination ist neu. Sie bildet sich glatter durch Erhitzen des unter 1. erwähnten Additionsproduktes.

4. Das auf gleiche Weise aus dem Anhydrid der Diphensäure entstehende Produkt stellt ebenfalls eine neue Ringkombination dar:



¹⁾ *Bistrzycki* und *Lecco*, *Helv.* **4**, 434 (1921).

Es enthält einen **siebengliedrigen** Ring, ist in auffallendem Gegensatz zu den unter 2. und 3. besprochenen analogen Verbindungen farblos, zeigt aber im übrigen keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den besagten Kondensationsprodukten mit fünfgliedrigem Ring, bildet sich also ebenso leicht und lässt sich ebenso leicht aufspalten, wie diese.

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

Das Molekulargewicht von Benzaldehydkupfer und die Bildung von Benzaldehydkupfer-pyridin

von

Fritz Schaaf.

(16. IV. 23.)

Untersuchungen von *A. L. Bernoulli* und *Fr. Schaaf*¹⁾ haben die Existenz einer Verbindung zwischen Benzaldehyd und Kupfer nachgewiesen, welche sie Benzaldehydkupfer genannt haben. Mit diesem Körper wurden weitere Versuche angestellt, und zwar handelte es sich in erster Linie darum, über die Molekulargrösse von Benzaldehydkupfer Aufschluss zu erhalten. Durch die Elementaranalyse wurde schon früher für diese Verbindung die Bruttoformel $C_{14}H_{12}O_2Cu$ gefunden, hingegen blieb immer noch die Frage offen, ob das Molekulargewicht von Benzaldehydkupfer gerade dieser einfachsten Formel oder einem Vielfachen derselben entspricht. Im Folgenden soll das Resultat dieser Molekulargewichtsbestimmung kurz mitgeteilt werden. Im Anschluss daran werde ich die Beobachtungen über das Verhalten von Benzaldehydkupfer gegenüber Pyridin beschreiben, Beobachtungen, welche sich im Zusammenhang mit der Bestimmung des Molekulargewichts ergeben haben.

1. *Molekulargewicht von Benzaldehydkupfer*: Zur Bestimmung kam vorerst nur die kryoskopische oder die ebullioskopische Methode in

¹⁾ Helv. 5, 722 (1922).

Betracht. Beide waren aber mit einer Schwierigkeit verknüpft, welche darin bestand, ein geeignetes Lösungsmittel für Benzaldehydkupfer zu finden. Schon die früheren Untersuchungen hatten ergeben, dass dieser Körper in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel unlöslich ist, und dass er sich nur in einigen wenigen, wie Benzaldehyd oder Äthylacetat, in geringer Menge auflöst. Aber auch mit Hilfe dieser Lösungsmittel konnte das Molekulargewicht nach keiner der beiden Methoden einwandfrei bestimmt werden, denn die Lösungen, wie sie hergestellt werden mussten, waren zu verdünnt, um die Siedepunktserhöhung oder die Gefrierpunktsdepression mit genügender Genauigkeit festzustellen. Nur in Pyridin war Benzaldehydkupfer in solcher Menge löslich, dass eine Bestimmung des Molekulargewichts in diesem Lösungsmittel in Betracht gezogen werden konnte. Nähere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass in Pyridin Benzaldehydkupfer weiter verändert wird, was am Schlusse dieser Mitteilung näher ausgeführt werden soll, so dass auch dieses Lösungsmittel zur Bestimmung des Molekulargewichts keine Anwendung finden konnte. Hingegen erwies sich auch in diesem Falle eine von *Karl Rast*¹⁾ beschriebene Methode als durchaus geeignet. *Rast* wählt als Lösungsmittel Campher und bestimmt die Schmelzpunktserniedrigung, welche durch eine in diesem Mittel gelöste Substanz hervorgerufen wird. Campher zeichnet sich durch eine extrem hohe Gefrierpunktsdepression aus (1 Mol. Substanz gelöst in 1000 gr Campher erniedrigt dessen Schmelzpunkt um 40°), und er besitzt ausserdem ein beträchtliches Lösungsvermögen für viele Stoffe. Auch Benzaldehydkupfer ist in Campher löslich, wenn auch nicht in erheblicher Menge, doch so, dass eine verdünnte Lösung hergestellt werden konnte, deren Gefrierpunktserniedrigung in Anbetracht der grossen Depression des Camphers genau messbar war.

Die Untersuchung wurde im gebräuchlichen Schmelzpunktapparat vorgenommen; abgelesen wurde an einem Thermometer mit $\frac{1}{5}^{\circ}$ -Teilung. Der Schmelzpunkt des angewandten Camphers betrug nach wiederholten Bestimmungen 172°. Die Berechnung des Molekulargewichts aus der Differenz des Schmelzpunkts der Campher-Benzaldehydkupferlösung gegenüber demjenigen des reinen Camphers ist natürlich die gleiche wie sie für die Bestimmung des Molekulargewichts nach der bekannten kryoskopischen Methode ausgeführt wird.

$$M = \frac{E \cdot a \cdot 1000}{z^{\circ} \cdot b},$$

¹⁾ B. 55, 1051 und 3727 (1922).

wenn a gr Benzaldehydkupfer in b gr Campher gelöst wird und die dadurch bedingte Schmelzpunktserniedrigung τ^0 beträgt ($E = 40$).

Benzaldehydkupfer 0,0050 gr gelöst in 0,5025 gr Campher
 Lösung 0,036 normal. $\tau = 1,4^0$
 Molekulargewicht für $C_{14}H_{12}O_2Cu$ Ber. 275,67
 Gef. 284,3

Diese Untersuchung hat demnach erwiesen, dass Benzaldehydkupfer einfach molekular ist, denn das gefundene Molekulargewicht deckt sich mit demjenigen, welches sich aus der Bruttoformel $C_{14}H_{12}O_2Cu$ berechnen lässt.

2. *Spezifisches Gewicht von Benzaldehydkupfer*: Um die bereits früher mitgetheilten physikalischen Eigenschaften dieses Körpers zu ergänzen, wurde eine Bestimmung des spezifischen Gewichts von Benzaldehydkupfer mit Hilfe eines *Georg W. A. Kahlbaum'schen* Präzisionspyknometers durchgeführt. Der gefundene Wert beträgt 1,4552, reduziert auf den leeren Raum und auf Wasser von 4^0 .

3. *Benzaldehydkupfer und Pyridin*. Beim Eintragen von Benzaldehydkupfer in wenig Pyridin entsteht ein hellblauer Niederschlag, welcher sich in mehr Pyridin mit tiefblauer Farbe löst. Auf diese Weise können besonders in heissem Pyridin erhebliche Mengen Benzaldehydkupfer aufgelöst werden. Nach dem Erkalten ist eine solche Lösung erfüllt von feinen, tiefblauen und seidenglänzenden Nadeln. Diese Krystalle weisen stets einen niedrigeren Kupfergehalt auf als das ursprünglich gelöste Benzaldehydkupfer. Erhitzt man den trockenen Körper auf etwa 100^0 oder kocht man ihn in Wasser, stets verändert er seine Farbe, welche von blau in grün übergeht. Diese Farbänderung ist mit dem Verlust des Pyridins verbunden; der nach dem Erhitzen zurückbleibende Körper wurde als Benzaldehydkupfer erkannt. Diese Tatsachen erhärteten die Annahme, dass Benzaldehydkupfer die Fähigkeit besitze, eine oder mehrere Molekeln Pyridin zu addieren, welche bei höherer Temperatur wieder abgespalten werden können. Dieses Verhalten steht im Zusammenhang mit den Erscheinungen, wie sie von verschiedenen anorganischen oder organischen Kupfersalzen bekannt sind. Ich verweise nur auf das von *W. Lang*¹⁾ hergestellte Kupfersulfat-pyridin, in welchem zwei Molekeln Krystallwasser des Kupfersulfats durch eine Molekel Pyridin ersetzt sind, oder auf die von *F. Foerster*²⁾ beschriebenen Kupferacetat-pyridine, in denen eine Molekel Kupferacetat entweder mit einer oder mit vier Molekeln Pyridin ver-

¹⁾ B. 21, 1582 (1888).

²⁾ B. 25, 3420 (1892).

bunden ist. Auch von Salzen des Ca, Zn, Cd, Pb und Co sind entsprechende Pyridinverbindungen bekannt.

Die Analyse dieser Pyridinverbindung hat ergeben, dass Benzaldehydkupfer und Pyridin stets in konstantem Verhältnis miteinander verbunden sind, es entfallen auf zwei Molekeln Benzaldehydkupfer fünf Molekeln Pyridin.

0,2176 gr Subst. gaben 0,5354 gr CO₂ und 0,0996 gr H₂O

0,6097 gr Subst. gaben 0,1030 gr CuO

2 C₁₄H₁₂O₂Cu · 5 C₅H₅N Ber. C 67,20 H 5,22 Cu 13,43%

Gef. „ 67,12 „ 5,12 „ 13,49%

Diese neue Verbindung, welche ich Benzaldehydkupferpyridin nenne, krystallisiert in langen feinen Nadeln und ist tiefblau gefärbt. Sie bleibt beim Stehen an der Luft und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure unverändert. Der Körper ist in Wasser und in Äther vollständig unlöslich, er löst sich spurenweise in Alkohol, in grösseren Mengen dagegen in Ammoniumhydroxyd. Natronlauge und verdünnte Säuren lösen ihn unter Zersetzung. Die Darstellung von Benzaldehydkupferpyridin kann praktisch angewendet werden, um das nach der früher von uns beschriebenen Reaktion¹⁾ als Rohprodukt erhaltene Benzaldehydkupfer zu reinigen. Zu diesem Zwecke wird Benzaldehydkupfer in heisses Pyridin eingetragen und filtriert. Später wird das auskrystallisierte Benzaldehydkupferpyridin getrocknet und auf etwa 150° erhitzt, wobei es sein Pyridin vollständig abgibt und Benzaldehydkupfer feinkrystallin zurückbleibt.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass sich Benzaldehydkupfer ausser in Pyridin auch in andern organischen Basen auflöst, z. B. in Anilin mit dunkelgrüner Farbe, in Collidin blau, während Benzaldehydkupfer in Chinolin eine dunkelolivgrüne Lösung liefert. Auch aus der Collidin- und Chinolinlösung konnten Krystalle erhalten werden, welche sich in ihrem Habitus nicht wesentlich vom beschriebenen Benzaldehydkupferpyridin unterscheiden. Es ist daher vorauszu- sehen, dass auch mit diesen Basen ähnliche Verbindungen mit Benzaldehydkupfer entstehen, wie sie für das Pyridin beschrieben wurden.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

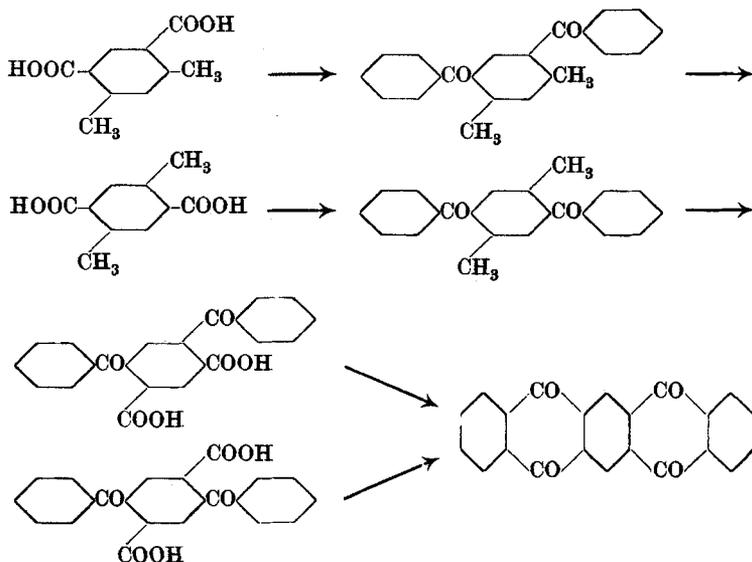
12. April 1923.

¹⁾ loc. cit. und Z. an. Ch. 126, 238 (1923).

Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones

par
Henri de Diesbach.

La dinaphtanthracène-diquinone linéaire (diphtaloyl-benzène) a été préparée pour la première fois par *Philippi*¹⁾, en condensant l'anhydride pyromellithique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium, et en traitant le produit de condensation ainsi obtenu, par l'acide sulfurique concentré, méthode analogue à celle employée pour la préparation de l'antraquinone en partant de l'acide phtalique et du benzène. Nous avons étudié ici une autre synthèse de ce produit qui doit surtout nous permettre d'obtenir, sans isomères, des dérivés substitués du diphtaloyl-benzène. Cette méthode consiste à condenser les chlorures des acides α - ou β -cumidiniques avec le benzène ou ses dérivés pour obtenir des diphtaloyl-xylènes, puis en oxydant les groupes méthyles, à préparer les acides correspondant à ceux que l'on pourrait obtenir par la condensation de l'acide pyromellithique et du benzène ou de ses dérivés, acides qui donneront par condensation dans l'acide sulfurique, les diphtaloyl-benzènes cherchés.



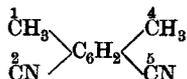
¹⁾ M. 32, 634 (1911).

LES DIBENZOYL-BENZÈNES.

En condensant les chlorures d'acides des acides isophtalique ou téréphtalique avec le benzène, on obtient facilement les dibenzoyl-benzènes correspondants¹⁾, mais, en faisant réagir les chlorures des acides α - ou β -cumidiniques, on obtiendra des dibenzoyl-xylènes. Cette synthèse n'est possible que si nous possédons une méthode simple de préparation des acides α - ou β -cumidiniques.

En traitant les xylènes dibromés symétriques, soit le 2,5-dibromo-p-xylène ou le 4,6-dibromo-m-xylène²⁾ par le cyanure cuivreux en présence de pyridine, d'après le procédé employé pour les anthraquinones bromées³⁾, on obtient les dinitriles des acides β - ou α -cumidiniques qui, par saponification, donnent les acides correspondants, dont les chlorures, condensés avec le benzène ou ses dérivés, donneront des dibenzoyl-xylènes.

1) 2,5-dicyano-1,4-diméthyl-benzène (en collaboration avec M. *Werner Perrig*).



On chauffe dans un autoclave un mélange de 20 gr. de 2,5-dibromo-p-xylène, 20 gr. de cyanure cuivreux et 100 gr. de pyridine pendant 8 heures à 200°. On récupère par distillation la plus grande partie de la pyridine. Le résidu, repris d'abord à froid par l'eau et l'acide chlorhydrique, est traité au bain-marie plusieurs fois à l'acide azotique très dilué pour décomposer le cyanure cuivreux en excès. Le produit séché est purifié par cristallisation dans l'alcool. Le 2,5-dicyano-p-xylène forme des aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles à froid dans l'éther, le benzène et l'acide acétique glacial. Il fond à 209,5 à 210°⁴⁾.

0,1578 gr. subst. donnent 0,4443 gr. CO₂ et 0,0758 gr. H₂O

0,0958 gr. subst. donnent 15,9 cm³ N₂ (11°, 695 mm.)

Calculé pour C₁₀H₆N₂ C 76,89 H 5,16 N 17,53%

Trouvé „ 76,81 „ 5,38 „ 17,76%

¹⁾ *Næling, Kohn, B. 19, 31 (1886); Ador, B. 13, 320 (1880).*

²⁾ *Fittig, A. 147, 25, 26 (1868).*

³⁾ *D. R. P. 274 790.*

⁴⁾ Les points de fusion sont tous non corrigés.

En traitant ce dinitrile par de l'acide sulfurique à 70% à l'ébullition, on obtient un rendement presque quantitatif en acide β -cumidinique possédant toutes les propriétés indiquées par *Schnapauff*¹⁾.

2) *Chlorure de l'acide β -cumidinique* (M. Perrig).

On chauffe au bain-marie 1 gr. d'acide cumidinique et 2,13 gr. de pentachlorure de phosphore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On évapore l'oxychlorure de phosphore dans le vide, reprend le résidu par la ligroïne, filtre et laisse cristalliser par évaporation partielle du dissolvant. Le chlorure d'acide forme de longues aiguilles brillantes fondant à 116°, assez stables à l'air. Il est très soluble à froid dans le benzène et le sulfure de carbone.

0,1788 gr. subst. donnent	0,3404 gr. CO ₂	et	0,0601 gr. H ₂ O
0,1289 gr. subst. donnent	0,1587 gr. AgCl		
Calculé pour C ₁₀ H ₈ O ₂ Cl ₂	C 51,96	H 3,49	Cl 30,69%
Trouvé	„ 51,93	„ 3,76	„ 30,46%

3) *4,6-dicyano-1,3-diméthyl-benzène* (M. Melchior Betschart).

20 gr. de 4,6-dibromo-m-xylène, 20 gr. de cyanure cuivreux et 100 gr. de pyridine sont chauffés 8 heures à 200° dans un autoclave. On procède ensuite comme précédemment. Le 4,6-dicyano-1,3-diméthyl-benzène cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores fondant à 144—145°. Dans l'acide acétique à 90%, il cristallise en prismes du même point de fusion. Il est très soluble même à froid dans l'éther, le chloroforme, le benzène et l'acide acétique glacial, mais fort peu soluble dans l'eau.

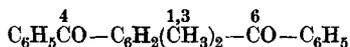
0,1787 gr. subst. donnent	0,5048 gr. CO ₂	et	0,0861 gr. H ₂ O
0,1303 gr. subst. donnent	21,1 cm ³ N ₂	(12°, 709 mm.)	
Calculé pour C ₁₀ H ₈ N ₂	C 76,89	H 5,16	N 17,53%
Trouvé	„ 77,06	„ 5,39	„ 17,90%

En traitant le 4,6-dicyano-1,3-diméthyl-benzène pendant 3 heures par l'acide sulfurique à 70% à l'ébullition on obtient l'acide α -cumidinique de propriétés connues²⁾.

¹⁾ B. 19, 2510 (1886).

²⁾ *Schnapauff*, B. 19, 2509 (1886).

4) 4,6-dibenzoyl-1,3-diméthyl-benzène (M. Betschart).

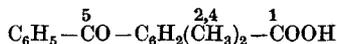


Pour préparer ce produit, ou les dérivés correspondants, il n'est pas nécessaire d'isoler les chlorures d'acide. On chauffe au bain-marie 2 gr. d'acide α -cumidinique avec 4,8 gr. de pentachlorure de phosphore, et, lorsque la réaction est terminée, on distille l'oxychlorure de phosphore dans le vide. Le résidu est repris par un excès de benzène et l'on ajoute à la solution peu à peu 6 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On chauffe à l'ébullition et maintient 7—8 heures à cette température. On décompose par l'acide chlorhydrique dilué et distille le benzène à la vapeur d'eau. On traite le résidu par une solution bouillante de soude caustique et l'on filtre. On reprend la partie insoluble par l'acide acétique glacial à chaud, filtre de quelques impuretés et ajoute à chaud à la solution acétique quelques cm³ d'eau. Le 4,6-dibenzoyl-1,3-diméthyl-benzène cristallise par refroidissement en aiguilles incolores fondant à 104°. Il cristallise aussi dans l'alcool sous forme de prismes allongés. Il est très soluble à froid, dans l'éther, le benzène et le chloroforme, assez soluble dans la ligroïne à chaud, mais insoluble dans l'eau.

0,2242 gr. subst. donnent 0,6890 gr. CO₂ et 0,1188 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₂ H ₁₈ O ₂	C 84,04	H 5,77%
Trouvé	„ 84,07	„ 5,73%

5) Acide 2,4-diméthyl-5-benzoyl-1-benzoïque (M. Betschart).

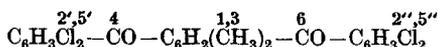


La partie soluble dans l'alcali dans la préparation précédente est un mélange de ce nouvel acide avec de l'acide α -cumidinique. En reprenant par le benzène, l'acide α -cumidinique reste insoluble et le nouvel acide entre en solution. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique dilué. Il forme de petits prismes fondant à 149—150°. Il cristallise de même dans le benzène ou dans l'alcool, est très soluble dans l'éther et le chloroforme à froid, peu dans la ligroïne et presque pas dans l'eau, même bouillante.

0,2151 gr. subst. donnent 0,5941 gr. CO₂ et 0,1136 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₆ H ₁₄ O ₃	C 75,56	H 5,55%
Trouvé	„ 75,35	„ 5,51%

6) *1,3-diméthyl-4,6-(2',5',2'',5''-tétrachloro-dibenzoyl)benzène*
(M. Betschart).



On chauffe un mélange du chlorure d'acide brut obtenu à partir de 2 gr. d'acide α -cumidinique et de 10 gr. de p-dichlorobenzène à 80—90° par 6 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On élève ensuite la température jusqu'à 160° environ et maintient 7—8 heures à cette température. Une température plus élevée est à éviter, le chlorure d'aluminium réagissant alors sur le p-dichlorobenzène seul. (Cette action du chlorure d'aluminium empêche par exemple l'emploi de p-dibromobenzène qui est transformé en monobromo-benzène et tribromobenzène¹⁾).

On traite, après refroidissement, la masse par l'acide chlorhydrique dilué, distille le p-dichlorobenzène à la vapeur d'eau, traite à chaud par l'alcali caustique et cristallise le résidu dans de l'alcool bouillant. Le rendement en dicétone est de 75% environ de la théorie.

Le produit cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique à 80% en aiguilles incolores fondant à 133—134°. Il est très soluble à froid dans l'éther, le chloroforme et le benzène, difficilement soluble dans la ligroïne et insoluble dans l'eau.

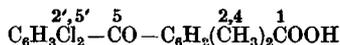
0,1883 gr. subst. donnent 0,4021 gr. CO₂ et 0,0539 gr. H₂O

0,1693 gr. subst. donnent 0,2151 gr. AgCl

Calculé pour C₂₂H₁₄O₂Cl₄ C 58,42 H 3,12 Cl 31,38%

Trouvé „ 58,26 „ 3,23 „ 31,43%

7) *Acide 2,4-diméthyl-5-(2',5'-dichlorobenzoyl)-1-benzoïque*
(M. Betschart).



Cet acide se trouve mêlé à de l'acide α -cuminidique dans la solution alcaline de la préparation précédente. On sépare ces deux acides en extrayant le nouvel acide au benzène. Il cristallise dans l'acide acétique dilué en paillettes fondant à 180°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le chloroforme, insoluble dans la ligroïne et dans l'eau froide.

0,1500 gr. subst. donnent 0,3258 gr. CO₂ et 0,0534 gr. H₂O

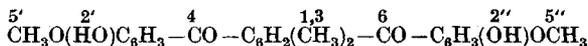
0,1620 gr. subst. donnent 0,1442 gr. AgCl

Calculé pour C₁₆H₁₂O₃Cl₂ C 59,45 H 3,74 Cl 21,95%

Trouvé „ 59,25 „ 3,99 „ 22,02%

¹⁾ Leroy, Bl. [2] 48, 211 (1887).

8) *1,3-diméthyl-4,6-(2',2''-dioxo-5',5''-diméthoxy-dibenzoyl)-benzène*
(M. Betschart).



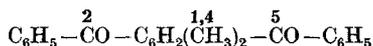
On ajoute, au bain-marie, à un mélange de chlorure d'acide brut obtenu à partir de 2 gr. d'acide α -cumidinique et de 6 gr. de l'éther diméthylique de l'hydroquinone, 6 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On élève la température à 150° et on l'y maintient 7—8 heures. On reprend par l'eau acidulée et traite à la vapeur d'eau. La saponification des deux groupes hydroxyles voisins du groupe cétonique se fait probablement pendant cette opération. On dissout le résidu dans l'alcali caustique en chauffant légèrement, précipite par l'acide chlorhydrique et digère le précipité dans une solution froide de bicarbonate de soude pour dissoudre les acides mêlés à la dicétone. Celle-ci cristallise dans l'acide acétique dilué en prismes allongés jaune-verdâtre, dans l'alcool ou la ligroïne en touffes d'aiguilles fondant à 139—140°. Elle est très soluble à froid dans l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial et le benzène, insoluble dans l'eau. Sa solution alcaline est jaune vif; l'acide carbonique reprécipite la dicétone de cette solution.

0,1977 gr. subst. donnent 0,5133 gr. CO₂ et 0,1040 H₂O

Calculé pour C₂₄H₂₂O₆ C 70,91 H 5,46%

Trouvé „ 70,83 „ 5,88%

9) *2,5-dibenzoyl-1,4-diméthyl-benzène* (M. Perrig).



Une solution de 1,5 gr. de chlorure de l'acide β -cumidinique (n° 2) dans 10 gr. de benzène est traitée au bain-marie par 2,5 gr. de chlorure d'aluminium. Après 2—3 heures la réaction est terminée. On décompose par l'eau acidulée, traite à la vapeur d'eau, puis à l'alcali. La dicétone cristallise dans l'alcool en prismes hexagonaux fondant à 160°—161°. Elle est très soluble à froid dans le benzène, l'acétone et l'éther, insoluble dans l'eau. Il est à remarquer que les dicétones préparées au moyen d'acide β -cumidinique sont plus difficilement solubles et plus difficilement comburables que les isomères correspondants préparés par l'acide α -cumidinique. Il est recommandable d'effectuer les combustions au chromate de plomb, éventuellement mélangé au bichromate de potasse dans un courant d'oxygène.

0,2211 gr. subst. donnent 0,6806 gr. CO₂ et 0,1190 gr. H₂O

Calculé pour C₂₂H₁₈O₂ C 84,04 H 5,77%

Trouvé „ 83,98 „ 6,02%

10) *Acide 4-benzoyl-2,5-diméthyl-1-benzoïque* (M. Perrig).

Cet acide se trouve mélangé à de l'acide β -cumidinique dans la solution alcaline de la préparation précédente. On les sépare par digestion dans l'alcool froid, où l'acide β -cumidinique n'est que très peu soluble. Le nouvel acide est précipité de sa solution alcoolique par addition d'eau et purifié par cristallisation dans l'acide acétique dilué. Il forme des aiguilles prismatiques incolores fondant à 151—152°, solubles dans le benzène et quelque peu dans l'eau bouillante.

0,1713 gr. subst. donnent 0,4733 gr. CO₂ et 0,0895 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₆ H ₁₄ O ₃	C 75,56	H 5,55%
Trouvé	„ 75,37	„ 5,84%

11) *1,4-diméthyl-2,5-(2',5',2'',5''-tétrachloro-dibenzoyl)benzène*
(M. Perrig).

1,5 gr. de chlorure de l'acide β -cumidinique (n° 2) sont mélangés à 5 gr. de p-dichlorobenzène, puis traités au bain-marie par 2,5 gr. de chlorure d'aluminium. On élève peu à peu la température à 150° et maintient quelques heures à cette température. On isole le produit comme précédemment. Il cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique glacial en paillettes fondant à 182°, très solubles à froid dans l'éther, le benzène ou l'acétone.

0,2084 gr. subst. donnent 0,4507 gr. CO₂ et 0,0648 gr. H₂O

0,1586 gr. subst. donnent 0,2026 gr. AgCl

Calculé pour C ₂₂ H ₁₄ O ₂ Cl ₂	C 58,42	H 3,12	Cl 31,37%
Trouvé	„ 58,98	„ 3,47	„ 31,58%

12) *Acide 4-(2',5'-dichlorobenzoyl)-2,5-diméthyl-1-benzoïque* (M. Perrig)



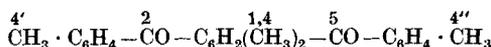
Cet acide se trouve mélangé à de l'acide β -cumidinique dans la solution alcaline de la préparation précédente. On l'extrait de ce mélange par l'alcool froid, et précipitation de la solution alcoolique par l'eau. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique dilué. Il forme de petits prismes fondant à 193°, quelque peu solubles dans l'eau bouillante.

0,1213 gr. subst. donnent 0,2648 gr. CO₂ et 0,0431 gr. H₂O

0,1045 gr. subst. donnent 0,0915 gr. AgCl

Calculé pour C ₁₆ H ₁₂ O ₃ Cl ₂	C 59,45	H 3,74	Cl 21,95%
Trouvé	„ 59,55	„ 3,97	„ 21,66%

13) 2,5-(4',4''-diméthyl-dibenzoyl)-1,4-diméthyl-benzène
(M. Karl Strebel).

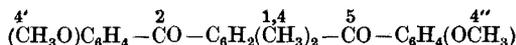


1 gr. de chlorure de l'acide β -cumidinique et 10 gr. de toluène sont traités d'abord à froid, puis au bain-marie par 3 gr. de chlorure d'aluminium. La réaction est terminée après 6—7 heures. On procède ensuite comme d'habitude. La dicétone obtenue est cristallisée dans l'acide acétique à 70%. Elle forme des prismes incolores fondant à 162°, solubles dans l'alcool et la ligroïne, très solubles dans le benzène et le chloroforme à froid, assez solubles dans l'éther.

0,1500 gr. subst. donnent 0,4613 gr. CO₂ et 0,0870 gr. H₂O

Calculé pour C ₂₄ H ₂₂ O ₂	C 84,21	H 6,43%
Trouvé	„ 84,10	„ 6,50%

14) 2,5-(4',4''-diméthoxydibenzoyl)-1,4-diméthyl-benzène (M. Strebel).



On dissout le chlorure brut obtenu à partir de 2 gr. d'acide β -cumidinique dans 6 gr. de l'éther méthylique du phénol et ajoute à froid 6 gr. de chlorure d'aluminium. On élève après quelque temps la température à 140° et maintient quelques heures à cette température. On traite ensuite à l'acide dilué et à la vapeur d'eau, puis à froid par une solution de soude caustique. La dicétone cristallise dans l'acide acétique dilué en prismes incolores, fondant à 177°, très solubles à froid dans le benzène, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et insolubles dans l'eau et la ligroïne.

0,2023 gr. subst. donnent 0,5690 gr. CO₂ et 0,1096 gr. H₂O

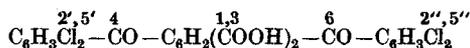
Calculé pour C ₂₄ H ₂₂ O ₄	C 76,98	H 5,90%
Trouvé	„ 76,73	„ 6,06%

LES DINAPHTANTHRACÈNE-DIQUINONES. (Diphtaloyl-benzènes.)

Pour éprouver la justesse de notre méthode, nous avons d'abord oxydé les deux dicétones décrites sous les nos 4 et 9 par l'acide azotique de densité 1,15 à 200°. On peut aussi se contenter d'une température de 150—160°, mais il faut alors, pour plus de sûreté, traiter le produit de réaction, en solution alcaline, par le permanganate de potasse pour bien oxyder les deux groupes méthyles.

Le 4,6-dibenzoyl-1,4-diméthyl-benzène donne l'acide 4,6-dibenzoyl-isophtalique (P. de F. 307—309°), le 2,5-dibenzoyl-1,4-diméthyl-benzène donne l'acide 2,5-dibenzoyl-téreprthalique (P. de F. 263—264°). Ces deux acides ont été décrits par *Philippi*¹⁾. Ils se forment ensemble par la condensation de l'anhydride pyromellithique et du benzène. Le rendement en acide est quantitatif. Tous deux donnent dans l'acide sulfurique concentré au bain-marie du diphtaloyl-benzène. Nous avons ensuite préparé un dérivé tétrachloré, lequel ne pourrait que difficilement être préparé par la méthode de *Philippi*.

15) *Acide 4,6-(2',5',2'',5''-tétrachlorodibenzoyl)benzène-1,3-dicarbonique*
(M. Betschart).



On chauffe 1 gr. de 4-6-(tétrachloro-dibenzoyl)-1,3-diméthyl-benzène (n° 6) avec 10 gr. d'acide azotique de densité 1,15, 8 heures à 200° en tube scellé. On dilue avec de l'eau, filtre, dissout dans le carbonate de soude, filtre à nouveau et précipite par l'acide chlorhydrique. On cristallise dans l'alcool dilué. Le rendement est presque quantitatif. L'acide cristallise en paillettes fondant à 264—266° avec décomposition. Il est soluble dans l'acide acétique et le nitrobenzène, pratiquement insoluble dans l'éther et la ligroïne, quelque peu soluble dans l'eau chaude.

0,1800 gr. de subst. donnent 0,3412 gr. CO₂ et 0,0368 gr. H₂O

0,1598 gr. subst. donnent 0,1788 gr. AgCl

Calculé pour C₂₂H₁₀O₆Cl₄ C 51,58 H 1,97 Cl 27,70%

Trouvé „ 51,71 „ 2,28 „ 27,68%

16) *Ether diméthylique de l'acide 4,6-(2',5',2'',5''-tétrachloro-dibenzoyl)-benzène-1,3-dicarbonique* (M. Betschart).

Cet éther se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution bouillante de l'acide dans l'alcool méthylique. Le produit se précipite déjà à chaud pendant la réaction sous forme de poudre cristalline. On le purifie par cristallisation dans l'acétone. P. de F. 178°.

0,1926 gr. subst. donnent 0,3758 gr. CO₂ et 0,0512 gr. H₂O

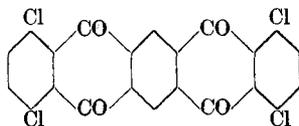
0,1540 gr. subst. donnent 0,1618 gr. AgCl

Calculé pour C₂₄H₁₄O₆Cl₄ C 53,35 H 2,61 Cl 26,26%

Trouvé „ 53,23 „ 2,97 „ 25,98%

¹⁾ M. 32, 632 (1911).

17) 1,4,8,11-tétrachloro-5,7,12,14-dinaphthantracène-diquinone linéaire.



On chauffe l'acide précédent dans 60 gr. d'acide sulfurique monohydraté 3 heures au bain-marie, coule dans l'eau et traite après filtration le résidu à l'alcali caustique. On cristallise dans du nitrobenzène. Le produit forme des aiguilles jaune-verdâtre se décomposant sans fondre vers 340°. Sa cuve d'hydrosulfite est bleu-violacé, mais le sel de sodium du produit de réduction est presque insoluble et forme une poudre bleue ne s'oxydant pas à l'air comme le diphtaloyl-benzène non substitué de *Philippi*.

0,1290 gr. subst. donnent 0,2642 gr. CO₂ et 0,0192 gr. H₂O

0,0952 gr. subst. donnent 0,1147 gr. AgCl

Calculé pour C₂₂H₆O₄Cl₄ C 55,48 H 1,27 Cl 29,79%

Trouvé „ 55,85 „ 1,66 „ 29,81%

D'autres exemples de cette nouvelle synthèse suivront dans une prochaine communication.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg en Suisse.

Une préparation simple de l'acide pyromellithique

par

Henri de Diesbach, Victor Schmidt et Eugène Decker.

(23. IV. 23.)

Lorsque l'on brome le xylène technique à froid, de préférence en présence d'iode, les trois xylènes isomères donnent chacun différents produits. Une partie des produits de réaction sont solides et renferment le 4,6-dibromo-m-xylène¹⁾, P. de F. 72°, le 2,5-dibromo-p-xylène, P. de F. 75,5°²⁾ et le 4,5-dibromo-o-xylène, P. de F. 88°³⁾. Le point

¹⁾ *Fittig*, A. **147**, 25 (1868); *Jacobsen*, B. **21**, 2824 (1888).

²⁾ *Fittig*, A. **147**, 26 (1868).

³⁾ *Jacobsen*, B. **17**, 2376 (1884).

de fusion du mélange est de 69° environ. Par distillation fractionnée de la partie liquide on récupère encore un peu de produits solides qui cristallisent de différentes fractions. Le rendement total en produits solides est de 50% de la théorie environ. La teneur du mélange des dibromoxylènes dépend du xylène employé, mais naturellement le dérivé du m-xylène y prédomine.

En chauffant dans un autoclave une partie de ce dibromoxylène impur avec une partie de cyanure cuivreux et cinq parties de pyridine, pendant 8 heures environ à 200°, on obtient un mélange des dinitriles des acides α - et β -cumidiniques que nous avons décrits dans la communication précédente. Le dibrom-o-xylène devrait donner le dinitrile de l'acide diméthylphtalique, mais, comme nous le montrerons dans une communication postérieure, ce nitrile se saponifie très facilement en imide qui reste dissoute dans les eaux-mères de la préparation des nitriles, préparation absolument identique à celle des nitriles purs des acides cumidiniques.

Le mélange des dinitriles fond à 148—150° et le rendement est de 88% de la théorie.

On saponifie ensuite le mélange de ces nitriles bruts en le chauffant pendant 2—3 heures à l'ébullition dans 20 fois son poids d'acide sulfurique à 70%. Le mélange des deux acides cumidiniques est purifié par dissolution dans le carbonate de soude et reprecipitation par un acide. Le rendement est presque quantitatif.

En oxydant les deux acides par le permanganate de potassium à chaud, on obtient de l'acide pyromellithique sous forme d'une solution du sel de potassium. On filtre du bioxyde de manganèse et acidifie légèrement par de l'acide acétique. En ajoutant à chaud une solution d'acétate de plomb il se précipite le sel de plomb de l'acide pyromellithique¹⁾. Celui-ci est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et par évaporation de la solution filtrée, il cristallise l'acide pyromellithique en beaux cristaux fondant à 264°. Le rendement de l'oxydation est de 90% environ.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg en Suisse.

¹⁾ *Erdmann*, A. **80**, 211 (1851).

Über den Einfluss des Alkalis auf die Titration einiger Metalle mit Ferrocyanid II

von

W. D. Treadwell und D. Chervet¹⁾.

(28. IV. 23.)

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ hatten wir gezeigt, dass in den Ferrocyaniden von Cadmium, Zink und Blei das Schwermetall auffallend leicht durch Alkalien teilweise ersetzt werden kann. Als Untersuchungsmethode diente uns die elektrometrische Titration. Verdünnte Lösungen von möglichst weitgehend ionisierten Salzen der Schwermetalle wurden mit einer ebenfalls stark verdünnten, ca. 0,03-molaren Alkaliferrocyanidlösung unter Verwendung des Elektrometers titriert. Die Lage des Titrationsendpunktes gab Auskunft über die Zusammensetzung der Fällung. Der Verlauf der Potentialänderung am Endpunkt lieferte Vergleichswerte für die Schwerlöslichkeit des Niederschlages; der Verlauf nach der totalen Fällung, also bei messbarem Überschuss des Fällungsmittels liess erkennen, ob der Niederschlag mit dem zugesetzten Überschuss in Reaktion tritt. Ein derartiger Fall zeigte sich sehr deutlich bei der Fällung des Silbers.

1. Verlauf der Zinktitration mit Natriumferrocyanid und Einfluss von Kaliumion.

Mit Rücksicht auf die praktische Bedeutung der Zinkbestimmung sei der Potentialverlauf bei der Titration mit reinem Natriumferrocyanid und andererseits bei Zusatz von wenig Kaliumchlorid ausführlich mitgeteilt.

10 cm³ 0,1-n. ZnSO₄ wurden auf 100 cm³ verdünnt und bei 65° C mit Ferrocyanid und einer Goldelektrode als elektrischer Sonde titriert. Das Vergleichspotential war eine Silberchloridelektrode (Suspension von Silberchlorid in Natriumsulfatlösung), deren Potentialwert von ca. 0,55 Volt nicht sehr weit vom Wert der Goldelektrode am Titrationsendpunkt entfernt liegt. Als Indikator diente ein einfaches Spiegel-

¹⁾ Diss. Zürich (1923).

²⁾ Helv. 5, 633 (1922).

galvanometer mit 10000 Ohm Vorschaltwiderstand, dessen Ausschläge bei direktem Anschluss an die Kette beobachtet wurde. Ebensogut liess sich statt dessen ein gewöhnliches Millivoltmeter verwenden. Die rasche Einstellung des Gleichgewichtes wurde durch intensive Rührung sehr gefördert. Wir bedienten uns dazu eines Winkelrührers nach *Treadwell*¹⁾, der mit einem Gummischlauch an die Achse einer Wasserturbine angeschlossen wurde.

Die folgenden beiden Tabellen zeigen den Gang der Titration.

a) Angewandt: 10 cm³ 0,1-n. ZnSO₄ in 100 cm³ Wasser, Lösung: neutral.

Na ₄ Feoc ²⁾ 1/30-m.	Ausschlag	Gefälle	cm ³ NaFeoc 1/30-m.	Ausschlag	Gefälle
0	4,2	1,0	7,3	12,2	-84
1,0	5,2	2,6	7,4	3,8	-25
3,0	10,4	1,6	7,5	1,3	-6,5
5,0	13,6	0,7	7,7	0,0	-0,67
6,0	14,3	-0,3	8,0	-0,2	-0,4
7,0	14,0	-6,0	10,0	-1,0	

Endpunkt: 7,35 = 2,45 cm³ 0,1-m. Na₄Feoc für 5,0 cm³ 0,1-m. ZnSO₄, entsprechend: Zn : Fe(CN)₆ = 2,04 : 1. Die Abweichung vom Verhältnis 2 liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

b) Angewandt: 10 cm³ 0,1-n. ZnSO₄ in 100 cm³ Wasser + 0,5 gr KCl + 10 cm³ 2-n. HCl.

cm ³ Na ₄ Feoc 1/30-m.	Ausschlag	Gefälle	cm ³ Na ₄ Feoc	Ausschlag	Gefälle
0	4	0,17	9,5	16,2	-2,2
3,0	4,5	1,25	9,8	15,1	-12,0
5,0	7	1,0	9,9	13,9	-5,0
7,0	9	3,0	10,0	13,4	-3,0
8,0	12	2,5	10,5	11,9	-1,8
9,0	14,5	3,4	11,0	11,0	-0,53
			14,0	9,4	

¹⁾ Helv. 2, 683 (1919).

²⁾ Feoc ist zur Abkürzung von FeII(CN)₆ gesetzt.

Endpunkt: $9,85 = 3,28 \text{ cm}^3$ 0,1-m. Na_4Feoc für 5 cm^3 0,1-m. ZnSO_4 , entsprechend $\text{Zn} : \text{Fe}(\text{CN})_6 = 1,52 : 1$. Die Abweichung vom Verhältnis 1,5 liegt wiederum innerhalb der Versuchsfehler. Der Umstand, dass diese Titration im Gegensatz zur ersten in schwach salzsaurer Lösung ausgeführt wurde, scheint, wie ein Vergleich der Versuche 10 und 11 der Mitteilung I¹⁾ zeigt, den Eintritt des Alkalis in die Molekel merklich zu begünstigen.

Wurde die Zinktitration mit Kaliumferrocyanid unter Zusatz von einigen Zehntelgrammen Rubidiumchlorid ausgeführt, so fanden wir den Potentialabfall bei sonst völlig analogen Versuchsbedingungen viel grösser und schroffer. Der Austausch des Kaliums gegen Rubidium hat offenbar die Löslichkeit des Niederschlages erheblich vermindert.

2. Verhalten des Nickels.

Bei der Titration von Nickelsulfat mit Lithiumferrocyanid fällt Ni_2Feoc aus. Mit Natriumferrocyanid fiel $\text{Ni}_3\text{Na}_2\text{Feoc}_2$. Das entsprechende Salz fiel auch mit Kaliumferrocyanid zu Beginn der Titration. Gegen Schluss aber wurde das Nickel weiter verdrängt, ohne dass es zur Bildung von reinem NiK_2Feoc kam. Diese Stufe dürfte aber wohl in Gegenwart von Cäsiumion glatt erreicht werden. Die Ergebnisse der Titrations sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Vol.	NiSO_4 0,1-m.	Feoc 0,033-m. verbraucht	Theoret. Verbrauch	Temp.	Acidität	Endpunkt
100	5,00	Li_4Feoc ²⁾ 10,0	Ni_2Feoc 10,0	55	neutral	zieml. scharf
100	5,00	Na_4Feoc 10,0	$\text{Ni}_3\text{Na}_2\text{Feoc}_2$ 10,0	55	„	scharf
80	5,00	K_4Feoc 13,0	NiK_2Feoc 15,1	65	„	unscharf

Danach zeigt das Nickel ein dem Zink sehr ähnliches Verhalten. Es wird noch etwas leichter als jenes durch die Alkalien aus den Niederschlägen verdrängt.

3. Verhalten des Kobalts.

Beim Kobaltferrocyanid rief die partielle Verdrängung des Schwermetalls durch Alkali eine deutliche Farbenänderung des Niederschlages

¹⁾ Helv. 5, 638 (1922).

²⁾ Das Lithiumferrocyanid wurde durch Neutralisation von freier Säure mit Lithiumcarbonat hergestellt. Titration mit Permanganat ergab den Faktor 0,756.

hervor; der Basenaustausch wurde sichtbar. Bei der Titration von Kobaltsulfat mit Lithiumferrocyanid zeigte sich in neutraler und mineralsaurer Lösung sehr nahe bei Co_2Feoc ein scharfer Endpunkt. Mit Natriumferrocyanid fiel nahezu reines $\text{Co}_3\text{Na}_2\text{Feoc}_2$, das eine dem vorhergehenden Salz sehr ähnliche grüne Farbe zeigte. Mit Kaliumferrocyanid entstand ein grünblauer Niederschlag, welcher sich der Zusammensetzung CoK_2Feoc näherte. Wurde die Titration wiederholt in Gegenwart von Cäsiumchlorid, so entstand ein gelber Niederschlag von nahezu reinem CoCs_2Feoc . Der mit Kaliumferrocyanid erhaltene Niederschlag ist offenbar aufzufassen als feste Lösung von grünem $\text{Co}_3\text{K}_2\text{Feoc}_2$ und gelbem CoK_2Feoc . Wurde in Gegenwart von Rubidiumchlorid mit Kaliumferrocyanid titriert, so wurde dadurch eine deutliche Farbverschiebung im Niederschlag nach gelb hervorgerufen. In der Tat musste nach den vorausgegangenen Beobachtungen eine Verschiebung zugunsten der gelben Komponente erwartet werden. Von diesen Farbänderungen abgesehen, verhält sich das Kobalt ganz ähnlich wie das Nickel. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate wurden mit älteren Lösungen erhalten. Bei einer Nachprüfung mit frisch bereiteten Lösungen, die ganz frei von Ferricyanion sind, darf wohl erwartet werden, dass sich die Zusammensetzung der Niederschläge den einfachen rationalen Verhältnissen weiter nähern wird.

Vol.	CoSO_4 0,1-m.	Feoc 0,033-m. verbraucht	Theoret. Verbrauch	Temp.	Acidität	Zusatz
100	5,0	Li_4Feoc^1 10,30	Co_2Feoc 10,0	50	neutral	—
100	5,0	Na_4Feoc^2 11,3	$\text{Co}_3\text{Na}_2\text{Feoc}_2$ 11,2	50	„	—
100	5,0	K_4Feoc^3 13,5	CoK_2Feoc 15,9	60	1 cm ³ 2-n. H_2SO_4	—
100	5,0	K_4Feoc^3 15,2	CoCs_2Feoc 15,9	60	1 cm ³ 2-n. H_2SO_4	20 cm ³ 0,1-n. CsCl

4. Verhalten des Mangans.

Von dem grossen Manganion musste ein dem Blei ähnliches Verhalten erwartet werden. Die Niederschläge waren schon ziemlich leicht

1) Faktor 0,756.

2) Faktor 0,905.

3) Faktor 0,949.

löslich, so dass die elektrometrische Titration nur in neutraler und schwach essigsaurer Lösung hinreichend scharf ausfiel. Mit Lithium- und Natriumferrocyanid wurde Mn_2Feoc gefällt. Den Verlauf der Titration mit Natriumferrocyanid zeigt die folgende Tabelle.

Titration von 10 cm³ 0,1-n. $MnSO_4$ in 70 cm³ Wasser mit Na_4Feoc 1/30-m. (f = 0,9639); Zusatz: 2 Tropfen 2-n. Essigsäure.

cm ³ Na_4Feoc 1/30-m.	Ausschlag	cm ³ Na_4Feoc	Ausschlag	cm ³ Na_4Feoc	Ausschlag
0	1,2	7,0	-0,8	8,0	-6,6
1,0	0,7	7,3	-1,4	9,0	-10,8
2,0	1,2	7,5	-3,2	11,0	-12,8
5,0	1,9	7,6	-3,65	14,0	-14,2
6,0	1,3	7,7	-4,6		
6,5	0,5	7,82	-5,6		

Sollverbrauch für Mn_2Feoc : 7,77 cm³. Die anfänglich schwankenden Ausschläge wurden gegen den Endpunkt zu stabil und zeigten einen deutlichen Endpunkt bei 7,7 cm³.

Mit Kaliumferrocyanid geht fast nur noch die Hälfte Mangan in den Niederschlag. Die Stufe $Mn_3K_2Feoc_2$ wurde bei der Titration nicht bemerkt; es wurde vielmehr fast reines MnK_2Feoc gefällt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse enthält die folgende Tabelle. Zur Titration wurden jeweils 10 cm³ 0,1-n. $MnSO_4$ in 100 cm³ Wasser verwendet.

Feoc 0,033-m. verbraucht	Theoret. Verbrauch	Temp.	Acidität	Endpunkt
Li_4Feoc 7,5	Mn_2Feoc 7,5	70	0,2 cm ³ 2-n. Essig- säure	scharf
Na_4Feoc 7,5	Mn_2Feoc 7,5	70	neutral	sehr scharf
Na_4Feoc 7,4	Mn_2Feoc 7,5	20	neutral	ziemlich scharf
Na_4Feoc 7,5	Mn_2Feoc 7,5	65	3 cm ³ 2-n. Essig- säure	flau
K_4Feoc 14,8	MnK_2Feoc 15,0	70	0,15 2-n. Essig- säure	ziemlich scharf
K_4Feoc 14,5	MnK_2Feoc 15,0	65	neutral	ziemlich scharf

5. Verhalten des Silbers.

Silberion bildet mit Ferrocyanon einen ausserordentlich schwerlöslichen Niederschlag¹⁾. Da ferner der Durchmesser des Silberions demjenigen der Alkalien nahe steht, so wird sich auch die Hydratation dieser Ionen nicht mehr stark unterscheiden. Es verschwinden hier also die unterscheidenden Eigenschaften der Alkalien, die ihren Eintritt in die Molekel erleichtern könnten. Es erscheint daher beim Silberferrocyanid von vornherein fraglich, ob Alkali überhaupt an der Bildung des Niederschlags teilnimmt, solange als Silber im Überschuss vorhanden ist, also bei der Titration des Silbers mit Ferrocyanid. Eher möglich wäre der Eintritt von Alkali beim umgekehrten Vorgang.

Niemz²⁾ erhielt bei der Titration von Silber mit Kaliumferrocyanid bei 70° C infolge starker Potentialschwankungen unbrauchbare Titrationskurven. Wir vermuten, dass diese Störung von einer partiellen Reduktion des Silberions durch das Ferrocyanon in der heissen Lösung herrührt. Unter dem Mikroskop konnten wir deutlich erkennen, dass der weisse, in der Hitze erzeugte Niederschlag von feinen Silberflittern durchsetzt war. Bei Zimmertemperatur ging diese Reduktion so langsam vonstatten, dass dadurch die elektrometrische Titration des Silbers nicht gestört wurde, wie das folgende Beispiel zeigt.

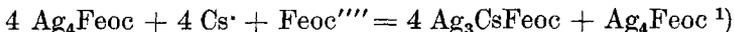
Titration von 20 cm³ 0,1-n. AgNO₃ mit 0,033-m. K₄Feoc

cm ³ K ₄ Feoc	Ausschlag	Gefälle	cm ³ K ₄ Feoc	Ausschlag	Gefälle
0	22,4		14,9	11,8	
8,0	22,2	0,025	15,0	8,4	34
12,0	20,4	0,45	15,1	4,2	42
13,0	19,3	1,1	15,2	1,6	26
14,0	17,8	1,5	15,4	-0,2	9
14,5	16,2	3,2	16,0	-0,8	1
14,7	14,7	7,5	18,0	-1,5	0,35
14,8		16			

¹⁾ W. D. Treadwell, Z. an. Ch. 77, 219 (1911).

²⁾ Siehe E. Müller, Elektrometr. Massanalyse.

Der schroffe Abfall am Wendepunkt der Kurve entspricht genau dem Niederschlag Ag_4Feoc . Wie zu erwarten, fällt mit Lithium- und Natriumferrocyanid dasselbe Salz aus. Aber auch in Gegenwart von Cäsiumchlorid führte die Titration mit Kaliumferrocyanid unmittelbar zur Abscheidung von Ag_4Feoc . Wurde nun über den Endpunkt hinaus weiter Kaliumferrocyanid hinzugegeben, so nahm die Titrations-elektrode rasch wieder edlere Werte an. Ferrocyanion wurde offenbar neuerdings verbraucht durch den Vorgang:



Bei der vollendeten Umwandlung in Ag_3CsFeoc zeigte sich ein erneuter, wenn auch schwächerer Potentialabfall mit Wendetangente, wie aus Fig. 1 zu sehen ist.

- I. Titration von 10 cm^3 0,1-n. AgNO_3 mit 0,033-m. $\text{K}_4\text{Feoc} + 1 \text{ gr KNC}_3$
Volumen 100 cm^3 ; Temp. 20° .
- II. Titration von 10 cm^3 0,1-n. AgNO_3 mit 0,033-m. K_4Feoc ; Volumen 100 cm^3 .
Temp. 20° ; Zusatz 1 gr. $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + 5 \text{ cm}^3$ 2-n. H_2SO_4 .

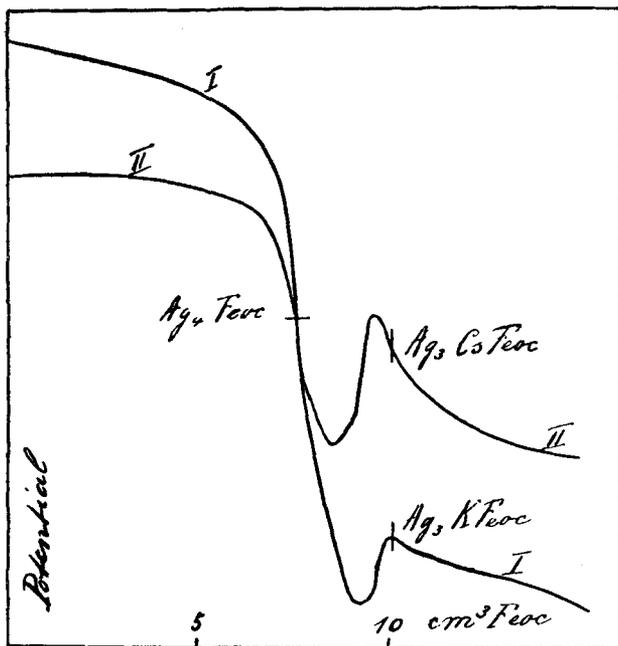


Fig. 1.

¹⁾ Der Einfachheit halber wurde in dem alkalihaltigen Niederschlag nur Cäsium angenommen. Die Fig. 1 zeigt aber, dass auch Kalium an die Stelle des Cäsiums treten kann.

Geht man umgekehrt von Ferrocyamid aus und titriert mit Silbernitrat, so erhält man mit dem Lithium- und Natriumsalz unmittelbar den Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_4Feoc . Bei der Titration mit Kaliumferrocyamid dagegen zeigt sich zuerst deutlich ein Wendepunkt, wenn alles Ferrocyanion als Ag_3KFeoc gefällt ist. Bei weiterem Silberzusatz findet dann aber vollständiger Umsatz in Ag_4Feoc statt, dessen Vollendung ein scharf markierter Potentialabfall anzeigt.

Die Titration von Natriumferrocyamid mit Silberion in der Kälte beginnt mit der Bildung eines schleimigen Niederschlages, wie wir ihn auch bei der Bildung von Berlinerblau mit überschüssigem Ferrocyamid beobachten. Kurz vor dem Endpunkt der Titration setzt dann eine deutliche Flockung ein, die am Endpunkt selbst ihr Optimum erreicht. Die Erscheinung ist deutlich genug, um als empfindlicher Indikator bei der Titration von Ferrocyamid mit Silberion zu dienen. Die Klärung ist sogar deutlicher erkennbar als bei der bekannten Silbertitration mit Kochsalz in salpetersaurer Lösung von *Gay-Lussac*. Das scheint verständlich, wenn man bedenkt, dass das Silberferrocyamid viel schwerer löslich ist als Silberchlorid, die Titration in neutraler Lösung erfolgte, die keine weiteren Fremdsalze enthielt und wenn man ferner berücksichtigt, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht am kolloidalen Silberferrocyamid offenbar sehr prompt einstellt.

6. Verhalten seltener Erden.

Da die seltenen Erden verhältnismässig schwerlösliche Cyanide bilden, schienen auch einige Beobachtungen über das Verhalten der Alkalien diesen Niederschlägen gegenüber von Interesse zu sein.

Beim Zutropfen von Kaliumferrocyamid zu einer neutralen Cerochloridlösung entstand ein feinkristalliner Niederschlag. Bei der Titration in nicht zu verdünnter Lösung bei Gegenwart von 0,1 gr Cäsiumchlorid wurde ein sehr deutlicher Potentialsprung bei der Bildung von Ce_4Feoc_3 beobachtet.

Bei der Titration von 0,1-n. Lanthannitrat in neutraler Lösung mit 0,083-m. Natriumferrocyamid wurde das Löslichkeitsprodukt nicht erreicht; es entstand keine Fällung. In etwa zwanzigmal konzentrierter Lösung konnte ein Niederschlag erhalten werden, dessen Zusammensetzung zwischen La_4Feoc_3 und LaKFeoc lag. In Gegenwart von 0,1 gr Cäsiumchlorid entstand dagegen reines LaCsFeoc , wie die weiter unten folgende Titrationskurve zeigt.

Titration von 5 cm³ 0,1-n. CeCl₃ (Faktor = 0,878) mit 0,033-m. K₄Feoc; Temp. = 19°
Anfangsvolumen = 5 cm³; Zusatz: 0,1 gr CsCl.

cm ³ K ₄ Feoc	Ausschlag	Gefälle	cm ³ K ₄ Feoc	Ausschlag	Gefälle
0	4,2		3,3	9,3	
1	10,6	6,4	3,4	6,8	25
2	11,5	0,9	3,5	3,3	35
2,5	11,5	0	3,6	2,0	13
2,7	11,4	0,5	3,7	1,4	6
3,0	10,8	2	4,0	0,6	2,67
3,2	10,0	4	5,0	-0,5	1,1
		7			

Die Kurve zeigt einen deutlichen Endpunkt bei 3,45, während der Sollwert für Ce₄Feoc₃ 3,33 cm³ beträgt.

Titration von 5 cm³ 0,1-n. LaCl₃ (Faktor = 1,0049) mit 0,033-m. K₄Feoc; Temperatur = 19°, Anfangsvolumen = 5 cm³; Zusatz 0,1 gr CsCl.

cm ³ K ₄ Feoc	Ausschlag	Gefälle	cm ³ K ₄ Feoc	Ausschlag	Gefälle
0	5,9		4,8	9,5	
1	11,2	5,3	4,9	8,9	6
2	11,8	0,6	5,0	8,0	9
3	11,8	0	5,1	6,4	14
4	11,0	0,8	5,2	5,0	14
4,2	10,8	1	5,4	3,4	8
4,4	10,5	1,5	6,0	1,1	3,87
4,6	10,0	2,5	7,0	0,0	1,1
		2,5			

Der deutliche Endpunkt bei 5,1 cm³ entspricht dem Niederschlag LaCsFeoc: Sollwert 5,02 cm³.

Zur bessern Übersicht sind die gesamten Ergebnisse in der folgenden Tabelle vereinigt.

Verhältnis von Alkali zu Ferrocyan ($X : \text{Feoc}$) in den Fällungen der Schwermetallionen mit $X_4\text{Feoc}$.

Zn	Ni	Co	Mn	Cd	Ag	Pb	Ce	La	
2,65	2,70	2,75	2,95	3,20	3,55	3,80	—	—	Durchmesser 10^{-7} mm
Na	Li	Li	Li, Na	Na	K	Na, K	Cs	—	$X : \text{Feoc} = 0$
K, Rb	Na	Na	—	—	(Cs) ²	Cs	—	Cs	$X : \text{Feoc} = 1$
Cs	(K) ¹	(K) ¹ Cs	K	K, Rb, Cs	—	—	—	—	$X : \text{Feoc} = 2$

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Theoretische Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung

von

W. D. Treadwell.

(28. IV. 23.)

Durch die eingehenden Untersuchungen von *Erich Müller* und seinen Mitarbeitern weiss man, dass Kaliumferrocyanid mit den Ionen vieler Schwermetalle je nach den Versuchsbedingungen sich in sehr variablen Mengenverhältnissen zu Niederschlägen verbindet. *Erich Müller* hat diese Körper, sofern sie von einfachen Zusammensetzungen abweichen, sicher mit Recht als feste Lösungen aufgefasst. Die Bildung dieser festen Lösungen dürfen wir wohl als das Resultat einer polaren austauschenden Adsorption betrachten. Das merkwürdigste bei diesem Vorgang, nämlich die rasche Einstellung eines Gleichgewichtes, wobei offenbar die Ionen in das Innere der festen Phase eindringen müssen, bedarf einer besonderen Erklärung. Die mitgeteilten Versuche scheinen mir hierzu brauchbare Ausgangspunkte zu liefern. Man sieht, dass ganz allgemein das Schwermetall aus den Ferrocyaniden durch die

¹) Kein vollständiger Austausch.

²) Leichter löslich als das reine Silbersalz.

grössten Alkaliionen am leichtesten partiell verdrängt wird. Ein ganz analoges Verhalten zeigen nach *V. Rothmund* und *G. Kornfeld* die Alkalien dem Silberpermutit gegenüber¹⁾. Würde es sich bei dem Austausch einfach um ein Hineinschlüpfen der Alkaliionen durch die Lücken des Krystallgitters handeln, wie das etwa bei der Annahme einer einfachen Diffusion in Betracht käme, dann würde der Vorgang durch einen möglichst kleinen Ionendurchmesser begünstigt, während in Wirklichkeit gerade das Gegenteil der Fall ist. Berücksichtigt man indessen die Hydratation der Ionen, so scheinen die Beobachtungen nach den folgenden Überlegungen verständlich zu sein.

Von der Vorstellung ausgehend, dass die Ionen infolge der elektrostatischen Anziehung an ihrer Oberfläche eine Häufung von Wassermolekeln hervorrufen²⁾, lassen sich aus der Veränderlichkeit der Überföhrungszahlen mit der Konzentration und aus den elektroosmotischen Erscheinungen Relativzahlen der Hydratation für die einzelnen Ionen angeben. Diese steigen mit der Ladung des Ions und nehmen mit steigendem Durchmesser desselben ab. Aus der Abhängigkeit der Überföhrungszahlen von der Konzentration haben *Riesenfeld* und *Reinhold*³⁾ für die Alkaliionen in unendlicher Verdünnung die folgenden Relativzahlen berechnet.

	Li	Na	NH ₄	K	Rb	Cs
Durchmesser des Ions in 10 ⁻⁷ mm nach Bragg . .	3,00	3,55	—	4,15	4,50	4,75
Hydratationszahlen . . .	120	66	16	17	14	13
Hydratationswärme nach Fajans	—	98	—	82	76	72

Dieselbe Reihenfolge gilt auch, wie *Fajans*⁴⁾ gezeigt hat, für die Wärmemenge, welche bei der Auflösung der gasförmigen Ionen in Wasser durch den Vorgang der Hydratation entwickelt wird. Beim Eintritt des Alkaliions in die Molekel des Ferrocyanids wird es das Hydratationswasser oder doch einen Teil desselben unter Energieaufwand abstreifen, während umgekehrt das austretende Schwermetallion sich

¹⁾ Z. an. Ch. **103**, 129 (1918).

²⁾ *Fajans*, Naturwissenschaften, **9**, 729 (1921).

³⁾ Z. ph. Ch. **66**, 672 (1919).

⁴⁾ Naturwissenschaften, **9**, 729 (1921).

hydratisiert. Es steht also etwa die Differenz der freien Energie der Hydratation als treibende Kraft zur Verfügung. Damit aber ein merklicher Austausch zustande kommt, darf andererseits die Energie, welche zur Entfernung der Ionen aus dem Gitter erforderlich ist, keine grossen Unterschiede aufweisen. Bei wasserhaltigen Salzen mit sehr grossem Anion dürfte diese Voraussetzung am ehesten erfüllt sein, denn je weiter ein Kation in einem Salz von seinem Anion durch eingelagerte Wassermolekeln ferngehalten wird, desto mehr wird die Anziehung des Kations von seiner Ladung und nicht von seinem Durchmesser beeinflusst. (Eine eingehendere Untersuchung über die Beziehung der Hydratation und Gitterenergie zur Löslichkeit eines Salzes enthält die später folgende Abhandlung von *R. Flatt*). Sofern also der Energieaufwand, der zum Ersatz eines Schwermetallions M^X durch ein Alkaliion M^I in der Molekel des Ferrocyanids erforderlich ist, von der Hydratationsenergie $A_M^X - A_M^I$ übertroffen wird, muss ein merklicher Basenaustausch zustande kommen.

Damit der Austausch zu einem Gleichgewicht führt, hat man entweder eine ungleiche Bindung der Schwermetallionen anzunehmen oder muss der Wirkungsweise der Wassermolekeln die Herstellung eines Gleichgewichtes zuschreiben. Jedenfalls ist der Basenaustausch an das Vorhandensein einer Anzahl leicht beweglicher Wassermolekeln in dem „Permutit“ geknüpft. Beim Austausch des Schwermetallions gegen ein Alkaliion wird nun dem „Permutit“ sehr wahrscheinlich auch etwas Wasser entzogen, indem das Schwermetall einen Teil seines Hydratationswassers aus der Molekel selbst bezieht. Durch dieses Verschwinden des Reaktionsvermittlers gelangt dann schliesslich der Basenaustausch zum Stillstand; denn in der anhydrierten Molekel hätte das Alkaliion keine Chance mehr, das Schwermetall zu verdrängen.

Nach dem Gesagten nimmt daher in der Reihe der Alkalien die Fähigkeit zum Austausch gegen Schwermetallionen stets vom Cäsium zum Lithium ab. Sie muss fast unabhängig von der Löslichkeit des „Permutits“, umso kleiner sein, je mehr sich die Hydratationsenergie des Schwermetallions derjenigen des Alkaliions nähert. So wird das ähnliche Verhalten von Blei- und Silberferrocyanid den Alkalien gegenüber verständlich.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure

(2. Mitteilung)

von

A. Jung.

(28. IV. 23.)

Unter allen physikalisch-chemischen Definitionen erscheint die der Löslichkeit als eine der einfachsten und auch ihre Feststellung gilt im allgemeinen als eine einfache Prozedur, wenn man nämlich daran festhält, dass unter Löslichkeit die Konzentration verstanden wird, bis zu welcher ein Körper in Lösung geht bei Berührung mit dem festen Bodenkörper¹). So einfach die Verhältnisse hiernach erscheinen, so schwierig gestalten sie sich bei solchen Körpern, die leicht übersättigte Lösungen bilden und bei denen der Übergang zur echten Lösung, der noch durch eine kolloide Zwischenstufe verzögert wird, auch dann nur langsam erfolgt, wenn genügend krystallinischer Bodenkörper vorhanden ist.

Wir haben darum die in der ersten Mitteilung²) angegebenen Versuche über den Einfluss von Pufferlösungen mit bestimmter Wasserstoffionenkonzentration noch erweitert durch Verwendung weiterer Pufferlösungen und von Natriumurat als Bodenkörper.

Als Pufferlösungen fanden Verwendung (wir werden weiterhin nur noch die eingeklammerten Abkürzungen verwenden):

(A)	0,1-n. Na-Acetat	+ 0,1-n. Essigsäure	(p _H 3,24—6,20)
(a)	0,1-n. K-Acetat	+ 0,1-n. Essigsäure	
(Na)	0,067-m. NaH ₂ PO ₄	+ 0,067-m. Na ₂ HPO ₄	(p _H 5,6—8,2)
(K)	0,067-m. KH ₂ PO ₄	+ 0,067-m. K ₂ HPO ₄	
(KNa)	0,067-m. KH ₂ PO ₄	+ 0,067-m. Na ₂ HPO ₄	
(B)	0,1-m. Borax	+ 0,2-m. Borsäure	(p _H 6,77—9,24)
(NaB)	0,1-m. Borax	+ 0,1-n. Natronlauge	(p _H 9,44—11,08)

Die Pufferlösungen wurden mehrfach elektrometrisch nachgeprüft, während wir für die zahlreichen Kontrollen die Indikatorenmethoden,

¹) Vgl. *Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration, I. Teil, 2. Auflage 1922, S. 65.

²) *Helv.* 5, 688 (1922).

die ja hauptsächlich von *Michaelis*¹⁾ und von *Clark*²⁾ sehr genau ausgearbeitet sind, benutzten.

Die Bestimmungen der gelösten Harnsäure wurden grösstenteils mit *Folin's* Harnsäurereagens (Phosphorwolframsäure) und der von *Benedict*³⁾ angegebenen Standardlösung ausgeführt, die, von Zeit zu Zeit nachgeprüft, sich 5 Monate unverändert hielt. Im allgemeinen gingen wir folgendermassen vor:

Zu 0,25–2,0 cm³ Versuchslösung wurden 2 Tropfen 5-proz. KCN-Lösung zugegeben, dann 0,5–2,0 cm³ *Folin's* Reagens, darauf 10–15 cm³ 20-proz. Na₂CO₃-Lösung, ½–1 Minute stehen gelassen, dann mit destilliertem Wasser auf 50 cm³ aufgefüllt. Zur Vergleichslösung, die ganz gleich hergestellt wurde, wurden je nach Bedarf 0,4–2,0 cm³ (= 0,08–0,4 mgr Harnsäure/cm³) verwendet.

Die Methode ist in Gegenwart von Eiweisskörpern usw. nicht ganz einwandfrei. In reiner wässriger Lösung aber, wenn nur anorganische Stoffe in nicht zu grosser Konzentration gleichzeitig anwesend sind, gibt sie, wie wir uns wiederholt überzeugten, genaue Werte.

Über den Gang der Bestimmungen sich weiter auszubreiten hat hier keinen Sinn, da die Bestimmungen in wässriger Lösung sehr einfach sind; nur muss die zugesetzte Menge von *Folin's* Reagens dem Harnsäuregehalt der Lösung einigermaßen entsprechen; denn bei einem gewissen Überschuss tritt Trübung und Ausfällung ein, während bei Mangel an Reagens die Färbung eine zu schwache Konzentration anzeigt. Ebenso muss überall die gleiche Cyanidmenge angewendet werden, da zu grosse Mengen durch Vertiefung der Färbung leicht falsche Werte vortäuschen⁴⁾. Die Bestimmung kann nach dieser *Benedict's*chen Methode sofort nach dem Auffüllen mit Wasser erfolgen, doch hat sich eine Nachbestimmung nach ca. 5 Minuten als zweckmässig erwiesen, da sich die Farbe gelegentlich noch etwas vertieft. Die Vergleichslösung wurde für jede Bestimmungsserie zugleich mit den Versuchslösungen angesetzt, was sich insofern empfiehlt, als sonst 10–15 Minuten gewartet werden muss, bis die Versuchslösungen die entsprechende Farbtiefe erlangt haben, was auch dann noch nicht immer zutrifft.

II⁵⁾. Löslichkeitsversuche mit Harnsäure als Ausgangsmaterial.

a) Bei 15–18° C.

In unserer ersten Abhandlung teilten wir die experimentell festgestellten Werte für die Löslichkeit der Harnsäure bei variierender Wasserstoffionenkonzentration mit.

¹⁾ A. a. O. und in *Aberhalden*, Handbuch der bioch. Arbeitsmethoden, Heft 3, Abt. III, Teil A: Messung von p_H mit Indikatoren ohne Puffer. (Auflage 1922.)

²⁾ *Clark*, The hydrogen ion concentration. Baltimore 1920. Vgl. *Kolkhoff*, Der Gebrauch von Farbenindikatoren (Berlin, Springer 1922).

³⁾ *St. R. Benedict* und *E. H. Hitchcock*, Journ. of Biol. chem. 20, 619 (1915); C. 1915, II, 675.

⁴⁾ *Morris* und *Macleod*, Journ. of Biol. chem. 50, 55 (1922).

⁵⁾ Vergl. *Helv.* 5, 688 (1922).

In seinem Werk „Die Wasserstoffionenkonzentration“¹⁾ führt *Michaelis* als Beispiel einer schwerlöslichen Säure die Harnsäure an, und berechnet ihre Löslichkeit auf Grund des Massenwirkungsgesetzes. Er erhält dadurch eine Formel, die bei einer bestimmten Temperatur die Berechnung der Löslichkeit der Harnsäure für jede beliebige Wasserstoffionenkonzentration gestattet.

Wie aus Tafel I ersichtlich ist, stimmen die Werte der ersten Mitteilung ziemlich gut mit den nach der *Michaelis*'schen Formel berechneten Löslichkeiten überein²⁾.

In weiteren Untersuchungen erhielten wir noch bessere Übereinstimmungen mit den berechneten Werten.

Die Ableitung der Formel ist nach *Michaelis*³⁾ folgende:
Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt die Formel

$$\frac{[\text{Säureanionen}] \times [H^+]}{[\text{undissoziierte Säure}]} = k$$

wobei k die Dissoziationskonstante ist, auch für Harnsäurelösungen (wenigstens solange sie nicht auch in der 2. Stufe zu dissoziieren beginnt⁴⁾, oder andere Einflüsse überwiegen). Die Konzentration der undissoziierten Säure ist nun gleich der „partiellen Löslichkeit“ der Säure λ , und daher

$$[\text{Säureanionen}] = \frac{k \cdot \lambda}{[H^+]}$$

Die „totale Löslichkeit“ der Säure, A , ist also

$$A = \lambda + \frac{k \cdot \lambda}{[H^+]} = \lambda \cdot \frac{[H^+] + k}{[H^+]}$$

Die totale Löslichkeit A ist daher von der $[H^+]$ der Lösung abhängig, während die partielle Löslichkeit λ (für eine gegebene T) konstant ist. Dieser Rechnung ist die nur annähernd zutreffende Annahme zugrunde gelegt, dass das undissoziierte Salz der Säure nicht zugegen ist.

In einer n . HCl-Lösung ist die Ionisation der Harnsäure ganz unterdrückt. *His* und *Paul*⁵⁾ fanden in n . HCl eine Löslichkeit bei 18° von 1 Mol. in 7137 l.,

$$\lambda = 1,401 \cdot 10^{-4}.$$

Die Dissoziationskonstante der ersten Stufe k beträgt nach denselben Autoren $1,5 \cdot 10^{-6}$. Hiernach wäre bei einer beliebigen h ($h = H$ -Ionenkonzentration = $[H^+] =$ Wasserstoffzahl) bei 18°

$$A = 1,40 \cdot 10^{-4} \left(\frac{h + 1,5 \cdot 10^{-6}}{h} \right)$$

¹⁾ A. a. O. S. 64ff.

²⁾ Die etwas höheren Werte werden am wahrscheinlichsten auf die Versuchstemperatur von 22° zurückzuführen sein.

³⁾ A. a. O. S. 66.

⁴⁾ *Kanitz*, H. 116, 96 (1921).

⁵⁾ H. 31, 1 (1900).

Tabelle I.

PH	berechnet gr/l	A gr/l	KNa gr/l	B gr/l	A gr/l	Na gr/l	K gr/l	Ac. cm ³	Ess. cm ³	prim. sek Phos.	
										cm ³	cm ³
3,24	0,02360	0,0271						0,3	9,7		
3,84		0,0297						1,1	8,9		
4,0	0,02390										
4,44		0,0312						3,3	6,7		
4,5	0,02465										
5,0	0,0271	0,0333						6,4	3,6		
5,2	0,0298										
5,4	0,0324	0,045						8,0	2,0		
5,6	0,0376	0,0455			0,046	0,035	0,032	8,9	1,1	9,5	0,5
5,8	0,0465	0,063	0,011		0,064	0,042		9,2	0,8	9,2	0,8
5,9		0,111						9,5	0,5		
6,0	0,0589	0,142	0,062		0,13	0,058	0,056	9,7	0,3	8,8	1,2
6,2	0,0795	0,217	0,097		0,29	0,080	0,08	9,8	0,2	8,2	1,8
6,3		0,25									
6,4	0,1123		0,166			0,120	0,112			7,3	2,7
6,6	0,1640		0,217			0,170	0,18	Bors.	Borax	6,3	3,7
6,8	0,2465		0,357	0,37		0,270	0,220	9,7	0,3	5,0	5,0
7,0	0,36		0,50			0,43	0,357			3,9	6,1
7,2	0,583		0,816			0,540	0,60			2,7	7,3
7,4	0,911		1,1			0,970	0,877			1,8	8,2
7,6	1,43		1,48	1,54		1,20	(1,00)	8,5	1,5	1,2	8,8
7,8	2,25		(1,74)	2,08		(1,33)	(1,19)	8,0	2,0	0,6	9,4
8,0	3,56		(2,22)	3,44		(1,39)	(1,19)	7,0	3,0	0,3	9,7
8,2	5,62		(2,50)	(3,77)				6,5	3,5		
8,5				(5,26)				5,0	5,0		
8,7				(6,25)				4,0	6,0		

Die Werte der 3., 4. und 5. Kolonne sind die in der ersten Mitteilung veröffentlichten Versuche ($T = 22^{\circ} C$), die übrigen sind neu ($T = 15-18^{\circ} C$).

Wir sind bei den Versuchen unserer ersten Mitteilung so vorgegangen, dass wir, um eine vollkommene Sättigung zu erreichen, zunächst Lösungen mit Bodenkörper stark schüttelten und dann die Lösungen noch zwei Tage stehen liessen und erst am dritten Tage die Bestimmung ausführten. Der Einfluss dieses Verfahrens auf die Löslichkeit ist ein überraschend grosser; denn als wir neuerdings mehrere Lösungen an aufeinander folgenden Tagen bestimmten, fanden wir Änderungen von einer Stärke, die Versuchsfehler ausschliessen lassen.

Nr.	pH	26. II. gr/l	27. II. gr/l
286	7,01	0,357	0,534
288	7,40	0,704	0,879
290	7,82	0,819	1,19

Es ist weiter zu bemerken, dass diese Lösungen für die erste Bestimmung filtriert worden waren und das Filtrat durchaus klar war, sodass die Zunahme nicht dadurch erklärbar ist, dass aus dem Bodensatz sich noch mehr Harnsäure löst (was auch gelegentlich beobachtet wurde.) Es scheint also, dass auch in wässriger resp. Phosphatlösung die Harnsäure sich in einer mit *Folin's* Reagens nicht nachweisbaren, „gebundenen“ Form finden kann. Ob wir es dabei mit einer Komplexverbindung der Harnsäure mit der Phosphorsäure zu tun haben, wie wir es in der ersten Mitteilung als wahrscheinlich bezeichneten, oder ob es sich um Spaltungen eines Harnsäure-urat-Komplexes oder um eine Dissoziation von Molekelaggregaten handelt, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen. Wichtig ist, dass ganz dieselbe Erscheinung von anderen Autoren auch im Blute und in Eiweiss-lösungen gefunden wurde¹⁾, sodass dies in kolloidaler Lösung gefundene Phänomen auch in reiner wässriger anorganischer Lösung sich zeigt, also nicht ein Charakteristikum des kolloiden Milieus der organischen Flüssigkeiten ist, oder gar als physiologischer Vorgang anzusehen ist.

Da das Ammoniumsalz der Harnsäure als das am schwersten lösliche Alkalisalz der Harnsäure angesehen wird (was von *Kohler* bestritten wird), ist es interessant, dass sich die Harnsäure in Ammoniumphosphat-Gemischen bis fast zum Neutralpunkt ganz gleich löst wie in (Na), (KNa) und (K). Es wurde auch von *Schade*²⁾ festgestellt, dass sich ebenso gut mit Ammoniumurat Gallerten darstellen lassen, wie mit den Salzen der anderen Alkalien, wenn bei der Darstellung der Neutralpunkt nicht überschritten wird. Die Anwesenheit von Ammonium-salzen bzw. -ionen hat also auf die Löslichkeit der Harnsäure bis zu p_H 6,8 keinen Einfluss; jenseits von 7,0 ist ein solcher schon sofort zu erkennen.

¹⁾ *S. R. Benedict*, Journ. of Biol. chem. **20**, 619 (1915); *A. Bornstein* und *W. Griesbach*, Bio. Z. **101**, 184 (1920); **106**, 190 (1920); Verh. d. dtsh. Kongr. f. inn. Med. **1921**, S. 195; *Morris* und *Macleod*, Journ. of Biol. chem. **50**, 55 (1922); *Guillaumin*, Compt. rend. Soc. biol. **86**, 5 (1922); *Pincussen*, Bio. Z. **134**, 447 (1923).

²⁾ Z. f. Klin. Med. **93**, 1 (1922).

Reihe XXIV.

Nr.	p _H	NH ₄ H ₂ PO ₄ cm ³	(NH ₄) ₂ HPO ₄ cm ³	ber. gr/l	gef. gr/l
336	7,1	5	5	0,47	0,20
337	6,8	6	4	0,246	0,26
338	6,75	7	3	0,22	0,21
339	6,55	8	2	0,15	0,159
340	6,30	9	1	0,098	0,107

Die p_H-Bestimmung vor und nach dem Schütteln ergab, dass sich die [H⁺] nicht verändert hatte.

Es ist wichtig, dass sich Ammoniumurat in reinem Wasser zu 0,276—0,415 gr Harnsäure pro Liter löst, was gerade einem p_H von 6,8—7,0 entsprechen würde. Es wurde auch von *F. Gudzent*¹⁾ nachgewiesen, dass eine Ammoniumuratlösung sauer reagiere, und er berechnete deren p_H (infolge der Hydrolyse) auf 6,7. Für die anderen Urate gilt das gleiche: *Ihre Löslichkeit entspricht dem p_H, das sich durch die Hydrolyse des Salzes einstellt.* Somit ist auch die verschiedene Löslichkeit der Urate, ihre Schwerlöslichkeit und die Inkonstanz ihrer Lösungen erklärt. Wir haben es also auch bei reinen Uratlösungen z. T. mit „übersättigten“ Lösungen der durch Hydrolyse entstandenen Harnsäure zu tun.

Tabelle II.

	LiHU ?H ₂ O?	KHU	NaHU -H ₂ O	NH ₄ HU
Löslichkeit gr/l (<i>Mischform</i>)	2,719	1,53	0,8328	0,414
davon Harnsäure	(2,627)	1,249	0,675	0,367
p _H (gefordert)	(7,9)	7,55—7,6	7,3	7,0
<i>Lactamform</i> : gr U/l		1,70	0,9574	0,415
p _H (gefordert)		7,7	7,4	7,05
p _H (nach <i>Gudzent</i> berechnet)		7,8	7,7	
<i>Lactimform</i> : gr/l		1,13	0,637	0,276
p _H (gefordert)		7,5	7,3	6,85
p _H (<i>Gudzent</i>)		7,7	7,6	6,7

p_H (gefordert) = nach der für Harnsäure angegebenen Formel gefordert, wenn die Löslichkeit des Salzes derjenigen der Harnsäure in Pufferlösung vom entsprechenden p_H entspricht.

¹⁾ H. 60, 25 (1909).

Die von *F. Gudzent* berechneten p_H -Werte sind etwas zu hoch, worauf schon *A. Kanitz*¹⁾ hinwies; aber wie man aus der beigefügten, von mir nach der Formel berechneten Zahlen sieht, nicht erheblich.

Wir untersuchten weiterhin, ob in Phosphatlösungen von höherer Konzentration die Löslichkeit der Harnsäure gleich bleibe; diesen Versuchen ist aber durch die relative Schwerlöslichkeit des sekundären Phosphats eine Grenze gesetzt. Da wir 1-molare Lösungen anwandten, konnten wir nur bis zum Neutralpunkt untersuchen. Es zeigte sich, dass bei dieser Salzkonzentration die Löslichkeit nicht verändert ist, wenn wir das p_H genau bestimmen. Denn da der Dissoziationszustand des sekundären Phosphats stark von seiner Konzentration abhängig ist²⁾, ist in 1-mol. Lösungen das p_H gegenüber 0,067-mol. Lösungen nach links verschoben.

Reihe XV.

Nr.	p_H	1-mol. NaH_2PO_4 cm^3	1-mol. Na_2HPO_4 cm^3	Harnsäure: gr/l	
				ber.	gef.
209	5,89 [6,0]	8,8	1,2	0,05	0,044
210	6,4 [6,5]	6,7	3,3	0,112	0,110
211	6,9 [7,0]	3,9	6,1	0,30	0,27
213	4,5	10,0		0,025	0,025

Die Werte in [] geben das p_H von 0,067-mol. Lösungen an, bei gleichem Verhältnis.

G. Rüdell hat behauptet³⁾, dass Harnsäure in Harnstofflösungen leichter löslich ist als in reinem Wasser und dass bei genügender Konzentration (10-proz. Harnstofflösung) eine Harnsäure-Harnstoffverbindung ausfalle. Schon von *W. His jr.* und *Th. Paul*⁴⁾ und von *F. Gudzent*⁵⁾ wurde diese Behauptung zurückgewiesen und auch durch unsere Versuche mit 3-proz. Harnstofflösung mit bestimmtem p_H ergab sich, dass die Löslichkeitserhöhung in Harnstofflösungen nur durch eine Veränderung der $[\text{H}\cdot]$ verursacht wurde.

b) Im Thermostaten bei 37° C.

Da sich der Einfluss der $[\text{H}\cdot]$ auf die Löslichkeit der Harnsäure bei 18° C als so wichtig erwies, war zu erwarten, dass sie auch bei 37°

¹⁾ H. 116, 96 (1921).

²⁾ Vergl. *Michaelis*, a. a. O. S. 39.

³⁾ Arch. f. Path. und Pharm. 30 (1892).

⁴⁾ H. 31, 1 (1900).

⁵⁾ H. 63, 455 (1909).

Reihe XIII.

Nr.	p _H	Na-Ac. cm ³	Essigs. cm ³	U [†] . gr	Harnsäure: gr/l		
					ber.	gef.	ohne U [†] . gef.
185	5,0	6,4	3,6	0,3		0,020	0,03
186	5,6	8,7	1,3	0,3		0,058	-0,065
187	6,0	9,7	0,3	0,3		0,204	-0,217
		KH ₂ PO ₄	K ₂ HPO ₄				
188	5,6	9,5	0,5	0,3	0,038	0,038	
189	6,0	8,8	1,2	0,3	0,058	0,060	
190	6,5	6,7	3,3	0,3	0,150	0,152	
191	7,35	2,0	8,0	0,3	0,82	0,77	

in gleichem Sinne wirke, was auch tatsächlich der Fall ist. Wir können auch hier die Werte berechnen. Zwar fanden wir keine Angabe über die Löslichkeit der Harnsäure in n. HCl bei 37°, doch lässt sich diese leicht aus den bekannten, von *F. Gudzent* bestimmten Werten berechnen. *F. Gudzent* bestimmte die Löslichkeit der Harnsäure bei 37° in reinem Wasser zu 0,0649 gr/l und die Dissoziationskonstante zu $2,3 \times 10^{-6}$. Die [H⁺] dieser Lösung berechnet sich nach der Formel $[H^+] = \sqrt{k[A]}$ (für schwache Säuren mit einer Dissoziation < 1%¹⁾) zu 4,5259, wenn *k* die Dissoziationskonstante für 37° und [*A*] die Konzentration der undissoziierten Säure ist, die der gesamten Säure gleichgesetzt werden kann. Daraus berechnet sich die Löslichkeit bei vollständiger Zurückdrängung der Dissoziation zu 0,0602 gr/l, also 1 Mol in 2791 l und λ zu $3,582 \times 10^{-4}$.

Nach *F. Gudzent* erreichen sowohl Harnsäure- wie Uratlösungen bei 37° die Sättigung nach 15 Minuten. Wir liessen darum die Versuche im Thermostaten während 20 Minuten kräftig schütteln. Die Lösungen waren vorher in Wasser bei 38° vorgewärmt und in Stichproben auf ihre Temperatur geprüft. Nach dem Schütteln wurde im Thermostaten durch vorgewärmte Filter abfiltriert und bei Zimmertemperatur bestimmt. Es zeigte sich aber, dass die Versuche bis p_H 5,0 erst nach zwei Stunden Schütteln gesättigt waren und nach vier Stunden Schütteln dann noch die gleichen Werte zeigten (andere Lösungen), die von p_H 4,44—3,24 niedriger waren, als berechnet worden war. (Siehe Tabelle III.) Von p_H 5,0—7,0 stimmen die gefundenen Werte gut mit den berechneten überein, sodass also in diesem Bereich, unter diesen Versuchsbedingungen, die [H⁺] allein für die Löslichkeits-

¹⁾ *Michaelis*, a. a. O. S. 35.

erhöhung verantwortlich zu machen ist, während in den Zonen unterhalb 5,0 und über 7,0 die angegebene Formel nicht mehr ausreicht. Ja, man sieht, dass die Harnsäurelöslichkeit unter p_H 4,5, wo kein Urat mehr neben Harnsäure in Lösung ist, der Löslichkeit der undissoziierten Harnsäure bei 18° zustrebt.

Tabelle III.

Nr.	p_H	Harnsäure: gr/l				Acetat cm ³	Essigs. cm ³
		ber.	gef. nach 20 Min.	2 Std.	4 Std.		
295	3,24	0,0614	0,0389	0,0412	0,0412	0,3	9,7
296	3,84	0,0646	0,0410		0,0454	1,11	8,89
297	4,44	0,0646	0,0431	0,0493	0,0526	3,33	6,67
298	5,05	0,0758	0,0605	0,0752		6,67	3,33
299	5,35	0,095	0,0798			8,0	2,0
300	5,66	0,115	0,115	0,128		8,89	1,11
301	5,80	0,147	0,167!			9,24	0,76
302	5,90		0,20!			9,52	0,48
303	6,00	0,199	0,267!!			9,74	0,26
304	6,20	0,28	0,328!			9,84	0,16
						KH ₂ PO ₄ cm ³	Na ₂ HPO ₄ cm ³
305	5,6	0,115	0,125			9,5	0,5
306	5,8	0,147	0,174!			9,2	0,8
307	6,0	0,199	0,274!!			8,8	1,2
308	6,2	0,28	0,318!			8,2	1,8
309	6,4	0,408	0,432			7,3	2,7
310	6,6	0,612	0,610			6,3	3,7
311	6,8	0,930	0,941			5,0	5,0
312	7,0	1,44	1,55			3,9	6,1
314	7,2	2,25	1,71			2,7	7,3
315	7,4	3,52	2,14			1,8	8,2
318	7,6		2,32			1,2	8,8
319	7,8		2,73			0,6	9,4
320	8,0		2,69			0,3	9,7
321	8,2		3,0			0,08	9,92

Man beachte, dass in der Zone um p_H 6,0 (5,8—6,2), die gefundenen Werte die berechneten am meisten übertreffen (!).

Auch bei 37° können die Löslichkeitswerte der Urate gut unter die für die Harnsäure gefundenen Werte eingereiht werden, was wiederum ihre Abhängigkeit von der H·OH'-Ionenkonzentration der Lösung beweist. Da sich die Dissoziationskonstante des Wassers mit der Tem-

peratur stark ändert und der Neutralpunkt bei 37° bei 6,75 liegt¹⁾, verändert sich auch die H'-OH'-Ionenkonzentration der reinen Uratlösungen, da sie ja abhängig ist von der Dissoziation und Hydrolyse der Urate. Die Werte für das Kalium-, Natrium- und Ammoniumurat sind nach *F. Gudzent*²⁾, die des Lithiumurats nach *Vicario*³⁾ angeführt.

Tabelle IV.

	LiHU	KHU	NaHU	NH ₄ HU
Löslichk. gr/l (Mischform) . .	2,76	2,70	1,50	0,74
davon U gr/l	2,67	2,187	1,22	0,67
pH (gefordert)	7,3	7,2	6,95	6,62
Lactamform: gr U/l		3,04	1,725	0,733
pH (gefordert)		7,3	7,22	6,7
Lactimform: gr U/l		2,01	1,13	0,49
pH (gefordert)		7,2	6,85	6,5

Wenn wir also die Verschiebung des Neutralpunktes ins Auge fassen, so haben die Uratlösungen genau die gleiche Alkaleszenz wie bei 18°.

Wesentlich scheint es uns zu sein, dass sich die Löslichkeitsverhältnisse der harnsauren Salze physikalisch-chemisch einfach deuten lassen, und die Annahme besonderer chemischer Konstitutionsunterschiede sich also erübrigt; eine rein physikalisch-chemische Betrachtung unter Zugrundelegung des Massenwirkungsgesetzes genügt also vollkommen, um alle beobachteten Tatsachen einheitlich darzustellen.

III. Löslichkeitsversuche mit harnsaurem Natrium (NaHU) als Ausgangsmaterial.

Unsere Versuche verlangten auch eine Ergänzung nach der Richtung hin, dass wir Mononatriumurat als Bodenkörper anstatt Harnsäure verwandten. Wie wir sehen werden, hat sich dieser Punkt als von grosser Wichtigkeit ergeben.

¹⁾ *Michaelis*, a. a. O. S. 24.

²⁾ H. 60, 25 (1909)

³⁾ Journ. de Pharm. et de Chimie [6], 15, 265 (1902).

Wie wir oben gezeigt haben, fallen die Löslichkeitswerte für die harnsauren Salze in reinem Wasser zusammen mit den Werten für Harnsäure in Pufferlösungen von entsprechendem p_H . Es war nun zu prüfen, ob, wenn wir von freier Harnsäure oder von Natriumurat ausgehen, nur das herrschende p_H den Löslichkeitsgrad bestimme.

*W. E. Ringer*¹⁾ fand auch nach drei- bis zehntägigem Schütteln von NaHU mit $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$ z. B. in zwei Fällen übereinstimmende Werte: einem p_H von 5,97 entsprach der Wert von 208,0 und p_H 6,10 210,8 mgr Harnsäure. Auf die übrigen Erfahrungen gehen wir weiter unten ein. Ebenso erhielten *H. Bechhold* und *Ziegler*²⁾ in sterilem Serum, für Mononatriumurat und Harnsäure als Ausgangsmaterial bei längerem Schütteln (6 Wochen altes Serum, 2×24 Stunden für NaHU, 14×24 Stunden für U; beim frischen Serum 24 Stunden für NaHU, 2×24 Std. für U) die gleichen Endresultate, wobei allerdings der umgekehrte Vorgang stattfand, dass sich nämlich die „Harnsäure“ resp. das aus ihr gebildete NaHU infolge der Natriumionenkonzentration schliesslich in dasselbe Gleichgewicht einstellte, wie wenn sie von Mononatriumurat ausgingen (man beachte aber die lange Schütteldauer!).

Da nach den Angaben von *F. Gudzent*³⁾ eine wässrige Lösung von NaHU nach 45 Minuten und von KHU nach zwei Stunden gesättigt ist und wir die Versuche mit Harnsäure als Ausgangsmaterial zwei Stunden geschüttelt hatten, liessen wir die Versuche 1—2 Stunden, meist aber 2 Stunden schütteln. Die Resultate der von Natriumionen freien Puffergemische (*a*, *K*) gaben auch einheitliche Werte, die aber von p_H 4,5 an (p_H einer reinen wässrigen Harnsäurelösung!) um ein Vielfaches grösser waren als diejenigen mit Harnsäure als Ausgangsmaterial. Erst bei p_H 7,3 (p_H einer reinen Natriumuratlösung!) fallen die Werte wieder einigermaßen zusammen. Ähnliche Resultate ergaben auch Lösungen, die Natriumionen in geringer Menge enthielten [(*A*) bis p_H 5,0; (*KNa*) gelegentlich bis p_H 6,0].

In dieser Hinsicht müssen wir auch auf die Werte in der ersten Mitteilung⁴⁾ und oben hinweisen, die beim Schütteln von Harnsäure in Na-Acetat-Essigsäure erhalten wurden, und erwähnen, dass noch

¹⁾ H. 67, 348 (1910).

²⁾ Bio. Z. 64, 480 (1914).

³⁾ H. 60, 25 (1909).

⁴⁾ Helv. 5, 688ff. (1922).

bei p_H 6,2 in einem Fall mit einem Harnsäuregehalte von 0,29 gr/l die *K*-Kurve erreicht wurde, was nicht allein durch die an dieser Kurvenstelle nicht bedeutungslose p_H -Verschiebung (nachgeprüft 6,4), sondern hauptsächlich durch Bildung von NaHU erklärt werden kann.

a) Versuche bei 15-18° C.

Als Natriumurat wurde mit gleichen Resultaten verwendet: 1. ein nach den Vorschriften von *Gudzent*¹⁾ hergestelltes Präparat, und 2. ein von der Firma *Merck* geliefertes Natrium uricum.

Ein Teil der Versuche wurde (wie die Versuche der Mitteilung 1²⁾) nach dem von *Mandel* und *Steudel*³⁾ angegebenen Verfahren bestimmt, die meisten aber, mit gleichen Resultaten, nach dem oben angegebenen *S. R. Benedict*'schen Verfahren, das, wegen seiner grösseren Einfachheit in wässrigen Salzlösungen, die Bestimmungen in wesentlich kürzerer Zeit ausführen lässt.

Wir werden uns im folgenden darauf beschränken, die einzelnen Versuchsreihen in einer Tabelle zusammenzustellen, und nur die Charakteristika der einzelnen Reihen vorausschicken, da wegen der grossen Versuchszahl und den ebenfalls oft grossen Differenzen nur die vergleichende Betrachtung von Wert ist. Die Puffergemische werden nur in den oben⁴⁾ angegebenen Abkürzungen beigelegt.

Reihe II: A, KN, Versuche 2 Minuten von Hand geschüttelt (Vorversuch), nach 2 Tagen abfiltriert und bestimmt.

Reihe IV: A, Na, KNa, B. Versuche 2 Stunden geschüttelt, A, Na, KNa am folgenden Tage abfiltriert und bestimmt, B nach 17 Tagen.

Reihe V: A. Versuche 2 Stunden geschüttelt, nach 7 Tagen bestimmt.

Reihen VI: A; **VII:** A; **VIII:** A, Na, KNa; **X:** A, Na, KNa, B, NaB. Versuche 2 Stunden geschüttelt, am folgenden Tage bestimmt.

Reihe XII: K. Die Versuche wurden 1½ Stunden geschüttelt, nach Chloroformzusatz (2—5 Tropfen) 4 Wochen mit Bodensatz stehen gelassen und dann bestimmt (Korkverschluss ohne Paraffin).

Reihen XXI: K; **XXV:** a; **XXVII:** K. Die Versuche wurden 1 Stunde, 2½ Stunden, 2 Stunden geschüttelt, sofort bestimmt.

¹⁾ H. 56, 150 (1908).

²⁾ Helv. 5, 688 ff. (1922).

³⁾ Minimetriche Blutuntersuchungsmethoden. Berlin 1922.

⁴⁾ S. 562

Tabelle V.

Löslichkeit des NaHU.

Die Werte beziehen sich auf Harnsäure in gr/l, nicht auf NaHU.

pH	Pufferl.	II & XII	IV	VI u. VIII	VII u. VIII V	X	XXI, XXV u. XXVII
3,24	(A)	0,043	0,0415		0,0175	0,0245	
	(a)						0,025
3,5	(A)				0,0152		
3,7	(A)				0,0132	0,0245	
3,84	(a)						0,028
4,44	(A)	0,053	0,0514		0,024	0,0285	
	(a)						0,028
4,8	(A)				0,0333	0,047	
	(a)						0,050
5,0	(A)	0,059		0,051	0,044	0,056	
	(a)						0,062
5,2	(A)		0,035	0,04	0,0405		
5,3	(A)			0,0585	0,038		
	(a)						0,109
5,4	(A)			0,051	0,032		
5,5	(A)			0,044	0,027	0,029	
5,6	(A)		0,076	0,041	0,061		
	(Na)		0,1429			0,072	
	(KNa)			0,1515		0,145	
	(K)	0,166					0,166
5,66	(A)		0,1003	0,040	0,072		
	(a)						0,1667
5,7	(A)		0,071	0,030	0,025		
5,8	(A)		0,064				
	(a)						0,207
	(Na)		0,111		0,050		
	(KNa)			0,13			
	(K)						0,182
5,9	(A)	0,135	0,08	0,063			
	(KNa)	0,212					
6,0	(a)						0,229
	(Na)		0,089		0,042		
	(KNa)		0,222	0,135		0,185	
	(K)	0,18					0,235
6,2	(A)		0,060				
	(a)						0,267
	(K)	0,22					0,276
	(NaK)			0,135			
	(Na)		0,081		0,043		

P _H	Pufferl.	II	IV	IV	VIII	VIII	X	X	XXI u. XXVII
6,4	(Na) (KNa) (K)	0,2	0,063		0,043	0,069			0,40
6,6	(Na) (KNa) (K)				0,0425	0,068			0,43
6,8	(Na) (KNa) (K)		0,035		0,025	0,073	0,037	0,049	0,492
7,0	Na) (KNa) (K)	0,093	0,038	0,052	0,021	0,040			0,510 0,649
7,09	(B)		0,040				0,0395		
7,2	(K)								0,735
7,35	(Na) (KNa)	0,052	0,020			0,026			
7,4	(Na) (KNa) (K)						0,019	0,029	0,746
7,6	(KNa) (K) (B)	0,04		0,039			0,038		0,64
7,8	(Na) (KNa) (K)	0,036	0,015						0,724
8,0	(Na) (KNa) (K) (B)	0,045	0,031	0,031			0,017	0,022	0,609
8,69	(B)			0,024			0,026		
9,67	(NaB)						0,030		
11,08	(NaB)						0,050		

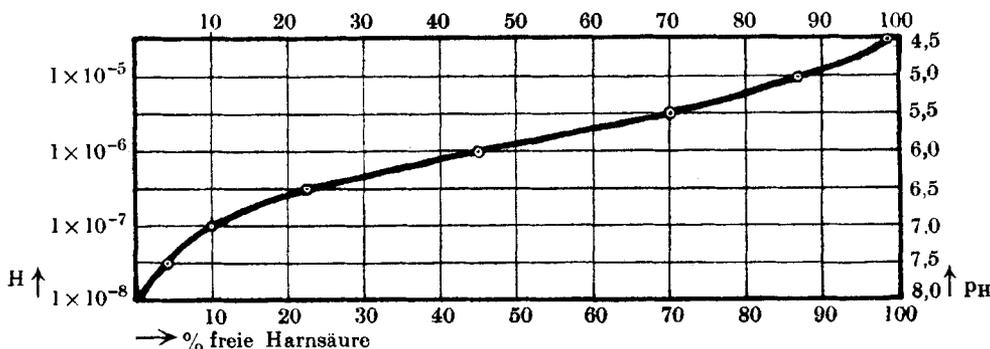
Aus der Tabelle und den Kurven (s. Schluss) ergibt sich ohne weiteres, wie grossen Schwankungen wir bei diesen Versuchen begegnen, und wie schwierig es ist, hier Gesetzmässigkeiten herauszufinden, doch aber glauben wir gegenüber den ähnlich unübersichtlichen Versuchen, die sich an das Problem der Quadriurate anschlossen¹⁾ und gegenüber

¹⁾ *W. Roberts*, Brit. Med. Journ. 1892, I, 1285 und 1347; II, 6 und 61. — *W. E. Ringer*, H. 60, 341 (1909); 67, 332 (1910). — *F. Gudzent* H. 63, 455 (1909). — *R. Kohler*, H. 88, 259 (1913). — Erg. d. inn. Med. u. Kinderhkd. 17, 473 (1919).

den Versuchen mit übersättigten und kolloiden Harnsäure-Lösungen¹⁾, dass bei dieser Versuchsanordnung doch Gesetzmässigkeiten deutlich hervortreten.

Wir befinden uns in der von *H. Schade*²⁾ so genannten Neutralzone (*N-Zone*) von p_H 5,0—7,0, die auch von *Kohler*³⁾ angeführt wird, wobei er sagt: „Es scheint also so, als ob die Harnsäure selbst das Ausfallen des Urats hemmt“, „es ist, wie wenn wir es mit einem Körper von höherer Löslichkeit zu tun hätten“. *H. Schade* macht darauf aufmerksam, dass nach Untersuchungen von *L. J. Henderson* und *K. Spiro*⁴⁾ diese wegen der Harnreaktion so besonders wichtige Zone dadurch ausgezeichnet ist, dass neben Harnsäure stets noch Urat vorhanden ist, bei p_H 5,9 zu gleichen Teilen, dass ebenfalls in diese Zone „das Maximum der Kolloidstabilisierung und das Maximum der Löslichhaltung fällt“, und dass Kolloide, die in dieser Zone erhalten werden, wie Ampholyte sich verhalten, also auch das Maximum der Ausflockungsgeschwindigkeit zeigen, was er auf einen „Adsorptionskomplex“ zwischen Natriumurat und Harnsäure zurückführt.

Kurve nach *L. J. Henderson* und *K. Spiro*
über das Verhältnis von freier Harnsäure zu Urat bei verschiedenen
Wasserstoffionenkonzentrationen.



Ferner wies *R. Kohler* nach⁵⁾, dass Harnsäure in Uratlösungen im Mittel zu 0,220—0,240 gr/l löslich ist, wobei nur ein geringer Unter-

¹⁾ *R. Kohler*, *H. Bechhold* und *Ziegler*, *Bio. Z.* **20**, 189 (1909); **24**, 146 (1910); **64**, 471 (1914). — *Schade* und *Boden*, *H.* **83**, 347 (1913). — *H. Schade*, *Zeitschr. f. klin. Med.* **93**, 1 (1922).

²⁾ *H. Schade*, a. a. O. S. 17.

³⁾ *R. Kohler*, a. a. O. S. 543.

⁴⁾ *Bio. Z.* **15**, 114 (1908).

⁵⁾ *H.* **88**, 259 (1913).

schied zu konstatieren ist zwischen gesättigten und verdünnteren Uratlösungen. Weiter könnten wir nach unseren Untersuchungen die Möglichkeit der Bildung eines „Adsorptionskomplexes“ zwischen Natriumurat und Kaliumurat annehmen (vgl. auch die Resultate der Löslichkeit von Harnsäure in K-Na-Phosphat in der ersten Mitteilung¹⁾ mit derjenigen in Na-Na-Phosphat und K-K-Phosphat vom Neutralpunkt an aufwärts), wobei schon eine geringe Menge von K-Ionen genügt, um die Löslichkeit zu erhöhen. Dass K- und Mg-Ionen den Ausfall des Natriumurats aus Salzlösungen hemmen, fanden *H. Bechhold* und *Ziegler*²⁾ im Blutserum, wenn sie zu einer an Natriumurat gesättigten salzfreien Serumalbuminlösung die *Adler'schen* Serumsalze³⁾ zusetzten, wobei nach und nach alles NaCl durch KCl resp. MgCl₂ ersetzt wurde. Die Niederschlagsbildung war schon mit $\frac{3}{4}$ NaCl und $\frac{1}{4}$ KCl stark gehemmt, am stärksten bei $\frac{1}{4}$ NaCl und $\frac{3}{4}$ KCl. Auch *W. Roberts*⁴⁾ wies nach, dass K-Salze die Löslichkeit des Natriumurats eher fördern als hemmen, während Mg-Salze schwach, Ca- und NH₄-Salze stark hemmten. So hätten wir es gar nicht mit der Lösung der Harnsäure oder des Natriumurats, sondern eines komplizierteren „Körpers“ zu tun. Wir werden weiter unten aber noch eine andere Erklärung dafür geben.

Nun treten zwar in Niederschlägen aus „Harnsäurelösungen“ oft auch andere Lösungsbestandteile auf; so wurde von *R. Kohler*⁵⁾ Adsorption von Essigsäure aus Acetatlösungen, durch *E. Pfeiffer*⁶⁾ von „Phosphorsäure“ aus Phosphatlösungen nachgewiesen.

Der Annahme einer primären Adsorptionsverbindung (im Gegensatz zu Adsorptionskomplexen, die vielleicht für die Löslichhaltung in Frage kommen) steht in unseren Versuchen der grosse Einfluss der Wasserstoffionen-Konzentration entgegen, der nur dann erklärbar ist, wenn freie Harnsäure-Ionen in Lösung sind. Dass aber Adsorptionskomplexe entstehen könnten, in denen die Harnsäure mit den gebräuchlichen Methoden nicht mehr nachweisbar ist, ist nicht ausgeschlossen. Jedenfalls kann nach *H. Schade* „ein Löslichkeitsverhalten von der einheitlichen Art, wie es bei den Krystalloiden in einfacher echter Lösung üblich ist, bei der Vielheit und Verschiedenheit dieser

¹⁾ Diese Zeitschr. 5, 688 (1922).

²⁾ Bio. Z. 64, 485 (1914).

³⁾ Journ. of Americ. Assoc. II, 9 (1908); vgl. *Gudzent*, H. 63, 455 (1909).

⁴⁾ Brit. Med. Journ. 1892, I, 1285, 1347; II, 6, 61.

⁵⁾ A. a. O. S. 509.

⁶⁾ Berl. klin. Wochenschr. 40 (1894).

Formarten der U-Übersättigungen (und alle Lösungen sind mehr oder weniger übersättigt) nicht mehr als gültig erwartet werden.“ (*H. Schade* a. a. O. S. 32). *H. Schade* und *Boden* sprechen ebenfalls¹⁾ von Adsorptionsverbindungen der kolloiden Harnsäure mit dem Alkali, doch möchten wir diese Ansicht nicht auf die frischen Lösungen anwenden, da diese noch gar kein Kolloid enthalten. Es liegen auch aus neuester Zeit Untersuchungen von *K. Harpuder*²⁾ vor „über die Adsorption der Harnsäure an Tierkohle und Suspensionskolloide und ihre Bindung an Eiweisskörper“, in denen er nachweist, dass eine typische Adsorptionskurve der Harnsäure an Tierkohle vorliegt, welche durch Salze beeinflusst wird. Er glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass nur die undissoziierte Harnsäuremolekel adsorbiert werde. Casein und Serumglobulin binden Harnsäure als Kation, während Albumin fast nicht bindet³⁾. Die Bindung an Suspensionskolloide ist von der gegensätzlichen Ladung des Kolloides gegenüber der Harnsäure abhängig. Die Bindung der Harnsäure in neutraler Lösung an neutrale Extrakte ist bis auf einen einzigen Versuch so gering, dass sie als Adsorptionserscheinung nicht in Betracht kommt. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Versuche über Adsorption an Tierkohle in unserer ersten Mitteilung hingewiesen⁴⁾. Die Adsorption bei Verwendung grosser Mengen Tierkohle und frisch hergestellter Harnsäurelösungen glauben wir auch nicht als Beweis für die kolloide Natur dieser Lösungen ansprechen zu dürfen.

Es möge in dieser Beziehung auch auf die neuerdings so stark diskutierte Frage der Harnsäurebindung im Körper hingewiesen werden (Uratohistechie)⁵⁾.

Auch in bezug auf die Untersuchungen über die „gebundene“ Harnsäure im Blut, deren Charakter noch durchaus unklar ist, kann hier nur auf das in der ersten Mitteilung⁶⁾ Gesagte und die neueste

¹⁾ *H.* 83, 347 (1913).

²⁾ *Z. f. d. ges. exp. Med.* 29 (1922).

³⁾ Vergl. *H. Bechhold* und *J. Ziegler*, *Bio. Z.* 64, 485 (1914).

⁴⁾ *A. a. O.* S. 701 (1922).

⁵⁾ Vergl. die Arbeiten aus neuester Zeit: *Gudzent*, *Med. Klin.* 16 (1921); *Gudzent, Wille* und *Keeser*, *Zeitschr. f. klin. Med.* 90 (1921); 94 (1922); *A. Schittenhelm* und *K. Harpuder*, *Zeitschr. f. d. ges. exp. Med.* 27 (1922); *F. Ueber*, *Deutsch. med. Wochenschr.* 47 (1921) (zusammenfassendes Referat); *George Graham*, *Quart. Journ. of med.* 14 (1920); *E. Starckenstein*, *Bio. Z.* 106, 139 (1920); *W. Griesbach*, *Bio. Z.* 101, 172 (1920).

⁶⁾ *A. a. O.* 699.

Literatur¹⁾ hingewiesen werden. Auch hier sollen Adsorptionskomplexe eine Rolle spielen.

Die Entstehung der „abnormen“ Löslichkeit in unseren Untersuchungen ist natürlich nicht dadurch bedingt, dass durch die Zufügung der Kationen etwa ein leichter lösliches Salz entstünde, wie man das so oft bei der Empfehlung der Lithiumtherapie der Gicht behauptet findet, sondern es handelt sich vielmehr nur darum, dass vorhandene Harnsäure durch den Zusatz alkalischen Salzes teilweise in das stark dissoziierte harnsaure Salz übergehen kann, aber selbstverständlich kommen wir niemals über die Löslichkeit des harnsauren Salzes in reinem Wasser hinaus. Man kann sich also vorstellen, dass aus Natriumurat durch Hydrolyse Harnsäure entsteht, die sich je nach der herrschenden H-Ionenkonzentration löst, wodurch sich wieder neues NaHU lösen und mit den Kationen entsprechend der Konzentration ins Gleichgewicht setzen kann. Da derartige Prozesse nachweislich nur mit sehr geringer Geschwindigkeit verlaufen, wird der Endzustand nur sehr allmählich erreicht. Es ist daher erklärlich, dass die vor Erreichung des Endzustandes beobachteten Werte keine in jedem Falle reproduzierbaren Resultate ergeben. Andererseits geht aus den neueren Untersuchungen hervor²⁾, dass wir die scheinbare Löslichkeitserhöhung nicht durch eine kolloide Harnsäurelösung erklären dürfen, da, wie schon oben kurz bemerkt, die Löslichkeitserhöhung schon zu einer Zeit eintritt, wo Kolloid noch nicht nachweisbar ist, wie auch *H. Schade* annimmt, dass sich das Kolloid erst nachträglich bilde und nur als die wichtigste Phase im Umwandlungsprozess: Ionen \rightleftharpoons Molekel \rightleftharpoons Molekelaggregate \rightleftharpoons Kolloid \rightarrow Krystalloid auftritt³⁾. So gross also die Rolle ist, die das Kolloid für die Lösungshaltung spielt⁴⁾, kann seine Bedeutung für die Entstehung der Lösungen nicht erwiesen werden.

Eine Schutzwirkung gegen die Ausfällung resp. krystalloide Umwandlung, wie sie für Kolloide im allgemeinen bekannt ist und für das Harnsäurekolloid von *H. Schade*⁵⁾ am Glykogen, nucleinsäuren

¹⁾ *S. R. Benedict*, Journ. of biol. chem. **20** (1915); *A. Bornstein* und *W. Griesbach*, Bio. Z. **101**, 106 (1920); Verhdlg. d. dtsh. Kongr. f. inn. Med. **1921**, S. 195; *Bass* und *Bernstein*, Bio. Z. **106**, 190 (1920); *Morris* und *Macleod*, Journ. of Biol. chem. **50** (1922); *Izar*, Annal. di clin. med. Jg. **10**, H. 1, S. 1–31 (1920); *Guillaumin* und *Weil*, *Mathieu-Pierre* und *Guillaumin*, Cpt. rend. d. séances de la Soc. de biol. **86**, H. 5, 6 und 12 (1922).

²⁾ Vergl. *Schade*, *Kohler*, *Gudzent*, *Bechhold* und *Ziegler* a. a. O. *Keeser* und *Zocher*, Kolloidchem. Beihefte **17**, 1–8 (1923).

³⁾ Vergl. *R. Höber*, Physik. Chemie der Zellen und Gewebe, 5. Aufl.

⁴⁾ Für die Unterscheidung zwischen „in Lösung bringen“ und „in Lösung halten“ und die Rolle der Kolloide dabei, vergl. *K. Spiro*, *Madelung-Festschrift*, Tübingen 1916, S. 64.

⁵⁾ A. a. O. S. 63.

Natrium, Casein, Globulin, Methylenblau u. a. m. nachgewiesen und im Harn¹⁾ von *E. Joel*²⁾ neuerdings durch den Einfluss der Kolloide wahrscheinlich gemacht wurde, könnte in Salzlösungen auch für die molekulardispersgelöste „Harnsäure“ bestehen, in dem Sinne, dass sich die Harnsäure und die Urate gegenseitig und die verschiedenen Urate untereinander vor dem Ausfallen schützen.

Aber auch eine solche Schutzwirkung, die bei der Löslichhaltung eine Rolle spielen mag, müssen wir zur Erklärung unserer Resultate gar nicht einmal heranziehen, da sich die Befunde, wie eine genauere Betrachtung der am besten übereinstimmenden Versuche ergibt, nach dem Massenwirkungsgesetz erklären lassen.

Wir können die Versuche von p_H 4,5—7,5 mit (A), (a), (Na), (KNa) [und (K) bis p_H 6,0] als Puffergemische in ein Dreieck fassen, dessen Basis (parallel zur p_H -Abscisse) die Löslichkeit der undissoziierten Harnsäuremolekel bildet und dessen Spitze auf der Ordinate mit dem Fusspunkt p_H 6,0 bei 0,229 gr pro Liter Harnsäure liegt (s. Kurven).

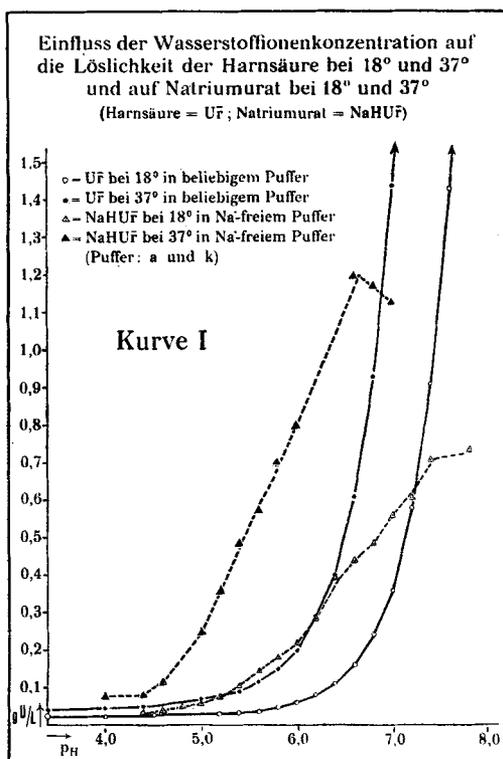


Fig. 2.

¹⁾ Vergl. *Lichtwitz*, H. **84**, 416 (1913).

²⁾ *Zeitschr. f. Urologie* **16** (1922).

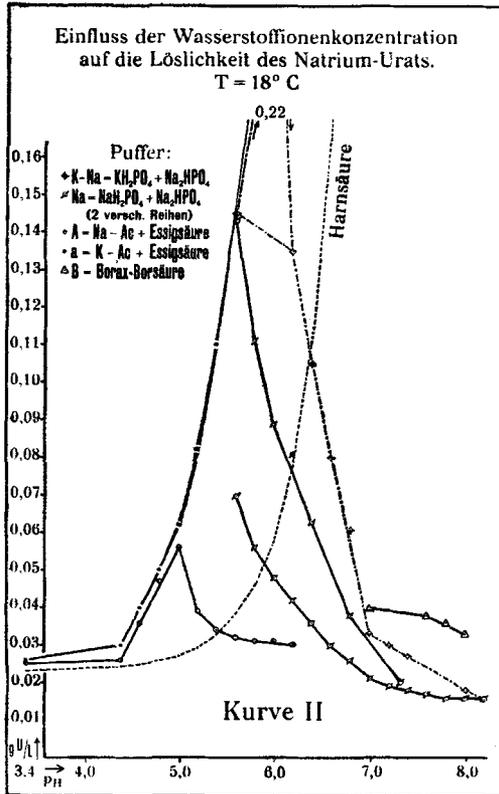


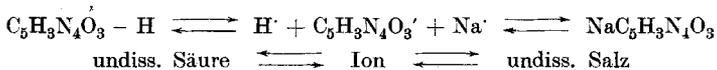
Fig. 3.

Der ansteigende Schenkel (p_H 4,5—6,0) wird durch die Löslichkeitswerte des Natriumurats in (a) und (K), also Natriumionen-freien Pufferlösungen gebildet, der absteigende Schenkel durch die Löslichkeit in (KNa). In diesem Dreieck liegen alle Löslichkeitswerte, die in den angeführten Natriumionen-haltigen Puffergemischen beim Schütteln mit Natriumurat erhalten wurden. Wie schon oben hingewiesen wurde, fällt die Basis mit derjenigen H-Ionenkonzentrationszone zusammen, in der neben Harnsäure immer auch Urat vorhanden ist, und die Spitze liegt bei p_H 6,0, wo beide zu gleichen Teilen in Lösung sind. Die (A)-Kurve folgt in den meisten Fällen bis p_H 5,0 dem ansteigenden Schenkel, die (KNa)-Kurve geht von ihm aus, die (Na)-Kurve strebt ihm zu und erreicht ihn in einem Fall bei p_H 5,6. Wir sehen also an den Kurven das Gemeinsame, dass sie aufsteigen, solange die H-Ionenkonzentration die Hauptrolle spielt, d. h. nicht weiter als

bis p_H 6,0, weil von dort ab das Salz und darum der Einfluss der Kationen überwiegt; dass sie sich der Abszisse wieder nähern, wenn die gleichnamigen Kationen die Dissoziation des Salzes wieder zurückdrängen. Für verschiedene Puffersysteme liegt selbstverständlich der Wendepunkt der Kurve nicht an derselben Stelle, da gemäss den verschiedenen Dissoziationskonstanten der Säuren auch die Kationenkonzentrationen für verschiedene p_H sich stark unterscheiden müssen. Der Wendepunkt wird aber p_H 6,0 nicht übersteigen können, da dort das Salz (Urat) und damit der Einfluss der gleichartigen Kationen überwiegt.

Die Kurve der Löslichkeit des Na-Urats in (K-K) steigt bis p_H 6,4 noch gleichmässig an, biegt dort aber ab und geht bei p_H 7,3 in die Kurve über, die beim Schütteln von Harnsäure im selben Puffergemisch bei sofortiger Bestimmung gefunden wurde, wo auch die Löslichkeit des Na-Urats in reinem Wasser liegt, was sich dadurch erklärt, dass dort neben Natriumurat nur noch Spuren von Harnsäure (2%) und K-Urat bestehen können.

Wenn wir in Betracht ziehen, dass je nach der bestehenden Wasserstoffionenkonzentration durch Hydrolyse aus Na-Urat Harnsäure und je nach der K-Ionenkonzentration K-Urat entsteht und gleichfalls mit durch Hydrolyse entstandener Harnsäure im Gleichgewicht ist, so sehen wir, wie schwierig es ist, die Ergebnisse auf Grund des Massenwirkungsgesetzes vorauszusehen. Wenn wir weiter daran denken, dass das Harnsäureion in Lösung jedenfalls sehr unbeständig ist und die Reaktion:



je nach den bestehenden Bedingungen allmählich nach links oder rechts in mehr oder weniger irreversibler Form, schneller oder langsamer, verläuft und dazu erst noch die verschiedenen Phasen: Ion \rightleftharpoons Molekel \rightleftharpoons Molekelaggregat \rightleftharpoons Kolloid \rightarrow Krystalloid mehr oder weniger rasch durchlaufen werden, so braucht man sich über die grossen Differenzen, die unter scheinbar gleichen äussern Bedingungen auftreten können, nicht mehr zu wundern.

An Hand einiger Berechnungen wollen wir aber zeigen, dass dennoch das Massenwirkungsgesetz von frisch hergestellten Lösungen in sehr vielen Fällen erfüllt wird und alle Versuche, die „abnorme“ Löslichkeit anders als mit dem Massenwirkungsgesetz zu erklären, von dem der Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration nur ein Spezialfall ist, überflüssig sind, wenn das oben Gesagte beachtet wird.

Die Formel, die *W. Nernst* in seiner „Theoretischen Chemie“¹⁾ für die Berechnung der Löslichkeitserniedrigung bei Gegenwart gleichnamiger Ionen anführt, lautet folgendermassen:

$$m = -\frac{x}{2a} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{a}\right)^2 + \frac{x^2}{4a^2}}$$

wo m = Löslichkeit des festen Elektrolyten bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, x die Konzentration von dessen freien Ionen, a den zugehörigen Dissoziationsgrad, m_0 die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser und α_0 den dazugehörigen Dissoziationsgrad bedeutet.

Wir wollen zuerst einige Werte der Acetatreihe berechnen, da sie relativ einfacher sind, weil wir nur ein Salz neben dem Urat in Lösung haben: 0,1-n. Na-Acetat resp. K-Acetat. Wir legen den Berechnungen die Zahlen für die Mischform zugrunde (wie sie bei der Darstellung gewöhnlich erhalten wird) und von der die Werte für die beständige „Lactimform“ nur unwesentlich abweichen, ohne aber zu der Frage der Konstitutionsisomerie Stellung zu nehmen.

Für p_H 5,0 (6,67 cm³ 0,1-n. Na-Acetat) ist: $x = 0,05234$, $a = 0,81$, $\alpha_0 = 0,956$, $m_0 = 0,004$ (Mischform). Daraus berechnet sich m , also gr Harnsäure/l zu **0,0578**, wenn keine Hydrolyse eingetreten ist, und zu **0,0317** bei dem p_H entsprechender Hydrolyse. Gefunden wurden: **0,056—0,0333**.

Für p_H 5,66 (8,99 cm³ 0,1-n. Na-Acetat) ist: $x = 0,06942$, $a = 0,78$, $\alpha_0 = 0,956$, $m_0 = 0,004$. Daraus berechnet sich m , also gr Harnsäure/l zu 0,0457 bei fehlender Hydrolyse, zu **0,041** bei vollständiger Hydrolyse, zu **0,09** wenn Harnsäure und Na-Urat gemäss ihrer Löslichkeit nebeneinander bestehen. Gefunden wurden: **0,1—0,040**.

Für p_H 6,0 (9,74 cm³ 0,1-n. Na-Acetat) ist: $x = 0,076$, $a = 0,78$, $\alpha_0 = 0,956$, $m_0 = 0,004$. Daraus berechnet sich m , also gr Harnsäure/l zu 0,042 bei fehlender Hydrolyse, zu **0,068** bei vollständiger Hydrolyse, zu **0,11**, wenn Harnsäure und Na-Urat neben einander bestehen, jedes gemäss seiner Löslichkeit. Gefunden wurde: **0,11—0,063**.

Wir sehen also, dass in diesen Acetat-Essigsäuregemischen das Massenwirkungsgesetz gilt, dass wir aber hier zugleich einen Anhaltspunkt dafür haben, dass sich die Harnsäure und das Natriumurat, wenigstens während der Versuchsdauer, nicht gegenseitig beeinflussen, sondern gemäss ihrer Löslichkeit, die Harnsäure abhängig von der Wasserstoffionen-, das Na-Urat von der Natriumionenkonzentration, in Lösung bleiben können, und zwar ist es gleichgültig, ob wir dabei von der Harnsäure oder vom Natriumurat ausgehen. Dies letztere gilt hauptsächlich beim Na-Ac-Essigsäure-Puffer für die Zone um p_H 6,0 (5,8—6,2), da bei niedrigerem p_H die Kationenkonzentration zu gering wird.

¹⁾ 8.—10. Auflage (1921), S. 608.

Für unsere Versuche mit Phosphatpuffern liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, da wir in den meisten Fällen zwei verschiedene Salze in Rechnung ziehen müssen, die zudem noch verschiedene Kationen haben. Doch gelingt es auch hier, die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nachzuweisen.

Für p_H 6,8 (5 cm³ 0,0667-m. NaH₂PO₄ + 5 cm³ 0,0667 m. Na₂HPO₄): $x = 0,083$, $\alpha = 0,83$, $\alpha_0 = 0,956$, $m_0 = 0,004$. Daraus berechnet sich m , also gr Harnsäure/l, zu **0,025**, wenn keine Hydrolyse eingetreten ist, zu **0,050**, wenn vollständige Hydrolyse eingetreten ist. Gefunden wurde: **0,025—0,037**.

Für p_H 6,4 (7,3 cm³ 0,067-m. KH₂PO₄ + 2,7 cm³ 0,067-m. Na₂HPO₄): $x = 0,03$ (Na⁺), $\alpha = 0,83$, $\alpha_0 = 0,956$, $m_0 = 0,004$. Daraus berechnet sich m , also gr Harnsäure/l. zu **0,085**, wenn keine Hydrolyse eingetreten ist und die $[K^{\cdot}]$ nicht in Rechnung gezogen wird (was wegen der ziemlich hohen K -Ionenkonzentration vernachlässigt werden kann). Wenn vollständige Hydrolyse eingetreten ist, **0,08**; wenn Harnsäure und Urat nebeneinander sind, **0,205**. Gefunden: **0,07—0,2**, letzterer Versuch in der Reihe, die nur 2 Min. geschüttelt worden war.

Für p_H 6,0 (8,8 cm³ 0,0667-m. KH₂PO₄ + 1,2 cm³ 0,067-m. Na₂HPO₄): Hier darf, wegen der relativ geringen Na-Ionenkonzentration, die Löslichkeit des gebildeten K -Urats nicht mehr vernachlässigt werden. Wir können aber die Löslichkeit beider getrennt bestimmen. Für das Na-Urat ist $x = 0,00133$, $\alpha = 0,95$, $\alpha_0 = 0,956$, $m_0 = 0,004$. Daraus berechnet sich m , also Harnsäure gr/l, zu 0,67, wenn keine Hydrolyse besteht. Für das K -Urat ist: $x = 0,05542$, $\alpha = 0,75$, $\alpha_0 = 0,948$, $m_0 = 0,0074$. Daraus berechnet sich m , also Harnsäure gr/l zu 0,1955, ohne Hydrolyse. Wenn wir nun annehmen, dass sich die beiden Urate im Verhältnis ihrer entsprechenden Salze einstellen, und ebenfalls die Hydrolyse in Betracht ziehen, so erhalten wir Harnsäure gr/l = **0,155**; wenn wir annehmen, dass sich die beiden Salze zu gleichen Teilen mit der Harnsäure ins Gleichgewicht setzen, so erhalten wir **0,23** gr/l. Nehmen wir nun noch an, dass das Na-Urat vernachlässigt werden könne, so erhalten wir **0,127** gr/l. Gefunden: **0,135 — 0,22** gr/l.

b) Bei 37°.

Unsere Löslichkeitsversuche mit Mononatriumurat bei 37° galten lediglich der Frage, ob die Löslichkeitsgrenze ebenso stark verschoben sei gegenüber der Löslichkeit der „Harnsäure“, wie bei 18°. Wir untersuchten daher nur die Löslichkeit in von Na-Ionen freien Puffergemischen, also 0,1-n. K -Acetat + 0,1-n. Essigsäure, 0,0667-m. KH₂PO₄ + 0,0667-m. K₂HPO₄. Die Versuche wurden zwei Stunden im Thermostaten bei 37° geschüttelt, im Thermostaten abfiltriert und bei Zimmertemperatur bestimmt.

Mit Ausnahme einiger Versuche um p_H 6,0 herum (Zone der grössten Ausflockungsgeschwindigkeit!), bei denen auch etwas weniger Bodensatz zugegeben war, sind die Werte wieder ziemlich stark erhöht. Wenn

Reihe XXVIII.

Nr	p _H	K-Ac. cm ³	Essig- säure cm ³	Harnsäure gr/l
364	3,84	1,1	8,9	0,0772
365	4,44	3,3	6,7	0,0828
366	5,0	6,4	3,6	0,25, 0,310
367	5,35	8,0	2,0	0,457
368	5,66	8,9	1,1	0,675
369	5,8	9,2	0,8	0,255
		prim.	sek.	
		Phosphat		
370	5,6	9,5	0,5	0,568
371	5,8	9,2	0,8	0,708
372	6,0	8,8	1,2	0,34
373	6,2	8,2	1,8	0,36
374	6,4	7,3	2,7	0,93
375	6,6	6,3	3,7	1,194
376	6,8	5,0	5,0	1,18
377	7,0	3,9	6,1	1,12

wir annehmen, dass wir bei grösseren Versuchsreihen bei 37° auch in Beziehung auf andere Puffersysteme ähnliche Verhältnisse antreffen würden, wie bei 18°, und dieser Annahme steht nichts entgegen, so fallen auch alle im Harn gefundenen Harnsäurewerte bei der gewöhnlichen Harnacidität p_H 5,5 (5,0)—6,8 (7,4) durchaus in diese Zone; denn nach den Untersuchungen *W. E. Ringers*¹⁾ lagen gerade Harne mit sedimentum lateritium im Gebiet zwischen p_H 5,5—6,5. Es dürfte also auch hier neben der Wasserstoffionenkonzentration, die Natrium- und die Kalium-Ionenkonzentration und besonders deren Verhältnis für die Löslichhaltung eine grosse Rolle spielen, da ja aus dem Blut Monourat ausgeschieden wird.

Schon *W. Roberts*²⁾ erwähnt, dass das Harnsediment bei Gesunden besonders nach Strapazen und starkem Schwitzen auftrete, bei Kranken im Fieber und bei stark zehrenden Krankheiten. Nun haben *E. Salkowski*³⁾, *E. Stadelmann*⁴⁾ und *Wagner*⁵⁾ die Basen im

¹⁾ H. 60, 341 (1909).

²⁾ A. a. O.

³⁾ *Virchow's Archiv* 53 (1871).

⁴⁾ *Arch. f. exp. Path.* 17 (1885).

⁵⁾ *Zeitschr. f. Biol.* 2 (1886).

Harn bestimmt und im 24-Stundenharn gefunden: 2,3—3,9 gr K_2O und 4,2—7,4 gr Na_2O , also nach *Wagner* 100 K_2O auf 179—291 Na_2O . Weiter wies *E. Salkowski* nach, dass im Hunger die Na-Ausscheidung stärker sinke und angestrenzte Muskeltätigkeit die Ausscheidung des Kalis erhöhe; ebenso kann im Fieber der Na-Gehalt sinken, während der K-Gehalt auf das Drei- bis Vierfache ansteigt. Weiter wies *Hindhede*¹⁾ nach, dass bei reiner Kartoffelkost am meisten Harnsäure im Harn gelöst werden könne, während bei reiner Brot- resp. reiner Fleischnahrung das Lösungsvermögen negativ ist. Das wird nach unserer Ansicht erklärt durch Untersuchungen von *G. Bunge*²⁾, der nachwies, dass bei Pflanzennahrung mehr K als Na ausgeschieden wird, während bei reiner Fleischnahrung 3,3 gr K auf 4,0 gr Na; bei reiner Brotnahrung 1,3 gr K und 3,9 gr Na gefunden wurden. Dies alles scheint uns, übereinstimmend mit unseren Versuchen, zu beweisen, dass das Verhältnis von K zu Na (neben der H-Ionenkonzentration) für die Übersättigung des Harnes bei 37° und den Ausfall bei Zimmertemperatur sehr wichtig, wenn nicht ausschlaggebend sei. Es ist diese Beobachtung vielleicht auch wichtig für die Beurteilung der Versuche mit alkalischen Wässern³⁾; denn wenn dadurch die Na-Ionenkonzentration im Verhältnis zur K-Ionenkonzentration erhöht wird, so bewirkt gerade eine erhöhte Alkaleszenz eine verminderte Löslichkeit für Na-Urat. Ähnlich wie Na scheint auch Ca^{++} zu wirken³⁾ (trotzdem bei Ca^{++} vielleicht auch die Harnsäurebildung herabgesetzt ist)⁴⁾, während Mg^{++} ähnlich wie K wirken dürfte, wobei wieder der bekannte Ionenantagonismus K/Mg^{++} einerseits und Na/Ca^{++} andererseits eine Rolle spielt.

Tabelle VI.

Vergl. Löslichkeit von NaHU bei Gegenwart Na- bzw. K-Ionenhaltiger Puffer von gleicher Konzentration. **pH 6,2**

Puffer	Harnsäure gr pro l	prim. Phosph.	sek. Phosph.
(K)	0,27	8,2	1,8
(KNa)	0,12	8,2	1,8
(Na)	0,043	8,2	1,8

¹⁾ Skand. Arch. f. Phys. **26** (1912).

²⁾ Zeitschr. f. Biol. **9** (1893).

³⁾ Vergl. aus neuerer Zeit: *A. Bickel* und *Moustafa Kemal*, Berl. Klin. Woch. **57**, 45 (1920). *Kemal Moustafa*, Z. f. physik. u. diät. Ther. **24** (1920).

⁴⁾ *E. Starkenstein*, Bio. Z. **106**, 139 (1920).

IV. Löslichkeit der Harnsäure in konzentrierten Salzlösungen¹⁾.

1. Die Versuche mit mol. Natriumphosphat wurden oben bereits erwähnt.

2. Reihe XIV. Harnsäure + KCNS 50% = 5,145 Mol.

In 10 cm³ der angegebenen Puffergemische wurden je 5 gr KCNS gelöst, dann Harnsäure im Überschuss zugegeben und 90 Minuten geschüttelt. Nach zwei Tagen wurde die Wasserstoffionenkonzentration und die in Lösung befindliche Harnsäure bestimmt. Die [H⁺] war nur unbedeutend nach links verschoben in allen Versuchen bis p_H 8,89, wo sie unverändert war. Die Harnsäure wurde nach dem von *J.A.Mandel* und *H. Steudel* angegebenen Verfahren bestimmt. Wir sehen aus der Tabelle, dass in diesem Falle sehr erhebliche Quantitäten Harnsäure in Lösung gingen. Wir sehen also hier, wie die bei den Kolloiden bekannte Löslichkeitserhöhung durch Rhodanion auch eintritt, wenn krystallisierter Bodenkörper auftritt. Dass aber das kein Argument im Sinne einer kolloiden Lösung der Harnsäure ist, ergibt sich daraus, dass die Lösung von Ca-Salz ebenfalls im gleichen Sinne wirkt. Es liegt vielmehr nahe, anzunehmen, dass es sich hier um eine Doppelsalzbildung handelt. Jedenfalls spielt in diesen Versuchen die H-Ionenkonzentration eine untergeordnete Rolle.

Tabelle VII.

Löslichkeit der Harnsäure in konzentrierteren Salzlösungen.

pH	5,145-mol. KCNS			5,145-mol. CaCl ₂		nach 4 Wochen
	Nr.	Puffer	Harnsäure	gr/l	Nr.	
3,5	200	A	0,14	0,175 (0,25)	214	0,170 0,008 m. (Niederschlag)
4,0		A		0,14	215	
4,5		A		0,158	216	
5,0	201	A	0,164	0,160	217	
5,5		A		0,165	218	
6,0	202	K	0,162			
7,0	203	K	0,26			
8,0	204	K	0,206			
	205	B	0,23			
9,0	206	B	0,16			
10,0	207	NaB	0,18			
11,0	208	NaB	0,16			

¹⁾ Vergl. die Bemerkung von *Schade* a. a. O. S. 63, dass die Neutralsalze die Stabilisierung der Kolloide begünstigen und zwar in steigender Konzentration steigende Wirkung.

3. Reihe XVI. Harnsäure + CaCl_2 57,1% = 5,145 Mol. Die Lösungen wurden gleich behandelt wie die obigen. Der Bestimmung der Harnsäure ging, nach der Filtration vom Bodensatz, eine Ausfällung des Ca^{++} mit Na_2CO_3 voraus.

Auch bei diesen Versuchen scheint die Wasserstoffionenkonzentration eine geringe Rolle zu spielen. Überraschend ist die Übereinstimmung zwischen den Werten der beiden Reihen. Die Fällung des Kalkes scheint die Harnsäure nicht mitgerissen zu haben. Ob allerdings nicht auch Harnsäure an die Salze gebunden war und so dem Nachweis entging, oder ob wir es hier mit einer anderen Salzwirkung, evtl. einer Stabilisierung des intermediär entstandenen Kolloids zu tun haben (der Versuch stand zwei Tage mit dem Bodensatz), können wir vorläufig nicht beantworten. Es wird weiteren Untersuchungen vorbehalten sein, in dieser Frage ebenfalls einige Klarheit zu schaffen.

V. Beobachtungen über die Haltbarkeit der „Harnsäurelösungen“ und ihre Zersetzlichkeit.

Es erübrigt sich, hier auf alle die zahlreichen Nachprüfungen einzugehen, die wir unseren Untersuchungen anschlossen. Wir wollen nur einige wichtigere Resultate herausgreifen und über alle andern summarisch berichten.

Da es sich gezeigt hatte, dass auch in reinem Wasser die Harnsäure nach und nach verschwand und bakterielle Zersetzung zu befürchten war, fügten wir zu den meisten Lösungen nach der Bestimmung 2 Tropfen Chloroform (auf ca. 8 cm³ Lösung). Es zeigte sich, dass ohne Chloroform in Acetat- und Boratlösungen (wenn Na-Urat das Ausgangsmaterial war) die gefundenen Werte sehr stabil blieben, die von der Löslichkeit der undissoziierten Harnsäure nicht wesentlich abweichen, während bei p_{H} 5,0 die ursprünglich etwas höheren Werte allmählich auf die niedrigeren Werte heruntergingen, die bei Harnsäure als Ausgangsmaterial gefunden worden waren: Reihe X (sonst wurden nach 70—100 Tagen noch die gleichen Werte gefunden). Im Gegensatz dazu verschwand die Harnsäure in den Phosphatgemischen und besonders in den Na-Na-Phosphatlösungen sehr rasch (3—10 Tage), und zwar gleichgültig, ob wir von Harnsäure oder Na-Urat ausgegangen waren. Chloroformzusatz änderte daran nichts; es wurde das „Verschwinden“ der Harnsäure aus Lösungen mit Harnsäure als Ausgangsmaterial höchstens etwas verzögert (nach 4—5 Tagen noch fast alles

vorhanden, nach 10 Tagen kaum mehr Spuren!), doch traten nur Spuren von Bodensatz auf!

Anders verhielten sich die Lösungen, in denen K-Ionen vorhanden waren, so besonders K-K-Phosphatlösungen, die bis zum Neutralpunkt bei Na-Urat als Ausgangsmaterial und bis p_H 7,5 bei Harnsäure (mit Chloroformzusatz) noch nach drei Monaten unveränderte Werte zeigten. Es ist interessant, dass sich die Lösungen mit Na-Urat als Ausgangsmaterial vom Neutralpunkt an aufwärts sehr rasch auf 0,40 bis 0,45 gr Harnsäure/l einstellten (schon nach drei Tagen).

Um zu sehen, ob Chloroform auf die Löslichkeit einwirkt, setzten wir 4 Versuche an, je 2 mit und je 2 ohne $CHCl_3$. Die Versuche wurden anderthalb Stunden geschüttelt, dann abfiltriert und bestimmt, nachher bei den Chloroformversuchen nochmals einige Tropfen zugesetzt und nach vier Wochen nachgeprüft.

Reihe XXa.

Nr.	pH	Borax	Borsäure	Harnsäure gr/l		Bemerk.
				24. II.	24. III.	
276	8,6	5,5	4,5	2,28	0,228	$CHCl_3$
277	do.			2,25	0,0668	—
278	8,89	8,0	2,0	2,34	0,213	$CHCl_3$
279	do.			2,25		—

Chloroform zeigte also in der angewandten Konzentration, in diesen Versuchen, keinen Einfluss auf die Löslichkeit der Harnsäure. Ob es aber neben der bakteriziden Eigenschaft nicht auch auf die Löslichhaltung wirkt, scheint uns gerade bei diesen Versuchen fraglich, da der nach vier Wochen gefundene Wert für die herrschende Na-Ionenkonzentration sehr hoch ist, und wir beobachteten, dass in der Kontroll-Lösung ohne Chloroformzusatz mehrere Tage früher Niederschlag auftrat. Ausserdem wirkt ja die Borsäure an und für sich schon bakterizid und nach dem oben Gesagten waren Lösungen von Na-Urat in Borsäurelösungen sehr stabil, sodass wir auch in der Chloroformfreien Lösung bakterielle Zersetzung ausschliessen dürfen.

Es seien im folgenden einige Reihen angeführt, die mehrmals untersucht wurden und deren Resultate recht interessant sind. Da wir aber schon weiter oben auf diese Versuche hinwiesen, und die Unsicherheit der Erklärung, sowie ähnliche Befunde in der Literatur anführten, werden wir uns auf diese Bemerkungen beschränken.

Reihe XXI.

Na-Urat als Bodensatz, nach der ersten Bestimmung kein Bodensatz mehr, kein Chloroformzusatz.

Nr.	pH	Lösung	Harnsäure gr/l			
			25. II.	27. II.	28. II.	24. III.
280	7,01	(K)	0,649	0,698	0,425	0,00
281	7,19	(K)		0,735	0,40	0,00
282	7,4	(K)	0,714	0,746	0,43	0,00
283	7,58	(K)		0,64	0,44	0,00
284	7,82	(K)	0,74	0,724	0,425	0,00
298	—	Aqua bidest.	0,526	0,546	0,25	0,00

Reihe XXII.

Harnsäure als Bodensatz, nach der ersten Bestimmung kein Bodensatz mehr, kein Chloroformzusatz. (K) als Pufferlösung.

Nr.	pH	Harnsäure gr/l				
		berechn.	26. II.	27. II.	28. II.	24. III.
286	7,01	0,36	0,357	0,534	0,363	0,000
287	7,19	0,58		0,666	0,515	0,000
288	7,4	0,911	0,704	0,877	0,69	0,000
289	7,58	1,43		1,0	0,79	0,000
290	7,82	2,25	0,819	1,19	0,95	Spur
291	8,0			1,075	0,93	Spur

Reihe XVII.

Harnsäure als Bodensatz, alle Versuche haben pH 7,49. Die Versuche standen mit Bodensatz, die ersten 3 Wochen ohne, nachher mit Chloroformzusatz. Man beachte die Zunahme nach Chloroformzusatz!! Die Versuche waren nie mehr bewegt worden.

Nr.	KH ₂ PO ₄ cm ³	NaH ₂ PO ₄ cm ³	K ₂ HPO ₄ cm ³	Na ₂ HPO ₄ cm ³	Harnsäure		
					31. I.	20. II.	24. III.
222	1,2	0,3	8,5		0,77	0,23	0,28!
224	0,7	0,8	8,5		1,0	0,238	0,31!
228	1,5		8,0	0,5	0,83	0,26	0,39!
232	1,5		5,0	3,5	0,83	0,22	0,625!!
234	1,5		2,5	6,0	0,88	0,4	0,526!

Chloroformzusatz ist also nicht ohne Einfluss auf die Löslichkeit!

Reihe VIII.

Natriumurat als Bodensatz, nach der ersten Bestimmung ohne Bodensatz. Ohne Chloroformzusatz. Pufferlösung: (A).

Nr.	pH	Harnsäure gr/l		
		23. IX.	9. XII.	19. II.
71	3,7	0,0132	0,02	0,026
72	4,0	0,0188	0,027	
73	4,2	0,0175		0,034
74	4,4	0,024	0,022	0,034
75	4,5	0,023		0,038

Reihe X.

Natriumurat als Bodensatz, nach der ersten Bestimmung ohne Bodensatz. Mit Chloroformzusatz. Pufferlösung: (A).

Nr.	pH	Harnsäure gr/l			
		Berechn.	6. XII.	19. II.	24. III.
133	3,24	0,0236	0,0245	0,030	0,0268
134	3,7		0,0245	0,0325	0,0320
135	4,4	0,0246	0,0285	0,035	0,0261
136	4,8		0,047	0,034	0,0295
137	5,0	0,0271	0,056	0,039	0,0436
138	5,5	0,034	0,029	0,041	0,0446

Als wir zur Nachprüfung unserer Vergleichslösung Natriumuratlösungen von bestimmtem Gehalt herstellten, fanden wir die überraschende Tatsache, dass wir in 6 verschiedenen Lösungen nur einmal 81% Harnsäure (auf Na-Urat bezogen) = 100% (auf den Harnsäuregehalt berechnet), in den andern Fällen nur 55—75% (auf Na-Urat bezogen) nachweisen konnten, und dass die gefundenen Werte am folgenden Tage abgenommen hatten, während wir bei Harnsäure als Ausgangsmaterial immer 100% nachwiesen und erst nach drei Tagen eine Abnahme fanden. Die Na-Salzlösungen wurden regelmässig opak, wenn sie längere Zeit standen, auch wenn keine Harnsäure mehr nachweisbar war. Durch N-Bestimmung mit der Mikro-Kjeldahl-Methode konnte noch aller Stickstoff nachgewiesen werden.

1. 0,5 cm³ einer Lösung, die 0,08 gr Na-Urat in 100 cm³ enthalten hatte, wurden verascht und mit einer (NH₄)₂SO₄-Lösung von bestimmtem Gehalt an N₂ (0,3 mgr auf 5 cm³) verglichen.

0,5 cm³ Lösung 0,108 mgr N₂
 Gef. 0,09 mgr N₂

2. 1,0 cm³ einer Lösung von 0,07 gr Na-Urat in 200 cm³:

1,0 cm³ Lösung 0,094 mgr N₂
 Gef. 0,093 mgr N₂
 „ 0,104 mgr N₂

Die Murexidprobe war aber negativ, mit Phosphorwolframsäure trat auch keine Fällung mehr ein, hingegen trat bei Zusatz frischer Bromlauge sofort starke Gasentwicklung ein (frische und zwölfstündige Harnsäure- und Na-Uratlösungen zeigten dagegen nur einige wenige Gasbläschen), mit Mercurinitrat entstand sofort starke Trübung und nach kurzem Stehen Niederschlag, beim Kochen mit Magnesiumoxyd entstand Ammoniak (Geruch, Lakmus gebläut, mit HCl weisse Dämpfe): was alles darauf hinweist, dass die Harnsäure zersetzt war. Da in der Literatur zahlreiche Angaben über die Zersetzlichkeit der Harnsäure gefunden wurden¹⁾ und nach *W. Wiechowski*²⁾ von *Ulpiani* ein *Bact. acidi urici* entdeckt wurde und ebenfalls nachgewiesen ist, dass Harnsäure in Na-Phosphatlösungen (siehe auch obige Befunde) durch Mikroben unter Bildung von Harnstoff oder Ammoniumcarbonat zersetzt werde, so war es wahrscheinlich, dass wir es hier mit bakterieller Zersetzung zu tun hatten. Herr Dr. *Zdansky* vom Hygienischen Institut hatte die Freundlichkeit, die Sterilisation einer Na-Uratlösung in aqua bidestillata zu besorgen, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Nach der Sterilisation wurden ca. 10 cm³ der Lösung entnommen und in einem Reagensglas mit lockerem, nicht bakteriendichtem Watteverschluss stehen gelassen.

Die gefundenen Werte waren folgende:

Vor der Sterilisation: 0,322 gr/l = 100% (0,08 gr NaHU auf 200 cm³)
 Nach der Sterilisation: 0,275 „ = 85,4% (in 2 Bestimmungen)
 Nach 16 Tagen: 0,250 „ = 77,6%
 Lösung im Reagensglas: 0,028 „ = 8,6%

Eine zu gleicher Zeit angesetzte, vollkommen gleich behandelte Lösung ohne Sterilisation gab schon nach 3 Tagen mit *Folin's* Reagens keine Färbung mehr.

¹⁾ *His* und *Paul*, H. 31, 1 (1907); *Gudzent*, H. 60, 25 (1909); *Staedeler*, Am. 78 (1851); *Magnier de la Source* Bl. [2] 23, 483 (1875); *Mitchell*, Journ. of Biol. chem. 3, 145 (1907); *v. Knaffl* und *Wiechowski*, H. 77, 303 (1912); *A. Bornstein* und *W. Griesbach*, Bio. Z. 101, 106 (1920); Verhandl. d. dtsh. Kongr. f. inn. Med. 1921, S. 195; *W. Griesbach*, Bio. Z. 101, 172 (1920).

²⁾ In *Neubauer-Huppert*, „Der Harn“. 11. Aufl. S. 1025.

Es handelte sich also tatsächlich um bakterielle Zersetzung der Harnsäure, doch scheint auch eine geringe Zersetzung durch das Alkali des Glases stattgefunden zu haben.

Zusammenfassung.

1. Die Lösung von Harnsäure und von Mononatriumurat in Salzlösungen, deren Konzentration 1 Mol/l nicht übersteigt (und höhere Konzentrationen kommen im Organismus nicht vor), erfolgt sowohl bei 18°, wie bei 37° gemäss dem Massenwirkungsgesetz, und insbesondere gemäss der Wasserstoffionenkonzentration resp. Kationenkonzentration, wenn wir die folgenden besonderen Eigenschaften der Harnsäure und ihrer Salze in Betracht ziehen.

2. Die Salze der Harnsäure sind sehr leicht hydrolysierbar und ihre Löslichkeit in reiner wässriger Lösung fällt mit der Löslichkeit der Harnsäure in Puffergemischen jener Wasserstoffionenkonzentration zusammen, die eine Uratlösung infolge der Dissoziation und Hydrolyse annimmt.

3. Harnsäure und Urate können nebeneinander gelöst sein, jedes gemäss seiner Löslichkeit, ohne sich gegenseitig auszufällen. Dabei wird aber nie das Löslichkeitsprodukt des am wenigsten löslichen Urats überschritten; unterhalb des dadurch bestimmten Punktes gilt das Massenwirkungsgesetz. Doch müssen dabei auch die eventuell neugebildeten Urate ebenfalls in Rechnung gezogen werden.

4. Es wird gezeigt, dass die Ionen von Na und Ca die Löslichkeit des Natriumurats erniedrigen, die von K und Mg keinen oder nur einen geringen Einfluss ausüben, und das Verhältnis von K⁺ zu Na⁺ für die Löslichkeit und Löslichhaltung eine grosse Rolle spielt, was an Hand von Befunden im Harn bestätigt wird.

5. Die dissoziierte Harnsäure und ihre Salze wandeln sich in Salzlösungen nach und nach in die (am schwersten lösliche) undissoziierte Harnsäure um. Der langsame Verlauf dieser Umwandlung führt zur scheinbaren Unübersichtlichkeit der Resultate und zur Schwererkennbarkeit des Massenwirkungsgesetzes, dessen Gültigkeit aber auch hier auf Grund der beobachteten Werte rechnerisch erwiesen werden kann.

6. Schütteldauer selbst von ca. 2 Stunden bedeutet eine willkürliche Unterbrechung in diesen Umwandlungen; wir erhielten aber dadurch wertvolle Aufschlüsse über die Vorgänge in der Lösung.

7. Harnsaurer Natrium unterliegt besonders leicht bakterieller Zersetzung, die in Na-Phosphatlösungen und reinen wässrigen Lösungen besonders stark zu sein scheint.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

Über Additionsprodukte der Isatogene¹⁾

(IV. Mitteilung über Isatogene)²⁾

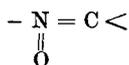
von

P. Ruggli, A. Bolliger und W. Leonhardt.

(2. V. 23.)

Kocht man das tiefrote 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (Formel II) mit Acetylchlorid einige Stunden unter Rückfluss, so geht die zunächst schwerlösliche Substanz allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Lässt man diese Lösung unter Feuchtigkeitsausschluss verdunsten, so erhält man grosse gelbe Krystalle, welche sich durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln reinigen lassen und eine *Additionsverbindung von einem Mol Acetylchlorid an ein Mol Nitrophenyl-isatogen* darstellen. Beim Erhitzen auf etwa 145 bis 160° zerfällt die Verbindung wieder in ihre Komponenten Acetylchlorid und Nitrophenyl-isatogen. In reinem, trockenem Zustand aufbewahrt ist sie einige Wochen haltbar und zerfällt dann ebenfalls allmählich. Am empfindlichsten ist sie in Lösung; schon bei der Darstellung tritt oft aus geringfügigen Ursachen, vor allem bei Anwendung nicht absolut reiner Materialien oder unvollkommenem Feuchtigkeitsausschluss beim Eindunsten, Zerfall unter Rotfärbung ein. Noch empfindlicher ist die Additionsverbindung bei Versuchen, das Chlor gegen Aminreste auszutauschen; lässt man auf die Chloroformlösung Anilin oder Phenylhydrazin einwirken, so tritt fast augenblicklich Zerfall unter Dunkelrotfärbung und Abscheidung von Nitrophenyl-isatogen ein, welches mit letzterem Reagens die früher beschriebenen³⁾ weiteren Veränderungen erleidet. Dagegen gelang es, das Chlor durch Einwirkung des kaum mehr basischen p-Nitranilins durch den Nitranilinrest zu ersetzen.

Was die Formulierung dieser Verbindungen betrifft, so möchten wir für das Acetylchloridprodukt einstweilen mit Vorbehalt eine Addition an die Nitrongruppe

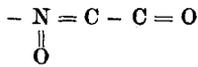


¹⁾ Die Resultate dieser Arbeit wurden im August 1921 vor der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Schaffhausen vorgetragen.

²⁾ Letzte Mitteilung Helv. 4, 637 (1921).

³⁾ Helv. 4, 637 (1921).

im Sinne der Formel V annehmen. Die ebenfalls denkbare Addition an die Enden des ungesättigten Systems



würde zu Formeln führen, bei welchen das Chloratom in ziemlich unwahrscheinlicher Weise an Sauerstoff gebunden ist. Eine Addition an die Nitrogruppe des Benzolkerns, analog den Additionsprodukten von Aluminiumchlorid usw. an Nitrobenzol erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da auch der nitrofreie Isatogensäure-ester mit Acetylchlorid reagiert; allerdings entspricht das Produkt im letzteren Falle keiner einfachen Additionsformel. Der angenommenen Struktur entsprechend zeigen die hier beschriebenen Additionsverbindungen keinen chinoiden Charakter mehr, sofern sie genügend beständig sind (was allerdings beim Acetylchloridprodukt selber nicht der Fall ist), und sind hellerfarbig als das tiefrote Nitrophenyl-isatogen. Das nicht chinoide Isomere¹⁾ des Nitrophenyl-isatogens reagiert nicht mit Acetylchlorid.

Für das Umsetzungsprodukt der Acetylchloridverbindung mit Nitranilin halten wir eine analoge Formel VII für wahrscheinlich. Auch dieses lässt sich in seine Komponenten spalten, wenn man es mit alkoholischer Salzsäure eine Zeitlang gelinde erwärmt. Ausser Nitrophenyl-isatogen, Nitranilin und Essigsäure wurde hierbei, wie zu erwarten, eine kleine Menge Iso-isatogen²⁾ erhalten. Es wurde versucht, die freie Ketongruppe der Molekel durch freies, essigsäures oder salzsaures Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Semicarbazid nachzuweisen, doch wurde höchstens eine Orangefärbung und beginnende Spaltung beobachtet.

Ganz analog wie mit Nitranilin liess sich das Acetylchloridadditionsprodukt mit Methyl- und Äthylalkohol umsetzen, wobei das Chloratom gegen die Methoxy- resp. Äthoxygruppe ausgetauscht wurde (Formel VI). Während der Umsatz mit Nitranilin stets gelang, trat bei den Umsetzungen mit Alkoholen oft während der Reaktion Zerfall unter Isatogenabscheidung ein. Sind die genannten Methoxy- resp. Äthoxykörper (VI) aber einmal gebildet, so sind sie sehr beständig. Eine direkte Bildung, etwa durch längeres Kochen von Isatogen mit Essigester, konnte nicht beobachtet werden.

Wenn man die eingangs erwähnte gelbe Lösung aus Nitrophenyl-isatogen und Acetylchlorid, welche das obengenannte Additionsprodukt

¹⁾ B. 52, 5 (1919).

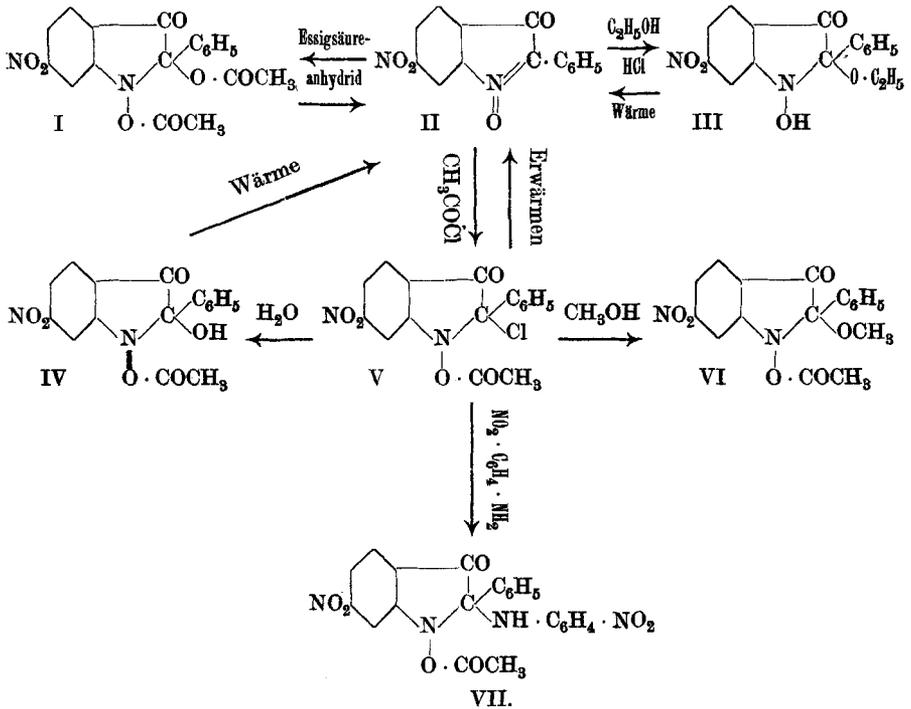
²⁾ B. 52, 5 (1919).

enthält, in Wasser giesst, so scheidet sich ebenfalls ein gelber Niederschlag ab, welcher infolge der Reaktionswärme rasch unter Rückbildung des Isatogens zerfällt. Vermeidet man jedoch die Erwärmung durch vorsichtiges Einrühren in zerkleinertes Eis, so bleibt der gelbe Niederschlag erhalten, und erweist sich nach vorsichtiger Reinigung als *Additionsprodukt von Essigsäure* an Nitrophenyl-isatogen. Es ist also hier das Chlor des ursprünglichen Acetylchloridadditionsproduktes gegen Hydroxyl ausgetauscht worden (wahrscheinliche Formel IV). Durch direkte Einwirkung von Eisessig konnte die Substanz nicht erhalten werden. Sie zerfällt bei etwa 125° in Essigsäure und Nitrophenyl-isatogen.

Versuche, das Nitrophenyl-isatogen mit andern Säurechloriden (Benzoylchlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Bromcyan) umzusetzen, ergaben bis jetzt keine Einwirkung oder führten zu harzigen Produkten. Dagegen gelang es noch, eine direkte Addition von Essigsäure-anhydrid zu erzielen. Erwärmt man Nitrophenyl-isatogen mit einem grossen Überschuss von Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad, so findet im Laufe einiger Stunden ebenfalls Auflösung statt, und es lassen sich aus der orangeroten Lösung neben unverändertem rotem Isatogen die gelben Krystalle eines Additionsproduktes von *1 Mol Essigsäure-anhydrid an 1 Mol Nitrophenyl-isatogen* der wahrscheinlichen Formel I isolieren. Diese Reaktion verläuft stets unvollständig, wie unter anderm die Farbe der Lösung zeigt, und führt zu einem Gleichgewicht, da auch das reine Additionsprodukt beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid zum Teil wieder Nitrophenyl-isatogen zurückbildet. Das Gleichgewicht, dessen Lage an der Farbe erkennbar ist, wird, soweit es die Löslichkeitsverhältnisse und die Einstellungsgeschwindigkeit gestatten, durch niedrigere Temperatur im Sinne der Addition beeinflusst. Durch Kochen mit Eisessig oder alkoholischer Salzsäure wird die sonst recht stabile Verbindung allmählich vollständig gespalten. Auch freies oder essigsäures Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid bewirken zunächst Abscheidung von Nitrophenyl-isatogen, weshalb die Carbonylgruppe auch hier bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Bei weiterer Einwirkung der genannten Reagenzien wird das entstehende Nitrophenyl-isatogen, wie früher beschrieben, weiter zum Nitrophenyl-indoxyl reduziert, welches sich mit noch unangegriffenem Isatogen zum schwarzen Chinhydron vereinigt¹⁾. Die neutrale Reduktion des Essigsäure-anhydrid-anlage-

¹⁾ Helv. 4, 641 (1921).

rungsproduktes mit Aluminiumamalgam ergab eine farblose Substanz, welche in Anbetracht ihrer Löslichkeit in Salzsäure ein Amin zu sein scheint, aber bei der Isolierung in unlösliche amorphe Stoffe überging.



Suspendiert man Nitrophenyl-isatogen in kaltem, viel Chlorwasserstoff enthaltenden Alkohol, so beobachtet man nach mehrstündigem Stehen eine Auflösung unter gleichzeitiger Abscheidung gelber Nadelchen, welche ein Additionsprodukt von 1 Mol Äthylalkohol an 1 Mol Nitrophenyl-isatogen (Formel III) darstellen. Wir halten es in Analogie zu den vorher genannten Umsetzungen des Acetylchloridproduktes für wahrscheinlich, dass das Alkoholadditionsprodukt durch Umsatz eines primären Chlorwasserstoffadditionsproduktes¹⁾ mit Alkohol entstanden ist. Beim Erwärmen gegen 100°, trocken oder in Lösung, zerfällt das Additionsprodukt wieder in Alkohol und Nitrophenyl-isatogen. Das labile Additionsprodukt ist also gänzlich verschieden von dem stabilen

¹⁾ Beim Stehen einer Suspension von Nitrophenyl-isatogen in chlorwasserstoff-gesättigtem absoluten Äther am Sonnenlicht entsteht eine gelbe Substanz, welche aber halogenfrei ist.

Isomeren¹⁾ des Nitrophenyl-isatogens, welches durch Erhitzen mit äthyl- oder amyalkoholischer Salzsäure erhalten wird.

Was die Stabilitätsverhältnisse der beschriebenen Additionsverbindungen betrifft, so ordnen sie sich nach abnehmender Beständigkeit ungefähr in folgende Reihenfolge: Acetylchlorid-methylalkoholumsetzungsprodukt (VI); Acetylchlorid-nitranilinprodukt (VII); Essigsäure-anhydridverbindung (I); Essigsäureverbindung (IV); Alkoholverbindung (III); Acetylchloridverbindung (V).

Additionsverbindungen von Orthochinonen der Benzolreihe sind schon von *Loring Jackson*²⁾ dargestellt worden; sie werden als acetalartige Körper aufgefasst.

Ein Analogon zu der oben erwähnten Additionsverbindung von Nitrophenyl-isatogen mit Alkohol hatten wir schon früher in Händen, indem wir den Befund *G. Hellers*³⁾ bestätigen können, dass die früher als Isomeres des Isatogensäure-esters⁴⁾ beschriebene Substanz ein Additionsprodukt mit einem Mol Methylalkohol ist. Von dieser Substanz war seinerzeit auf Grund der scheinbaren Analogie mit den andern Iso-isatogenen nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt worden. Die Rückverwandlung⁵⁾ in den chinoiden Isatogensäure-ester verläuft demnach unter Abspaltung von Alkohol. Die früher von dem einen von uns beschriebenen Isomeren des Nitrophenyl-isatogens und Carbäthoxy-phenyl-isatogens konnten wir jedoch durch erneute Vollanalysen und Molekulargewichtsbestimmungen als wahre Isomere bestätigen. Dass beides, Anlagerung oder Isomerisierung, je nach den Bedingungen erreicht werden kann, konnten wir oben bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrophenyl-isatogen zeigen, indem bei Zimmertemperatur Anlagerung des Alkohols, bei längerem Erhitzen Isomerisierung erfolgt. Für die Darstellung des Isomeren wird im experimentellen Teil eine bequemere Methode beschrieben, welche durch Anwendung von Amyalkohol den Gebrauch von Druckkolben überflüssig macht. — Was schliesslich das Oxim des Iso-nitrophenyl-isatogens⁶⁾ betrifft, so hatten frühere Versuche eine kleine

¹⁾ B. 52, 5 (1919).

²⁾ *C. Loring Jackson* und *H. C. Porter*, B. 35, 3851 (1902); 36, 454 (1903). Vgl. auch die früheren Beobachtungen von *Zincke* und *Arnst*, A. 267, 319 (1892); *Zincke* und *Neumann*, A. 278, 173 (1894).

³⁾ B. 55, 475 (1922).

⁴⁾ *Ruggli*, B. 52, 7 (1919).

⁵⁾ *Helv.* 4, 629 (1921).

⁶⁾ B. 52, 6 (1919).

Depression mit dem N-Oxim der chinoiden Form ergeben. Bei neueren Versuchen konnte diese nicht mehr beobachtet werden, so dass die Oxime identisch zu sein scheinen; die Frage nach der Konstitution der Isomeren muss daher noch weiter geprüft werden.

Experimentelles.

Nitrophenyl-isatogen-Acetylchlorid-Additionsprodukt.

(Formel V.)

4 gr 6-Nitro-2-phenyl-isatogen¹⁾ werden auf dem Wasserbad mit 80 cm³ ganz reinem Acetylchlorid im Kolben mit eingeschlifftem Rückflusskühler und aufgesetztem Calciumchloridrohr gekocht. Nach etwa 3 Stunden erhält man eine orangegelbe bis gelbe Lösung, welche bei weiterem mehrstündigen Stehen bei Zimmertemperatur in der Regel noch heller wird (Verschiebung eines Gleichgewichts im Sinne der Addition?). Man dunstet nun unter sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluss durch Absaugen mit der Pumpe oder im Exsiccator über gebranntem Kalk den grössten Teil des Acetylchlorids bei gewöhnlicher Temperatur ab. Es scheiden sich die gelben Krystalle der Additionsverbindung ab, welche mit wenig kaltem Benzol gewaschen und auf Ton im Exsiccator getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt in günstig verlaufenen Fällen 4,6 gr = 85% der Theorie. Die Substanz wird möglichst sofort weiterverarbeitet; die Haltbarkeit unserer Präparate variierte zwischen einigen Stunden und ein bis zwei Wochen.

Zur Analyse wurden die Krystalle in wenig reinem Chloroform kalt gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen unter Calciumchloridverschluss krystallisieren hierauf ziemlich grosse, gut ausgebildete, durchscheinende Prismen, die in Äther oder Aceton schwerlöslich, in kaltem Chloroform oder warmem Benzol leichter löslich sind. Die Benzollösung ist relativ stabil.

11,025 mgr Subst. gaben 0,86 cm³ N₂ (24°, 717 mm)

0,2178 gr Subst. gaben 0,0970 gr AgCl

C₁₆H₁₁O₅N₂Cl Ber. N 8,09 Cl 10,24%

Gef. „ 8,19 „ 10,56%

An freier Luft wird die Substanz allmählich rot und zeigt den Geruch der Zersetzungsprodukte des Acetylchlorids. Beim trockenen Erhitzen zerfällt sie zwischen 145° und 160°; das hierbei entweichende Acetylchlorid wurde durch den Geruch, das Nitrophenyl-isatogen

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 107 (1916).

durch den Schmelzpunkt identifiziert. Von Zinkstaub wird die kalte Äther- oder Benzollösung nicht angegriffen, beim Kochen der letzteren tritt allmählich Spaltung ein.

Nitrophenyl-isatogen-Essigsäure-Additionsprodukt.

(Formel IV.)

Die wie oben bereitete Acetylchloridlösung des Nitrophenyl-isatogens wird vorsichtig unter Rühren auf Eisbrei getropft, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Man lässt über Nacht stehen, saugt den Niederschlag ab, löst ihn in kaltem Chloroform, trocknet mit Calciumchlorid und versetzt mit dem gleichen Volum Petroläther, worauf sich gelbe Nadelchen abscheiden. Dieselben zeigen zuweilen noch einen geringen Chlorgehalt (gef. 3%), werden aber bei weiterer Reinigung chlorfrei. Die Ausbeute ist gut.

20,010 mgr Subst. gaben 42,990 mgr CO₂ und 7,015 mgr H₂O

10,595 mgr Subst. gaben 0,84 cm³ N₂ (19°, 717 mm)

C ₁₆ H ₁₂ O ₆ N ₂	Ber. C 58,35	H 3,69	N 8,54%
	Gef. „ 58,61	„ 3,92	„ 8,74%

Beim trockenen Erhitzen auf etwa 125° zerfällt die Substanz unter Rotfärbung, indem Geruch nach Eisessig auftritt. Ein quantitativer Aufspaltungsversuch in siedendem Alkohol ergab völlige Regeneration des Nitrophenyl-isatogens. Das Additionsprodukt zeigt, im Gegensatz zu den Isatogenen, keine oxydierenden Eigenschaften gegenüber angesäuerter Natriumjodid-Acetonlösung.

Umsetzungsprodukt aus Acetylchlorid-Nitrophenyl-isatogen und Nitranilin.

(Formel VII.)

1 gr frisch dargestelltes Acetylchlorid-additionsprodukt und 0,83 gr p-Nitranilin werden, jedes für sich, in je 25 cm³ heissem Benzol rasch gelöst, heiss zusammengegeben und etwa 10 Minuten gekocht, wobei zugleich ein Teil des Benzols abdestilliert wird. Es scheidet sich schon in der Hitze ein gelber Niederschlag ab; der Rest wird durch Eindunsten der Lösung gewonnen und der unveränderte Anteil des Nitranilins mit 6 bis 10 cm³ kochendem Alkohol herausgelöst. Das zurückbleibende Nitranilinderivat ist in Alkohol oder Chloroform schwerlöslich; von kochendem Eisessig wird es gelöst, doch tritt hierbei schon teilweise Spaltung ein. Zur Reinigung wird es daher in grossen Mengen Aceton gelöst und die filtrierte Lösung bis auf ein kleines Volum abdestilliert,

wobei sich die Substanz als schweres sandiges gelbes Pulver abscheidet; sie ist halogenfrei. — Falls man bei der Darstellung durch teilweise Spaltung isatogenhaltige, rötlich gefärbte Krystalle erhält, lassen sich diese am besten durch Waschen mit Benzol oder rasches Umkrystallisieren aus Essigester, in welchem das Nitrophenyl-isatogen etwas leichter löslich ist, reinigen. Der Smp. liegt bei 214°; von dem bei ungefähr derselben Temperatur schmelzenden Nitro-acetanilid war es in jeder Hinsicht verschieden und gab bei der Mischprobe eine starke Schmelzpunktsdepression.

0,2616 gr Subst.	gaben 0,5646 gr CO ₂ und 0,0868 gr H ₂ O
0,3307 gr Subst.	gaben 36,72 cm ³ N ₂ (17,5°, 747 mm)
0,3205 gr Subst.	gaben 34,62 cm ³ N ₂ (14°, 747 mm)
C ₂₂ H ₁₆ O ₇ N ₄	Ber. C 58,91 H 3,60 N 12,50%
	Gef. „ 58,88 „ 3,71 „ 12,57; 12,43%

Umsetzungsprodukt aus Acetylchlorid-Nitrophenyl-isatogen und Methylalkohol.
(Formel VI.)

1 gr frisch dargestelltes Acetylchlorid-nitrophenyl-isatogen-Additionsprodukt wird bei Zimmertemperatur in möglichst wenig Chloroform gelöst, wobei keine Rotfärbung auftreten darf, da diese auf Spaltung hinweist. Die eventuell filtrierte Lösung wird mit dem ein- bis zweifachen Volumen absoluten Methylalkohols versetzt. Bei richtig verlaufender Operation entsteht alsbald ein gelber Niederschlag, dessen Abscheidung durch Reiben begünstigt wird. Bei längeren Stehen fällt zuweilen noch rotes Nitrophenyl-isatogen aus. Die Substanz zeigt nach Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol den Smp. 164,5°; sie zeigt keine oxydierenden Eigenschaften gegenüber angesäuerter Natriumjodid-acetonlösung, ist also nicht chinoid.

3,674 mgr. Subst.	gaben 8,050 mgr CO ₂ und 1,41 mgr H ₂ O
0,1215 gr Subst.	gaben 8,68 cm ³ N ₂ (15°, 747 mm)
C ₁₇ H ₁₄ O ₆ N ₂	Ber. C 59,63 H 4,12 N 8,19%
	Gef. „ 59,77 „ 4,29 „ 8,18%

Athylalkohol-Umsetzungsprodukt.

Die Darstellung erfolgt analog dem Methylderivat, doch erweist sich Eiskühlung als zweckmässig. Das Produkt wird aus Chloroform-Alkoholmischung oder Eisessig umkrystallisiert. Smp. 144,5 bis 145°, oberhalb 170° Zersetzung.

3,383 mgr Subst.	gaben 7,545 mgr CO ₂ und 1,50 mgr H ₂ O
0,3171 gr Subst.	gaben 22,15 cm ³ N ₂ (17°, 747 mm)
C ₁₈ H ₁₆ O ₆ N ₂	Ber. C 60,66 H 4,53 N 7,87%
	Gef. „ 60,84 „ 4,96 „ 7,93%

Nitrophenyl-isatogen-Essigsäure-anhydrid-Additionsprodukt.
(Formel I.)

6 gr reines Nitrophenyl-isatogen werden mit 200 cm³ Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad erwärmt. Nach drei bis vier Stunden

tritt Lösung ein, nach insgesamt zwölfstündigem Erwärmen lässt man noch mehrere Stunden bei mässiger Temperatur (50 bis 60°) stehen, was für die Lage des Gleichgewichts günstig ist, und kühlt dann mit Eiswasser, wobei sich der unveränderte Anteil des Nitrophenyl-isatogens (etwa 1,1 gr) in roten Krystallen abscheidet. Die abfiltrierte rotgelbe Lösung scheidet nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur einen gelben Niederschlag der Additionsverbindung (2,7 gr) ab, welcher abgesaugt wird. Aus der Mutterlauge lässt sich der Rest durch Zusatz einer Mischung von 140 cm³ Alkohol und 260 cm³ Wasser ausfällen; 2,5 gr. Die Ausbeute beträgt demnach etwa 80% der Theorie des umgesetzten Isatogens. Die Substanz wird durch Umkrystallisieren aus Essigester in gelben Nadelchen erhalten; sie schmilzt unter Zersetzung, langsam erhitzt bei 193 bis 195°, rasch erhitzt bei 195 bis 198°. Bei sehr langsamem Erhitzen findet schon von 170° ab Rotfärbung (Spaltung) statt.

20,050 mgr Subst. gaben 42,835 mgr CO₂ und 7,110 mgr H₂O

0,2510 gr Subst. gaben 16,9 cm³ N₂ (13°, 734 mm)

0,4135 gr Subst. gaben 28,55 cm³ N₂ (16°, 726 mm)

C₁₈H₁₄O₇N₂ Ber. C 58,36 H 3,81 N 7,57%

Gef. „ 58,28 „ 3,97 „ 7,64; 7,64%

Die Substanz ist in Alkali nicht direkt löslich, sondern wird erst beim Kochen mit wässrig-alkoholischem Alkali olivbraun gelöst; beim Ansäuern scheiden sich helle Flocken ab. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie orangerot löslich. Beim Kochen mit Eisessig tritt nach einigen Minuten Rotfärbung und beim Erkalten Abscheidung von Isatogen ein, ebenso beim Kochen mit wässrig-alkoholischem Kaliumcarbonat, doch wird in letzterem Fall das Isatogen weiter unter Grünfärbung zersetzt. Auch beim Erwärmen mit hydrazinhaltigem Alkohol tritt Zerfall ein, in reinem Alkohol erst nach längerem Kochen geringe Spaltung.

Nitrophenyl-isatogen-Alkohol-Additionsprodukt.

(Formel III.)

1 gr Nitrophenyl-isatogen wird in 300 cm³ etwa 12-proz. äthyl-alkoholischer Salzsäure aufgeschlämmt und unter öfterem Umschütteln einige Stunden im Sonnenlicht stehen gelassen. Die roten Blättchen gehen langsam mit hellbrauner Farbe in Lösung, während sich allmählich bräunlichgelbe Blättchen der Additionsverbindung ausscheiden. Aus der überstehenden Lösung lässt sich ein weiterer Anteil durch Wasser fällen. Die Nadelchen werden nach gründlichem Auswaschen im Vakuumexsiccator getrocknet. Sie sind chlorfrei; zwischen 80 und

90° spalten sie den Alkohol wieder ab und hinterlassen Nitrophenyl-
isatogen.

20,857 mgr Subst. gaben 46,880 mgr CO₂ und 8,360 mgr H₂O

11,705 mgr Subst. gaben 1,02 cm³ N₂ (22°, 710 mm)

C₁₆H₁₄O₅N₂ Ber. C 61,14 H 4,49 N 8,92%

Gef. „ 61,32 „ 4,49 „ 9,16%

Iso-nitrophenyl-isatogen.

Den früheren Angaben über die Darstellung¹⁾ ist folgendes hinzuzufügen: Eine Schwierigkeit bestand bisher darin, die gelbliche Isoverbindung von den beigemengten orangefarbenen Krystalldrusen zu trennen; dieses wurde auf verschiedenen Wegen erreicht. Präparat A wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester gereinigt; hierbei konnte auch das Nebenprodukt („orange Drusen“) in kleiner Menge rein erhalten werden. Präparat B wurde durch Kochen mit Acetylchlorid, von welchem die Substanz selber nicht angegriffen wird, rein gelblich erhalten; doch sei diese Reinigung vorläufig nicht empfohlen, da die Wirkung auf das Nebenprodukt noch nicht aufgeklärt ist. Der Smp. lag nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 152 bis 153°.

Bequemer ist die Darstellung im offenen Gefäss, wobei man den Alkohol durch Amylalkohol ersetzt; eine genügend hohe Temperatur verhindert die Bildung der orangen Drusen, während sie bei niedriger Temperatur auch hier auftreten: 2 gr Nitrophenylisatogen werden mit 80 cm³ Amylalkohol unter langsamem Einleiten von Chlorwasserstoff am Rückflusskühler im Ölbad erwärmt. Das Bad wird innerhalb 15 Minuten von 100 auf 125° erhitzt, dann 60 Minuten bei 125 bis 127° und weitere 15 Minuten auf 125 bis 130° gehalten. Der beim Erkalten krystallisierende Niederschlag wird unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig, Essigester oder Benzol umkrystallisiert und zeigt den Smp. 152°. Dieses „Präparat C“ wurde durch Mischprobe mit den vorigen identifiziert.

Die „orangenen Drusen“, bei der Darstellung von Präparat A durch Aussuchen gewonnen und aus Essigester umkrystallisiert, schmolzen bei 151 bis 152° zu einer gelben Schmelze; mit Iso-nitrophenylisatogen gemischt gaben sie keine Depression. Sie wurden an der Luft etwas heller, verloren aber auch bei 100° nicht an Gewicht; sie zeigen ebenfalls keine Chinonreaktion und haben dieselbe Zusammensetzung wie das Hauptprodukt.

Präp. A: 3,600 mgr Subst. gaben 8,290 mgr CO₂ und 1,07 mgr H₂O

0,1560 gr Subst. gaben 14,42 cm³ N₂ (13°, 746 mm)

Präp. B: 3,202 mgr. Subst. gaben 7,380 mgr CO₂ und 0,94 mgr H₂O

0,2141 gr Subst. gaben 19,33 cm³ N₂ (13°, 744 mm)

Präp. C: diente zur Molekulargewichtsbestimmung: 0,5028 gr gaben in 15,84 gr Aceton

0,201° Siedepunktserhöhung

0,9141 gr gaben in 15,84 gr Aceton 0,353° Siedepunktserhöhung

Orange Drusen: 0,1758 gr Subst. gaben 0,4059 gr CO₂ und 0,0500 gr H₂O

3,758 mgr Subst. gaben 8,670 mgr CO₂ und 1,12 mgr H₂O

C ₁₄ H ₈ O ₄ N ₂	Ber.	Gef. Präp. A	B	C	Orange Drusen	
C	62,69	62,82	62,88		62,99	62,94%
H	3,00	3,33	3,28		3,18	3,33%
N	10,45	10,67	10,39%			
M	268				268; 278	

¹⁾ B. 52, 5 (1919).

*Iso-6-carbäthoxy-2-phenyl-isatogen*¹⁾.

Der nach den früheren Angaben dargestellte Körper schmolz bei 102 bis 103°; in der Mutterlauge waren noch geringe Mengen anderer Verbindungen enthalten. Die Substanz reagierte nicht mit Diazomethan.

0,1719 gr Subst. gaben 0,4366 gr CO₂ und 0,0676 gr H₂O
 3,727 mgr Subst. gaben 9,470 mgr CO₂ und 1,54 mgr H₂O
 3,558 mgr Subst. gaben 0,164 cm³ N₂ (23,5°, 727 mm)
 0,512 gr Subst. gaben in 14,14 cm³ Aceton 0,211° Siedepunktserhöhung

C ₁₇ H ₁₃ O ₄ N	Ber. C 69,15	H 4,44	N 4,75%	M 295
	Gef. „ 69,29; 69,32	„ 4,40; 4,62	„ 5,08%	„ 292

Ein Alkohol-Additionsprodukt würde erfordern C 66,8; H 5,6; N 4,1%

*N-Oxy-α-methoxy-α-carbomethoxy-β-keto-dihydroindol*²⁾.

Der Smp. wurde von uns zu ca. 165° unscharf (ab 150° Zersetzung und Braunfärbung), von *Heller* und *Boessneck* zu 171° unter Zersetzung (vorher Bräunung) angegeben. Welchen Zersetzungspunkt man beobachtet, hängt von der Art des Erhitzens ab, da, wie wir zeigten³⁾, oberhalb 150° die Umwandlung in Isatogensäure-ester beginnt.

0,3395 gr Subst. gaben 0,6906 gr CO₂ und 0,1384 gr H₂O
 4,128 mgr Subst. gaben 8,440 mgr CO₂ und 1,69 mgr H₂O
 3,786 mgr Subst. gaben 7,760 mgr CO₂ und 1,58 mgr H₂O
 0,4274 gr Subst. gaben 23,15 cm³ N₂ (18°, 730 mm)
 3,610 mgr Subst. gaben 0,204 cm³ N₂ (23°, 730 mm)

C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N	Ber. C 55,7	H 4,6	N 5,9%
	Gef. „ 55,50; 55,78; 55,92	„ 4,56; 4,58; 4,67	„ 5,98; 6,26%

Basel, Anstalt für organische Chemie, April 1923.

¹⁾ B. 52, 7 (1919).

²⁾ B. 55, 477 (1922); 52, 7, 8 (1919).

³⁾ Helv. 4, 629 (1921).

Sur la constitution de quelques iminosulfures

par

H. Rivier et J. Schaleh.

(7. V. 23.)

Dans un travail précédent, *H. Rivier* et *Ch. Schneider*¹⁾ ont étudié quelques iminosulfures aromatiques complètement substitués. Le présent travail en est la continuation. Il se divise en deux parties:

1° Sur les deux benzyl-thiobenzanilides.

2° Sur la constitution des iminoxanthides de *Tschugaeff*.

I. Sur les deux benzyl-thiobenzanilides.

Par l'action de l'iodeure de méthyle sur la thioacétanilide en présence d'éthylate de sodium, *Wallach*²⁾ a préparé la *S-Méthyl-thioacétanilide* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SCH}_3$. Par l'action du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-acétanilide, le même auteur³⁾ a obtenu son isomère, la *N-Méthyl-thioacétanilide* $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$. De même *Percy May*⁴⁾ a préparé les *S-* et *N-Méthyl-thiobenzanilides* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SCH}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, la première par l'action du sulfate de méthyle sur le dérivé sodique de la thiobenzanilide, la seconde par celle du trisulfure de phosphore sur la méthyl-benzanilide. Il étudia les spectres d'absorption de ces deux isomères; cette étude montra que le second doit avoir la même constitution que la thiobenzanilide elle-même, qui doit donc être formulée $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ et non $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SH}$.

Ces combinaisons se décomposent facilement par la chaleur sans se transposer dans leurs isomères. Nous nous sommes demandé si en remplaçant le groupe méthyle par le groupe benzyle on obtiendrait des corps plus résistants et peut-être transposables. Cette supposition n'a pas été confirmée par l'expérience. Les deux benzyl-thiobenzanilides se décomposent par la chaleur sans se transposer. Nous avons constaté,

¹⁾ *Helv.* **3**, 115 (1920).

²⁾ *B.* **11**, 1595 (1878); **12**, 1061 (1879).

³⁾ *B.* **13**, 528 (1880).

⁴⁾ *Soc.* **103**, 2272 (1913); *C.* **1914**, I, 653.

comme c'était à prévoir, une forte différence de couleur entre les deux isomères: la S-benzyl-thiobenzanilide est presque incolore, tandis que la N-benzyl-thiobenzanilide, qui contient le chromophore C=S, est jaune.

La S-benzyl-thiobenzanilide additionne l'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate jaune pâle; ces propriétés basiques n'existent pas chez son isomère.

II. Sur la constitution des iminoxanthides de Tschugaeff.

Par l'action d'iminochlorures aromatiques sur des xanthogénates alcalins, *Tschugaeff*¹⁾ obtint des corps qu'il appela *iminoxanthides*, de couleur rouge foncé. Conformément à son mode de formation, cet auteur attribuait au plus simple d'entre eux la formule I. *Wheeler* et *Johnson*²⁾, et à leur suite *Jamieson*³⁾, admettent au contraire que la formule I a subi une transposition, et que cet iminoxanthide doit être formulé suivant II:



Jamieson base sa manière de voir sur le fait qu'en traitant ce corps par l'ammoniaque concentrée on trouve dans les produits de décomposition du phényl-thiuréthane $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, ce qui ne s'expliquerait pas en admettant la formule I. On peut objecter toutefois que cette conclusion n'est pas forcée, la décomposition pouvant toujours être précédée d'une transposition. Comme les acyl-thioanilides, qui contiennent un seul groupe C=S, sont rouges⁴⁾, la couleur des iminoxanthides ferait plutôt pencher pour la formule I, car il semble que la présence de deux groupes C=S devrait donner à ces corps une couleur plus intense, violette ou bleue.

Nous avons essayé de trancher cette question comme suit:

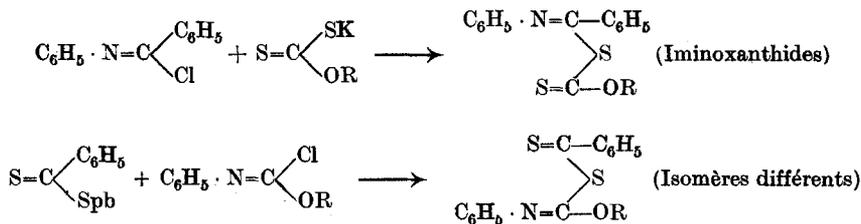
En faisant agir les phényl-iminochlorocarbonates d'éthyle et de phényle sur le dithiobenzoate de plomb, on doit obtenir, si les iminoxanthides ont la constitution I, des isomères différents de ceux-ci:

¹⁾ B. 35, 2470 (1902).

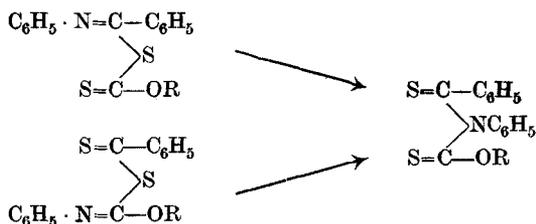
²⁾ Am. 30, 24 (1903).

³⁾ Am. Soc. 26, 177 (1904).

⁴⁾ *Rivier et Schneider*, Helv. 3, 133 (1920).

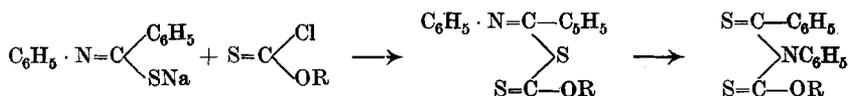


Or nous avons obtenu au contraire les mêmes iminoxanthides que par l'autre procédé. Il est donc probable que l'un et l'autre des isomères asymétriques qui devaient se former se sont transposés en un seul et même corps à constitution symétrique :



Cette hypothèse n'est pas rigoureusement prouvée, car il serait encore possible que l'un des isomères asymétriques ait subi une double transposition, le transformant dans l'autre qui, lui, n'en aurait subi aucune. Cela nous paraît cependant peu probable, car on sait que dans ce groupe de combinaisons les dérivés à constitution symétrique sont généralement les plus stables. Aussi, appuyés également par l'observation de *Jamieson* sur l'action de l'ammoniaque, nous croyons que la constitution symétrique de ces corps peut être admise avec une quasi-certitude. Les « iminoxanthides » ne mériteraient donc pas ce nom et devraient plutôt être appelés, comme le fait *Jamieson*, *dithio-diacyl-anilides*.

A cette occasion nous avons trouvé, pour la préparation de ces corps, une autre méthode nouvelle : c'est l'action des chlorothioncarbonates d'alcoyles ou d'aryles sur les dérivés alcalins des thioanilides, par exemple :

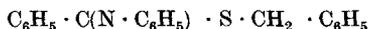


Les deux procédés nouveaux que nous avons expérimentés permettent de préparer des corps de ce groupe dans lesquels le radical R

fixé sur l'oxygène est un radical aromatique. Cela n'était pas possible par la méthode de *Tschugaeff*, puisque l'on n'a pas réussi jusqu'ici à préparer des xanthogénates métalliques dans la série aromatique.

Partie expérimentale.

S-Benzyl-thiobenzanilide.



A une solution benzénique de 2,1 gr. de thiobenzanilide¹⁾ et 1,3 gr. de chlorure de benzyle est ajoutée goutte à goutte la quantité théorique ($\frac{1}{100}$ mol.) d'une solution alcoolique de soude environ 2 n. Laisser reposer quelque temps, puis chauffer légèrement. Filtrer et laisser évaporer le dissolvant. Le résidu est recristallisé dans l'alcool. Aiguilles très faiblement jaunâtres, fondant à 53°.

0,1923 gr. subst. ont donné 0,5569 gr. CO₂ et 0,1004 gr. H₂O

0,2266 gr. subst. ont donné 0,6557 gr. CO₂ et 0,1189 gr. H₂O

0,2684 gr. subst. ont donné 11,6 cm³ N₂ (22°, 738 mm.)

0,3431 gr. subst. ont donné 14,2 cm³ N₂ (22°, 738 mm.)

0,2098 gr. subst. ont donné 0,1632 gr. Ba SO₄

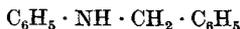
0,2117 gr. subst. ont donné 0,1670 gr. Ba SO₄

Calculé pour C₂₀H₁₇NS C 79,21 H 5,61 N 4,62 S 10,56%

Trouvé ,, 78,98; 78,90 ,, 5,84; 5,87 ,, 4,83 4,65 ,, 10,66; 10,84%

En faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans une solution étherée de *S*-benzyl-thiobenzanilide, on obtient un chlorhydrate jaune-clair, cristallin, fondant avec décomposition à 131—132°, en redonnant la *S*-benzyl-thiobenzanilide. L'eau le décompose de même.

Benzylaniline



La méthode de *Fleischer*²⁾ pour la préparation de la benzylaniline a été avantageusement modifiée comme suit: Un mélange d'une mol. de chlorure de benzyle avec 2 mol. d'aniline est additionné d'un peu de soude en solution alcoolique et chauffé légèrement. La réaction se fait tout-à-coup avec dégagement de chaleur; pour l'achever, chauffer

¹⁾ Préparée par sulfuration de la benzanilide en solution dans le toluène bouillant par deux fois la quantité théorique de pentasulfure de phosphore. Voir *Reissert*, B. 37, 3709 (1904); *Rivier et Schneider*, Helv. 2, 719 (1919).

²⁾ A. 138, 225 (1866).

encore 20 minutes à 120—150°. La masse est reprise à chaud par le benzène et la solution agitée avec de l'eau pour enlever le chlorhydrate d'aniline. Cette solution, séchée et décolorée au charbon animal, peut servir telle quelle à la benzoxylation subséquente.

Benzyl-benzanilide



La benzoxylation de la benzylaniline d'après *Schotten-Baumann* par le chlorure de benzoyle en présence d'une solution de carbonate de sodium donne un bien meilleur résultat que l'ancienne méthode de *Fleischer*¹⁾. La benzyl-benzanilide est recristallisée dans l'alcool. Fines aiguilles incolores fondant à 104°.

N-Benzyl-thiobenzanilide



Pour obtenir un bon rendement, il faut effectuer la sulfuration de la benzyl-benzanilide à une température peu élevée. Elle se fait le mieux en solution dans le sulfure de carbone bouillant; on y ajoute une quantité de pentasulfure de phosphore égale à 3—4 fois le poids de l'anilide et on maintient quelques minutes à l'ébullition. Après filtration, distiller le solvant, reprendre le résidu visqueux par le benzène ou le chloroforme et chauffer avec du charbon animal. Puis ajouter de la ligroïne (b. 80—120°) et laisser évaporer. Recristalliser dans le benzène additionné de ligroïne.

Cristaux jaunes, transparents, fondant à 121—122°. L'acide chlorhydrique ne s'y additionne pas. L'acide sulfurique concentré la décompose avec formation de benzanilide, etc.

0,3402 gr. subst. ont donné 0,8818 gr. CO₂ et 0,1608 gr. H₂O

0,2464 gr. subst. ont donné 0,7138 gr. CO₂ et 0,1275 gr. H₂O

0,2196 gr. subst. ont donné 9,5 cm³ N₂ 20°, 733 mm.

0,2584 gr. subst. ont donné 10,9 cm³ N₂ (20°, 733 mm.)

0,2183 gr. subst. ont donné 0,1720 gr. BaSO₄

0,1961 gr. subst. ont donné 0,1538 gr. BaSO₄

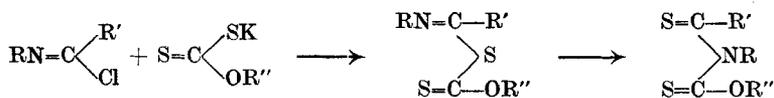
Calculé pour C ₂₀ H ₁₇ NS	C 79,21	H 5,61	N 4,62	S 10,56%
Trouvé	„ 79,05; 79,02	„ 5,88; 5,79	„ 4,86; 4,74	„ 10,81; 10,76%

Dithio-diacylanilides (Iminoxanthides).

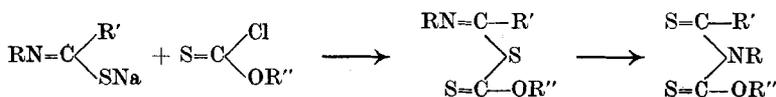
Comme il est indiqué plus haut, nous avons employé pour la préparation de ces corps les trois méthodes suivantes:

¹⁾ *Ibid.*, 229.

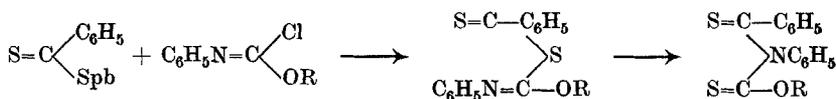
1^o Action d'un iminochlorure sur un xanthogénate alcalin:



2^o Action d'un ester de l'acide chlorothionecarbonique sur le sel sodique d'une thioanilide:



3^o Action d'un ester de l'acide phényl-iminochlorocarbonique sur le dithiobenzoate de plomb:



I. PREMIÈRE MÉTHODE

Thiobenzanilide-thionecarbonate d'éthyle (1,2-Diphényl-3-éthyl-iminoxanthide)



La préparation est décrite dans l'article de *Tschugaeff* cité plus haut. On fait bouillir pendant quelques heures une solution benzénique d'iminochlorure de benzanilide avec un excès d'éthylxanthogénate de potassium. Pour éliminer ensuite le chlorure de potassium et l'excès de xanthogénate, le plus simple est d'agiter avec de l'eau. Cet iminoxanthide cristallise par addition d'alcool à sa solution benzénique concentrée. On obtient ainsi des prismes d'un rouge grenat, fondant à 98,5—99° (*Tschugaeff* indique 98—98,5°), très peu solubles dans l'alcool à froid, davantage à chaud.

Nous avons constaté pour ce corps une particularité curieuse, qui ne se présente pas pour ses homologues, c'est qu'il peut être obtenu sous deux modifications: la forme ordinaire rouge grenat et une autre rouge clair, qui se forme en recristallisant la précédente dans un mélange d'alcool et d'eau en volumes égaux. Celle-ci se transforme quantitativement dans l'ordinaire à partir de 80° et présente le même point de fusion. Elles possèdent toutes deux le même poids moléculaire. Il est possible que l'on ait affaire à deux isomères de constitution, l'un foncé symétrique (formule ci-dessus) et l'autre clair asymétrique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Toutefois, vu la facilité avec la-

quelle ces deux modifications se transforment l'une dans l'autre, nous sommes plutôt portés à y voir un cas de dimorphisme.

Analyse de la modification claire.

0,2280 gr. subst. ont donné	0,3554 gr. BaSO ₄
0,2162 gr. subst. ont donné	0,3377 gr. BaSO ₄
Calculé pour C ₁₆ H ₁₅ ONS ₂	S 21,26%
Trouvé	„ 21,40; 21,44%

Détermination de poids moléculaires.

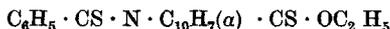
1° *Modification claire.*

0,2534 gr. subst. dissous dans 16,740 gr. benzène	ont donné un abaissement du point de congélation $\Delta = 0,254^{\circ}$
0,5044 gr. subst. dissous dans 16,740 gr. benzène	$\Delta = 0,510^{\circ}$
Calculé pour C ₁₆ H ₁₅ ONS ₂	$M = 301$
Trouvé	„ = 299; 295

2° *Modification foncée.*

0,2428 gr. subst. dissous dans 16,196 gr. benzène	$\Delta = 0,248^{\circ}$
0,4472 gr. subst. dissous dans 16,196 gr. benzène	$\Delta = 0,464^{\circ}$
Calculé: $m = 301$	Trouvé: 302; 297

α -Thiobenznaphtalide-thionecarbonate d'éthyle



Par l'action de l'iminochlorure d' α -benznaphtalide¹⁾ sur l'éthylxanthogénate de potassium par le même procédé que le précédent. La réaction se fait plus rapidement (20 min. environ).

A peu près insoluble dans l'alcool froid, il a été recristallisé par addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Prismes d'un rouge clair, fondant à 142°.

0,2744 gr. subst. ont donné	0,3661 gr. BaSO ₄
0,2776 gr. subst. ont donné	0,3713 gr. BaSO ₄
Calculé pour C ₂₀ H ₁₇ ONS ₂	S 18,24%
Trouvé	„ 18,32; 18,37%

β -Thiobenznaphtalide-thionecarbonate d'éthyle.



Préparé par l'action de l'iminochlorure de β -benznaphtalide²⁾ sur l'éthylxanthogénate de potassium dans les mêmes conditions que son isomère α . Cristaux d'un rouge vif fondant à 123—124°.

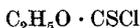
0,2424 gr. subst. ont donné	0,3261 gr. BaSO ₄
0,2337 gr. subst. ont donné	0,3131 gr. BaSO ₄
Calculé pour C ₂₀ H ₁₇ ONS ₂	S 18,24%
Trouvé	„ 18,47; 18,40%

¹⁾ *Just.*, B. 19, 984 (1886)

²⁾ *Just.*, loc. cit. 983.

II. DEUXIÈME MÉTHODE.

Chlorothionecarbonate d'éthyle

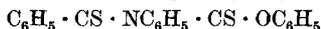


Ce corps a été préparé par la méthode de *Delépine*¹⁾. On peut aussi l'obtenir comme suit: 2,3 gr. de sodium sont dissous dans un excès d'alcool absolu. A cette solution on ajoute goutte à goutte, en refroidissant dans la glace, 11,5 gr. de thiophosgène en solution chloroformique. Laisser reposer trois heures à la température ordinaire, puis agiter avec de l'eau, sécher soigneusement et rectifier. Liquide jaunâtre, à odeur piquante, sensible à l'air humide et à la lumière et bouillant à 126—127°.

A une solution de thiobenzanilide dans le benzène ou le chloroforme nous avons ajouté la quantité théorique de ce corps, puis peu à peu une mol. de soude alcoolique. Chauffer quelques minutes au bain-marie, éliminer le sel de cuisine en agitant avec de l'eau, sécher au chlorure de calcium et ajouter de l'alcool absolu ou de l'éther de pétrole. On obtient ainsi le *thiobenzanilide-thionecarbonate d'éthyle*, identique en tous points avec le produit préparé par la première méthode.

Le chlorothionecarbonate d'éthyle donne dans les mêmes conditions avec l' α -thiobenznaphtalide (préparée d'après *Rivier* et *Schneider*²⁾ en solution dans le toluène) l' *α -thiobenznaphtalide-thionecarbonate d'éthyle* décrit plus haut.

Thiobenzanilide-thionecarbonate de phényle (Triphényl-iminoxanthide)



Préparé comme ci-dessus par l'action du chlorothionecarbonate de phényle³⁾ sur la thiobenzanilide en présence de soude. Recristallisé par addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Fines aiguilles d'un rouge vif, presque insolubles dans l'alcool et fondant à 112—113°. Il n'additionne pas l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré le dissout avec couleur rouge et le décompose peu à peu. On retrouve la thiobenzanilide dans les produits de décomposition.

0,1668 gr. subst. ont donné 0,4196 gr. CO₂ et 0,0683 gr. H₂O

0,2048 gr. subst. ont donné 0,5147 gr. CO₂ et 0,0828 gr. H₂O

0,1237 gr. subst. ont donné 4,6 cm³ N₂ (22°, 734 mm.)

0,1283 gr. subst. ont donné 4,7 cm³ N₂ (22°, 734 mm.)

0,2380 gr. subst. ont donné 0,3204 gr. BaSO₄

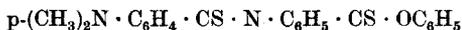
0,1445 gr. subst. ont donné 0,1946 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₀H₁₅ONS₂ C 68,77 H 4,30 N 4,01 S 18,34%

Trouvé „ 68,60; 68,55 „ 4,58; 4,52 „ 4,16; 4,12 „ 18,48; 18,48%

¹⁾ Bl. [4] 9, 901 (1911). ²⁾ Helv. 3, 126 (1920). ³⁾ Rivier, Bl. [3] 35, 837 (1906).

p-Diméthylamino-thiobenzanilide-thionecarbonate de phényle.



Préparé comme les précédents, mais à froid, par l'action du chlorothionecarbonate de phényle sur la *p*-diméthylamino-thiobenzanilide¹⁾ en présence de soude alcoolique. Précipité par l'alcool ou l'éther de pétrole. Masse cristalline rouge clair, fondant à 121—122°. Il se décompose à la longue.

0,1606 gr. subst. ont donné 0,1296 gr. BaSO₄

0,1832 gr. subst. ont donné 0,2204 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₂H₂₀ON₂S₂ S 16,32%

Trouvé „ 16,46; 16,51%

Vu la présence du groupe auxochrome N(CH₃)₂, ce corps teint la soie en solution acétique additionnée d'eau.

En introduisant dans sa solution étherée un courant d'acide chlorhydrique gazeux, il se précipite une chlorhydrate sous forme d'une masse rouge foncé visqueuse, incristallisable. Ce même chlorhydrate se forme directement en abandonnant à la température ordinaire en solution chloroformique un mélange de chlorothionecarbonate de phényle et de *p*-diméthylamino-thiobenzanilide. Il est soluble dans le chloroforme; le benzène ou l'éther absolu le précipitent de cette solution à l'état amorphe.

β-Thiobenznaphtalide-thionecarbonate de phényle



Préparé par l'action du chlorothionecarbonate de phényle sur la *β*-thiobenznaphtalide²⁾ en présence de soude alcoolique, en chauffant doucement et avec précaution, car il se décompose facilement. Recristallisé par addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Fines aiguilles d'un rouge vif, fondant à 145—146°.

0,1771 gr. subst. ont donné 0,4675 gr. CO₂ et 0,0703 gr. H₂O

0,2264 gr. subst. ont donné 0,5991 gr. CO₂ et 0,0903 gr. H₂O

0,1833 gr. subst. ont donné 6,0 cm³ N₂ (22°, 730 mm.)

0,2102 gr. subst. ont donné 6,85 cm³ N₂ (22°, 730 mm.)

0,2277 gr. subst. ont donné 0,2703 gr. BaSO₄

0,2976 gr. subst. ont donné 0,3523 gr. BaSO₄

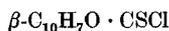
Calculé pour C₂₄H₁₇ONS₂ C 72,18 H 4,26 N 3,51 S 16,04%

Trouvé „ 71,99; 72,16 „ 4,44; 4,46 „ 3,64; 3,62 „ 16,30; 16,25%

¹⁾ Rivier et Schneider, Helv. 2, 719 (1919).

²⁾ Rivier et Schneider, Helv. 3, 126 (1920).

Chlorothionecarbonate de β -naphthyle



Ce corps se prépare comme le dérivé phénylique correspondant¹⁾, mais en chauffant 10—15 minutes au bain-marie pour achever la réaction du thiophosgène sur le β -naphtolate de sodium; puis on décolore la solution au charbon animal. Il est recristallisé dans l'éther de pétrole. Cristaux jaunâtres, fondant à 76—77° et facilement solubles dans les solvants organiques habituels.

0,2043 gr. subst. ont donné 0,2184 gr. BaSO₄ et 0,1294 gr. AgCl

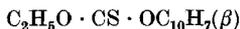
0,2474 gr. subst. ont donné 0,2631 gr. BaSO₄ et 0,1587 gr. AgCl

Calculé pour C₁₁H₇O·S·Cl S 14,41 Cl 15,77%

Trouvé „ 14,69; 14,61 „ 15,66; 15,86%

En chauffant à l'ébullition sa solution dans l'alcool on obtient le

Thionecarbonate d'éthyle et de β -naphthyle



Recristallisé dans l'alcool. Aiguilles incolores fondant à 67°.

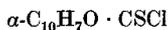
0,3674 gr. subst. ont donné 0,3749 gr BaSO₄

0,2297 gr. subst. ont donné 0,2257 gr. BaSO₄

Calculé pour C₁₃H₁₂O₂S S 13,79%

Trouvé „ 13,93; 13,98%

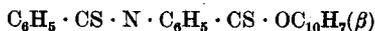
Chlorothionecarbonate d' α -naphthyle



Ce corps est beaucoup moins stable que son isomère β et sa préparation plus difficile. En même temps que lui on obtient par l'action du thiophosgène en solution benzénique ou chloroformique sur l' α -naphtolate de sodium une masse rouge amorphe et visqueuse dont on ne peut le séparer que par distillation dans le vide avec un courant de gaz carbonique sec. Aussi le rendement n'est-il que d'environ 25% de la théorie. Ce chlorothionecarbonate bout à 165—166° sous une pression de 13 mm. Il se prend par refroidissement en une masse cristalline jaunâtre dont le point de fusion n'a pu être déterminé exactement vu sa très grande sensibilité. Nous n'en avons pas fait l'analyse.

¹⁾ Rivier, loc. cit.

Thiobenzanilide-thionecarbonate de β -naphthyle.



Préparé dans les mêmes conditions que le dérivé phénylique correspondant, par l'action du chlorothionecarbonate de β -naphthyle sur la thiobenzanilide. Recristallisé de même (ainsi que les suivants) par addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Ce corps est rouge-brun et sensible aux alcalis. Il fond à 131—132°.

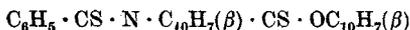
0,1023 gr. subst. ont donné 0,1207 gr. BaSO₄

0,1288 gr. subst. ont donné 0,1523 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₄H₁₇ONS₂ S 16,04%

Trouvé „ 16,20; 16,23%

β -Thiobenznaphtalide-thionecarbonate de β -naphthyle



Comme le précédent, par l'action du chlorothionecarbonate de β -naphthyle sur la β -thiobenznaphtalide (chauffer avec précaution). Cristaux rouges-bruns, fondant à 163—164°.

0,1369 gr. subst. ont donné 0,1442 gr. BaSO₄

0,1844 gr. subst. ont donné 0,1933 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₈H₁₉ONS₂ S 14,26%

Trouvé „ 14,45; 14,40%

α -Thiobenznaphtalide-thionecarbonate de β -naphthyle



Comme les précédents, par l'action du chlorothionecarbonate de β -naphthyle sur l' α -thiobenznaphtalide. Plus stable que le précédent. Cristaux d'un rouge vif, fondant à 133°.

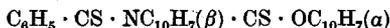
0,2279 gr. subst. ont donné 0,2396 gr. BaSO₄

0,1713 gr. subst. ont donné 0,1807 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₈H₁₉ONS₂ S 14,26%

Trouvé „ 14,44; 14,48%

β -Thiobenznaphtalide-thionecarbonate d' α -naphthyle



Comme les précédents, par l'action du chlorothionecarbonate d' α -naphthyle sur la β -thiobenznaphtalide. Cristaux d'un rouge vif, fondant à 134—135°.

0,1666 gr. subst. ont donné 0,1751 gr. BaSO₄

0,1897 gr. subst. ont donné 0,2003 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₈H₁₉ONS₂ S 14,26%

Trouvé „ 14,43; 14,50%

III. TROISIÈME MÉTHODE.

Chlorure d'isocyanate-phényle (Phényl-iminophosgène)



Il a été préparé d'après *Nef*¹⁾ par chloruration du phénylsénévol. Sa séparation d'avec le chlorure de soufre est assez difficile. On y arrive le mieux en secouant le mélange avec beaucoup de soude caustique en solution diluée, puis en chassant le chlorure d'isocyanate-phényle et le chloroforme par un courant de vapeur d'eau à 40° sous une pression de 40 mm.

Il réagit avec une molécule d'éthylate de sodium pour donner le *phényl-iminochlorocarbonate d'éthyle*²⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}=\text{CCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Nous avons travaillé d'après les indications du dictionnaire de *Beilstein*³⁾, en employant l'éthylate de sodium en suspension dans l'éther absolu.

Le *phényl-iminochlorocarbonate de phényle* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{CCl} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ a été préparé d'après *Hantzsch et Mai*⁴⁾.

Le *dithiobenzoate de plomb* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}_2)_2\text{Pb}$ l'a été d'après *Houben*⁵⁾. Il est inutile de le recristalliser dans le toluène ou le xylène, ce qui ne va pas sans de fortes pertes par décomposition.

L'action de ce sel sur le phényl-iminochlorocarbonate d'éthyle se fait en présence de benzène ou de chloroforme. Elle est très lente à froid et n'est à peu près complète qu'après deux à trois mois. Elle est plus rapide en chauffant le mélange en tube scellé à 85—90°, mais est alors accompagnée d'une décomposition partielle. On obtient le thiobenzanilide-thionecarbonate d'éthyle, identique en tous points avec le produit préparé par les deux premières méthodes.

L'action du dithiobenzoate de plomb sur le phényl-iminochlorocarbonate de phényle a lieu dans les mêmes conditions et est tout aussi lente. Elle doit se faire à la température ordinaire, car en chauffant il y a décomposition. On obtient le thiobenzanilide-thionecarbonate de phényle préparé déjà par la deuxième méthode.

Nous avons cherché à préparer des dithiodiacylanilides analogues incomplètement substituées, mais cela sans succès. C'est ainsi qu'en

¹⁾ A. 270, 284 (1892).

²⁾ *Lengfeld et Stieglitz*, Am. 16 73 (1894); *Smith*, Am. 16, 388 (1894)

³⁾ 3. Aufl., *Ergänzungsband II*, 168.

⁴⁾ B. 28, 980 (1895).

⁵⁾ B. 39, 3224 (1906).

faisant agir le chlorothionecarbonate de phényle sur la thiobenzamide nous n'avons pas obtenu le corps $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot OC_6H_5$, mais d'autres produits, parmi lesquels nous avons pu identifier le benzonitrile et le thionecarbonate de phényle $CS(OC_6H_5)_2$.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

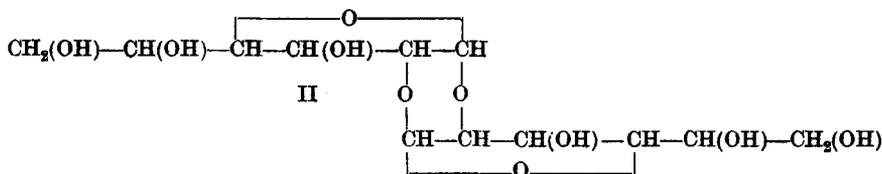
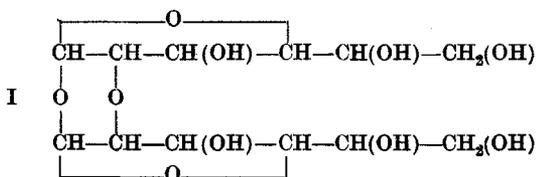
Sur l' α -1-glucosyl-2-glucose

par

Amé et Jaques Pictet.

(12. V. 23.)

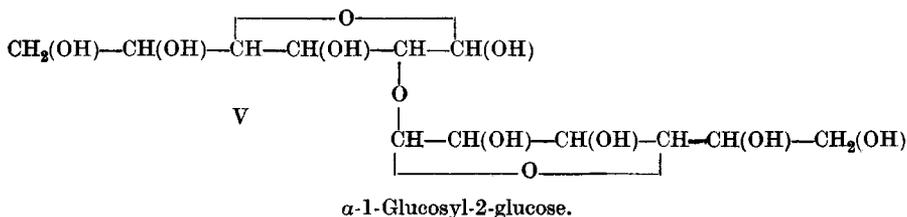
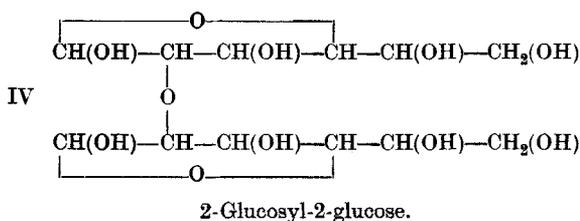
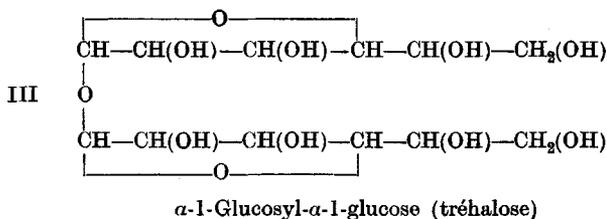
Nous avons montré¹⁾ que la glucosane se polymérise lorsqu'on la chauffe à 155° dans le vide avec une trace de chlorure de zinc, et se convertit en une diglucosane ($C_6H_{10}O_5$)₂. La glucosane ayant été définitivement caractérisée comme étant l'anhydroglucose-1,2²⁾, la constitution de la diglucosane ne saurait être exprimée que par l'une des deux formules suivantes, dont la seconde paraît au premier abord la plus probable:



¹⁾ Helv. 4, 788 (1921).

²⁾ Voir Cramer et Cox, Helv. 5, 884 (1922).

Dans l'un et l'autre cas, la diglucosane apparaît comme l'anhydride d'un disaccharide. On pouvait espérer obtenir ce disaccharide par une hydrolyse partielle de la diglucosane, c'est-à-dire en fixant sur sa molécule les éléments d'une seule molécule d'eau et en provoquant ainsi la rupture de l'une seulement des deux attaches qui unissent les groupements glucosiques. Cette rupture pouvait donner naissance à l'un des trois glucosyl-glucoses suivants :



Nous avons réussi de la manière suivante à opérer cette hydrolyse partielle de la diglucosane :

On dissout à froid 10 gr de la substance dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique concentré, puis on laisse s'évaporer l'excès d'acide dans le vide sur de la potasse. On obtient un résidu amorphe et très hygroscopique, qui contient le chlorure du disaccharide à côté de chlorure de glucosyle. Nous n'avons pas cherché à séparer ces deux composés; nous avons dissous leur mélange dans de l'alcool dilué (60—70%) et agité la solution avec du carbonate d'argent en excès. On filtre ensuite, on fait bouillir avec un peu de charbon animal

et on évapore à sec. Le résidu est formé, par parties à peu près égales, de glucose et de disaccharide. On reprend par une petite quantité d'eau et on ajoute de l'alcool; la plus grande partie du disaccharide se précipite. Si l'on veut récupérer le reste, on n'a qu'à évaporer de nouveau la solution alcoolique et à procéder de même avec le résidu. On répète ces opérations jusqu'à ce qu'une prise de la substance ne donne plus trace d'osazone lorsqu'on la chauffe avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de soude.

Ainsi préparé et séché à l'air, le disaccharide forme une poudre amorphe, très hygroscopique, et ne présentant pas de point de fusion net. Il retient dans cet état 1 mol. d'eau.

1,1288 gr. de subst. ont perdu à 105°	0,0600 gr., soit	5,31%
Calculé pour 1 mol. H ₂ O		5,01%

A l'état anhydre, le disaccharide reste amorphe; du moins n'avons-nous pas réussi jusqu'ici à le faire cristalliser. Il est très soluble dans l'eau et dans la pyridine, très peu soluble dans l'alcool méthylique, même à chaud, presque insoluble dans l'alcool éthylique et tout-à-fait insoluble dans l'éther. Il fond à 116—117°.

I.	0,1702 gr. subst. ont donné	0,2618 gr. CO ₂	et	0,1009 gr. H ₂ O
II	0,1639 gr. subst. ont donné	0,2525 gr. „	et	0,0984 gr. „
	Calculé pour C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	C 42,08		H 6,48%
	Trouvé	„ 41,95; 42,02		„ 6,63; 6,72%

<i>Cryoscopie:</i>	I.	0,6805 gr. subst. —	14,80 gr. H ₂ O —	abais. 0,250°
	II.	0,8262 gr. subst. —	19,69 gr. „ —	abais. 0,232°
	Poids moléculaire calculé pour C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁			342
	Trouvé			340, 334

Pouvoir rotatoire: Le disaccharide présente le phénomène de la mutarotation:

I.	$c = 2,54$	$- l = 1$ dm.	$- \alpha$ observé immédiatement	+ 1,958°
			α observé après 24 heures	+ 1,788°
II.	$c = 3,51$	$- l = 1$ dm.	$- \alpha$ observé immédiatement	+ 2,714°
			α observé après 24 heures	+ 2,460°
	[α] _D		observé immédiatement	+ 77,1°; 77,3°
			observé après 24 heures	+ 70,3°; 70,1°

Pouvoir réducteur. 0,1172 gr. du disaccharide réduisent la même quantité de liqueur de *Fehling* que 0,0451 gr. de glucose. Son pouvoir réducteur est donc le 38,47% de celui du glucose.

Le disaccharide ne donne pas d'osazone.

Il n'est pas attaqué par l'émulsine et ne fermente pas avec la levûre de bière.

Dérivé acétylé. En abandonnant à lui-même pendant 24 heures à la température ordinaire un mélange de 5 gr. du disaccharide, 15 gr. de pyridine et 15 gr. d'anhydride acétique, et en versant la solution dans l'eau, on obtient un abondant précipité. On le dissout dans l'éther, où il est très soluble, et on laisse la solution s'évaporer spontanément. Il s'y dépose de fins cristaux d'apparence cubique. Point de fusion 85—86°. Ce composé est un *octo-acétate*.

0,1197 gr. subst. ont donné 0,2181 gr. CO₂ et 0,0614 gr. H₂O

Calculé pour C₂₈H₃₈O₁₈ C 49,53 H 5,65%

Trouvé „ 49,69 „ 5,74%

Cryoscopie: 0,7605 gr. subst. — 17,9 gr. acide acétique — abais. 0,250°

Poids moléculaire calculé pour C₂₈H₃₈O₁₈ 678

Trouvé 663

Les propriétés que nous venons d'énumérer montrent que le nouveau saccharide n'est pas le tréhalose. Il doit donc posséder l'une ou l'autre des deux formules IV ou V. Pour décider entre elles, nous avons dissous une petite quantité du composé dans de l'alcool méthylique, et après avoir fait absorber à la solution un peu de gaz chlorhydrique, nous l'avons laissée reposer à la température du laboratoire. Un corps de la formule IV devait donner dans ces conditions un diméthylglucoside, un corps de la formule V un monométhylglucoside. Au bout de 24 heures nous avons neutralisé la solution par du carbonate de soude, évaporé à sec et traité à plusieurs reprises le résidu par de l'alcool absolu, jusqu'à ce que les sels minéraux soient entièrement éloignés. Nous avons obtenu de cette manière une poudre de couleur jaune pâle, amorphe, hygroscopique, fusible à 68—69° et ne réduisant plus la liqueur de *Fehling*.

L'analyse et la cryoscopie de ce corps nous ont montré que nous avions affaire à un dérivé *monométhylé*:

0,0594 gr. subst. ont donné 0,0952 gr. CO₂ et 0,0364 gr. H₂O

Calculé pour le diméthylglucoside C₁₄H₂₆O₁₁ C 45,38 H 7,08%

Calculé pour le monométhylglucoside C₁₃H₂₄O₁₁ C 43,80 H 6,80%

Trouvé „ 43,71 „ 6,85%

Cryoscopie 0,4614 gr. subst. — 16,87 gr. H₂O — abais. 0,146°

Poids moléculaire calculé pour C₁₄H₂₆O₁₁ 370

Poids moléculaire calculé pour C₁₃H₂₄O₁₁ 356

Trouvé 347

Le nouveau disaccharide est donc le α -1-*glucosyl-2-glucose* (formule V) et son anhydride, la diglucosane, possède la formule II.

L'hydrolyse partielle des dihexosanes semble devoir constituer un procédé très simple d'obtention synthétique de disaccharides. Nous nous réservons de l'appliquer à d'autres représentants du même groupe, et en premier lieu à la dilévoglucosane et au dimère mixte glucosane-lévoglucosane.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

De l'action du chloral sur les glucosanes

par

Amé Pletet et Frank H. Reichel.

(12. V. 23.)

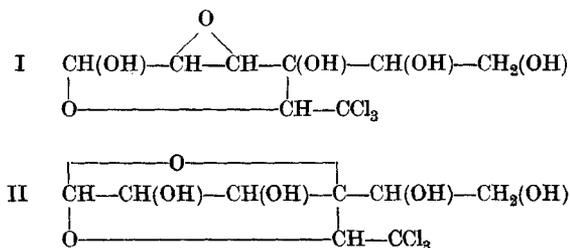
La faculté que possède le glucose de se combiner au chloral a été constatée en 1889 par *Hefter*¹⁾ qui, ayant chauffé un mélange de ces deux corps, obtint deux produits qu'il sépara grâce à leur différence de solubilité dans l'eau froide. Le premier, presque insoluble, formait des aiguilles ou des paillettes fusibles à 230°, le second était en aiguilles et entrainé en fusion à 186°. Tous deux possédaient la même composition, exprimée par la formule $C_8H_{11}O_6Cl_3$; ils avaient donc pris naissance par union d'une molécule de chloral à une de glucose, avec départ d'une molécule d'eau.

L'étude de cette réaction fut reprise en 1892 par *Hanriot* et *Richet*²⁾. Ils trouvèrent que la condensation est beaucoup facilitée par l'adjonction d'acide chlorhydrique fumant; mais le résultat reste le même: formation de deux isomères, fondant l'un à 187°, l'autre à 227°. Ils nommèrent le premier *chloralose* et le second *parachloralose*. Ils en fixèrent les principales propriétés, les regardèrent comme des stéréoisomères, et leur attribuèrent la formule de constitution I.

¹⁾ B. **22**, 1050 (1889).

²⁾ C. R. **116**, 63; **117**, 734 (1893); **120**, 153 (1895); **122**, 1127 (1896); **148**, 487 (1909); Bl. [3] **11**, 37, 258, 303 (1894); **13**, 227 (1894); **15**, 626 (1895).

Les propriétés des deux chloraloses furent confirmées peu après par *Petit et Polonowski*¹⁾, mais ces auteurs en déduisirent une constitution un peu différente (II):



Enfin *Meunier*²⁾, s'occupant à son tour des produits de condensation du chloral avec le glucose, remplaça dans leur préparation l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique concentré. Il obtint de cette manière trois corps au lieu de deux, soit:

- le *chloralose* (point de fusion 185—187°),
- un *dichloralglucose*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{OC}_2\text{Cl}_3)_2$, fusible à 225°,
- une *chloralglucosane*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{OC}_2\text{Cl}_3$, fusible aussi à 225°.

L'existence de ce dernier composé nous a engagés à étudier l'action du chloral sur la glucosane et sur la lévoglucosane. En opérant la condensation à froid en présence d'acide sulfurique, nous avons obtenu les deux mêmes chloraloses que nos prédécesseurs, mais, chose curieuse, la glucosane ne nous a fourni que du parachloralose, et la lévoglucosane que du chloralose. De plus, au lieu de la chloralglucosane et du dichloralglucose, nous avons vu se former deux autres composés, que nous avons appelés *iso-dichloralglucoses*.

Ce nouveau mode de formation des chloraloses rend extrêmement improbables l'une et l'autre des deux formules de constitution qui leur ont été attribuées. On trouvera plus loin celles que nous proposons à leur place.

Action du chloral sur la glucosane.

On broie dans un mortier 5 gr. de glucosane et 9 gr. de chloral (anhydre), puis on ajoute 15 gr. d'acide sulfurique concentré et on continue à triturer jusqu'à ce que l'on obtienne une masse bien homogène et que l'odeur du chloral ait disparu. On coule alors dans 150 cm³

¹⁾ Bl. [3] 11, 125 (1894).

²⁾ Bl. [3] 15, 631 (1896).

d'eau froide. Il se précipite une petite quantité d'une substance résineuse, qui se transforme lentement en une poudre grisâtre; c'est un mélange des deux iso-dichloralglucoses dont il sera question plus loin. On filtre, on neutralise la solution acide par addition de carbonate de chaux, puis on la concentre, soit au bain-marie, soit à froid dans le vide. Dans les deux cas il se dépose lentement des cristaux peu solubles, dont le point de fusion est situé à 227°. Ce corps est identique en tous points au *parachloralose*, ainsi qu'il résulte de la comparaison que nous en avons faite avec un produit préparé à l'aide du glucose selon les indications de *Hanriot et Richet*.

0,1608 gr. subst. ont donné 0,1830 gr. CO₂ et 0,0535 gr. H₂O

Calculé pour C ₈ H ₁₁ O ₆ Cl ₃	C 31,02	H 3,58%
Trouvé	„ 31,04	„ 3,69%

A côté du *parachloralose* nous n'avons trouvé aucune trace de *chloralose*.

Action du chloral sur la lévoglucosane.

La lévoglucosane se comporte vis-à-vis du chloral comme la glucosane. Nous avons procédé exactement de la même manière. Ici aussi, il se forme des produits insolubles dans l'eau (iso-dichloralglucoses) que l'on éloigne par filtration; la solution, neutralisée par le carbonate de chaux, abandonne par concentration des aiguilles qui possèdent toutes les propriétés du *chloralose*: point de fusion 187°, solubilité dans l'eau beaucoup plus grande que celle du *parachloralose*, stabilité plus faible vis-à-vis des alcalis, etc.

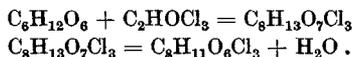
0,0799 gr. subst. ont donné 0,0899 gr. CO₂ et 0,0262 gr. H₂O

Calculé pour C ₈ H ₁₁ O ₆ Cl ₃	C 31,02	H 3,58%
Trouvé	„ 30,66	„ 3,64%

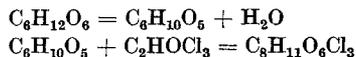
Nous avons constaté l'absence complète du *parachloralose* dans le produit de la réaction.

Constitution des chloraloses.

Tous les auteurs qui se sont occupés avant nous des chloraloses les ont préparés en faisant agir le chloral sur le glucose et ont admis que ces deux corps forment d'abord un produit d'addition, qui perd ensuite une molécule d'eau:



Cette interprétation ne peut plus se soutenir du moment qu'il est constaté que les deux mêmes chloraloses prennent naissance directement par addition du chloral aux deux anhydrides du glucose, la glucosane et la lévoglucosane. Il faut donc intervertir les deux équations ci-dessus et représenter comme suit la formation des chloraloses à partir du glucose :



Lorsqu'on mélange le glucose avec de l'hydrate de chloral et de l'acide chlorhydrique ou sulfurique concentré, l'action déshydratante de l'acide intervient en premier lieu, selon nous, pour enlever une molécule d'eau, non seulement à l'hydrate de chloral, mais aussi au glucose. On doit admettre qu'il se forme en même temps les deux glucosanes, ce qui laisse supposer qu'en solution sulfurique ou chlorhydrique, comme en solution aqueuse, un état d'équilibre s'établit rapidement entre les deux formes stéréochimiques α et β du glucose. L' α -glucosane s'unit alors au chloral pour former le parachloralose, et la lévoglucosane pour donner le chloralose.

Cette action déshydratante que les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés exercent, même à froid, sur le glucose, ne repose du reste pas sur une simple hypothèse. *Musculus* et *Meyer*¹⁾, ainsi que *Grimaux* et *Lefèvre*²⁾ ont trouvé, il y a bien des années déjà, que lorsqu'on dissout le glucose dans l'un de ces deux acides et que l'on ajoute immédiatement de l'alcool, il se précipite un corps amorphe; celui-ci n'est point, il est vrai, une hexosane $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, mais son polymère $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3$. Il y a donc, sous l'influence de l'acide, d'abord déshydratation du glucose, puis polymérisation du produit. Lorsque la même opération se fait en présence de chloral, il est légitime d'admettre que l'action de celui-ci s'exerce dès la première phase du phénomène, c'est-à-dire avant que la polymérisation ait eu le temps de s'effectuer.

Nous considérons donc les deux chloraloses comme de simples produits d'addition du chloral aux deux glucosanes. Les formules indiquées plus haut n'étant pas conciliables avec cette manière de voir, il s'agit d'en trouver d'autres qui satisfassent mieux à toutes les conditions requises. Dans l'établissement de ces nouvelles formules, il faudra prendre en considération les quatre points suivants, dont les trois premiers ont du reste été déjà mis en lumière par *Hanriot*:

¹⁾ Bl. [2] 35, 368 (1881).

²⁾ C. R. 103, 146 (1886).

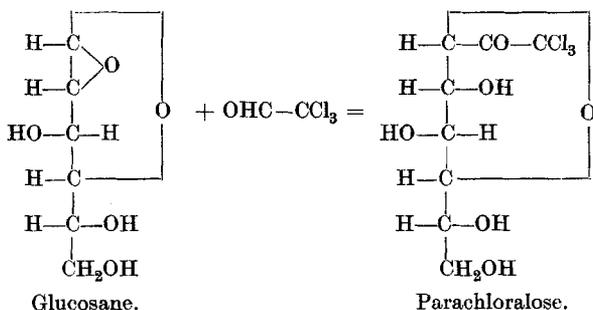
1° La grande stabilité des chloraloses vis-à-vis des acides montre que les restes des deux constituants, glucose et chloral, sont liés par l'intermédiaire d'atomes de carbone et non d'oxygène. Cela est du reste corroboré par le fait que les chloraloses possèdent encore quatre hydroxyles alcooliques (tétrabenzoyates de *Hanriot*).

2° Les deux chloraloses, soumis à l'oxydation, laissent dégager de l'anhydride carbonique et fournissent deux acides en C₇, monobasiques et contenant encore le groupement du chloral. Or ce ne peut être que le carbone 6 de la chaîne glucosique qui soit éliminé à l'état de CO₂, et l'atome 5 qui soit transformé en un carboxyle. La réaction avec le chloral n'intéresse donc que la partie de la molécule du glucose où se trouvent les atomes de carbone 1 à 4.

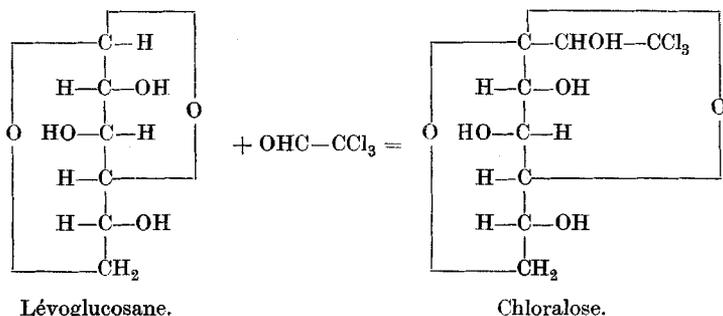
3° Les chloraloses ne réduisent pas la liqueur de *Fehling*; le carbone 1 du glucose participe donc à la condensation.

4° Le chloralose s'obtient à partir de la lévoglucosane et constitue donc un dérivé β du glucose; le parachloralose provient de la glucosane et représente de ce fait un dérivé α . Il ne s'ensuit cependant pas que les deux corps soient des stéréo-isomères; leurs propriétés chimiques semblent trop différentes pour cela et on n'a jamais observé leur transformation l'un dans l'autre. Il paraît plus logique d'admettre qu'ils diffèrent, non seulement par leur configuration, mais aussi par leur constitution, ainsi que c'est le cas pour les deux anhydroglucoses dont ils dérivent.

On sait que la glucosane donne très aisément des produits d'addition, et cela par suite de la facile rupture du noyau d'oxyde d'éthylène qu'elle contient. Il nous semble infiniment probable que c'est une réaction de ce genre qui a lieu en présence du chloral, et que le parachloralose prend naissance selon l'équation suivante:



La lévoglucosane possède en revanche un noyau d'oxyde d'hexaméthylène qui est beaucoup plus stable. Il est difficile d'admettre qu'il soit rompu sous l'influence du chloral. Celui-ci doit donc, dans ce cas, se fixer à la molécule glucosique comme l'avaient supposé les premiers observateurs, c'est-à-dire par aldolisation. Il nous paraît vraisemblable qu'il se fixe, ici aussi, au carbone 1.



Ces formules des deux chloraloses nous semblent être les seules qui satisfassent à toutes les conditions énumérées plus haut.

Iso-dichloralglucoses.

La substance insoluble que l'on obtient lorsqu'on verse dans l'eau le produit brut de la réaction du chloral sur la glucosane ou la lévoglucosane, est formée d'un mélange de deux dichloralglucoses, dont aucun n'est identique à celui de *Meunier*. Nous les désignons provisoirement sous les noms de *iso-dichloralglucoses A et B*. On peut les séparer en dissolvant leur mélange dans l'alcool bouillant et en laissant la solution se refroidir. L'isomère A se dépose sous la forme de belles lamelles de forme hexagonale; les eaux-mères, évaporées à siccité, laissent un résidu amorphe qui constitue l'isomère B.

L'iso-dichloralglucose A fond à 268°. Il est très peu soluble dans l'alcool froid (0,041 gr. dans 100 gr. d'alcool absolu à la température de 25°) et dans l'acide acétique glacial (0,053 gr. dans 100 gr.), un peu plus soluble dans l'éther (0,120 gr. dans 100 gr.), et insoluble dans l'eau.

0,1853 gr. subst. ont donné	0,1854 gr. CO ₂ et	0,0396 gr. H ₂ O
0,1166 gr. subst. ont donné	0,2268 gr. AgCl	
Calculé pour C ₁₀ H ₁₀ O ₆ Cl ₂	C 27,35	H 2,30 Cl 48,48%
Trouvé	„ 27,29	„ 2,37 „ 48,12%

Chauffé pendant quatre heures avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, l'iso-dichloralglucose A fournit un *dérivé mono-acétylé*. Cristallisé dans l'alcool, celui-ci fond à 198°.

0,0980 gr. subst. ont donné 0,1083 gr. CO₂ et 0,0222 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₂ H ₁₂ O ₇ Cl ₆	C 29,95	H 2,52%
Trouvé	„ 30,12	„ 2,53%

L'iso-dichloralglucose B forme, après lavage à l'eau chaude et dessiccation dans le vide, une poudre amorphe, fusible à 85°. Il est très soluble dans tous les dissolvants organiques usuels, mais se dépose toujours, lorsque l'on concentre les solutions, à l'état d'une huile qui se solidifie lentement, mais en conservant l'état amorphe.

0,1716 gr. subst. ont donné 0,1728 gr. CO₂ et 0,0370 gr. H₂O

0,1566 gr. subst. ont donné 0,3074 gr. AgCl

Calculé pour C ₁₀ H ₁₀ O ₆ Cl ₆	C 27,35	H 2,30	Cl 48,48%
Trouvé	„ 27,45	„ 2,38	„ 48,56%

Les deux iso-dichloralglucoses ne réduisent pas la liqueur de *Fehling*, même après une ébullition prolongée. Contrairement aux dérivés monochloralés ils ne sont oxydés ni par le permanganate de potasse, ni par l'acide nitrique bouillant.

Ces quelques données sont insuffisantes pour que l'on puisse dès maintenant se faire une idée de leur constitution.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur la lignine et ses relations avec la houille

par

Amé Pietet et Madeleine Gaulis.

(12. V. 23.)

Franz Fischer et Hans Schrader ont émis récemment¹⁾ une hypothèse fort intéressante sur l'origine de la houille; ils prétendent que, contrairement à ce que l'on croyait jusqu'ici, cette origine ne doit point être cherchée dans la cellulose des végétaux de l'époque carbonifère, mais

¹⁾ Brennstoff-Chemie 2, 37 (1921); 3, 65, 341 (1922).

essentiellement dans leur lignine. Selon eux, la cellulose disparaîtrait entièrement pendant la fossilisation, grâce à une décomposition provoquée probablement par des micro-organismes; la lignine, plus résistante, ne subirait qu'une transformation graduelle en matières humiques, lesquelles forment la presque totalité des charbons fossiles.

L'idée que ce n'est point de la cellulose que provient, sinon la houille tout entière, du moins la partie qui, par distillation sèche, fournit le goudron, avait déjà été émise il y a quelques années par l'un de nous¹). C'était la conclusion à laquelle il avait été amené par l'étude du goudron que ses collaborateurs et lui avaient obtenu en distillant la houille sous pression très réduite. Ce goudron du vide s'était en effet révélé comme étant formé en grande partie d'hydrocarbures de la série hydro-aromatique, et il lui paraissait fort peu probable que des corps de cette nature pussent dériver de matières appartenant au groupe des hydrates de carbone. C'est afin de s'assurer expérimentalement de ce fait qu'il entreprit, avec M. J. Sarasin²), de soumettre la cellulose au même traitement de la distillation dans le vide. Cette opération ne leur donna que des produits solubles dans l'eau (dont 30% de lévoglucosane) et aucune trace d'hydrocarbures.

Ce résultat confirmant l'opinion précédemment énoncée, il restait encore, pour compléter la démonstration, à distiller sous pression réduite l'autre constituant principal du bois, c'est-à-dire la lignine. Nous en fûmes empêchés à l'époque par d'autres travaux, ainsi que par les difficultés inhérentes à la préparation en petit de la lignine pure. Ce n'est qu'à la fin de l'année 1921 que cette recherche put être reprise, une quantité suffisante de lignine nous ayant été aimablement fournie par la maison *Prodor S. A.* à Genève. Cette Société utilise, comme on le sait, des procédés spéciaux pour la saccharification du bois au moyen d'acide chlorhydrique supersaturé (brevets *Terrisse* et *Lévy*); elle obtient comme sous-produit une lignine que l'on peut considérer comme absolument exempte d'hydrates de carbone et de pentosanes, ainsi que de produits de décomposition des matières protéiques. C'est ce matériel que nous avons employé; nous l'avons distillé sous pression réduite, dans les mêmes conditions où nous nous étions placés pour la houille et la cellulose. Puis nous avons étudié le goudron obtenu de cette manière.

Ce travail nous a occupés pendant toute l'année 1922. Il était terminé lorsque nous eûmes connaissance d'un article de *Hans Tropsch*

¹) A. Ch. [9] 10, 328 (1918).

²) Helv. 1, 87 (1918).

sur le même sujet¹⁾. Utilisant la lignine du bois de sapin, préparée selon le procédé de *Willstätter* et *Zechmeister*, *Tropsch* l'a distillée sous une pression variant de 1 à 12 mm. et à une température ne dépassant pas 450°. Il a obtenu, en deux opérations successives, 8,9 et 11,6% de goudron, 19 et 22,9% de solution aqueuse à réaction acide, et 53,1 et 55,4% de coke résiduel. Il a déterminé ensuite dans le goudron les proportions des parties solubles dans la soude (37,5%), dans le carbonate de soude (53,1), dans le bisulfite de soude (1,9%) et de celles qui sont insolubles dans ces dissolvants (7,5%). Ces résultats lui ont semblé venir à l'appui de l'hypothèse de *F. Fischer* et *Schrader*, la quantité considérable de phénols obtenus ne pouvant en aucun cas provenir de la décomposition de matières d'origine cellulosique.

Nous ne pensons pas que la publication de ces résultats doive nous faire renoncer à celle de nos propres observations, et cela pour deux raisons: La première est que pour établir d'une manière rigoureuse les relations qui peuvent exister entre la lignine et la houille, il est nécessaire de pousser l'examen des produits de leur décomposition plus loin que ne l'a fait *Tropsch*; il convient d'isoler les différents individus chimiques qui constituent les deux goudrons, et de les identifier, si possible, par la comparaison de toutes leurs propriétés. Or c'est, comme on le verra, à cette identification que nous nous sommes principalement attachés.

La seconde raison qui nous engage à exposer ici les résultats de notre travail sur la lignine, est que ce travail forme la suite naturelle et logique de ceux que nous avons publiés sur la houille et sur la cellulose, et qu'il ne constitue qu'une nouvelle application d'un procédé d'investigation (décomposition pyrogénée sous pression réduite) qui a été inauguré dans notre laboratoire.

DISTILLATION DE LA LIGNINE DANS LE VIDE.

La lignine que nous avons employée provenait du bois de sapin. Lavée à l'eau jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage et séchée ensuite à 120°, elle contenait, suivant les échantillons, de 7,4 à 8,0% de cendres. Son analyse élémentaire a fourni les chiffres suivants:

0,1482 gr. subst. (cendres déduites) ont donné 0,3447 gr. CO₂ et 0,0792 gr. H₂O
 Trouvé: C 63,41 H 5,98%.

Un dosage des méthoxyles nous a donné:

0,2947 gr. subst. (cendres déduites), 0,3165 gr. AgI
 Trouvé: CH₃O 14,19%.

¹⁾ Brennstoff-Chemie 3, 321 (novembre 1922).

La distillation a été effectuée dans une cornue cylindrique en cuivre, reliée d'abord à un récipient non refroidi, puis à deux tubes en U plongés dans un mélange de glace et de sel, et enfin à une pompe à huile. La cornue est chauffée à feu nu (température à l'intérieur de la masse 350—390°). La pression, qui est au début de 5 mm., monte pendant l'opération à 25 mm. La distillation dure environ 1½ heure.

20 kilogr. de lignine ont été traités de cette manière. Ils ont fourni :

- 15% d'un goudron brun foncé avec fluorescence verte,
- 21% d'une solution aqueuse à réaction acide,
- 52% de coke et cendres.

Nous n'avons étudié que le goudron. Nous l'avons dissous dans de l'éther et agité avec une solution de soude caustique à 10%, afin de le débarrasser de ses parties phénoliques et acides. Puis la solution étherée a été séchée sur du chlorure de calcium et l'éther chassé par distillation. Il est resté une huile brune, pesant 402 gr. (soit le 11% seulement du poids du goudron, et le 2% de celui de la lignine). Une première moitié de cette quantité a servi à des essais préliminaires, l'autre moitié a été traitée comme suit.

La réaction au permanganate ayant montré que cette partie neutre du goudron de lignine était, comme celui que fournit la distillation de la houille dans le vide, formée essentiellement d'un mélange d'hydrocarbures saturés et non saturés, nous avons séparé ces deux catégories de composés par un traitement à l'anhydride sulfureux liquide. Le résultat a été le suivant :

Partie insoluble dans SO₂ (hydrocarbures saturés) 120 gr., soit 60%.

Partie soluble dans SO₂ (hydrocarbures non saturés) 80 gr., soit 40%.

Chacune de ces parties a été ensuite chauffée près de son point d'ébullition avec du sodium, afin d'éloigner les composés oxygénés qu'elle pouvait encore contenir (alcools, restes de phénols, etc.), puis soumise à une série de distillations fractionnées de 10 en 10 degrés, d'abord dans le vide, puis à la pression ordinaire. Les fractions principales ont été ensuite examinées ; nous en avons déterminé les densités à 20° au moyen du pycnomètre (elles ont toutes été rapportées à l'eau de 4°), leurs indices de réfraction à la même température au moyen du réfractomètre de *Pulfrich*, et leurs poids moléculaires par cryoscopie dans le cyclohexane. Nous avons ensuite comparé ces données avec celles qu'avaient fournies les fractions correspondantes retirées de la

houille de Montrambert et de celle de la Sarre, soit par distillation dans le vide, soit par extraction au moyen du benzène¹⁾.

Cet examen comparatif a démontré, comme on va le voir, l'identité de quelques-uns des hydrocarbures des deux provenances, et la parenté chimique évidente des autres. Ils appartiennent tous aux mêmes séries, saturées et non saturées, des hydrocarbures hydro-aromatiques. Aucun d'eux ne rentre dans la classe des composés aromatiques. Ils présentent aussi les mêmes relations avec certains constituants des pétroles américains. Il n'y a donc aucun doute sur la conclusion à tirer de notre étude: les hydrocarbures que fournissent, par distillation dans le vide, la lignine et certaines houilles, sont, ou identiques entre eux, ou chimiquement très voisins les uns des autres.

Les hydrocarbures saturés.

Les fractions que nous avons examinées sont les suivantes:

235—240°, 260—270°, 270—280°, 315—320° et > 320°

Fraction 235—240°: C₁₃H₂₆.

Analyse: 0,1414 gr. subst. ont donné 0,4432 gr. CO₂ et 0,1792 gr. H₂O

Calculé pour C _n H _{2n}	C 85,62	H 14,38%
Trouvé	„ 85,48	„ 14,18%

Cryoscopie: 0,072 gr. subst. — 11,25 gr. cyclohexane — abaiss. 0,722°

Poids moléculaire calculé pour C ₁₃ H ₂₆ :	182
Trouvé	179

Densité: 0,8091

Indice de réfraction: 1,4468.

La fraction 227—229° du goudron de houille contient un hydrocarbure C₁₃H₂₆, dont la densité est 0,7953 et l'indice de réfraction 1,4379.

La fraction 228—230° du pétrole du Canada contient un hydrocarbure C₁₃H₂₆ de densité 0,8087²⁾.

L'identité de ces trois hydrocarbures est douteuse.

Fraction 260—270°: C₁₄H₂₆.

Analyse: 0,1570 gr. subst. ont donné 0,4966 gr. CO₂ et 0,1946 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₄ H ₂₆	C 86,51	H 13,49%
Trouvé	„ 86,27	„ 13,87%

¹⁾ A. Ch. 10, 249 (1918).

²⁾ Mabery, Am. 33, 1251 (1905).

Cryoscopie: 0,1020 gr. subst. — 14,19 gr. cyclohexane — abaiss. 0,770°

Poids moléculaire calculé pour $C_{14}H_{26}$: 194

Trouvé 188

Densité: 0,8138

Indice de réfraction: 1,4532.

Aucun hydrocarbure de cette formule n'a encore été retiré du goudron de houille.

Fraction 270—280°: $C_{16}H_{30}$.

Analyse 0,1907 gr. subst. ont donné 0,6033 gr. CO_2 et 0,2364 gr. H_2O

Calculé pour $C_{16}H_{30}$ C 86,39 H 13,61%

Trouvé „ 86,28 „ 13,87%

Cryoscopie: 0,095 gr. subst. — 14,14 gr. cyclohexane — abaiss. 0,642°

Poids moléculaire calculé pour $C_{16}H_{20}$: 222

Trouvé 211

Densité: 0,8218

Indice de réfraction: 1,4541.

La fraction 275—285 du goudron de houille contient un hydrocarbure qui semble identique au précédent (densité 0,8244; indice de réfraction 1,4517). Nous avons attribué à cet hydrocarbure la formule $C_{16}H_{32}$ ¹⁾. Or les résultats de l'analyse élémentaire sur lesquels cette formule avait été basée (C 86,08, H 14,04%) s'appliquent en réalité beaucoup mieux à la formule $C_{16}H_{30}$ qu'à la formule $C_{16}H_{32}$ (qui exige C 85,62 et H 14,38%). Nous croyons donc qu'il y a lieu de rectifier dans ce sens notre précédente donnée. L'identification de l'hydrocarbure de la lignine avec celui de la houille en devient ainsi plus complète.

Fraction 315—320°: $C_{24}H_{44}$.

Analyse: I. 0,2296 gr subst. ont donné 0,7260 gr. CO_2 et 0,2792 gr H_2O

II. 0,1358 gr. subst. ont donné 0,4299 gr. „ „ 0,1648 gr. „

Calculé pour $C_{24}H_{44}$ C 86,66 H 13,34%

Trouvé „ 86,24; 86,34 „ 13,61; 13,58%

Cryoscopie: I. 0,1060 gr. subst — 9,43 gr. cyclohexane — abaiss. 0,706°

II. 0,253 gr. subst. — 14,17 gr. cyclohexane — abaiss. 1,10°

Poids moléculaire calculé pour $C_{24}H_{44}$: 332

Trouvé 322, 328

Densité: 0,8579.

¹⁾ A. Ch. 10, 266 (1918).

Deux hydrocarbures de la même formule ont été retirés par *Mabery*¹⁾, l'un du pétrole de l'Ohio, l'autre de celui de Californie; mais ils possèdent tous deux des densités plus élevées: 0,8864 et 0,9299.

Fraction > 320°: *Mélène* C₃₀H₆₀.

Cette fraction, plus abondante que les précédentes, se solidifie par le refroidissement en un corps blanc, cireux, ressemblant à la paraffine. En le faisant recristalliser dans l'acétone, on obtient des aiguilles plates à éclat nacré, qui fondent à 62—63°.

Analyse: 0,1960 gr. subst. ont donné 0,6130 gr. CO₂ et 0,2512 gr. H₂O

Calculé pour C _n H _{2n}	C 85,62	H 14,38%
Trouvé	„ 85,30	„ 14,34%

Cryoscopie: 0,1657 gr. subst. — 22,28 gr. cyclohexane — abaiss. 0,350°

Poids moléculaire calculé pour C ₃₀ H ₆₀ :	4 20
Trouvé	417.

Par son apparence et par toutes ses propriétés, ce corps se montre identique au *mélène*, retiré de la houille de Montrambert, de celle de la Sarre, et du pétrole de Galicie²⁾. Il est, comme lui, peu soluble à froid dans l'éther, le benzène, l'acétone et l'acide acétique, moins encore dans l'alcool, davantage dans le cyclohexane. Il ne décolore pas la solution de permanganate acidulée par l'acide sulfurique et il n'est pas attaqué, même à chaud, par les acides nitrique et sulfurique concentrés. L'identité des deux composés est du reste rendue certaine par le fait que leur mélange fond à 62—63°, comme chacun d'eux pris séparément.

Hydrocarbures non saturés.

Nous avons examiné les fractions

200—210°, 230—240° et 250—260°.

Fraction 200—210°: C₁₁H₁₆.

Analyse: 0,1524 gr. subst. ont donné 0,4981 gr. CO₂ et 0,1417 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₁ H ₁₆	C 89,11	H 10,89%
Trouvé	„ 89,14	„ 10,40%

Cryoscopie: 0,086 gr. subst. — 13,76 gr. cyclohexane — abaiss. 0,828°

Poids moléculaire calculé pour C ₁₁ H ₁₆ :	148
Trouvé	152

Densité: 0,8964

Indice de réfraction: 1,5119.

¹⁾ Am. 33, 251 (1905).

²⁾ A. Ch. 10, 266 (1918).

La fraction 214—216° du goudron de houille contient un hydrocarbure $C_{11}H_{16}$, dont la densité est 0,8997 et l'indice de réfraction 1,5106.

L'identité semble certaine.

Fraction 230—240°: $C_{12}H_{16}$.

Analyse: 0,1314 gr. subst. ont donné 0,4318 gr. CO_2 et 0,1241 gr. H_2O

Calculé pour $C_{12}H_{16}$	C 89,93	H 10,07%
Trouvé	„ 89,62	„ 10,57%

Cryoscopie: 0,157 gr. subst. — 12,98 gr. cyclohexane — abaiss. 1.514°

Poids moléculaire calculé pour $C_{12}H_{16}$:	160
Trouvé	161

Densité: 0,9172

Indice de réfraction: 1,5226.

L'hydrocarbure $C_{12}H_{16}$ du goudron de houille a le même point d'ébullition (236—238°), mais une densité de 0,9338 et un indice de réfraction de 1,5302.

Il n'y a pas identité.

Fraction 250—260°: $C_{13}H_{16}$ (?).

Analyse: 0,1450 gr. subst. ont donné 0,4784 gr. CO_2 et 0,1290 gr. H_2O

Calculé pour $C_{13}H_{16}$	C 90,63	H 9,37
Trouvé	„ 90,01	„ 9,95

Cryoscopie: 0,140 gr. subst. — 15,49 gr. cyclohexane — abaiss. 1,061°

Poids moléculaire calculé pour $C_{13}H_{16}$:	172
Trouvé	172

Densité: 0,9372

Indice de réfraction: 1,5422.

De la fraction 240—250° du goudron de houille il a été retiré un hydrocarbure de la formule $C_{13}H_{16}$, qui a été reconnu pour être un hexahydrofluorène. Il possède une densité de 0,945 et donne avec le brome le bromofluorène fusible à 101° et le dibromofluorène fusible à 166°.

Soumis au même traitement, l'hydrocarbure $C_{13}H_{16}$ du goudron de lignine nous a fourni un dérivé tétrabromé, $C_{13}H_{12}Br_4$, fondant à 193°.

2,3 mgr. subst. ont donné 3,54 mgr. AgBr

Calculé pour $C_{13}H_{12}Br_4$	Br 65,53%
Trouvé	„ 65,49%

Les deux hydrocarbures, bien que présentant certaines ressemblances, ne sont donc pas identiques.

Il ressort des données précédentes que, dans la comparaison que nous avons faite de 8 hydrocarbures retirés de la lignine et de la houille, l'identité a pu être constatée dans 3 cas, une parenté manifeste dans 3 autres. Cela nous semble suffisant pour établir une analogie de nature chimique entre les deux produits naturels dont ces hydrocarbures proviennent. Une identité absolue eût du reste été invraisemblable, et cela pour plusieurs raisons; d'abord parce que l'on a affaire à des substances liquides, que l'on ne peut purifier que par un fractionnement qui reste forcément imparfait; ensuite parce qu'il doit exister plusieurs variétés de lignine, comme il existe diverses espèces de houille, et que la lignine du bois de sapin n'est sans doute pas la même que celle des végétaux qui ont formé les houilles de Montrambert et de la Sarre. Il est bon de noter à ce propos que l'on constate plus de ressemblance entre le goudron de ces houilles et celui de lignine, qu'entre certains goudrons provenant de houilles différentes; c'est ainsi que *Hoffmann* et *Damm*¹⁾ ayant épuisé par la pyridine une houille de la Haute-Silésie ont isolé de l'extrait, à côté de phénols et de méléne, une série de 19 hydrocarbures; or, aucun de ceux-ci n'est identique à ceux que nous avons retirés des charbons de Montrambert ou de la Sarre. *Gluud*²⁾ a constaté, d'autre part, que les diverses sortes de houille, grasses ou maigres, sont loin de donner des goudrons primaires identiques.

C'est à ces mêmes raisons qu'il faut sans doute attribuer le fait que les proportions respectives des hydrocarbures saturés et non saturés ne soient pas les mêmes dans le goudron de houille et dans celui de lignine, et que nous n'ayons pas trouvé d'alcools dans ce dernier (tandis que le premier en contient 2%). Du reste, *Morgan* et *Soule*³⁾ ont constaté aussi l'absence des alcools dans un goudron du vide provenant d'une houille américaine.

Nous estimons donc que, tels qu'ils sont, les résultats de nos expériences tendent à établir une relation génétique réelle entre la lignine et la houille, et qu'ils vérifient ainsi dans une certaine mesure l'hypothèse de *Fischer* et *Schrader*. Nous disons: dans une certaine mesure, car il ne faut pas oublier que notre examen comparatif a porté sur des mélanges d'hydrocarbures qui ne représentent que le 2% de la lignine et le 3,5% de la houille. L'analogie que nous avons constatée ne concerne donc que certains constituants de ces deux produits naturels, ceux qui fournissent par distillation sèche les hydrocarbures des divers

¹⁾ *Brennstoff-Chemie* **3**, 65, 81 (1922).

²⁾ *Ibid.* **3**, 190 (1922).

³⁾ *C.* **1923**, II, 644.

goudrons. Quant à ceux qui se décomposent entièrement, au cours de cette distillation, en donnant du coke et de l'eau, la question reste ouverte à leur sujet. Il serait donc peut-être prématuré de dire avec *Fischer* et *Schrader* que la houille provient entièrement, ou même essentiellement, de la lignine. Il sera plus prudent, jusqu'à plus ample informé, de limiter cette affirmation à la seule partie de la houille qui fournit le goudron (hydrocarbures et sans doute aussi phénols).

Les phénols.

Précipités de leur solution alcaline par l'acide sulfurique dilué, les phénols du goudron de lignine ont été soumis à une série de distillations fractionnées, d'abord sous la pression de 10 mm., puis à la pression atmosphérique. Ils passent, dans le premier cas, de 90 à 205°, dans le second de 190 à 270°. Les dernières fractions cristallisent par refroidissement.

L'étude que nous avons entreprise de ces fractions n'est pas terminée; nous désirons cependant noter dès aujourd'hui une observation qui nous paraît avoir un certain intérêt au point de vue de la constitution de la lignine. Nous avons remarqué que toutes les fractions passant entre 210 et 250° donnent très nettement toutes les réactions de l'*eugénol*. Ces réactions sont les suivantes:

Réduction de la solution ammoniacale d'argent, mais non de la liqueur de *Fehling*;

Décoloration du permanganate en solution acide et alcaline;

Coloration bleue passagère par addition de chlorure ferrique à la solution aqueuse;

Coloration bleue permanente par addition du même réactif à la solution alcoolique;

Coloration semblable du sel de baryum de l'acide sulfonique obtenu par l'action de l'acide sulfurique à la température du bain-marie;

Coloration rouge foncé intense par l'acide sulfurique concentré;

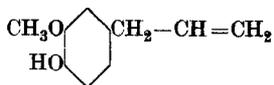
Coloration violette par l'acide sulfurique et l'aldéhyde formique.

Pour nous mieux assurer de la présence de l'*eugénol* dans ces fractions, nous les avons benzoylées par le procédé de *Schotten-Baumann*. Nous avons obtenu un produit solide, que nous avons purifié par distillation dans le vide (point d'ébullition 200—215° sous 16 mm.), puis par cristallisation dans l'alcool (aiguilles plates fusibles à 69°). L'analyse de ce corps a conduit à la formule $C_{17}H_{16}O_3$ du *benzoyleugénol*.

0,1298 gr. subst. ont donné 0,3612 gr. CO_2 et 0,0704 gr. H_2O

Calculé pour $C_{17}H_{16}O_3$	C 76,08	H 6,02%
Trouvé	.. 75,90	.. 6,07%

Ayant préparé le benzoyléugénol à partir de l'eugénol, nous l'avons trouvé identique à notre produit. Il fond à 69—70°. Le mélange des deux corps présente le point de fusion de 68°. L'eugénol



forme donc un des produits de la décomposition pyrogénée de la lignine dans le vide.

SUR LA NATURE CHIMIQUE DE LA LIGNINE.

La constitution de la lignine a été l'objet, dans ces dernières années, d'un grand nombre de recherches. Les résultats obtenus se sont trouvés fort différents les uns des autres, souvent même contradictoires. Il ne semble guère possible d'expliquer ces divergences autrement qu'en admettant que la lignine, telle qu'on la retire du bois par l'action de l'acide chlorhydrique, du bisulfite de chaux ou du peroxyde de chlore, ne constitue point une substance homogène et définie, mais un mélange de corps de natures chimiques peut-être très dissemblables. C'est donc à l'ensemble de ces corps qu'il faut rapporter, jusqu'à nouvel ordre, les résultats des expériences qui ont été effectuées jusqu'ici.

*W. Fuchs*¹⁾ croyait pouvoir résumer il y a deux ans ceux de ces résultats qui lui paraissaient acquis, en disant: On a démontré, dans la lignine, l'existence d'hydroxyles phénoliques, de groupes méthoxyle, acétyle et carbonyle, et de doubles liaisons; mais sur la partie principale de sa molécule, et sur sa structure, nous ne savons que fort peu de chose.

Sans être beaucoup plus avancés aujourd'hui, nous croyons cependant qu'il est possible d'ajouter quelques indications nouvelles aux précédentes. Tout d'abord, les travaux récents de *E. Schmidt*²⁾ rendent extrêmement probable que certains constituants de la lignine appartiennent aux groupes des polysaccharides et des pentosanes. Que, d'autre part, une forte proportion de ces constituants soient de nature aromatique, cela ne saurait être douteux; la formation de 34% de phénols par distillation sèche, celles d'acide protocatéchique par fusion avec la potasse³⁾ et d'acides phtalique, mellique, benzène-pentacarbo-

¹⁾ B. 54, 488 (1921).

²⁾ B. 54, 1860 (1921); 55, 1529 (1922); 56, 23 (1923).

³⁾ C. 1919, I, 92; B. 53, 706, 1864 (1920); 55, 448 (1922).

nique par oxydation sous pression en présence de carbonate de soude¹⁾ le prouvent surabondamment.

*Klason*²⁾ est allé plus loin; se basant surtout sur des analogies dans les réactions colorées, mais aussi sur la formation de vanilline par distillation, il admet dans la lignine l'existence du groupement de l'alcool coniférylique, $C_6H_3 \cdot C_3H_4OH (1) \cdot OCH_3 (3) \cdot OH (4)$. On ne saurait méconnaître que le fait que nous ayons trouvé de l'eugénol parmi les produits de décomposition de la lignine, corrobore cette supposition de *Klason*.

Mais nos expériences viennent ajouter encore d'une autre manière à la complexité de la lignine. Elles y démontrent, en effet, la présence de *noyaux hydro-aromatiques*. Ceux-ci s'y trouvent, il est vrai, en faible proportion, mais ils n'en forment pas moins un élément important au point de vue pratique, puisque ce sont eux qui, se retrouvant tels quels dans la houille, sont destinés à engendrer par pyrogénéation les hydrocarbures aromatiques du goudron. C'est donc jusqu'à cette partie hydro-aromatique de la lignine des végétaux de l'époque carbonifère que l'on doit faire remonter la généalogie des substances innombrables que la chimie et l'industrie ont créées à l'aide du benzène et de ses homologues.

Willstätter et Kalb ont annoncé récemment²⁾ qu'en traitant la lignine par l'acide iodhydrique et le phosphore, ils ont obtenu un mélange d'hydrocarbures que leurs propriétés semblent faire rentrer dans la classe des composés hydro-aromatiques. Or, un mélange tout semblable prend naissance, selon eux, lorsqu'on soumet la cellulose et le glucose au même traitement. Ils concluent de ce fait à la nature purement aliphatique de la lignine. Nous ne croyons pas que les expériences de *Willstätter et Kalb*, fort intéressantes à d'autres points de vue, comportent nécessairement cette dernière conséquence; car si l'acide iodhydrique peut provoquer à la fois une réduction et une cyclisation des hydrates de carbone, il est bien difficile d'admettre que cette double transformation puisse être réalisée par l'action de la chaleur seule. Les noyaux hydro-aromatiques que cette action a décelés dans la lignine doivent donc y préexister.

SUR LES MÉTHOXYLES DE LA HOUILLE.

Une des objections que l'on a faites à l'hypothèse de *F. Fischer et Schrader* sur l'origine de la houille est que, tandis que la lignine pré-

¹⁾ *F. Fischer et Schrader*, *Brennstoff-Chemie* **3**, 67 (1922).

²⁾ *B.* **55**, 2637 (1922).

sente une forte teneur en groupes méthoxyles, on n'en trouve pas dans la houille; le lignite, en revanche, en contient. *Donath*¹⁾ s'est emparé de ce fait pour affirmer que lignite et houille constituent deux types distincts de charbons fossiles, provenant de matériaux primitifs différents, celui qui a formé le lignite contenant de la lignine, celui qui a formé la houille n'en renfermant pas. La théorie de *Fischer* et *Schrader* serait donc, selon lui, applicable à la rigueur au lignite, mais en aucun cas à la houille.

A vrai dire, cet argument n'a pas une grande valeur, car la fossilisation des matières végétales est toujours accompagnée du départ progressif des méthoxyles, ainsi que l'ont montré les dosages effectués par *Benedikt* et *Bamberger*²⁾, ainsi que par *F. Fischer* et *Tropsch*³⁾. Rien n'empêcherait d'admettre que, chez la houille, l'élimination des méthoxyles de la lignine primitive soit arrivée à son terme. Nous avons été cependant curieux d'examiner de nouveau ce point spécial, et nous avons procédé à des dosages de méthoxyles dans quelques charbons que nous avons sous la main. Voici les chiffres que nous avons obtenus en nous servant de la méthode de *Zeisel*, modifiée selon les indications de *Kirpal* et *Bühn*⁴⁾ pour les substances contenant du soufre :

	Substance (cendres déduites)	Ag I	Méthoxyles
Lignine du bois de sapin .	0,2947 gr	0,3165 gr	14,19%
Tourbe d'Avenches . .	0,2861	0,0724	3,34
Lignite de la collection de l'Ecole de chimie (pro- venance inconnue) . .	0,3020	0,0755	3,30
Houille de la Sarre . .	0,3124	0,0186	0,79
Houille de St-Etienne . .	0,2728	0,0049	0,24
Anthracite du bassin de Charleroi	0,3389	0	0

Il résulte de ces chiffres que si les houilles examinées jusqu'ici ne contenaient pas de méthoxyles, d'autres, peut-être plus jeunes, en

¹⁾ Z. ang. Ch. **19**, 657 (1906); Brennstoff-Chemie **3**, 231 (1922).

²⁾ M. **11**, 260 (1891).

³⁾ C. **1919**, II, 614.

⁴⁾ M. **36**, 853 (1915).

ont conservé une faible proportion. Cela suffit pour faire tomber l'objection de *Donath* et pour donner un appui nouveau à l'idée que la lignine a contribué à la formation de la houille.

Nous nous proposons d'effectuer des dosages de méthoxyles sur des échantillons plus nombreux de houilles de diverses provenances et de rechercher s'il serait possible de baser sur ces dosages un procédé rapide d'estimation de l'âge de ces houilles.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

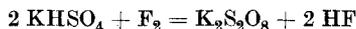
Über Oxydationen mit Fluor I

von

Fr. Fichter und K. Humpert.

(28. V. 23.)

Vor einigen Jahren stellte *E. Brunner*¹⁾ im hiesigen Laboratorium Versuche an über die Einwirkung von Fluorgas auf Kaliumbisulfatlösung, und kam zur Überzeugung, dass sich dabei Kalumpersulfat bilde im Sinne der Gleichung



Durch diese Reaktion würde die günstige Wirkung der Fluorionen bei der elektrochemischen Darstellung von Persulfaten, Perphosphaten und ähnlichen Perverbindungen in durchsichtiger Weise erklärt. Jene Versuche blieben aber in den qualitativen Anfängen stecken, da *Dr. Brunner* das Fluor nach der schwierig zu handhabenden *Moissan*-schen Methode aus verflüssigtem Fluorwasserstoff entwickelte.

Schon damals wurde nun ein neues bequemes Verfahren zur Darstellung von Fluor aus geschmolzenem Kaliumbifluorid mit Graphitanoden bekannt, das zuerst von *W. L. Argo*, *F. C. Mathers*, *B. Humiston* und *C. O. Anderson*²⁾ angegeben wurde, und das seither durch *F. Meyer*

¹⁾ *Helv.* **3**, 818 (1920).

²⁾ *Journ. phys. Chem.* **23**, 348 (1919); *Tr. Am. El. Ch. Soc.* **35**, 335 (1919); **36**, 207 (1919).

and *W. Sandow*¹⁾ eine ins Einzelne gehende Beschreibung erfahren hat. Mit dieser neuen Arbeitsweise kann man das reaktionsfähige Gas in grössern Mengen erhalten, und es gelang uns denn auch leicht, unter Wiederaufnahme der Versuche von *E. Brunner*, Kaliumpersulfat in festem krystallisiertem Zustand zu bereiten und zur Analyse zu bringen.

Wir leiten das Fluorgas mittels eines Rohres aus einem gegen Fluor und Fluorwasserstoff widerstandsfähigen Material in 70 cm³ einer kalten, gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumbisulfat. Schon nach wenigen Minuten zeigt die Lösung die Reaktionen der Persulfate, und nach mehrstündigem Einleiten beginnt das Salz sich in Krystallen an den Wänden des Platintiegels auszuschcheiden. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 10 bis 12 Stunden ist die Wandung des Gefässes mit einer dicken Schicht von farblosen Krystallen bedeckt, während die Lösung lebhaft Ozon entwickelt und viel freie Flusssäure enthält.

Die Krystallmasse aus dem Tiegel wurde durch Abgiessen von der Mutterlauge befreit und zwischen Filtrierpapier abgepresst. Sie enthielt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator etwa 78% K₂S₂O₈. Sie wurde nun in heissem Wasser gelöst und durch rasches Abkühlen wieder krystallisiert. Diese Reinigung wurde zweimal wiederholt; die feinen weissen Krystallplättchen waren dann frei von Fluorionen und von Sulfationen und zeigten folgende Zusammensetzung:

I.	0,3158 gr Subst.	gaben 0,2026 gr K ₂ SO ₄	
II.	0,3231 gr Subst.	gaben 0,2075 gr K ₂ SO ₄	
III.	0,2297 gr Subst.	gaben 0,3964 gr BaSO ₄	
IV.	0,2438 gr Subst.	gaben 0,4209 gr BaSO ₄	
V.	0,3212 gr Subst.	oxydierten 32,97 cm ³	0,07347-n. FeSO ₄ -lösung
		entsprechend 23,76 cm ³	0,1-n. FeSO ₄
VI.	0,3355 gr Subst.	oxydierten 34,53 cm ³	0,07347-n. FeSO ₄ -lösung
		entsprechend 24,79 cm ³	0,1-n. FeSO ₄
	K ₂ S ₂ O ₈	Ber. K 28,93	SO ₄ 71,07 O 5,92%
		Gef. „ 28,78; 28,82	„ 71,02; 71,04 „ 5,91; 5,89%

Das Präparat gab alle Reaktionen der Persulfate (Zerfall des Salzes in wässriger Lösung in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung, nachher ist SO₄'' nachweisbar; mit Silbernitrat entsteht schwarzes Silberperoxyd; Manganochloridlösung gibt in der Wärme Braunstein; aus Kaliumjodidlösung wird in der Kälte langsam, in der Hitze rasch Jod ausgeschieden) in schlagender Weise.

¹⁾ B. 54, 759 (1921).

Diese Umwandlung von Kaliumbisulfat in Kaliumpersulfat erscheint als eine in theoretischer Beziehung nicht unwichtige Reaktion; die kürzliche Publikation von *A. Rius y Miró*¹⁾ über den Einfluss des Fluors bei elektrolytischen Oxydationen veranlasst uns dazu, sie schon jetzt, vor Abschluss unserer Arbeit zu publizieren.

Bisher ist nämlich in wässriger Lösung die Oxydation von Bisulfaten zu Persulfaten ohne Elektrolyse nicht verwirklicht worden, was *Fr. Foerster* in seinem ausgezeichneten Buche stark betont²⁾. Die Darstellung von Kaliumpersulfat mit Hilfe von Fluorgas beweist, dass die Reaktion doch in wässriger Lösung ohne Elektrolyse möglich ist³⁾. Wir fassen den Vorgang als direkte Oxydation des Bisulfats auf, und sehen die Wirkung des Fluors als eine Folge seines hohen Oxydationspotentials an, dem von allen sonst bekannten Oxydationsmitteln nur die mit hoher Stromdichte betriebene, mit ozonisiertem Sauerstoff polarisierte Platinanode gleicht, sodass es diesen beiden vorbehalten bleibt, Bisulfat in wässriger Lösung zu Persulfat zu oxydieren.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Mai 1923.

Contribution à l'étude du dosage du cuivre et de la séparation de cet élément d'avec le cadmium

par

P. Wenger et N. Dürst.

(29. V. 23.)

Au cours d'une étude ayant comme but de préciser les conditions exactes du dosage du cuivre et de la séparation de cet élément d'avec le cadmium, nous avons fait une série de remarques à propos des méthodes utilisées en pratique. Ces remarques découlant directement

¹⁾ Anales de la Soc. Españ. de Física y Química **20**, 644 (1922).

²⁾ Elektrochemie wässriger Lösungen, III. Aufl. (1922), S. 834, 836.

³⁾ Das Verfahren ist durch ein Patentgesuch beim Eidg. Amt für geistiges Eigentum geschützt.

de nos expériences de laboratoire, nous pensons qu'elles peuvent être utiles à l'analyste et nous les publions ci-après.

1^o Dosage comme oxyde cuivrique, CuO.

Lorsqu'on exécute cette méthode, qui consiste à précipiter le cuivre d'une solution par la soude caustique, on opère généralement soit en capsule de porcelaine, soit en becher de verre. La solution alcaline attaque ces récipients et l'oxyde cuivrique pesé donne toujours des résultats trop élevés. Nous avons tenu à déterminer exactement la quantité de silice entraînée dans le précipité et voici nos résultats :

Précipitation dans une capsule en porcelaine.

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3196 gr. %	bruts: 100,42	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0010 gr. %	0,315	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3186 gr. %	nets: 100,105	

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3192 gr. %	bruts: 100,29	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0009 gr. %	0,28	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3183 gr. %	nets: 100,01	

Précipitation en becher ordinaire.

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3185 gr. %	bruts: 100,07	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0002 gr. %	0,06	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3183 gr. %	nets: 100,01	

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3187 gr. %	bruts: 100,130	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0003 gr. %	0,095	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3184 gr. %	nets: 100,035	

Précipitation dans un becher de verre de Jéna.

Employé: **0,99884** gr. de sulfate de cuivre cristallisé.

CuO obtenu brut:	0,3184 gr. %	bruts: 100,035	CuSO ₄ . 5 H ₂ O
SiO ₂ entraînée:	0,0002 gr. %	0,06	SiO ₂
CuO sans silice:	0,3182 gr. %	nets: 99,975	

Par conséquent, si l'on emploie cette méthode pour le dosage du cuivre, il faut toujours doser la silice et en tenir compte dans le résultat final. Nous recommandons également de précipiter en solution neutre, pas trop diluée et de ne pas calciner trop fortement.

2^o Dosage comme sulfure cuivreux, Cu₂S.

On précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré de sa solution acidulée par l'acide sulfurique. Le sulfure de cuivre est transformé, dans un

creuset de *Rose* en présence de soufre et dans un courant d'hydrogène, en sulfure cuivreux.

La méthode donne de bons résultats si on a soin :

- 1^o de précipiter dans une solution acide, de concentration favorable, (5 cm³ d'acide sulfurique $D=1,84$ pour 100 cm³ solution);
 - 2^o d'observer les conditions nécessaires pour une bonne filtration;
 - 3^o lors de la transformation en sulfure cuivreux, de ne pas chauffer fortement. (Il ne faut pas dépasser le rouge sombre.)
- 3^o *Dosage d'après Rivot, comme sulfo cyanure cuivreux, CuCNS.*

Ce dosage consiste à précipiter le cuivre de sa solution, en présence de l'acide sulfureux, par le sulfo cyanure de potassium et le doser comme sulfo cyanure cuivreux.

Nous sommes arrivés toujours à des résultats trop faibles, par conséquent à notre avis, la méthode n'est pas à recommander.

4^o *Méthode de J. Girard*¹⁾.

Dosage comme Cu₂S après précipitation par l'hyposulfite de sodium.

Cette méthode consiste à précipiter le cuivre de sa solution par l'hyposulfite de sodium à l'ébullition. Il se forme du sulfure cuivreux que l'on peut facilement doser. Pour le cuivre seul la méthode est à recommander; par contre, lorsqu'on l'applique à la séparation du cuivre d'avec le cadmium, il est à remarquer que, si l'on ne fait qu'une précipitation, il reste toujours un peu de cadmium avec le cuivre. On obtient de bons résultats si l'on redissout le sulfure de cuivre précipité et si on répète la précipitation au moyen de l'hyposulfite.

5^o Les méthodes de :

*W. Vaubel*²⁾: Ajouter à la solution contenant le cuivre de l'ammoniaque jusqu'à coloration *bleue-foncée*, puis porter à l'ébullition pour précipiter l'oxyde cuivrique;

*P. Jannasch et Oskar Routala*³⁾: Précipitation du cuivre par l'eau oxygénée, en solution alcaline et en présence de sucre de canne, doser comme CuO;

¹⁾ C. **1900**, I. 66; Annales de chim. analyt. appl. **4**, 382 (1899).

²⁾ Fr. **49**, 314 (1910); Z. ang. Ch. **22**, 1716 (1909).

³⁾ B. **45**, 598—604 (1912); C. **1912**, I. 1335.

A. Bayer¹⁾ (*Purgatti*)²⁾. Précipitation du cuivre par le chlorhydrate d'hydroxylamine, filtration sur de l'amiante dans un tube de verre difficilement fusible et calcination dans un courant d'air;

Par le «*Cupferron*»³⁾: Aciduler la solution contenant le cuivre par de l'acide acétique, précipiter le cuivre par le «*Cupferron*» en présence d'acétate d'ammonium, ce qui donne du nitroso-phénylhydroxylamine de cuivre $C_6H_5N \cdot NO \cdot OCu$, qu'on transforme par calcination en CuO qu'on pèse;

P. Jannasch et Biedermann⁴⁾: Précipitation du cuivre par le sulfate d'hydrazine, dosage comme cuivre métallique ou comme oxyde cuivrique, donnent en général de bons résultats. Mais nous ne pensons pas qu'elles présentent des avantages sur les méthodes classiques, tant au point de vue du dosage du cuivre qu'au point de vue de sa séparation d'avec d'autres éléments.

Par contre, la méthode de

P. B. Dallimore⁵⁾: Précipitation du cuivre par l'acide hypophosphoreux et dosage comme cuivre métallique ou comme oxyde, est à notre avis excellente, soit pour le dosage du cuivre seul, soit pour la séparation d'avec le cadmium d'après *Mawrow* et *Muthmann*⁶⁾. Les résultats ci-après ont été obtenus en traitant la solution contenant le cuivre et le cadmium par de l'acide hypophosphoreux à 25%.

On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que le dégagement de l'hydrogène ait cessé. Le précipité de cuivre métallique spongieux se rassemble. Au début il se forme un précipité brun-rouge, qui, au moment où la température dépasse 60° C, est réduit en cuivre métallique. On filtre sur un Gooch ou sur un filtre gravimétrique, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on sèche à 100° C et on pèse. On peut également transformer le cuivre métallique par calcination en oxyde cuivrique, et c'est sous cette forme que nous l'avons dosé. S'il y a du cadmium, il se trouve dans le filtrat d'où il est précipité par l'hydrogène sulfuré et transformé comme d'ordinaire en sulfate de cadmium anhydre et pesé sous cette forme.

¹⁾ Fr. 51, 729 (1912).

²⁾ G. 26, II. 559 (1896).

³⁾ R. Fresenius, Fr. 50, 35—43 (1911); H. Biltz und O. Hödke. Z. an. Ch. 66, 426 (1910); O. Baudisch, Ch. Z. 33, 1298 (1909).

⁴⁾ B. 33, 631 (1900); C. 1900, I. 786.

⁵⁾ Pharm. Journal [4] 29, 271 (1909); C. 1909, II. 1897.

⁶⁾ Z. an. Ch. 11, 268 (1896).

Voici les résultats que nous avons obtenus :

No.	Substance en mgr.	employée	Trouvé en mgr.	Différence en mgr.	Erreur relative en %	%
1		499,42 ¹⁾	499,61	+ 0,19	+ 0,04	100,04
2	Sulfate de cuivre crist.	499,42	501,50	+ 2,08	+ 0,42	100,42
3		499,42	499,30	- 0,12	- 0,025	99,975
4		499,42	499,93	+ 0,51	+ 0,10	100,10
5		499,42	500,06	+ 0,64	+ 0,13	100,13
6		499,42	499,28	- 0,14	- 0,03	99,97
7		499,42	500,84	+ 1,42	+ 0,28	100,28
1			513,00	512,61	- 0,39	- 0,076
2	Sulfate de cadmium crist.	513,00	511,87	- 1,13	- 0,22	99,78
3		513,00	512,37	- 0,63	- 0,125	99,875
4		513,00	512,73	- 0,27	- 0,053	99,947
5		513,00	512,50	- 0,50	- 0,10	99,9
6		513,00	512,61	- 0,39	- 0,076	99,924
7		513,00	512,86	- 0,14	- 0,018	99,982

Cette méthode est très rapide et d'une exécution facile, elle fournit, comme on le voit, des résultats aussi exacts que ceux de l'électrolyse.

De ces différentes constatations nous préconisons surtout pour le dosage du cuivre les méthodes suivantes :

1^o Dosage comme *oxyde cuivrique*, en précipitant le cuivre par la potasse caustique et en tenant compte de la silice provenant de l'attaque du matériel.

2^o Dosage comme *sulfure cuivreux* (Méthode classique).

3^o Méthode de *J. Girard*, par l'hyposulfite de soude.

4^o Méthode de *P. B. Dallimore*, par l'acide hypophosphoreux.

C'est parmi toutes ces méthodes la plus pratique et la plus rapide, tout en donnant des résultats très exacts.

Quant à la séparation du cuivre d'avec le cadmium, il résulte de notre travail que les méthodes dites classiques, donnent de bons résultats, mais elles sont parfois d'une exécution difficile et en tous cas elles sont toujours longues.

¹⁾ Nous avons préparé une liqueur de cuivre et une liqueur de cadmium, les deux 0,4-n., de façon à pouvoir prélever toujours les mêmes quantités de liquide et par conséquent toujours le même poids de chaque élément.

Au contraire, la méthode de *P. B. Dallimore* (précipitation du cuivre par l'acide hypophosphoreux, telle que *Mawrow* et *Muthmann* l'ont appliquée) présente une grande facilité d'exécution, tout en donnant des résultats parfaitement exacts. C'est donc à elle que nous aurons recours, chaque fois que nous nous trouverons en présence du problème de la séparation du cuivre et du cadmium.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

Recherches sur la formation de l'acide sulfurique par le procédé des chambres

par

E. Briner et M. Rossignol.

(30. V. 23.)

On sait que de nombreuses recherches ont été entreprises sur l'étude du mécanisme de formation de l'acide sulfurique par le procédé des chambres. Malgré les résultats obtenus et les progrès très importants accomplis dans l'industrie, il subsiste encore, dans la connaissance de ce mécanisme, un grand nombre de points obscurs.

Récemment ce problème a été étudié au laboratoire de chimie technique et théorique de l'Université de Genève en s'aidant de la technique moderne de travail sur les gaz qui est en usage dans ces laboratoires. Plusieurs séries de recherches¹⁾, effectuées sous la direction du regretté Prof. *Ph.-A. Guye* et de l'un de nous, ont été consacrées à l'étude de la formation de l'acide sulfurique dans sa phase initiale.

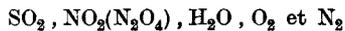
Dans le présent travail, en modifiant quelque peu l'appareillage et les méthodes opératoires, nous nous sommes attachés à l'étude de la réaction, non plus seulement dans sa phase d'amorçage, mais dans son ensemble; les résultats ainsi obtenus pouvant alors présenter un intérêt technique plus direct.

¹⁾ Voir en particulier *Max Forrer*, thèse, Genève, 1922; *E. Bitterli*, thèse, Genève, 1922.

Sur la marche progressive de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres, les seules données tant soit peu complètes connues jusqu'à présent sont celles, devenues pour ainsi dire classiques, établies par *Lunge* et *Naef* dans leurs belles expériences effectuées en 1884 aux usines d'Uetikon¹⁾. Il en est résulté, en particulier, que près de 75% du gaz sulfureux sont déjà transformés en acide sulfurique lorsque le mélange parvient à la seconde moitié de la première chambre, ce qui témoigne de la grande rapidité de la réaction à son début.

Les données fournies par *Lunge* et ses collaborateurs sont particulièrement utiles à l'industriel parce qu'obtenues à l'usine même; mais, par ce fait aussi, elles ne se rapportent qu'à des conditions bien déterminées et bien limitées: celles correspondant à une fabrication qui ne s'écarte pas trop de la normale. Or, si l'on veut procéder à l'étude systématique que mérite un problème de cette envergure, il est nécessaire d'opérer dans des conditions très variées, ce qui est impossible à l'usine, mais réalisable au laboratoire, à condition de pouvoir disposer d'un appareillage approprié. Nous avons atteint ce but grâce aux agencements et aux modes opératoires utilisés par nous. Ils s'inspirent beaucoup de ceux qui ont été établis et perfectionnés par nos prédécesseurs et tout spécialement des améliorations réalisées par *M. Bitterli*.

Le principe de la méthode de travail consiste à faire circuler les constituants gazeux:



avec régularité et en proportions et débits parfaitement déterminés et mesurés²⁾ dans le dispositif formant chambre à réaction. C'est par ce dernier dispositif que notre appareillage diffère surtout de celui employé dans les recherches précédentes: la chambre à réaction étant constituée non pas d'un seul, mais de 7 éléments juxtaposés, comme il est montré dans la figure ci-dessous.

Les gaz arrivent séparément par les tubes *a*, *b*, *c*, et les trois serpentins *S* ont pour but de permettre à ces gaz de prendre la température du thermostat avant d'être mis en présence. Ils se mélangent ensuite en *m* et passent successivement dans les 7 chambres constituées par des tubes accolés et terminés en bas par des capillaires, ceux-ci sont

¹⁾ Voir *Lunge*, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1916, p. 963.

²⁾ Pour la réalisation expérimentale de ces conditions, nous renvoyons aux travaux sus-mentionnés ainsi qu'à la thèse de *M. Rossignol*, Genève, 1922.

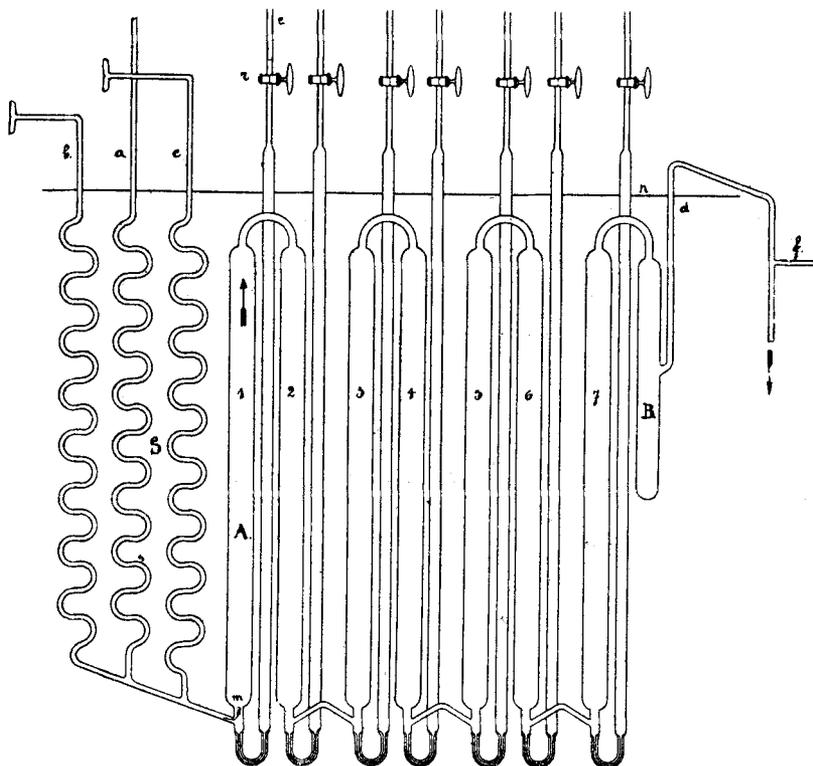


Fig. 1.

en relation avec des tubes calibrés qui servent à la mesure et à l'évacuation de l'acide formé dans chaque chambre.

Il a été possible ainsi de prélever le liquide formé dans chaque chambre après des durées de contact de plus en plus grandes, et bien déterminées, puisqu'elles sont fonction des débits et des capacités de chaque chambre. L'analyse du liquide formé fournit ensuite directement la proportion du gaz sulfureux transformé en acide sulfurique; nous désignerons cette proportion du nom de rendement de l'opération.

Parmi les nombreux résultats recueillis au cours de nos essais¹⁾ nous voulons signaler dans cette notice ceux qui nous paraissent les plus intéressants; ils sont relatifs à l'influence, sur le rendement, de la concentration globale (ou de la pression) des gaz réagissants et plus spécialement de la concentration des gaz nitreux.

¹⁾ On trouvera une relation détaillée de ceux-ci dans la thèse de *M. Rossignol*, loc. cit.

Action de la concentration globale. — En nous servant de l'azote comme diluant nous sommes parvenus à faire varier dans le rapport de 1 à 3 la concentration globale des constituants réagissants du système. Le tableau suivant contient les données numériques relatives à ces essais¹⁾ dont les résultats sont représentés par la fig. 2.

No. de l'essai	Vitesse du mélange gazeux (en litres-heure)	Composition du mélange gazeux (% en volumes).					Facteur de concentration
		SO ₂	NO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	
11	34,76	3,66	1,08	12,45	6,71	76,10	1
12	33,05	4,96	1,64	18,86	10,22	64,32	1,5
13	33,82	6,36	2,34	25,25	13,87	52,12	2
14	33,88	8,27	2,82	33,38	17,14	38,49	2,5
15	35,02	9,77	3,34	39,72	20,64	26,53	3

No. de l'essai	Rendement en H ₂ SO ₄ en fonction du rendement théorique (%). A la sortie des chambres							Facteur de concentration
	1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	
11	1,81	3,62	5,18	6,75	8,05	9,45	10,34	1
12	4,62	10,57	15,54	19,02	22,82	26,07	29,32	1,5
13	7,25	17,06	25,40	31,08	34,80	39,23	43,36	2
14	13,37	28,92	45,71	55,89	64,71	73,37	76,12	2,5
15	19,08	40,24	66,20	80,45	85,14	86,18	87,27	3

Comme on le voit, la vitesse de formation de l'acide sulfurique est fortement accrue lorsque la concentration augmente²⁾.

On remarque aussi que la courbe No. 15 s'infléchit fortement après la 4^{ème} chambre. Son allure est donc semblable à celle qui représente les essais de *Lunge* et *Naef*. Cette allure se retrouve d'ailleurs dans toutes nos courbes (voir aussi graphique 8) établies pour des concentrations telles que la réaction puisse être à peu près complète; elle est donc bien une caractéristique du phénomène.

A première vue, les différentes courbes se rapportant à des facteurs de concentration croissant dans le rapport de 1 à 1,5, 2, 2,5 et 3, ne paraissent pas avoir de relation les unes avec les autres.

¹⁾ Ils se rapportent tous à la température de 85°.

²⁾ Les concentrations relatives sont désignées, dans le tableau, du nom de « facteurs de concentration ».

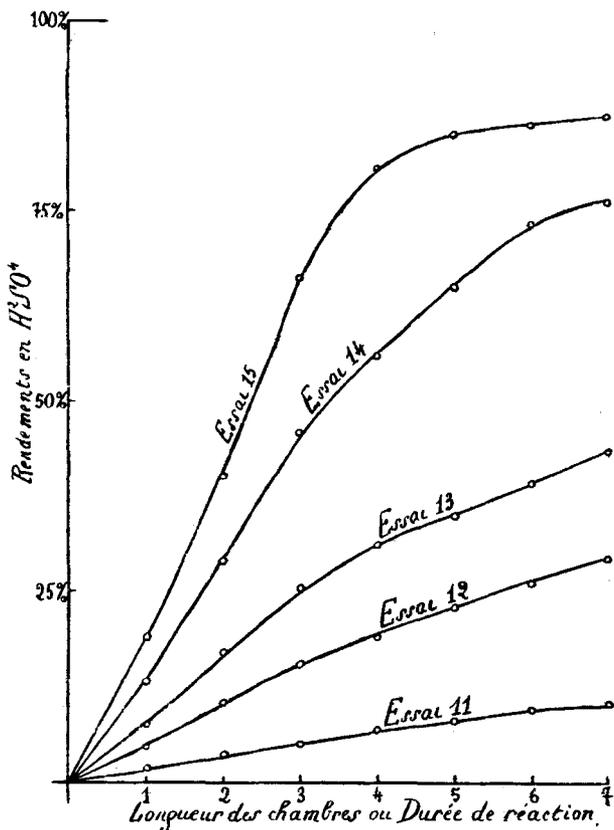


Fig. 2.

Mais en traçant des parallèles à l'axe des durées de réaction, on constate que les temps correspondant à des proportions égales de SO₂ transformé (rendements) sont approximativement inversement proportionnels au carré des concentrations initiales. Autrement dit, les temps t_1 , t_2 , déterminés par les intersections de la même parallèle avec les courbes relatives aux concentration c_1 , c_2 , satisfont approximativement à la relation :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2, \text{ soit } t_1 c_1^2 = \text{constante}$$

D'après ce résultat, la réaction appartiendrait au 3^{ème} ordre, puisque selon la méthode proposée par Ostwald¹⁾, l'ordre n d'une réaction est définie par la relation :

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^{n-1}$$

¹⁾ Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie, t. 3, page 236.

Au lieu de faire varier la concentration globale par dilution, on peut agir sur la pression, ce qui revient d'ailleurs au même, puisque ces deux facteurs sont proportionnels l'un à l'autre. Les séries d'essais que nous avons effectuées aux pressions de $\frac{1}{2}$ atm., et 1 atm. nous ont conduits à la même conclusion¹⁾.

Il y a donc lieu d'admettre que la formation d'acide sulfurique s'accomplit dans les chambres par un processus du 3^{ème} ordre, auquel par conséquent participent à la fois trois molécules. C'est là une indication d'ordre théorique qui pourra être utile pour l'établissement du mécanisme exact de la formation de l'acide sulfurique dans la méthode des chambres.

Action de la concentration des gaz nitreux. — Celle-ci est particulièrement importante à considérer puisque les oxydes d'azote fonctionnent comme porteurs d'oxygène et que ce sont eux qui, en définitive, rendent la réaction techniquement utilisable²⁾. Le tableau suivant contient des données numériques de nos expériences dont les résultats sont représentés par la fig. 3.

No. de l'essai	Température de réaction	Vitesse du mélange gazeux (en litres-heure)	Composition du mélange gazeux (% en volumes)				
			SO ₂	NO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
21	85°	17,5	8,32	0,5	47,41	16,75	27,02
22	85°	17,33	8,28	1,23	47,23	16,68	26,58
23	85°	17,5	8,15	2,46	46,43	16,44	26,52
24	85°5	18,27	8,06	3,69	45,84	16,23	26,18 ³⁾
25	86°5	16,92	8,01	4,27	45,56	16,12	26,04 ⁴⁾
26	86°	17,44	7,94	4,92	45,03	15,99	26,12

¹⁾ Sur l'influence de la pression, il existe déjà une expérience due à *Pozzi-Escott*, relatée en quelques phrases dans *Chimie et Industrie*, novembre 1920, p. 645. D'après celle-ci, en accord avec nos résultats, la proportion d'acide sulfurique formé est à peu près quadruplée lorsque la pression d'admission des gaz dans la chambre est doublée.

²⁾ Rappelons, ce qui a été établi par l'industrie et confirmé par les recherches précédentes, que pour l'eau et le gaz sulfureux, il existe des concentrations optima en-dessus et en-dessous desquelles le rendement de production de l'acide sulfurique diminue.

³⁾ Débit total un peu trop fort.

⁴⁾ Débit total un peu trop faible.

No. de l'essai	Rendement en H ₂ SO ₄ en fonction du rendement théorique (%). A la sortie des chambres.						
	1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
21	2,69	4,27	5,69	6,72	7,76	8,29	8,80
22	10,99	17,74	22,35	26,27	29,87	33,77	37,58
23	23,84	49,85	77,44	94,42	99,16	99,63	99,70
24	27,96	60,82	94,12	99,16	99,60	99,82	99,88
25	48,70	80,90	97,90	98,97	99,38	99,57	99,78
26	78,38	91,74	97,43	98,37	99,02	99,34	99,63

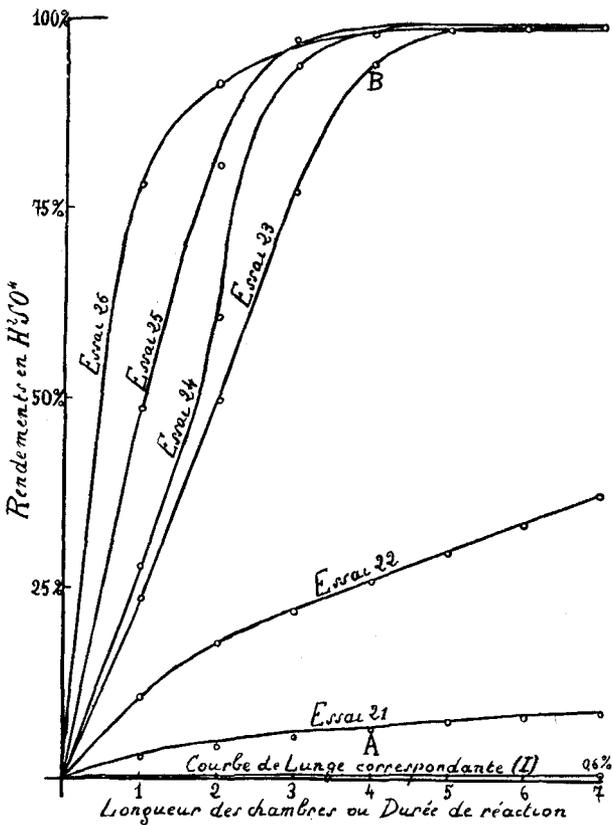


Fig. 3.

L'inspection du tableau et du graphique fait ressortir l'influence énorme exercée par la concentration de NO₂. En effet, la courbe I est l'adaptation à notre échelle de la courbe, tracée par *Lunge* et *Naef*,

qui représente la marche normale de la réaction dans l'industrie. Quant à la courbe 21, c'est celle que nous obtenons avec un mélange gazeux de concentration générale plus forte, utilisé dans cette série d'essais, mais en maintenant le rapport NO_2/SO_2 sensiblement à la même valeur que dans les essais industriels de *Lunge* et *Naef*.

Si l'on compare, par exemple, les courbes 21 et 23 aux points *A* et *B* qui correspondent à la sortie de notre 4^{ème} chambre, on voit que le seul fait d'utiliser une teneur en NO_2 de 2,46% au lieu de 0,5% fait passer la proportion de SO_2 transformée en H_2SO_4 de 6,72% à 94,42%.

Ces résultats nous amènent à considérer ce qui se passe dans le procédé industriel. L'idée de forcer la teneur en gaz nitreux n'est pas nouvelle et bien des spécialistes l'ont mise en pratique pendant la guerre dernière: on intensifiait précisément la production des chambres en augmentant la proportion des gaz nitreux, mais dans de très faibles limites en regard de celles réalisées dans nos essais, car l'appareillage classique industriel des chambres n'aurait pu supporter ces hautes teneurs en NO_2 .

Avec les augmentations de la teneur en NO_2 réalisées dans l'industrie, on est ainsi arrivé à produire en marche intensive jusqu'à 6 et 7 kg. d'acide sulfurique par jour et par m³ de chambre alors que, en marche normale, on fabrique en moyenne 3 kg. au m³, ces chiffres étant rapportés à une durée de séjour de 6 heures environ.

Pour comparer ces données avec celles obtenues dans nos expériences, considérons les quantités d'acide sulfurique formé dans les 7 chambres de notre appareil. Leur volume total étant de 182 cm³ environ, au débit de 17,5 litres par heure, les gaz y séjournent 41 secondes. Un calcul fort simple portant, par exemple, sur les expériences 21 et 23, nous conduit alors aux résultats suivants:

	Essai 21	Essai 23
Teneur en NO_2 (Rapport NO_2/SO_2 le même que dans l'industrie)	0,5%	2,46%
Production horaire de H_2SO_4 par m ³ de chambre (exprimée en H_2SO_4 66° Bé)	2 kg. 44	30 kg. 44

Il résulte de cette comparaison que la seule élévation de la concentration de NO_2 dans la proportion de 1 à 5 environ, fait croître aussi la production de l'acide sulfurique par m³ de chambre dans le rapport de 1 à 12,5. Ces résultats font ressortir, vis-à-vis des conditions industrielles, la marche intensive de la fabrication qui serait réalisée avec des concentrations beaucoup plus fortes en NO_2 .

Il convient de remarquer que, dans nos essais, la surface des parois proportionnellement plus développée que dans les chambres de plomb¹⁾, et la concentration globale du mélange réactionnel plus forte que dans l'industrie, ajoutent leur effet à celui résultant de l'accroissement de la teneur en NO_2 . C'est l'action de tous ces facteurs qui a permis d'atteindre des vitesses de réaction très élevées par rapport à celles réalisées dans l'industrie (comparer la courbe I aux courbes 23, 24, 25 et 26).

Comme contrepartie de cette forte accélération, nous avons enregistré, ainsi que cela était d'ailleurs à prévoir, des pertes en oxydes d'azote plus grandes que dans l'industrie. En outre, au passif de la marche intensive, il faut rappeler l'usure beaucoup plus rapide du matériel.

Quoi qu'il en soit, ces quelques résultats montrent que la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé des chambres comporte encore des améliorations possibles dans le sens d'un fort accroissement de la vitesse de formation de l'acide sulfurique, si l'on opère sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique ou si l'on élève la concentration des constituants réactionnels, et particulièrement celle des gaz nitreux. Or, l'avantage principal d'une telle accélération réside dans une réduction, réalisable dans une mesure considérable, des dimensions de l'installation.

Le tout est alors de savoir, et sur ce point, les industriels pourront se prononcer en meilleure connaissance que nous, si cet avantage compense et au delà, dans le prix de revient, les facteurs défavorables qui sont entre autres: Une plus forte consommation de nitrate, les frais supplémentaires d'établissement d'une installation supportant la pression (si on opère au-dessus de 1 atm.), le remplacement du plomb par un matériel (fonte siliciée ou autre) résistant mieux à l'action corrosive des acides.

Ce sont là de nouveaux bilans de travail à établir, pour lesquels des études de laboratoire, du genre de celles présentées ici, pourront peut-être rendre service.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique, avril 1923.

¹⁾ L'action accélératrice des parois a été mise tout spécialement en relief par les essais de *Lunge* et *Naef*.

Sur une méthode d'analyse des phosphotungstates alcalins

par

R. Mellet.

(2. VI. 23.)

Ayant entrepris en 1915 l'étude de quelques nouvelles séries de phosphotungstates en collaboration avec mon collègue Mr. le professeur *Kehrmann*, étude dont nous n'avons publié jusqu'ici que la première partie¹⁾, nous avons cherché tout d'abord à établir une méthode exacte pour l'analyse complète de ces sels. Ces recherches ont porté surtout sur les dosages de l'acide phosphorique et de l'acide tungstique, la détermination de l'eau se faisant facilement par perte de poids et celle du métal ne présentant généralement pas de difficulté, sauf dans quelques cas particuliers sur lesquels je reviendrai ci-dessous.

I. Dosage de l'acide phosphorique.

Les phosphotungstates alcalins, quelle que soit la valeur du rapport $P_2O_5:TuO_3$, présentent vis-à-vis des réactifs basiques et acides les propriétés suivantes:

Sous l'influence des solutions alcalines le complexe est généralement désagrégé avec formation de phosphate et de tungstate, ainsi que l'avait déjà constaté Mr. *Kehrmann* en 1887²⁾, mais souvent cette désagrégation n'est que partielle. Le dosage de l'acide phosphorique par précipitation comme phosphate ammoniac-magnésien, après ébullition du sel complexe avec une solution de soude caustique, n'est donc pas toujours possible.

L'action des acides sur les phosphotungstates libère généralement un acide phosphotungstique, tantôt celui qui correspond au sel primitif, tantôt un autre acide complexe plus riche en TuO_3 , mais ne met jamais en liberté la totalité de l'acide phosphorique. Il n'est donc pas possible de précipiter ce dernier au moyen de la solution nitrique de molybdate d'ammonium.

Pour réaliser une désagrégation quantitative du complexe, permettant dans tous les cas un dosage subséquent de l'acide phosphorique,

¹⁾ Helv. 5, 942 (1922) et Helv. 6, 443 (1923).

²⁾ B. 20, 1813 (1887).

il faut avoir recours à la fusion alcaline, comme *Kehrmann* et *Freinkel* l'ont fait pour l'analyse du phosphotungstate de baryum à 12 TuO_3^1). La méthode suivante donne de bons résultats :

L'échantillon de phosphotungstate est d'abord calciné avec précaution dans un creuset de platine, jusqu'à poids constant, ce qui donne par perte de poids la quantité d'eau totale. (Pour les sels ammoniacaux cette opération donne la somme de $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$). Le sel anhydre ainsi obtenu (ou l'anhydride phosphotungstique dans le cas des sels ammoniacaux) est désagrégé par fusion avec 4 à 5 fois son poids d'un mélange de carbonates de sodium et de potassium. Après dissolution de la masse obtenue, on ajoute au liquide un grand excès de chlorure d'ammonium solide (deux fois le poids des carbonates employés pour la fusion). Après dissolution de ce dernier, on précipite par la mixture magnésienne et on ajoute un excès d'ammoniaque.

Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, contenant un peu de carbonate, est recueilli par filtration, lavé avec une solution diluée de mixture magnésienne, puis redissous sur le filtre par de l'acide chlorhydrique dilué. Dans le liquide filtré on précipite alors une seconde fois le phosphate ammoniaco-magnésien, en neutralisant d'abord le liquide par de l'ammoniaque et en ajoutant encore du chlorure d'ammonium, un peu de mixture magnésienne, puis un excès d'ammoniaque.

Le pyrophosphate de magnésium, obtenu par calcination de ce précipité, donne pour P_2O_5 une valeur toujours un peu trop faible, par suite des diverses manipulations effectuées. L'erreur relative est en moyenne d'environ -1 à $-1,5\%$.

II. Dosage de l'acide tungstique.

Les méthodes habituelles de dosage de l'acide tungstique ne sont pas applicables dans le cas des phosphotungstates. Même après désagrégation du complexe et élimination de l'acide phosphorique, ces méthodes ne donnent pas de bons résultats. En particulier, la précipitation de l'acide tungstique par chauffage avec de l'acide chlorhydrique est gênée par la grande masse de sels alcalins que contient le liquide et la précipitation comme tungstate mercureux n'est pas possible par suite de la présence des ions Cl .

Nous avons obtenu de bons résultats en précipitant le complexe par une solution d'acétate de quinoléine, en calcinant le précipité

¹⁾ B. 24, 2326 (1891).

de phosphotungstate organique et en dosant l'acide phosphorique du résidu calciné, après pesée et désagrégation de ce dernier par fusion alcaline. On obtient ainsi l'anhydride tungstique par différence, en retranchant le poids de P_2O_5 du poids de la somme $P_2O_5 + TuO_3$.

Cette méthode de précipitation par la quinoléine avait déjà été employée par Mr. *Kehrmann* pour certains phosphotungstates, dans le but d'éliminer l'acide complexe de ces sels, pour doser le potassium dans le liquide filtré¹⁾. Mr. *Kehrmann* n'avait cependant pas eu l'occasion d'étudier d'une manière approfondie l'application de cette méthode au dosage de l'acide tungstique, ni son application à d'autres séries de phosphotungstates. Lorsque j'ai voulu l'utiliser pour les séries $P_2O_5 \cdot 6 TuO_3$ et $5 P_2O_5 \cdot 19 TuO_3$, j'ai constaté que cette méthode était en défaut, ce qui m'a conduit à en faire une étude plus complète.

La précipitation se fait le plus commodément par une solution contenant 20 gr. de quinoléine et 50 gr. d'acide acétique glacial par litre. On chauffe à environ 60° la solution de phosphotungstate alcalin et on ajoute peu à peu la solution de quinoléine, en agitant, jusqu'à ce qu'il y en ait un fort excès. On maintient le mélange à la même température en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le précipité se dépose facilement et que le liquide soit parfaitement clair. On sépare par filtration le précipité floconneux et on le lave, d'abord par décantation, puis sur le filtre, au moyen d'une solution chaude et diluée d'acétate de quinoléine (une partie de la solution précédente additionnée de trois parties d'eau), dans laquelle le précipité est pratiquement insoluble.

J'ai constaté tout d'abord que le précipité obtenu retient toujours par adsorption de faibles quantités d'alcalis, même après un lavage prolongé.

J'ai remarqué en outre que, selon la nature du complexe, sa précipitation n'est pas toujours complète et qu'on peut distinguer les deux cas suivants :

1° Lorsque l'acide complexe est stable, la solution de quinoléine le précipite intégralement.

2° Lorsque l'acide complexe est instable, il est décomposé par le réactif en un autre complexe plus riche en TuO_3 et précipitable quantitativement. Il en résulte que la solution de quinoléine précipite en réalité la totalité de l'acide tungstique, mais seulement une partie de l'acide phosphorique du complexe primitif. Le précipité obtenu retient

¹⁾ Z. an. Ch. 4, 142 (1893).

en outre par adsorption des quantités variables de l'acide phosphorique resté en solution.

Dans les deux cas, après dessiccation du précipité, on le calcine avec précautions dans un creuset de platine, en chauffant d'abord à très basse température, pour éviter la réduction par les vapeurs de quinoléine, puis au rouge sombre jusqu'à poids constant, en humectant à plusieurs reprises avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré pour retransformer en TuO_3 de petites quantités d'oxyde bleu qui se forment en général dès le début. On obtient le plus souvent un résidu qui n'est pas tout à fait jaune, mais verdâtre. Il faut éviter de dépasser la température du rouge sombre, à cause de la volatilité de l'anhydride tungstique.

J'ai constaté que, durant cette opération, deux cas peuvent aussi se présenter, suivant la nature du complexe :

1^o Le phosphotungstate de quinoléine se décompose peu à peu, sans subir la fusion, et laisse un résidu à peine verdâtre, qui est l'anhydride phosphotungstique correspondant. Après pesée de ce résidu, on le désagrège par fusion alcaline et on en détermine l'acide phosphorique par double précipitation comme phosphate ammoniaco-magnésien, exactement comme il a été dit pour le dosage de l'acide phosphorique total. Le résultat de cette détermination, exprimé en P_2O_5 , est retranché du poids de l'anhydride mixte, ce qui donne par différence le poids de TuO_3 .

Par suite d'une très faible solubilité du sel de quinoléine, le poids de l'anhydride phosphotungstique est un peu trop faible, mais comme le dosage de l'anhydride phosphorique contenu dans ce résidu donne aussi un résultat un peu trop faible pour P_2O_5 , le résultat obtenu par différence pour TuO_3 est généralement exact ou très légèrement supérieur au chiffre théorique.

2^o Le phosphotungstate de quinoléine subit une fusion pâteuse en se boursoufflant. Dans ce cas il y a presque toujours une réduction partielle de l'acide tungstique en tungstène métallique et le résidu de la calcination est en outre fortement coloré en vert, même après plusieurs traitements par l'acide nitrique.

On désagrège ce résidu par fusion alcaline et, après dissolution dans l'eau, on dose l'acide phosphorique comme précédemment. La faible quantité de tungstène réduit adhère au platine, formant dans le fond du creuset des croûtes grises d'un alliage tungstène-platine. Pour déterminer le poids du tungstène, on nettoie le creuset par de l'acide chlorhydrique à chaud, on le lave, puis on le sèche sur une

petite flamme. L'augmentation de poids de ce dernier donne le tungstène, le poids du creuset attaqué (platine plus tungstène) permet d'obtenir le poids des anhydrides et le dosage de P_2O_5 fournit par différence le poids de TuO_3 . On corrige ce dernier en y ajoutant le poids d'anhydride tungstique correspondant au tungstène métallique trouvé.

Comme dans le cas précédent, le résultat obtenu pour TuO_3 est généralement très approché par suite de faibles causes d'erreur de signe contraire, qui se compensent, mais il est plutôt un peu trop faible, car il est influencé négativement non seulement par la faible solubilité du phosphotungstate de quinoléine, mais aussi et surtout par les traces d'oxyde bleu qu'on ne parvient pas à réoxyder, tandis qu'il n'est influencé positivement que par l'erreur négative du dosage de P_2O_5 .

Dans le cas des phosphotungstates ammoniacaux, la précipitation du complexe comme sel de quinoléine n'est pas nécessaire. La calcination modérée de ces sels dans un creuset de platine donne quantitativement l'anhydride phosphotungstique. Pour éviter une réduction par l'ammoniaque et pour obtenir l'anhydride parfaitement jaune, on doit chauffer d'abord avec une flamme de quelques millimètres seulement et élever la température progressivement et très lentement. La désagrégation de cet anhydride par fusion alcaline permet de doser, comme précédemment, l'acide phosphorique sous la forme de pyrophosphate de magnésium et d'obtenir par différence l'acide tungstique du complexe.

Le poids de l'anhydride mixte étant généralement quantitatif et le dosage de P_2O_5 donnant toujours un résultat un peu trop faible, la différence est le plus souvent entachée d'une petite erreur positive. On obtient donc généralement, dans le cas des sels ammoniacaux, un résultat un peu trop fort pour TuO_3 .

III. Dosage de l'alcali.

Ainsi qu'il a été dit au début, la détermination du métal d'un phosphotungstate alcalin n'offre souvent pas de difficulté. C'est généralement le cas lorsque le complexe est intégralement précipité par la solution de quinoléine. On peut utiliser alors la méthode indiquée par Mr. *Kehrmann* pour le dosage de l'alcali dans les sels de potassium¹⁾. Le liquide séparé par filtration du précipité de phosphotungstate de quinoléine contient l'alcali comme acétate, en présence d'un excès de quinoléine et d'acide acétique. On l'évapore au

¹⁾ Z. an Ch. 4, 142 (1893).

bain-marie dans une capsule en platine pour éliminer complètement ces derniers. On ajoute alors un faible excès d'acide chlorhydrique, on filtre éventuellement, s'il s'est formé un faible dépôt, et on évapore le liquide à plusieurs reprises pour doser l'alcali sous forme de chlorure suivant le procédé courant. Le résultat obtenu est un peu trop faible, par suite de petites pertes par adsorption lors de la précipitation du complexe.

Dans les cas où la solution de quinoléine ne précipite pas la totalité de l'acide phosphorique, le dosage du métal alcalin présente, par contre, une difficulté réelle. En effet, après filtration du liquide pour séparer le précipité de phosphotungstate de quinoléiné, il faut encore éliminer le reste de l'acide phosphorique, par l'une des méthodes courantes, avant de pouvoir procéder au dosage de l'alcali. Quelle que soit la méthode choisie dans ce but, le résultat obtenu est toujours sensiblement trop faible, par suite des adsorptions successives par le sel de quinoléine et surtout par les précipités subséquents. J'ai constaté que, dans les cas en question, il est plus exact de prendre pour Na_2O et pour K_2O les chiffres obtenus par différence, en retranchant de 100 la somme des pour-cent des autres constituants, dont le dosage est suffisamment rigoureux.

Pour la détermination de l'alcali dans les sels ammoniacaux, cette difficulté n'existe pas, l'ammoniaque pouvant être très facilement séparée par distillation, en chauffant la solution de la substance avec un excès de soude caustique, puis dosée comme chlorure suivant la méthode habituelle.

Les résultats analytiques concernant la série $3 \text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{TuO}_3$ ont été donnés dans une publication précédente¹⁾, les autres résultats analytiques obtenus au moyen des méthodes de dosage décrites ci-dessus seront publiés en même temps que la partie expérimentale concernant les autres séries de phosphotungstates.

Lausanne, Laboratoire de chimie analytique de l'Université.

¹⁾ Helv. **6**, 443 (1923).

Höhere Terpenverbindungen X¹⁾. Isomerie-erscheinungen bei den Fichtenharzsäuren der Abietinsäuregruppe

von

L. Ruzicka und H. Schinz.

(2. VI. 23.)

1. Über die Harzsäuren des amerikanischen Kolophoniums.

Die von *Ruzicka* und *Meyer*²⁾ durch Destillation des amerikanischen Kolophoniums im Hochvakuum³⁾ und nachheriges Umkrystallisieren des Destillats aus Aceton in einer Ausbeute von mindestens 50% gewonnene Abietinsäure vom Smp. ca. 158° und $[\alpha]_D = \text{ca. } -70^\circ$ (in Alkohol) ist als Hauptbestandteil derjenigen amerikanischen Kolophoniumsorten zu betrachten, die durch direktes Erhitzen bei gewöhnlichem Druck vom Terpentinöl befreit werden, wobei man Temperaturen von etwa 250° in der Schmelze erreicht. Die hellergefärbten amerikanischen Kolophoniumarten werden neuerdings dagegen meistens durch Behandeln des Rohharzes mit Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck oder im Vakuum gewonnen, wobei der Destillationsrückstand auf höchstens 150° erhitzt wird. Es erhebt sich nun die Frage nach den Eigenschaften der Harzsäuren eines derartigen Kolophoniums.

Wir haben die spezifische Drehung zweier ziemlich heller amerikanischer Kolophoniumsorten bestimmt. Das eine mit der Handelsbezeichnung F G⁴⁾ zeigte $[\alpha]_D = +5,8^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung), und das andere⁵⁾ von annähernd gleicher gelber Färbung $[\alpha]_D = +14^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung). Nach der Destillation des letzteren Produkts im Hochvakuum⁶⁾ wies das Destillat (Sdp. 200—210° bei 0,3 mm) $[\alpha]_D = -13^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung) auf. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Aceton liefert das Destillat die oben erwähnte Abietinsäure vom Smp. 158°.

¹⁾ IX. Mitt. vgl. Helv. 6, 492 (1923).

²⁾ Helv. 5, 315 (1922).

³⁾ Ölbadtemperatur bis etwa 260°.

⁴⁾ Bezogen von der Firma *E. Scheller & Co.*, Zürich.

⁵⁾ Bezogen von der Firma *Eclatin, A. G.*, Solothurn.

⁶⁾ Vgl. Helv. 5, 328 (1922).

Zum Vergleich mit dieser Säure stellten wir die krystallisierten Abietinsäuren aus dem rechtsdrehenden Ausgangskolophonium her in Anlehnung an die Vorschrift von *Maly*¹⁾. Krystallisierte Produkte wurden so wesentlich schwieriger und in schlechterer Ausbeute erhalten als aus dem Hochvakuumdestillat. Das grob zerstoßene Kolophonium wurde zuerst einigemal mit der gleichen Gewichtsmenge 80-proz. Alkohols kalt digeriert und dann der teilweise krystallinische Rückstand siebenmal aus Aceton²⁾ umkrystallisiert. Die Säure zeigt auch dann noch einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Über die Änderungen der Eigenschaften bei fortschreitender Krystallisation gibt folgende Zusammenstellung einen Anhaltspunkt:

	Sintern	Smp.	$[\alpha]_D^{20}$ ³⁾
3. Krystallisation	130°	137—142°	+ 11°
4. „	141°	149—153°	—
5. „	149°	157—163°	—
6. „	152°	159—166°	—
7. „	152°	159—166°	+ 44°

Es wurde jeweils aus ziemlich verdünnter Acetonlösung krystallisiert, so dass die aus 1 kg Kolophonium zuletzt erhaltene Probe, die annähernd konstant bleibenden Schmelzpunkt besass, nur wenige Dezigramme betrug.

Von der dritten Krystallisation (ca. 100 gr) wurde ein Teil im Hochvakuum destilliert (Ölbad 250°). Das hellgelbe kolophoniumartige Destillat (Sdp. 200—210°, 0,3 mm) zeigte $[\alpha]_D = -14^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung). Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmilzt die Säure bei 154—156° und besitzt $[\alpha]_D = -20^\circ$ (in 1-proz. alkohol. Lösung).

Schon *Th. Henry*⁴⁾ erwähnt durch Umkrystallisieren des Kolophoniums⁵⁾ von *Pinus excelsa* aus Alkohol eine Abietinsäure vom Smp. 161° und $[\alpha]_D = +66^\circ$ erhalten zu haben. *F. Schulz*⁶⁾ krystallisierte ein amerikanisches Kolophonium, Type H, mit $[\alpha]_D = +11,8^\circ$ (in

¹⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss., Wien 1861, 121.

²⁾ *Maly* benützt dagegen Alkohol als Lösungsmittel.

³⁾ In ca. 5-proz. alkohol. Lösung. *Klason* und *Köhler*, *J. pr.* [2] 73, 350 (1906), geben übrigens an, dass $[\alpha]_D$ bei den „Kolophonsäuren“ in alkoholischer Lösung verschiedener Konzentration gleich bleibt.

⁴⁾ *Soc.* 79, 1154 (1901).

⁵⁾ $[\alpha]_D$ desselben ist nicht angegeben.

⁶⁾ *Ch. Z.* 41, 666 (1917).

2-proz. alkohol. Lösung) mehrmals aus Alkohol und Aceton um und erhielt so verschiedene rechtsdrehende Fraktionen¹⁾ von $[\alpha]_D$ bis + 49°. Aus demselben Harz erhielt *F. Schulz* durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte eine Abietinsäure von Smp. 171° und $[\alpha]_D = -96,8^\circ$.

Aus allen diesen Beobachtungen folgt also, dass die ursprünglich in den bei tieferer Temperatur gewonnenen Kolophoniumsorten enthaltenen rechtsdrehenden Säuren durch die Einwirkung von erhöhter Temperatur (250°) oder von Mineralsäuren in linksdrehende Säuren übergehen. Es sind dies allerdings nicht die Endprodukte der Isomerisierung, denn *J. Meyer* und der eine von uns zeigten, dass durch bis auf 300° gesteigerte Temperatur wieder rechtsdrehende Säuren entstehen²⁾ und dass ferner durch Mineralsäure in der Hitze die anfangs vorhandene starke Linksdrehung wesentlich herabgesetzt wird³⁾.

Dem Umstande, dass erst die invertierten Abietinsäuren leicht krystallisieren, sind auch verschiedene ältere Literaturangaben zuzuschreiben, wonach durch direkte Krystallisation von Kolophonium aus Alkohol⁴⁾ in guter Ausbeute krystallisierte Säuren gewonnen werden können. Früher wurde das Kolophonium ausschliesslich durch starkes Erhitzen des Rohharzes hergestellt und bestand so hauptsächlich aus invertierten Säuren. Spätere Forscher, die das mehr aus ursprünglichen Harzsäuren zusammengesetzte Kolophonium untersuchten, erhielten bei direktem Umkrystallisieren geringere Ausbeuten an Krystallen.

Vielfach wurde die isomerisierende Wirkung von starken Säuren auf die ursprünglichen Abietinsäuren verkannt und als Hydrolyse des im Kolophonium angeblich enthaltenen Harzsäure-anhydrids gedeutet. So versucht auch *L. L. Steele*⁵⁾ die schon bekannte und von ihm näher verfolgte Tatsache, dass aus amerikanischem Kolophonium⁶⁾ durch Krystallisation aus Eisessig viel leichter eine krystallinische Harzsäure zu erhalten ist, als beim Arbeiten in alkoholischer Lösung,

¹⁾ Ohne Angabe des Smp.

²⁾ So wurde z. B. eine Abietinsäure von Smp. 170–172° und $[\alpha]_D = +46^\circ$ erhalten (*Helv.* **5**, 338 [1922]). Dadurch wird auch die Beobachtung von *F. Schulz*, *Ch. Z.* **41**, 667 (1917), erklärlich, der aus technischem Harzöl (Destillationsprodukt des Kolophoniums bei gewöhnlichem Druck) eine gegen Mineralsäuren beständige Harzsäure vom Smp. 171–173° und $[\alpha]_D = +53^\circ$ isolierte.

³⁾ *Helv.* **5**, 342 (1922).

⁴⁾ *Maly*, l. c., gewinnt so aus amerikanischem Kolophonium 80% krystallisierter Säuren.

⁵⁾ *Am. Soc.* **44**, 1333 (1922).

⁶⁾ $[\alpha]_D$ desselben ist nicht angegeben.

mit dem Hinweis auf die stärker hydrolisierenden Eigenschaften der Essigsäure zu erklären. Da wir jedoch zeigen konnten¹⁾, dass im Kolophonium kein Säure-anhydrid in nennenswerter Menge enthalten ist, so besteht in diesem Falle die Wirkung der Essigsäure in der Isomerisierung der ursprünglichen Harzsäuren zur gut krystallisierenden Abietinsäure, für die *Steele* einen Smp. von 161 bis 165⁰ und $[a]_D = -80^0$ angibt. Da die *Steele*'sche Säure gleich unserer durch Destillation im Hochvakuum gewonnenen Säure zu etwa 50% aus dem Kolophonium entsteht und fast die gleichen physikalischen Konstanten wie diese besitzt, so stellten wir zum Vergleich aus dem oben erwähnten amerikanischen Kolophonium von $[a]_D = +14^0$ die Abietinsäure nach der Vorschrift von *Steele* durch 2-stündiges Kochen mit Eisessig her. Die abgetrennten Krystalle wurden dreimal aus Aceton²⁾ umkrystallisiert, wonach sie den konstant bleibenden Smp. von 159 bis 161⁰ (bei nicht zu raschem Erhitzen) und $[a]_D = -77,3^0$ (in 4,5-proz. alkohol. Lösung) aufwies. *Die Steele'sche Säure dürfte also mit unserer Hochvakuumssäure nahezu vollständig identisch sein*³⁾.

Da sich diese Säuren durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr ändern, wären sie somit in gewöhnlichem Sinne als rein zu betrachten. Es besteht nur die Möglichkeit, dass auch hier entsprechend den Ausführungen von *A. Duffour*⁴⁾ Mischkrystalle isomorpher Säuren vorliegen könnten. Wir versuchten daher unsere Säure nach zwei anderen Methoden zu zerlegen, ohne dabei deutlich verschiedene Produkte erhalten zu können. Die eine Methode beruhte auf der Trennung der Säure in mehrere Fraktionen durch Einleiten von Kohlendioxyd in die wässrige Lösung des Natriumsalzes. Ferner versetzten wir die alkoholische Lösung der Abietinsäure mit einer Lösung von Bleiacetat in Alkohol nach der Methode von *Tschirch*. Es zeigte sich jedoch, dass die Säure dabei praktisch vollständig ins Bleisalz überging, woraus sie mit unverändertem Smp. und nahezu gleicher spezifischer Drehung zurückgewonnen wurde.

2. Zur Kenntnis des französischen Kolophoniums.

Da uns vom französischen Kolophonium mehrere Handelssorten⁵⁾ zur Verfügung standen, untersuchten wir deren spezifische Drehung

¹⁾ Vgl. *Helv.* **5**, 320 (1922) und eine spätere Abhandlung.

²⁾ *Steele* benützt Alkohol als Lösungsmittel.

³⁾ Vgl. auch S. 671. Die Krystallformen der beiden Säuren sind gleichfalls identisch.

⁴⁾ *C. R.* **175**, 109 (1922).

⁵⁾ Bezogen von der Firma *E. Scheller & Cie.*, Zürich.

(in 4- bis 5-proz. alkoholischer Lösung), ohne aber einen Zusammenhang derselben mit der Färbung des Harzes beobachten zu können. Da über die Darstellung der einzelnen Kolophoniumtypen nichts genaueres bekannt ist, lässt sich auch die Ursache der verschiedenen Färbung nicht übersehen.

Färbung	Type	$[\alpha]_D$
hellgelb	AAA	- 15°
hell-bräunlichgelb	WW	+ 15°
hell-bräunlichgelb	?	+ 6°
braun	MN	- 2°

Da das Galipot für die Gewinnung des französischen Kolophoniums als Ausgangssubstanz dient und infolge des hohen Gehaltes an der sogenannten „Lävo-pimarsäure“ stark linksdrehend ist¹⁾, so muss angenommen werden, dass die Verschiebung der spezifischen Drehung bei den Kolophoniumsorten gegen rechts hauptsächlich durch die bekannte Isomerisierung²⁾ der „Lävo-pimarsäure“ in Säuren von geringerer Drehung bedingt ist. Allerdings spielen dabei auch noch andere Isomerisierungsprozesse der amorphen Begleitsäuren eine Rolle. Das zeigte sich deutlich, als wir das oben erwähnte Kolophonium mit $[\alpha]_D = +6^\circ$ der Destillation unterzogen, wonach das Destillat wieder linksdrehend war.

250 gr des Kolophoniums wurden bei $\frac{1}{3}$ mm destilliert, wobei neben einem geringen Vorlauf die Hauptmenge (200 gr) von 200 bis 215° (Ölbad 250 bis 265°) als zähe gelbe Masse übergeht. Nach einer nochmaligen Fraktionierung wurden zwei Anteile analysiert.

a) Sdp. 200—202° ($\frac{1}{3}$ mm)

Gef. C 80,89; 80,84 H 10,31; 10,21%

b) Sdp. 208—210 ($\frac{1}{3}$ mm); $[\alpha]_D = -17^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung)

0,2958 gr Subst. gaben 0,8633 gr CO₂ und 0,2635 gr H₂O

0,2171 gr Subst. gaben 0,6342 gr CO₂

C₂₀H₃₀O₂ Ber. C 79,41 H 10,01%

Gef. „ 79,60; 79,63 „ 9,97%

Es besteht also der Analyse nach auch die Hauptmenge des französischen Kolophoniums (gleich dem amerikanischen) aus isomeren Harzsäuren C₂₀H₃₀O₂. Der etwas höhere Kohlenstoffgehalt der tieferen Fraktion (a) rührt wohl von dem im französischen Harz bekanntlich

¹⁾ Wir beobachteten bei einem von der Firma *Eclatin*, A. G., Solothurn bezogenen Galipot $[\alpha]_D = -46^\circ$.

²⁾ Vgl. darüber z. B. *G. Dupont*, Bl. [4] 29, 727 (1921).

vorkommenden, noch nicht näher untersuchten Neutralkörpern her. Der Gehalt an derartigen Verbindungen im amerikanischen Kolophonium ist dagegen so gering, dass er auf die Analysenwerte auch der tiefersiedenden Anteile keinen wesentlichen Einfluss ausübt¹⁾.

Im Gegensatz zum amerikanischen Kolophonium, das beim Destillieren bei 12 mm zu etwa 10% unter Kohlendioxyd-abspaltung in Kohlenwasserstoffe übergeht²⁾, verhält sich das französische Kolophonium unter diesen Bedingungen annähernd gleich wie im Hochvakuum: es findet in beiden Fällen keine nennenswerte Zersetzung statt. Bei 12 mm destillieren vom französischen Kolophonium neben einem geringen Vorlauf etwa 75% von 245 bis 255°. Das Produkt besitzt die gleiche Beschaffenheit wie das Hochvakuumdestillat und zeigt $[\alpha]_{\text{D}} = -12^{\circ}$ (in 5-proz. alkohol. Lösung).

Während das Hochvakuumdestillat des amerikanischen Kolophoniums nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine bei etwa 158° schmelzende Abietinsäure mit $[\alpha]_{\text{D}}$ ca. -60° bis -70° liefert, kann nach dem Destillieren desselben bei 12 mm nur ein unscharf (bis gegen 180°) schmelzendes Säuregemisch gewonnen werden. Die beiden Destillate des französischen Harzes geben dagegen beim Umkrystallisieren annähernd die gleichen Produkte. Nach dreimaligem Umlösen aus Aceton schmilzt die Säure nach vorhergehendem Sintern bei etwa 159 bis 161° (weniger scharf als die 158°-Säure aus dem amerikanischen Kolophonium). Bei der Hochvakuumssäure wurde $[\alpha]_{\text{D}} = -63^{\circ}$ und bei der bei 12 mm destillierten $= -59^{\circ}$ (beide in 5-proz. alkohol. Lösung) beobachtet. *Es ist ziemlich sicher, dass hier in der Hauptsache die gleiche Säure wie aus dem amerikanischen Kolophonium gewonnen wurde*³⁾. Es hatte übrigens auch G. Dupont⁴⁾ darauf hingewiesen, dass die aus der „Lävo-pimarsäure“ des Galipots durch Isomerisierung mit Chlorwasserstoff gewonnene Säure annähernd identisch ist mit der in gleicher Weise von F. Schulz⁵⁾ aus amerikanischem Kolophonium hergestellten Säure vom Smp. ca. 171° und $[\alpha]_{\text{D}} = -97^{\circ}$.

Es wurde schliesslich noch die Einwirkung höherer Temperatur auf das französische Kolophonium untersucht, wobei wieder weitgehende Ana-

¹⁾ Helv. **5**, 329 (1922).

²⁾ P. Levy, Z. ang. Ch. **18**, 1740 (1905).

³⁾ Die Mischprobe mit einer Säure aus amerikanischem Kolophonium zeigt keine Depression.

⁴⁾ Bl. [4] **29**, 727 (1921).

⁵⁾ Ch. Z. **41**, 666 (1917); eine ähnliche Säure hatte schon vorher St. Leskiewicz. J. pr. [2] **81**, 403 (1910) aus französischem und polnischem Harz gewonnen: Smp. 171–172° und $[\alpha]_{\text{D}} = -104^{\circ}$.

logie mit dem Verhalten des amerikanischen zutage trat. Französisches Kolophonium (von $[\alpha]_D = +6^\circ$) wurde 24 Stunden im Kohlendioxidstrome auf 300° erhitzt und nachher bei 12 mm destilliert. Nach einem etwa 25% betragenden Vorlauf¹⁾ vom Sdp. bis 210° siedet die Hauptmenge des Destillats bei 240 bis 260° . Aus dem gelben kolophoniumähnlichen Produkt wurde durch viermaliges Umkrystallisieren aus Aceton eine Harzsäure vom Smp. 180 bis 183° und $[\alpha]_D = +55^\circ$ (in 3-proz. alkohol. Lösung) gewonnen. Die analog aus dem amerikanischen Kolophonium²⁾ isolierten Säuren zeigten Smp. zwischen 170 und 179° und $[\alpha]_D = +3^\circ$ bzw. $+46^\circ$.

3. Über ein einheimisches Fichtenharz.

Während man die ursprünglichen Säuren des amerikanischen Harzes noch nicht genauer untersucht hat, sind als derartige Bestandteile des Galipots die Lävo-pimarsäure und die Dextro-pimarsäure besonders durch die Arbeiten *A. Vesterbergs*³⁾ bekannt geworden. Später haben *P. Klason* und *J. Köhler*⁴⁾ aus schwedischem Fichtenharz, ferner *J. Köhler*⁵⁾ aus dem Harz schweizerischer Rottannen (aus der Gegend von Wengen) und schliesslich *St. Leskiewicz*⁶⁾ aus polnischem Fichtenharz die möglichst unveränderten Harzsäuren durch direktes Umkrystallisieren gewonnen. Die chemischen Eigenschaften dieser Säuren sind nur wenig untersucht. Zur Orientierung über die physikalischen Konstanten diene folgende kleine Zusammenstellung:

	Smp.	$[\alpha]_D^{1)}$
Lävo-pimarsäure	140—150°	- 272°
Dextro-pimarsäure	211°	ca. + 58° ⁸⁾
Säure aus schwed. Fichtenharz . . .	144—148°	- 166°
Säure aus schweiz. Rottannenharz . .	144—147°	- 279°
Säure aus poln. Fichtenharz	142—144°	- 105°

Mit Ausnahme der Dextro-pimarsäure, die einer anderen Harzsäuregruppe angehört⁸⁾, handelt es sich um stark linksdrehende Verbindungen, die wohl alle zur Abietinsäuregruppe zu zählen sind. *J. Meyer*⁹⁾ und der eine von uns zeigten, dass die Abietinsäuren des

¹⁾ Vgl. darüber eine folgende Abhandlung.

²⁾ Helv. 5, 338 (1922).

³⁾ B. 18, 3331 (1885); 19, 2167 (1886); 20, 3248 (1887); 38, 4125 (1905).

⁴⁾ J. pr. [2] 73, 337 (1906).

⁷⁾ In alkoholischer Lösung.

⁵⁾ J. pr. [2] 85, 523, 534 (1912).

⁸⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung.

⁶⁾ J. pr. [2] 81, 403 (1910).

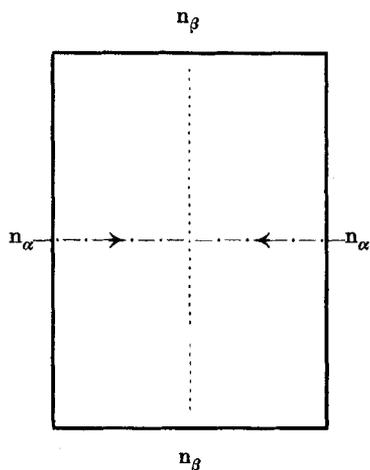
⁹⁾ Helv. 5, 315 (1922).

amerikanischen Kolophoniums — also Säuren, die schon ziemlich hoher Temperatur ausgesetzt waren — in den drei Ringen des hydrierten Retengerüstes noch zwei Kohlenstoffdoppelbindungen aufweisen. Es ist nun von Interesse zu untersuchen, ob auch ursprüngliche Natursäuren, die nicht über 70—80° erhitzt wurden, gleichfalls zwei Doppelbindungen enthalten oder aber nur eine Doppelbindung neben einem labilen vierten Ring, der dann durch Einwirkung erhöhter Temperatur oder starker Säuren gesprengt werden könnte.

Um von einem vollständig einwandfreien Material auszugehen, untersuchten wir zunächst ein im August 1922 am Zürichberg eingesammeltes Fichtenharz. Dieses wurde vom Baume abgekratzt und durch Auflösen in Äther und Filtrieren von Verunreinigungen getrennt. Die ätherische Lösung wurde am Wasserbade verdampft (unter 60°) und der gelbe zähflüssige Rückstand einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die danach abgeschiedenen Krystalle wurden abgenutscht und durch Aufstreichen auf Tonteller vom anhaftenden Harz grösstenteils befreit. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmelzen die farblosen Krystalle bei 142—144° und zeigen $[\alpha]_D = -138^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung).

Herr Dr. *E. Widmer* hat auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. *P. Niggli* eine krystallographische Untersuchung der Säure durchgeführt und berichtet darüber folgendes:

Ursprüngliche Abietinsäure aus Zürichbergfichtenharz.



Die Krystalle erscheinen als rechteckige Täfelchen. Parallel zu den Umgrenzungskanten findet gerade Auslöschung statt. Die optische Achsenebene steht mit ihrer spitzen positiven Bisektrix n_γ senkrecht auf der tafelig ausgebildeten Fläche und liegt parallel zu den kürzern Umgrenzungskanten.

Auch frühere Beobachter geben für die ursprünglichen Harzsäuren der Abietinsäuregruppe rechteckige Krystallformen an¹⁾.

¹⁾ Vgl. darüber *St. Leskiewicz*, l. c.

Analyse der Säure:

0,1064 gr Subst.	gaben 0,3108 gr CO ₂ und 0,0967 gr H ₂ O
0,0997 gr Subst.	gaben 0,2913 gr CO ₂ und 0,0904 gr H ₂ O
C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Ber. C 79,41 H 10,01%
	Gef. „ 79,67; 79,67 „ 10,17; 10,02%

Katalytische Reduktion. In Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz nahm die Säure bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1²/₃ Mol Wasserstoff auf und durch Aktivieren des Platins mit Luft nach *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz*¹⁾ und gelindes Erwärmen der Reaktionsmischung noch etwa 1/3 Mol. Das Reaktionsprodukt war auch entsprechend dieser Wasserstoffaufnahme eine Tetrahydroabietinsäure. Die in der üblichen Weise isolierte Säure schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Essigester bei 168 bis 170°, $[\alpha]_D = +19^\circ$ (in 4,5-proz. alkohol. Lösung).

0,1058 gr Subst.	gaben 0,3052 gr CO ₂ und 0,1062 gr H ₂ O
0,1108 gr Subst.	gaben 0,3185 gr CO ₂ und 0,1114 gr H ₂ O
C ₂₀ H ₃₄ O ₂	Ber. C 78,36 H 11,19%
	Gef. „ 78,67; 78,40 „ 11,23; 11,25%

Die Hydrierung ging also hier eher noch leichter vor sich, als bei den Abietinsäuren, die aus dem amerikanischen Kolophonium gewonnen waren. *Es liegt danach auch bei unserer Säure eine zweifach ungesättigte Verbindung vor*²⁾.

Isomerisierung mit Eisessig. Unsere Säure ist, wie aus obigem Bericht folgt, krystallographisch von den monoklinen Abietinsäuren, die durch Einwirkung höherer Temperatur und starker Säuren aus dem Kolophonium entstehen, verschieden und gleicht in dieser Beziehung der sog. „Lävo-pimarsäure“, die nach *Broegger*³⁾ rhombisch krystallisiert. Es wurde schon erwähnt, dass sich zwischen der „Lävo-pimarsäure“, der polnischen Fichtenharzsäure und den Abietinsäuren

¹⁾ B. 54, 113 (1921).

²⁾ Im Zusammenhange damit sei noch erwähnt, dass *Sureda Blanes* (*Anales de la Soc. españ. de fis. y quim.* 13, 176 (1915)) durch Destillation des spanischen Kolophoniums bei 12 mm und Umkrystallisieren des Destillats gleichfalls eine zur Abietinsäuregruppe gehörige Harzsäure vom Smp. 153 bis 154° und $[\alpha]_D = -58^\circ$ erhielt, die bei der katalytischen Hydrierung eine Tetrahydrosäure lieferte. Diese Arbeit, die im Chemischen Centralblatt nicht referiert ist, wurde uns erst kürzlich durch ein Referat in Soc. (Abstracts) 1915, 493 bekannt. Der Autor nimmt zwar für seine Harzsäure, wohl auf Grund von Analysen eines teilweise autoxydierten Präparates, die schon längst von *Levy* (l. c.) und später auch von verschiedenen anderen Forschern (besonders durch Analyse des Silbersalzes) widerlegte Formel C₁₉H₂₈O₂ an. Es sei betont, dass zur Analyse nur im Vakuum getrocknete und unter Luftabschluss aufbewahrte Präparate verwendet werden dürfen.

³⁾ B. 20, 3248 (1887); krystallographisch identisch mit dieser Säure ist auch die von *J. Köhler* aus schweizerischem Rottannenzharz isolierte, vgl. l. c.

des amerikanischen Kolophoniums ein Zusammenhang herstellen liess, indem aus diesen Gruppen durch Chlorwasserstoff die gleiche Säure vom Smp. 171° entsteht. Wir haben einen weiteren solchen Zusammenhang aufgefunden durch Überführung der amerikanischen und französischen Harzsäuren in unsere Abietinsäure vom Smp. ca. 158 bis 160° . Es wurde deshalb geprüft, ob sich nicht auch von der Zürichberg-Harzsäure aus Beziehungen zu der Abietinsäuregruppe auffinden lassen. Zu diesem Zwecke wandten wir die Methode von *L. Steele*¹⁾ an, der gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von kochendem Eisessig auf amerikanisches Kolophonium eine Abietinsäure vom Smp. 161 bis 165° und $[\alpha]_{\text{D}} = -80^{\circ}$ entsteht, die mit unserer Hochvakuum-Abietinsäure wohl in der Hauptsache identisch sein dürfte und zwar um so mehr, als beide Säuren auch kristallographisch identisch sind. Wir haben daher die Zürichbergharzsäure durch zwei-stündiges Kochen mit der doppelten Menge Eisessig nach *L. Steele* isomerisiert. Die nach dem Erkalten abfiltrierten Krystalle wurden dreimal aus Aceton umkrystallisiert, wobei der konstant bleibende Smp. 162 bis 164° erreicht wurde; $[\alpha]_{\text{D}} = -92^{\circ}$ (in 3-proz. alkohol. Lösung). Die Mischprobe mit einer gleichschmelzenden Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium zeigt keine Depression. Wie aus einer vergleichenden Untersuchung dieser umgelagerten Säure mit unserer Hochvakuumabietinsäure vom Smp. 158° folgt, liegt auch fast vollständige kristallographische Identität vor. Herr Dr. *E. Widmer*, der auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. *P. Niggli* diese Untersuchung ausgeführt hat, berichtet darüber:

Die beiden Körper kristallisieren monoklin hemimorph und zeigen folgende Entwicklungsformen:

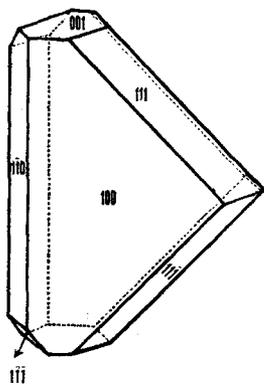


Fig. 1.

Abietinsäure aus Zürichbergfichtenharz.

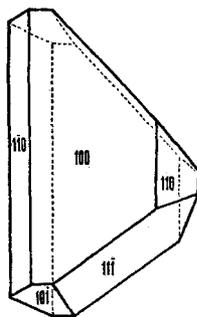


Fig. 2.

Abietinsäure aus amerik. Kolophonium.

¹⁾ Am. Soc. **44**, 1333 (1922).

Gemeinsame Formen:

$$a\{100\}, \mu\{\bar{1}\bar{1}0\}, \omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$$

individuelle Formen:

$$\{111\} = o(111) \text{ und } o'(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$$

$$\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} = p(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \text{ und } p'(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$$

$$\{001\} = c(001) \text{ und } c'(00\bar{1})$$

individuelle Formen:

$$\{110\} = m(110) \text{ und } m'(\bar{1}\bar{1}0)$$

$$\{10\bar{1}\} = r(10\bar{1}) \text{ und } r'(\bar{1}01)$$

Der Vergleich der nachstehend zusammengestellten Resultate ergibt, dass die beiden genannten Präparate sowohl unter sich, wie auch mit den von *Graber*¹⁾ bereits beschriebenen Krystallen im wesentlichen übereinstimmen. Gemeinsames und Verschiedenes in der Formenentwicklung geht aus der obigen Darstellung hervor.

Die wichtigsten Winkelwerte sind die folgenden:

	Abietinsäure		
	aus Zürichbergharz	aus amer. Koloph.	nach <i>Graber</i>
$a : \mu = 100 : \bar{1}\bar{1}0$	47°41' (47°38'—47°44')	47°06'—47°37' Mittelwert: 47°20'	47°40'
$a : c = 100 : 001$	67°41'	—	67°41'
$a' : \omega' = \bar{1}00 : \bar{1}\bar{1}1$	70°39'	70°27'	70°32'
$a' : r' = \bar{1}00 : \bar{1}01$	—	63°16'	—

Aus obigen Daten ist zu ersehen, dass in den Winkelwerten dieser Körper eine gute Übereinstimmung herrscht mit Ausnahme desjenigen von $a : \mu$ bei der Säure aus amerik. Kolophonium. Infolge schlechter Beschaffenheit dieser Flächen ergaben sich Werte, die zwischen 47°06' und 47°37', also weit ausserhalb der üblichen Fehlergränze liegen. Als Mittelwert von 6 Messungen resultiert 47°20', ein Wert, der übereinstimmt mit

$$\text{Dupont}^2) \quad 100 : \bar{1}\bar{1}0 = 47°17'$$

$$\text{Schkatelow}^3) \quad 100 : \bar{1}\bar{1}0 = 47°18'$$

Wir finden in der Literatur Werte von 47°15' (*Westergard*⁴⁾) über die genannten 47°17' und 18' zu 47°29' (*Merwin*⁵⁾) und weiter bis 47°40' (*Graber*). Da nach *A. Duffour*⁶⁾, die in ihrer Gesamtheit als „Abietinsäure“ bezeichneten Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ des Kolophoniums eine fortlaufende Mischkrystallreihe bilden, sind diese Schwankungen in den Winkelwerten zu verstehen.

¹⁾ M. 15, 627 (1894); aus amerikanischem Kolophonium gewonnen.

²⁾ *Dupont*, Bl. [4] 29, 723 (1921).

³⁾ *Schkatelow*, *Monit. sc.* 17, 217 (1908).

⁴⁾ B. 39, 3043 (1906).

⁵⁾ *Am. Soc.* 44, 1333 (1922).

⁶⁾ *A. Duffour*, *C. R.* 175, 109 (1922).

Ob es sich in unserm Falle um genau dieselben Körper oder um verschiedene Glieder dieser Mischkrystallreihe handelt, ist wegen der Unmöglichkeit einer genauen Messung besagten Winkels mit Sicherheit nicht zu entscheiden.

Die übrigen Eigenschaften dieser Krystalle stimmen mit den von *Graber* angegebenen überein:

Spaltbarkeit nach $\{100\}$ und $\{001\}$.

Optische Orientierung: Achsenebene parallel zu $\{010\}$. Auslöschungsschiefe ca. 13° im spitzen Winkel β . Auf (100) und (001) je ein Achsenbild sichtbar.

Die krystallographischen Untersuchungen haben danach eine sehr weitgehende Übereinstimmung verschiedener Abietinsäuren ergeben, deren Smp. (von 155° der Säure *Mach's*¹⁾ bis 180° der *Levy'schen*²⁾ Säure) und spezifische Drehung (von ca. $+3^\circ$ der *Levy'schen* Säure³⁾ bis ca. -100° der Säure von *Leskiewicz*⁴⁾) stark voneinander abweichen.

Kurze Zusammenfassung.

*Es liessen sich alle bisher untersuchten Fichtenharzsäuren (mit Ausnahme der Dextro-pimarsäure) durch Isomerisierung mittels Säuren oder höherer Temperatur in Vertreter der Abietinsäuregruppe überführen, für die das Retenskelett und hauptsächlich die Krystallform charakteristisch ist. Soweit genauere Untersuchungen reichen, besteht die Abietinsäuregruppe aus zweifach ungesättigten tricyclischen Verbindungen*⁵⁾.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ M. **14**, 186 (1893).

²⁾ B. **39**, 3043 (1906).

³⁾ Helv. **5**, 338 (1922); bei einer analog gewonnenen Säure wurde $[\alpha]_D$ sogar zu $+46^\circ$ gefunden.

⁴⁾ J. pr. [2] **81**, 403 (1910).

⁵⁾ *Aschan, Ekholm und Virtanen*, A. **424**, 117 (1921) nehmen zwar für ihre Pinabietinsäure ein tetracyclisches einfach ungesättigtes Ringsystem an, was jedoch noch einer genaueren Bestätigung bedarf.

Eine neue gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure

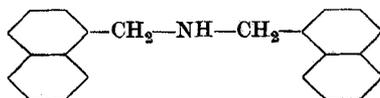
von

H. Rupe und F. Becherer.

(2. VI. 23.)

Im Anschluss an die vor kurzem veröffentlichte Mitteilung von *Rupe* und *Glenz*¹⁾ über die Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator haben wir auch α - und β -Naphtronitril auf diese Weise reduziert. Ausführliche Mitteilung über diese Arbeiten wird demnächst erfolgen.

Wir erhielten in guter Ausbeute bei der Reduktion des α -Naphtronitrils eine sekundäre Base, das α -Dinaphto-dimethylamin.



Das Nitrat dieser Base zeichnet sich durch eine so aussergewöhnliche Schwerlöslichkeit aus, dass es uns schien, als ob dieses Amin mit Vorteil zur quantitativen, gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure benutzt werden könnte. Diese Annahme hat sich in der Tat als richtig erwiesen. Das Dinaphto-dimethylamin eignet sich in vortrefflicher Weise für den genannten Zweck und wir glauben, dieses Verfahren empfehlen zu können.

Man verwendet die Base in Form ihres Acetates als 10-proz. Lösung in 50-proz. Essigsäure. Zwar krystallisiert das Acetat aus der Lösung aus, geht aber bei Wasserbadtemperatur wieder in Lösung.

Versetzt man eine konzentrierte Nitratlösung, die ungefähr 0,1 gr Kaliumnitrat in 200 cm³ Wasser enthält, mit einigen Kubikzentimetern Basenacetat, so fällt augenblicklich ein voluminöser, krystalliner, perlmutterglänzender Niederschlag aus. Führt man die Fällung in der Kälte aus, so erhält man nach dem Auswaschen mit 1-proz. Essigsäure meist zu hohe Zahlen, besonders wenn andere Anionen, wie Chlorion, Sulfation usw. zugegen sind. Das kommt daher, dass der in diesem Fall feinkrystallin, voluminös ausfallende Niederschlag ein ungemein grosses Adsorptionsvermögen besitzt. Diesem Übelstand kann begegnet werden, wenn man die Ausfällungen in sehr verdünnter,

¹⁾ H. Rupe und K. Glenz, Helv. 5, 937 (1923).

kochend heisser Lösung ausführt. Die mit dem Acetat versetzte Nitratlösung bleibt zunächst klar, beim Erkalten aber fallen langsam flimmernde Blättchen, oft zu büscheligen Aggregaten vereinigt, aus, deren Korn viel gröber ist, als wenn kalt ausgefällt wurde. (Ob kalt oder warm ausgefällt, immer erhält man den Niederschlag in krystalliner, gut und an der Pumpe rasch filtrierbarer Form.) Diese gröbereren Krystalle haben offenbar ein viel geringeres Adsorptionsvermögen, so dass wir auf diese Weise genau stimmende Analysen durchführen konnten. Da das Dinaphto-dimethylamin eine relativ schwache Base ist, so wurde anfangs immer mit 1-proz. Essigsäure nachgewaschen. Es hat sich aber in der Folge als überflüssig erwiesen, so dass bei späteren Versuchen reines Wasser angewandt wurde.

Folgende quantitativen Bestimmungen wurden ausgeführt:

Nr.	gr KNO ₃	Lösgs. mittel cm ³	cm ³ 10% Base- acetat	gr. Base- nitrat	HNO ₃ ber. gr	HNO ₃ gef. gr	Fehler	Bemerkungen
1.	0,1019	150	10	0,3790	0,0635	0,0638	+ 0,0003	2 cm ³ Schwefelsäure von 10%
2.	0,1044	180	8	0,3878	0,0651	0,0653	+ 0,0002	5 cm ³ „ „ „
3.	0,1054	200	8	0,3903	0,0657	0,0657	—	5 cm ³ „ „ „
4.	0,1556	200	10	0,5748	0,0970	0,0968	— 0,0002	10 cm ³ „ „ „
5.	0,1094	150	10	0,4030	0,0682	0,0679	— 0,0003	2 cm ³ „ „ „
6.	AgNO ₃ 0,1342	150	10	0,2937	0,0498	0,0495	— 0,0003	und 5 Tropfen konz. H ₃ PO ₄ 5 cm ³ H ₂ SO ₄ von 10%

Sämtliche Analysen wurden in verdünnt schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Es interessierte uns vor allen Dingen, die Ausfällbarkeit von Nitration neben Chlorion und Sulfation zu untersuchen. Schwefelsäure und Phosphorsäure scheinen merkwürdigerweise die einzigen von den bisher studierten anorganischen Säuren (HJ, HBr, HNO₂, HClO₃, HClO₄, HBrO₃) zu sein, welche leicht lösliche Salze bilden mit α -Dinaphto-dimethylamin. Deswegen stören Sulfation und Phosphation die Ausfällung von Nitration gar nicht. Das Chlorhydrat dagegen ist ziemlich schwer löslich:

300 cm³ Wasser von 21° lösten 0,2916 gr salzsaures Salz

100 cm³ Wasser von 21° lösen 0,0972 gr salzsaures Salz.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, dass bestimmte Mengen Substanz mit dem Lösungsmittel geschüttelt wurden.

1. 0,7242 gr Nitrat wurden 2 Stunden mit 100 cm³ Wasser von 24° geschüttelt, auf Goochtiegel gespült, mit 150 cm³ Wasser nachgewaschen. Gelöst waren 0,0002 gr Nitrat; 100 cm³ lösen bei 24° also ungefähr 0,00004 gr des Nitrates.

2. 100 cm³ Wasser von 100° lösen 0,0795 gr Nitrat.

3. 100 cm³ Äthylalkohol von 21° lösen 0,0446 gr Nitrat.

Schliesslich wurde noch die Grenze der Reaktion auf Nitration bestimmt:

0,1015 gr Kaliumnitrat wurden in genau 1000 cm³ Wasser von 20° gelöst. In dieser Verdünnung, 1 : 10000 ca., erhält man mit einigen Tropfen 10-proz. Basenacetatlösung sofort einen kräftigen Niederschlag. Werden 100 cm³ dieser Standardlösung auf 1000 cm³ verdünnt, dann haben wir das Kaliumnitrat in einer Konzentration von ca. 1 : 100000. Auch diese Lösung gibt nach Zusatz von einigen Tropfen Basenacetatlösung zunächst Opaleszenz und nach kurzem Stehen deutlichen Niederschlag. Verdünnt man 100 cm³ dieser Lösung, welche 0,001 gr Nitrat enthalten, weiter mit 100 cm³ Wasser, so beginnt auch hier in wenigen Minuten deutliche Opaleszenz, hervorgerufen durch Krystallflimmer. Allein hier glauben wir die Grenze der Reaktion annehmen zu müssen, da unser destilliertes Wasser mit dem Basenacetat ebenfalls eine Opaleszenz erzeugt, die allerdings immer noch beträchtlich schwächer ist als die der verdünnten Lösung. 0,0005 gr Kaliumnitrat entsprechen 0,0003 gr Salpetersäure im Liter. Da sich die Molekulargewichte von KNO₃ : HNO₃ verhalten wie 1 : 0,623, so kommt man zu fabelhaften Verdünnungen, in denen Salpetersäure noch nachgewiesen werden kann.

Bei einem weiteren Versuch wurden mit einer Lösung von 0,1000 gr KNO₃ im Liter dieselben Verdünnungen geprüft und analoge Resultate gefunden. Für „Nitron“¹⁾, welches vergleichsweise hier angeführt sein möge, ist diese Grenze bei einer Verdünnung von 1 : 60000 bei 20°.

Bei der Reduktion des β -Naphtonitrils wurde eine analoge Base, das sekundäre β -Dinaphto-dimethylamin erhalten. Das Nitrat dieser Base ist jedoch relativ leicht löslich, so dass es für gravimetrische Bestimmungen nicht in Betracht kommen kann.

100 cm³ Wasser von 20° lösen 0,0260 gr β -Basenitrat.

Alle hier angeführten Löslichkeitsbestimmungen besitzen vorläufig bloss annähernden Wert.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ M. Busch, B. 38, 361 (1905); A. Gutbier, C. 1905, I. 1274.

Höhere Terpenverbindungen XI¹⁾. Zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure und über die Einteilung der Fichtenharzsäuren

von

L. Ruzicka und Fr. Balas.

(4. VI. 23.)

Die Säuren des französischen Fichtenharzes (Galipot), das als Ausgangsstoff für die Kolophoniumgewinnung dient, werden nach dem botanischen Ursprung von der *Pinus maritima* als Pimarsäuren bezeichnet. Es ist noch nicht aufgeklärt, inwieweit diese Gruppenbezeichnung zur Unterscheidung von den Abietinsäuren des amerikanischen Fichtenharzes und Kolophoniums auch chemisch begründet ist.

Eine annähernd reine Säure wurde aus dem Galipot zuerst von *Cailliot*²⁾ isoliert; sie schmolz über 200⁰, zeigte $[\alpha]_D = +56^0$ und wurde Dextro-pimarsäure benannt. *A. Vesterberg*³⁾ beschrieb eine genaue Gewinnungsmethode dieser Säure; seine Angaben bezüglich der Eigenschaften der reinen Säure wurden von allen späteren Forschern bestätigt (Smp. 210—211⁰ und $[\alpha]_D = +72,5^0$) und die Dextro-pimarsäure wurde von verschiedenen Seiten als die einzige wirklich einheitliche Harzsäure bezeichnet. Sie ist jedenfalls gegen die Einflüsse von Säuren (besonders Eisessig⁴⁾) und höherer Temperatur⁵⁾ weit beständiger als die anderen bekannten in der Natur vorkommenden Fichtenharzsäuren, die schon bei geringfügigen Änderungen der Darstellungsbedingungen leicht in Isomere von oft wesentlich verschiedenem Schmelzpunkt und Drehungsvermögen übergehen. Die Dextro-pimarsäure nimmt dadurch jedenfalls unter den natürlichen Fichtenharzsäuren eine besondere Stellung ein und gleicht in ihrer Beständigkeit der aus der Abietinsäure des amerikanischen Kolophoniums durch Erhitzen

¹⁾ X. Mitt. vgl. *Helv.* **6**, 662 (1923).

²⁾ *Bl.* [2] **21**, 387 (1874).

³⁾ *B.* **18**, 3331 (1885); **19**, 2167 (1886); $[\alpha]_D$ ist wohl in Chloroform bestimmt.

⁴⁾ Dextro-pimarsäure kann aus Eisessig unverändert umkristallisiert werden.

⁵⁾ *A. Vesterberg*, *B.* **40**, 120 (1907).

auf 300° erhältlichen Säure vom Smp. 170—172° und $[\alpha]_D = +46^\circ$, die auch von heissem Eisessig nicht verändert wird¹⁾.

Schon *Cailliot* (l. c.) beobachtete neben der Dextro-pimarsäure im Galipot eine andere linksdrehende Säure, deren Reindarstellung später *A. Vesterberg*²⁾ einmal in kleiner Menge gelungen ist und die er als Lävopimarsäure bezeichnete³⁾. *G. Dupont*⁴⁾ hat dann kürzlich die Bedingungen beschrieben, unter denen die Isolierung dieser Säure in zuverlässiger Weise gelingt. Sie schmilzt bei 150—152°, zeigt $[\alpha]_D = -282,4^\circ$ und ist auch in ihren sonstigen Eigenschaften ein Antipode der Dextro-pimarsäure, da sie schon bei gelinder Temperaturerhöhung (etwa 80°), sowie von Essigsäure in der Kälte verändert wird. Durch Isomerisierung konnte sie auch mit den Abietinsäuren des amerikanischen Kolophoniums in direkte Beziehungen gebracht werden⁵⁾.

Das Vorkommen der Dextro-pimarsäure ist nicht auf das Galipot beschränkt. Sie soll nach *Rimbach*⁶⁾ auch im amerikanischen Kolophonium in geringer Menge enthalten sein, und *Vesterberg*⁷⁾ fand sie im Rohharz der Föhre (*Pinus silvestris*) auf.

Für die Isolierung der Dextro-pimarsäure wurde bisher in der Hauptsache immer die Vorschrift von *Vesterberg*⁷⁾ benützt. Sie beruht darin,

¹⁾ *Ruzicka* und *Meyer* *Helv.* **5**, 339 (1922). *F. Schulz*, *Ch. Z.* **41**, 667 (1917) beschreibt eine aus technischem Harzöl gewonnene Säure mit annähernd gleichen Konstanten (Smp. 171—173° und $[\alpha]_D = +53^\circ$), die gleich der Dextro-pimarsäure nicht autoxydabel ist (im Gegensatz zu den sonstigen Abietinsäuren) und sich sogar beim Erwärmen mit Mineralsäuren nicht ändert. Die Dextro-pimarsäure wird allerdings durch Chlorwasserstoff isomerisiert, vgl. *A. Vesterberg*, *B.* **19**, 2167 (1886).

²⁾ *B.* **20**, 3248 (1887).

³⁾ Über die Mengenverhältnisse, in denen diese beiden Säuren im Galipot enthalten sind, ist nichts zuverlässiges bekannt, um so weniger, als sich die reinen Säuren nur mit schlechter Ausbeute gewinnen lassen. Die Berechnungen von *G. Dupont*, *Bl.* [4] **29**, 725 (1921), nach der Formel von *Darmois*, unter der Voraussetzung, dass ausser diesen beiden Säuren keine anderen Isomeren im Galipot enthalten sind, leiden an starker Unsicherheit, da die Voraussetzung nicht bewiesen ist. *L. Tschugaeff* und *P. Tezaru*, *B.* **46**, 1771 (1913) folgern im Gegenteil aus optischen Daten der krystallisierten Rohsäurefraktionen des Galipots, dass darin mindestens drei Säuren enthalten sein müssen. Jedenfalls kommt die Dextro-pimarsäure in wesentlich grösserer Menge im Galipot vor, als nach den Ausbeuten bei der Isolierung gefolgert werden könnte.

⁴⁾ *Bl.* [4] **29**, 718 (1921).

⁵⁾ Vgl. darüber die ausführlicheren Angaben, *Helv.* **6** (Abh. X, S. 662).

⁶⁾ *Ber. pharm. Ges.* **6**, 61 (1896). Spätere Angaben über dieses Vorkommen sind uns aus der Literatur nicht bekannt.

⁷⁾ *B.* **38**, 4125 (1905).

dass Galipot oder fast wasserhelles¹⁾ französisches Kolophonium in zerkleinertem Zustande zunächst mehrmals mit etwas verdünntem Alkohol digeriert wird, dann krystallisiert man das ungelöste Produkt mehrmals aus Alkohol um²⁾. Es wird hierauf das Natriumsalz des so gewonnenen Säuregemisches wiederholt aus stark verdünnter Natronlauge umgelöst, bis es in Form perlmutterglänzender Blättchen erhalten wird. Die aus dem Natriumsalz freigemachten Säuren werden dann so lange aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, bis der Smp. auf 210—211° gestiegen ist³⁾. Die Ausbeute beträgt so 1½—2% des Galipots.

E. Knecht und *E. Hibbert*⁴⁾ beschrieben kürzlich ihre Beobachtungen, wonach sich bei längerem Autoxydieren des durch Umkrystallisieren aus Galipot erhältlichen Säuregemisches die Dextro-pimarsäure durch direktes weiteres Krystallisieren aus Alkohol und Eisessig in reiner Form gewinnen lässt. Eine weitere Methode dieser Autoren beruht darin, dass das krystallisierte Säuregemisch aus Galipot in verdünnter alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit behandelt wird; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und dann aus Alkohol umkrystallisiert, wobei die Ausbeute an reiner Dextro-pimarsäure ca. 10% von der krystallisierten Rohsäure beträgt⁵⁾.

E. Knecht und *E. Hibbert* verzichten ausdrücklich darauf, eine Erklärung für ihre beiden Methoden geben zu wollen. Uns will es scheinen, dass die erste Methode ganz plausibel ist, da infolge der Be-

¹⁾ Dunkelgefärbtes französisches Kolophonium ist dagegen nach unseren Erfahrungen zur Gewinnung der Dextro-pimarsäure ganz ungeeignet. Im Einklang damit stehen auch die Angaben von *Mach*, *M.* 15, 627 (1894), dem es nicht gelungen ist, aus französischem Kolophonium nach der Vorschrift von *Vesterberg* die Dextro-pimarsäure zu isolieren. Da ja die Dextro-pimarsäure bei der Umwandlung des Galipots in Kolophonium nicht verändert werden kann, lässt sich ein genauer Grund für obigen Umstand nicht angeben. Man kann nur vermuten, dass der Übergang der Begleitsäuren in Isomere (bei der Kolophoniumherstellung) eine derartige Verschiebung der Löslichkeitsverhältnisse zur Folge hat, dass beim Umkrystallisieren die Dextro-pimarsäure grossenteils in der Mutterlauge bleibt. Vgl. dazu auch *Helv.* 6 (Abh. X, S. 667).

²⁾ Und zwar so lange, bis eine Probe der Säure ein krystallisiertes Ammoniumsalz liefert.

³⁾ *G. Dupont* (l. c.) erwähnt, dass wechselweises Krystallisieren aus Alkohol und Eisessig für die Reindarstellung unbedingt erforderlich ist.

⁴⁾ *Journ. Soc. Dyers Colourists* 38, 221 (1922).

⁵⁾ Da die Ausbeute der Rohsäure aus dem Galipot nicht angegeben ist, kann die so erzielbare Ausbeute der Dextro-pimarsäure nicht mit der nach *Vesterberg* erhältlichen verglichen werden.

ständigkeit der Dextro-pimarsäure gegen Sauerstoff nur die Begleitsäuren autoxydiert werden und danach die Reinigung der ersteren erleichtert ist. Da die Ausbeute an der so erhältlichen Dextro-pimarsäure nicht angegeben wird, können die Vorteile dieses Verfahrens vorläufig nicht abgeschätzt werden. Das Natriumhypochlorit mag auch auf die Begleitsäuren oxydierend wirken¹⁾, unsere Versuche zeigten jedoch, dass man nach der Vorschrift von *Knecht* und *Hibbert* mit und ohne Zusatz von Natriumhypochlorit die gleichen Ausbeuten an Dextro-pimarsäure erhält. Wir fanden nämlich, dass es zur Gewinnung reiner Dextro-pimarsäure nur nötig ist, das Natriumsalz des in 20-proz. Ausbeute aus Galipot erhältlichen Säuregemisches mit viel Wasser zu digerieren, wobei sich das schwerlösliche Natrium-dextro-pimarat in Form der bekannten perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Die daraus durch Eisessig freigemachte Säure liefert nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton reine Dextro-pimarsäure vom Smp. 211° bis 212°, in einer Ausbeute von 11% der Rohsäure (entsprechend 2,2% des Galipots).

Diese Methode erscheint vorläufig als die zweckmässigste zur Gewinnung der Dextro-pimarsäure. Um aus dem Natriumsalz des Pimarsäuregemisches neben der Dextro- auch die Lävo-pimarsäure in einfacher Weise gewinnen zu können, haben wir die *Vesterberg-Dupont*-sche Vorschriften weiter dadurch wesentlich vereinfacht, dass wir das aus dem Natriumsalz durch Kohlendioxyd abgeschiedene Säuregemisch aus Aceton (statt Alkohol) fraktioniert krystallisierten. Es gelingt so ohne Anwendung von Eisessig, aus den schwerlöslichen Anteilen Dextro- und aus den leichtlöslichen Lävo-pimarsäure zu gewinnen. Die reine Dextro-pimarsäure schmolz bei 211—212° und zeigte $[\alpha]_D = +74,7^{\circ}$ (in 5-proz. Chloroformlösung). Die Ausbeute beträgt mindestens 2% des Galipots.

Nachdem wir uns so ein grösseres Quantum von Dextro-pimarsäure ohne allzugrosse Mühe beschaffen konnten, wobei wir uns der tatkräftigen Mitarbeit von Herrn *F. Vilim* in Prag zu erfreuen hatten, gingen wir dazu über, einige Fragen bezüglich der Konstitution dieser Säure näher zu bearbeiten. *L. Tschugaeff* und *P. Teearu*²⁾ hatten bei der katalytischen Hydrierung der Dextro-pimarsäure mit Platinschwarz in ätherischer Lösung eine Dihydrosäure erhalten und daraus den Schluss gezogen, dass die Dextro-pimarsäure eine tetracyclische einfach

¹⁾ Nach *Vesterberg*, B. 40, 120 (1907) und *Mach*, M. 15, 627 (1894) wird Abietinsäure von Natriumhypobromit oxydiert.

²⁾ B. 46, 1769 (1913).

ungesättigte Verbindung vorstellt, unter dem Vorbehalt, dass „die Pimarsäure keine besonders schwer hydrierbare Doppelbindung bzw. keinen aromatischen Rest enthält“. Da jedoch während der Reduktion die in Äther schwerlösliche Dihydrosäure aus der Lösung ausfällt, führten wir die Hydrierung¹⁾ in warmer Eisessiglösung aus, erhielten aber dabei auch nur ein Gemisch von Dihydrosäuren. Um zu prüfen, ob nicht doch bei der Dextro-pimarsäure gleich wie bei den meisten Abietinsäuren²⁾ eine schwer hydrierbare Doppelbindung vorliegt, bestimmten wir vorerst die Molekularrefraktion des Dextro-pimarsäuremethyl- und -äthylesters, die deutlich das Vorhandensein zweier Doppelbindungen anzeigen. Da sich bei verschiedenen Derivaten der Abietinsäure die Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen aus der Molekularrefraktion als zuverlässig erwiesen hatte^{2) 3)}, so dürfte auch dem obigen Ergebnis vielleicht mehr Beweiskraft für das *Vorkommen zweier Doppelbindungen in der Molekel der Dextro-pimarsäure* innewohnen, als etwa einer unter energischeren Bedingungen erzwungenen Darstellung einer Tetrahydrosäure, da dabei auch labile Ringbindungen gesprengt werden könnten.

Die zweifach ungesättigte Natur der Dextro-pimarsäure wird weiter gestützt durch ihr Verhalten gegen Ozon, wobei unter den gleichen Bedingungen wie bei der Abietinsäure⁴⁾ gleichfalls ein Tri-ozonid entsteht.

Weiter war von besonderem Interesse, die Dehydrierung der Dextro-pimarsäure zu untersuchen, um die Frage nach deren Beziehungen zu den isomeren Abietinsäuren beantworten zu können. Ein Dehydrierungsversuch der Dextro-pimarsäure ist in der Literatur nicht beschrieben; es ist nur bekannt, dass man auch aus französischem Kolophonium — das allerdings grösstenteils aus Säuren der Abietinsäuregruppe besteht — beim Behandeln mit Schwefel Reten erhält. Bei der Übertragung dieser Reaktion auf die Dextro-pimarsäure erhielten wir nun einen neuen Phenanthrenkohlenwasserstoff, dem auf Grund der bisherigen Analysen die Formel $C_{16}H_{14}$ zuerteilt werden muss. Eine endgültige Bestätigung der Formel erwarten wir erst von einer genaueren Untersuchung des Kohlenwasserstoffs. Nimmt man vorläufig an, dass die Dextro-pimarsäure gleich der Abietinsäure eine Dimethyl-isopropyl-dekahydro-phenanthren-carbonsäure (I) vorstellt, so kann man sich

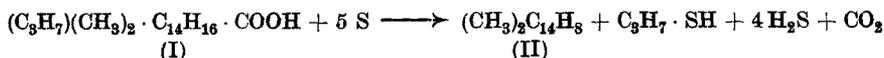
¹⁾ Die Reaktion soll noch unter energischeren Bedingungen untersucht werden.

²⁾ Helv. 5, 328 ff. (1922).

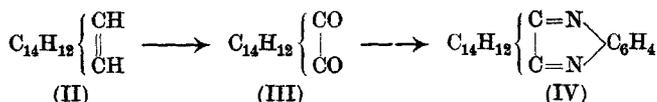
³⁾ Helv. 5, 586 ff. (1922).

⁴⁾ Helv. 5, 330 (1922).

die Entstehung eines Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{14}$ (II) bei der Dehydrierung durch gleichzeitige Abspaltung der Carboxyl- und der Isopropylgruppe erklären:



Die Isopropylgruppe müsste dann bei der Dextro-pimarsäure an einem quaternären Kohlenstoff gebunden sein und der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ wäre als Dimethyl-phenanthren aufzufassen. Als Stütze für die Annahme eines Phenanthrenringes gilt das mit Chromsäure erhaltene Chinon (III), welches durch Überführung ins Chinoxalin (IV) als Ortho-chinon charakterisiert wurde.



Es wurde schon oft versucht, eine Einteilung der Fichtenharzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ in einzelne Gruppen durchzuführen, wobei aber entweder falsche Voraussetzungen¹⁾ oder mehr nebensächliche Umstände²⁾ massgebend waren. Auf Grund der Dehydrierung kann man jetzt zum erstenmal mit Sicherheit zwei chemisch definierte Typen bei den Fichtenharzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ unterscheiden: die Hauptgruppe, die bei der Dehydrierung Reten liefert, möchten wir als *Abietinsäuregruppe*³⁾ bezeichnen und daneben bildet die *Dextro-pimarsäure* den ersten Vertreter einer neuen Gruppe.

Trennung der Dextro- und Lävo-pimarsäure.

(Mitarbeitet von F. Vilim).

25 kg Galipot wurden grob zerkleinert, viermal mit gleichen Gewichtsmengen 75-proz. Alkohols⁴⁾ digeriert und jedesmal durch Tücher stark abgepresst. Beim ersten Abpressen ist Vorsicht geboten, da die Masse zu leicht durchs Tuch geht. Es werden so 10 kg einer ziemlich festen Masse erhalten, die aus 80-proz. Alkohol bei 60° umkrystallisiert wurde, wobei 6,5 kg eines gut filtrierbaren weissen Krystallbreis abgeschieden werden.

¹⁾ H. Wienhaus, Z. ang. Ch. 1921, 254.

²⁾ J. Köhler, J. pr. [2] 85, 534 (1911).

³⁾ Hiezu gehört auch die Lävo-pimarsäure. Vergleiche die vorhergehende Abhandlung.

⁴⁾ Alle Angaben beziehen sich auf Volumprocente.

Der Smp. liegt bei ca. 130° und $[\alpha]_D = -ca. 70^{\circ 1)}$. Nach nochmaligem Umlösen unter den gleichen Bedingungen gewinnt man 5,1 kg Krystalle vom Smp. ca. 136° und $[\alpha]_D = -72^{\circ}$. Eine Probe davon gibt mit Ammoniak in Äther erwärmt das bekannte in Nadeln krystallisierende Ammoniumsalsz. Es wurde daher jetzt das ganze Säuregemisch bei 60° in 3-proz. wässriger Natronlauge gelöst und das beim Erkalten abgeschiedene Salz fünfmal aus wässriger Lösung bei 60° umkrystallisiert, wonach 2,5 kg der Natriumsalze erhalten wurden. Versucht man durch Einleiten von Kohlendioxyd in die kalte wässrige Lösung der Natriumsalze die Säuren freizumachen, so entsteht eine milchige Fällung, die sich nicht filtrieren lässt. Eine gut zu bearbeitende Abscheidung wird dagegen erhalten, wenn man das Einleiten in die auf 60° erwärmte Lösung durchführt. Das so gewonnene Gemisch von 1,9 kg der Pimarsäuren schmilzt bei ca. 160—175° und zeigt $[\alpha]_D = ca. -86^{\circ}$.

Die Säuren wurden jetzt in 10 Liter siedenden Acetons gelöst, und und das nach dem Erkalten Abgeschiedene wurde filtriert (Fraktion I). Die Mutterlauge wurde durch Eindampfen etwas konzentriert und das nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisierte Produkt wieder abgenutscht (Fraktion II). Diese Operation wurde noch viermal wiederholt; so wurden die Fraktionen III—VI erhalten. Schliesslich dampfte man die Mutterlauge, ohne die Lösung über 60° zu erhitzen, fast völlig ein und erzielte nach dem Abfiltrieren die Fraktion VII. Über die Konstanten und Mengenverhältnisse orientiert folgende Tabelle:

Fraktion	Smp.	$[\alpha]_D$	gr
I	186—193°	+0,2°	450
II	185—190°	-24°	290
III	170—175°	-76°	210
IV	150—156°	-150°	90
V	139—146°	-181°	80
VI	129—140°	-202°	200
VII	125—130°	-225°	280

Die Fraktionen I—III wurden weiter auf Dextro-pimarsäure und die Fraktionen V—VII auf die Lävo-säure²⁾ aufgearbeitet. So wurden

¹⁾ Wenn nicht anders vermerkt ist, bezieht sich $[\alpha]_D$ auf alkoholische Lösung.

²⁾ Über die Lävo-pimarsäure werden wir später berichten.

z. B. beim Umkrystallisieren der Fraktion I aus Aceton folgende Beobachtungen gemacht:

1.	Krystallisation Smp.	204—207°	$[\alpha]_D = +45,6$
2.	„	„ 208—210°	—
3.	„	„ 211—212°	$= +59,7°$

Der Smp. blieb bei weiterem Umkrystallisieren konstant. Im ganzen wurde so durch Krystallisieren aus Aceton 500 gr reine Dextropimarsäure gewonnen. Aus der Mutterlauge sind noch weitere Mengen zu holen, wenn man das Natriumsalz herstellt und mit viel Wasser digeriert, wobei nur das äusserst schwerlösliche Natrium-dextro-pimarat ungelöst bleibt.

Die spezifische Drehung der Dextro-pimarsäure wurde in verschiedenen Lösungen untersucht und dabei beobachtet:

$$[\alpha]_D^{18} = +57,7° \text{ in } 0,48\text{-proz. Lösung in absol. Alkohol}$$

$$[\alpha]_D^{19} = +59,7° \text{ in } 2,9\text{-proz. Lösung in absol. Alkohol}$$

$$[\alpha]_D^{17} = +74,7° \text{ in } 5\text{-proz. Lösung in Chloroform.}$$

Vereinfachte Isolierung der Dextro-pimarsäure aus Galipot.

(Mitbearbeitet von H. Schinz).

Methode a. Will man bei der Aufarbeitung des Galipots nur die Dextropimarsäure gewinnen, so kann natürlich auch über 60° erhitzt werden. Es wird dann obige Vorschrift zweckmässig so abgeändert, dass man das durch Umkrystallisieren des Galipots erhaltene Säuregemisch (nachdem die Bildung von krystallisiertem Ammoniumsalz konstatiert wurde) in heisser Natronlauge auflöst, wobei auf 100 gr Säure 15 gr Natriumhydroxyd in 2000 cm³ Wasser genommen wurden. Nach eintägigem Stehen in der Kälte werden die abgeschiedenen, mehrere Millimeter breiten, perlmutterglänzenden Blättchen des Natrium-dextro-pimarats (nicht völlig rein!) abfiltriert, in 4 Liter kochenden Wassers gelöst und mit verdünnter Essigsäure gefällt. Die so gewonnene Säure schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton schon bei 206° und nach weiterem zweimaligem Umlösen konstant bei 211°. Die Ausbeute beträgt 11% der rohen Säure (von vor der Herstellung der Natriumsalze).

Methode b. Das rohe Säuregemisch, das ein krystallisiertes Ammoniumsalz liefert und zur Überführung ins Natriumsalz nach obiger Vorschrift geeignet ist, kann auch noch in anderer Weise, als nach dem im vorigen Abschnitt in Anlehnung an die *Vesterberg-Dupont'sche* Methode beschriebenen Arbeitsgang, aus Galipot erhalten werden. Die ätherische Lösung des Galipots wird etwa achtmal mit Natriumbicarbonatlösung durch-

geschüttelt und hierauf viermal mit Wasser gewaschen. Das aus der Bicarbonatlösung durch Ansäuern mit Essigsäure abgeschiedene Säuregemisch krystallisiert auch nach wochenlangem Stehen nicht und entspricht wohl in der Hauptsache dem bei der *Vesterberg*'schen Vorschrift durch Digerieren des Galipots mit Alkohol entfernbaren amorphen Produkten. Die in Äther verbliebenen (in Bicarbonat unlöslichen) Säuren krystallisieren nach dem Verdampfen des Lösungsmittels¹⁾ fast vollständig, werden abgenutscht und schmelzen nach dreimaligem Umlösen aus Aceton bei ca. 140—145°, $[\alpha]_D = -41^\circ$ (in 4-proz. alkohol. Lösung).

Ozonid der Dextro-pimarsäure.

Durch eine Lösung von 1 gr reiner Säure in 20 cm³ Kohlenstoff-tetrachlorid wurde unter Eiskühlung 15 Stunden ein mit 5-proz. Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschener²⁾ Ozonstrom geleitet. Der abgeschiedene farblose, pulverige Niederschlag wurde filtriert und mehrmals mit Kohlenstofftetrachlorid gewaschen. Zur Analyse wurde er einige Tage im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet. Das 1 gr betragende Produkt schmilzt unter starker Zersetzung bei etwa 90°.

0,1080 gr Subst. gaben 0,2152 gr CO₂ und 0,0644 gr H₂O

C ₂₀ H ₂₈ O ₂ · O ₃	Ber. C 54,03	H 6,47%
C ₂₀ H ₃₀ O ₂ · O ₃	„ „ 53,79	„ 6,77%
	Gef. „ 54,37	„ 6,67%

Auch hier bleibt es gerade so wie bei der Abietinsäure³⁾ vorläufig ungewiss, ob es sich um ein Additionsprodukt von 3 Mol Ozon an die unveränderte Dextro-pimarsäure oder an eine Dehydro-säure C₂₀H₂₈O₂ handelt.

Molekularrefraktion des Methyl- und Äthylesters der Dextro-pimarsäure.

Die beiden Ester waren schon von *A. Vesterberg*⁴⁾ durch Behandeln des Silbersalzes mit den Alkyljodiden hergestellt und analysiert worden. Wir gewannen das Silbersalz durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Natrium-dextro-pimarats (zubereitet durch Lösen der berechneten Menge Natrium in Alkohol und Aufkochen mit der Dextro-pimarsäure)

¹⁾ Bei Anwesenheit von viel Terpentinöl im Galipot ist es zur Beschleunigung der Krystallisation zweckmässig, diese Säuren zunächst aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natronlauge und Wasser auszuziehen und dann aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure zu fällen.

²⁾ Nach *Harries*, B. 45, 936 (1912).

³⁾ *Ruzicka und Meyer*, Helv. 5, 327 (1922).

⁴⁾ B. 19, 2171, 2172 (1886).

mit einer alkoholischen Silbernitratlösung. Das vollständig trockene Silbersalz wurde in absolut ätherischer Lösung mit den Alkyljodiden gekocht, und die Lösung nach dem Filtrieren mit verdünnter Natronlauge und Wasser zur Entfernung von geringen Mengen nicht veresterter Dextro-pimarsäure geschüttelt. Zur Reinigung wurden die Ester im Hochvakuum destilliert, wobei sie zunächst als farblose, dickflüssige Öle übergehen, die nach einiger Zeit in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Vesterberg* vollständig krystallisieren. Der Methyl-ester siedet bei 149—150° (0,03 mm) und der Äthylester bei 169—170° (0,2 mm). Die Bestimmung der Lichtbrechung und der Dichte geschah bei Zimmertemperatur in unterkühlter, flüssiger Form, die meistens genügend lange haltbar war, trotzdem der Methylester bei 69° und der Äthylester bei 52° schmelzen¹⁾. In folgender Tabelle sind die Konstanten und Molekularrefraktionen der beiden Ester zusammengestellt und zum Vergleich die entsprechenden Daten der Abietinsäure und der Pinabietinsäure-derivate beigefügt.

Methylester.

<i>Dextro-pimarsäure</i>	$d_4^{19} = 1,030$	$n_D^{19} = 1,5208$	$M_D = 93,50$
Abietinsäure ²⁾	$d_4^{17} = 1,049$	$n_D^{17} = 1,5352$	$M_D = 93,89$
Pinabietinsäure ³⁾	$d_4^{21} = 1,050$	$n_D^{21} = 1,5268$	$M_D = 92,58$
$C_{21}H_{32}O_2$ $\bar{1}$			Ber. $M_D = 91,56$
$C_{21}H_{32}O_2$ $\bar{2}$			Ber. $M_D = 93,29$

Äthylester.

<i>Dextro-pimarsäure</i> a.	$d_4^{14} = 1,013$	$n_D^{14} = 1,5151$	$M_D = 98,22$
b. ⁴⁾	$d_4^{16} = 1,016$	$n_D^{16} = 1,5150$	$M_D = 97,97$
Abietinsäure ⁵⁾	$d_4^{16} = 1,031$	$n_D^{16} = 1,5248$	$M_D = 98,02$
Pinabietinsäure ³⁾	$d_4^{21} = 1,034$	$n_D^{21} = 1,5213$	$M_D = 97,32$
$C_{22}H_{34}O_2$ $\bar{1}$			Ber. $M_D = 96,20$
$C_{22}H_{34}O_2$ $\bar{2}$			Ber. $M_D = 97,92$

Die für die Molekularrefraktion der Dextro-pimarsäure-ester gefundenen Werte stimmen also ebenso wie die der Abietinsäure gut auf zwei Kohlenstoffdoppelbindungen.

¹⁾ *Vesterberg*, B. 19, 2171, 2172 (1886).

²⁾ *Ruzicka* und *Meyer*, Helv. 5, 330 (1922).

³⁾ *Aschan* und *Virtanen*, A. 424, 174 (1921).

⁴⁾ Doppelbestimmung bei einem Ester einer zweiten Darstellung.

⁵⁾ Vgl. eine spätere Arbeit. Der Ester wurde durch alkoholische Schwefelsäure hergestellt.

Gewinnung der Dihydro-dextro-pimarsäure.

Reinste Dextro-pimarsäure wurde in der 15-fachen Menge Eisessig gelöst und nach dem Versetzen mit $\frac{1}{10}$ des Gewichts Platinschwarz und Füllen des Reduktionskolbens mit Wasserstoff das Gemisch zunächst auf etwa 70° erwärmt und dann erst mit dem Schütteln begonnen. Es sollte dadurch bewirkt werden, dass die Hydrierung nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, sondern ausschliesslich bei 70° vor sich geht. Nachdem 1 Mol Wasserstoff aufgenommen war, konnte durch Aktivieren des Platins mittels Luft keine weitere Wasserstoffabsorption mehr erzielt werden. Das aus der Eisessiglösung durch Wasserzusatz ausgefällte Produkt wurde nach dem Trocknen dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wonach der bei weiterem Umlösen konstant bleibende Smp. 239—240° erreicht wurde¹⁾.

$[\alpha]_D = +14,5^\circ$ (in 0,5-proz. alkohol. Lösung).

Aus der Mutterlauge wurde ein unscharf bei ca. 225—228° schmelzendes (sintert schon bei ca. 200°) Säuregemisch erhalten. Die Analysen beider Präparate stimmen gut auf die Dihydrosäure, woraus zu folgern wäre, dass bei der Reduktion ein Gemisch isomerer Säuren entstanden ist. Die Dihydrosäure entfärbt Brom in Schwefelkohlenstofflösung und ist, ganz analog wie die Dihydro-abietinsäuren, gegen Kaliumpermanganat in wässriger sowie Acetonlösung ziemlich beständig.

Analyse der Säure vom Smp. 239—240°:

0,1390 gr Subst. gaben 0,4027 gr CO₂ und 0,1327 gr H₂O

C₂₀H₃₂O₂ (Dihydro) Ber. C 78,88 H 10,60%

C₂₀H₃₄O₂ (Tetrahydro) „ „ 78,36 „ 11,19%

Gef. „ 79,05 „ 10,68%

Analyse der Säure vom Smp. 225—228°:

0,1594 gr. Subst. gaben 0,4604 gr CO₂ und 0,1530 gr H₂O

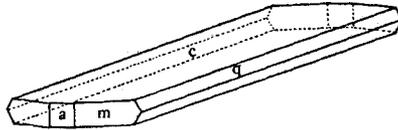
0,1378 gr Subst. gaben 0,3976 gr CO₂ und 0,1300 gr H₂O

Gef. C 78,81; 78,72 H 10,74; 10,55%

Herr Dr. E. Widmer, der auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. P. Niggli die Dihydro-säure vom Smp. 239—240° krystallographisch untersucht hat, berichtet darüber wie folgt:

¹⁾ Tschugaeff und Teearu, B. 46, 1773 (1913), beobachteten bei der in ätherischer Lösung reduzierten Säure Smp. 240—241° und $[\alpha]_D = +19,4^\circ$ (in 0,56-proz. alkohol. Lösung).

Die Dihydro-dextro-pimarsäure zeigt rhombische Symmetrie und besitzt ein Achsenverhältnis von $a : b : c = 0,681 : 1 : 1,892$.



Die Krystalle sind nach der a -Achse gestreckt und tafelig ausgebildet nach $c \{001\}$. Beobachtet wurden die Formen: $c \{001\}$, $m \{110\}$, $q \{011\}$ und $a \{100\}$.

Die matten und angeätzten Flächen erlauben keine sehr genaue Messung. Immerhin lässt sich eine sehr weitgehende Übereinstimmung erkennen zwischen dieser Dihydro-dextropimarsäure und der von *G. Aminoff*¹⁾ gemessenen, nach *Tschugaeff* und *Teearu* hergestellten. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Neue Dihydro-dextro-pimarsäure	Acide dihydro-dextro-pimarique n. <i>Aminoff</i> .
Mittelwerte	Mittelwerte
$c : q = (001) : (011) = 62^{\circ} 02'$	$62^{\circ} 11'$
$a : m = (100) : (110) = 34^{\circ} 16'$	$34^{\circ} 9'$

In der Dihydro-dextro-pimarsäure liegt die optische Achsenebene parallel zu $a \{100\}$. Die spitze positive Bisektrix n_{γ} liegt parallel zur c -Achse.

Der Vergleich dieser Säure mit der von *Vesterberg* beschriebenen Dextro-pimarsäure zeigt uns eine grosse Verwandtschaft zwischen diesen beiden Körpern. Die Dextro-pimarsäure krystallisiert ebenfalls rhombisch mit $a : b : c = 0,7056 : 1 : 1,8936$, einem Achsenverhältnis, das bloss im Wert der a -Achse einen nennenswerten Unterschied erkennen lässt. Der Habitus ist auch hier ein tafeliger nach $c \{001\}$, gestreckt nach der a -Achse. Die optische Achsenebene liegt, übereinstimmend mit den Verhältnissen der Dihydrosäure, parallel zu $a \{100\}$, ihre spitze positive Bisektrix n_{γ} parallel zur c -Achse.

Dehydrierung der Dextro-pimarsäure mit Schwefel.

160 gr reiner Dextro-pimarsäure wurden mit 85 gr Schwefel (= 5 Atom) fein verrieben und in vier Portionen im Ölbade von 180° allmählich im Laufe von 15 Stunden bis auf 250° erhitzt, wobei neben Schwefelwasserstoff auch Merkaptan deutlich am Geruch zu erkennen ist. Das Reaktionsprodukt wurde im Hochvakuum destilliert (Ölbade bis 290°), wobei im ganzen 60 gr einer rotgelben, zähen Masse übergehen. Das Rohprodukt wurde dann weiter im Hochvakuum (0,03 mm) fraktioniert und dabei erhalten:

1. Sdp. $165-175^{\circ}$	10,3 gr	diokes, hellgelbrotes Öl
2. „ $175-185^{\circ}$	4,1 gr	„ „ „ „
3. „ $185-195^{\circ}$	8,2 gr	zähes, „ „
4. „ $195-205^{\circ}$	13,3 gr	glasige, rotgelbe Masse
5. „ $205-215^{\circ}$	11,1 gr	„ „ „
6. „ $215-225^{\circ}$	8,2 gr	„ „ „

¹⁾ Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, VI., No. 19 (1917); ref. in Monit. scientif. 1921, 73.

Alle Fraktionen wurden in kochendem absoluten Alkohol gelöst. Aus den ersten drei schieden sich Öle ab, dagegen aus den höher siedenden Anteilen schwefelhaltige Krystalle, die noch eingehender untersucht werden sollen. Da dem Siedepunkt nach der Phenanthrenkohlenwasserstoff in den tiefsten Anteilen zu erwarten ist, wurden diese (1—3) mit der gleichen Gewichtsmenge Pikrinsäure bis zur klaren Lösung in Alkohol erwärmt. Nach dem Erkalten erstarren die Ansätze zu einem rotbraunen Krystallbrei, der abfiltriert und mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Pikrat in Form bräunlichgelber Nadeln erhalten. Aus den Mutterlaugen wurden weitere Anteile gewonnen. Aus dem gesamten Pikrat wurde durch Erwärmen mit Ammoniak am Wasserbade der Kohlenwasserstoff regeneriert. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser auf etwa 1 Liter aufgefüllt und der feste Kohlenwasserstoff abgenutscht. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in Äther gelöst und mit Wasser geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers erstarrt der Rückstand (ca. 10 gr) zu Blättchen vom Aussehen des Retens. Um geringe Mengen gefärbter Verunreinigungen abzutrennen, wurde der Kohlenwasserstoff im Hochvakuum destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert. Die in den letzten Mutterlaugen enthaltenen Anteile krystallisieren schlecht und wurden daher im Hochvakuum über Natrium destilliert, wonach das Destillat wieder besser krystallisierbar wird. Der reine Kohlenwasserstoff schmilzt bei 86° und ändert bei weiterem Umlösen den Smp. nicht¹⁾. Bei langsamem Krystallisieren können schön ausgebildete sechseckige Täfelchen erhalten werden, gewöhnlich scheiden sich jedoch Blättchen vom Aussehen des Retens ab. Beide Krystallformen sind chemisch identisch und liefern auch die gleichen Derivate²⁾.

4,387 mgr Subst. gaben 14,930 mgr CO₂ und 2,563 mgr H₂O
 4,398 mgr Subst. gaben 14,980 mgr CO₂ und 2,611 mgr H₂O
 C₁₆H₁₄ Ber. C 93,15 H 6,84%
 Gef. „ 92,85; 92,94 „ 6,54; 6,64%

Pikrat. Das aus dem reinen Kohlenwasserstoff in alkoholischer Lösung hergestellte Pikrat besteht aus gelben Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 131—132° schmelzen und bei

¹⁾ Mit Reten (Smp. 98°) gemischt, entsteht keine Schmelzpunktsdepression, dagegen schmilzt die Mischung mit Methylreten (Helv. 5, 591 (1922), Smp. 79°) bei ca. 65°.

²⁾ Die Mikroanalysen wurden ausgeführt von Dr. W. Dautwitz, Mikrochemisches Laboratorium, Zürich, Feldeggstrasse 83.

weiterem Umlösen den Smp. nicht ändern. Die Mischprobe mit dem bei 124° schmelzenden Reten-pikrat schmilzt bei 116—117°.

4,265 mgr Subst.	gaben 9,495 mgr CO ₂ und 1,539 mgr H ₂ O	
3,868 mgr Subst.	gaben 8,592 mgr CO ₂ und 1,373 mgr H ₂ O	
2,223 mgr Subst.	gaben 0,190 cm ³ N ₂ (15°, 727 mm)	
2,130 mgr Subst.	gaben 0,185 cm ³ N ₂ (15°, 727 mm)	
C₁₆H₁₄ · C₆H₃O₇N₃		
Ber. C 60,66	H 3,95	N 9,65%
Gef. „ 60,74; 60,60	„ 4,03; 3,97	„ 9,69, 9,85%

Styphnat. Beim Mischen der alkoholischen Lösungen des Kohlenwasserstoffes und der molekularen Menge Trinitroresorcin entsteht eine gelbe Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 159° schmilzt. Die gelben Nadelchen ändern bei weiterem Umkrystallisieren den Smp. nicht.

4,763 mgr Subst.	gaben 10,190 mgr CO ₂ und 1,487 mgr H ₂ O	
4,128 mgr Subst.	gaben 8,821 mgr CO ₂ und 1,410 mgr H ₂ O	
2,877 mgr Subst.	gaben 0,235 cm ³ N ₂ (15°, 727 mm)	
3,280 mgr Subst.	gaben 0,269 cm ³ N ₂ (15°, 727 mm)	
C₁₆H₁₄ · C₆H₃O₈N₃		
Ber. C 58,51	H 3,81	N 9,31%
Gef. „ 58,34; 58,30	„ 3,49; 3,82	„ 9,26; 9,30%

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Styphnat titriert. Die Substanzproben versetzte man mit 5 cm³ absolutem Aether und 10 cm³ ausgekochtem Wasser und titrierte in Gegenwart von Phenolphthalein mit Barytwasser. Vergleichsweise sei auch eine Titration von Reten-styphnat angegeben.

a) 0,0895 gr Reten-styphnat verbrauchten 15,9 cm³ $\frac{1}{42,7}$ n. Bariumhydroxyd
C₁₈H₁₈ · C₆H₃O₈N₃ Mol.-gew. Ber. 479,2 Gef. 480,6

b) 0,1303 gr des C₁₆H₁₄-styphnats verbrauchten 24,55 cm³ $\frac{1}{42,7}$ n. Bariumhydroxyd
C₁₆H₁₄ · C₆H₃O₈N₃ Mol.-gew. Ber. 451,2 Gef. 453,3

Chinon. 1,25 gr des reinen Kohlenwasserstoffes wurden in 3,8 cm³ Eisessig gelöst und mit 2,5 gr Chromtrioxyd in 14 cm³ Eisessig drei Stunden am Wasserbade erhitzt. Der nach eintägigem Stehen abfiltrierte Krystallbrei wird mit eiskaltem Alkohol gewaschen, wonach er bei 160° schmilzt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren steigt der Smp. der roten Nadeln auf 166° und bleibt bei weiterem Umlösen konstant. Das genau gleiche Produkt wurde auch aus zwei anderen, weniger reinen Proben des Kohlenwasserstoffes erhalten¹⁾.

¹⁾ Nach *Bamberger* und *Hooker*, A. 229, 105 (1885) kann bei der Verbrennung von Retenchinon und Retenchinnoxalin nur beim Mischen mit Bleichromat ein richtiger Kohlenstoffwert erhalten werden. Bei obigen Mikroanalysen wurde ohne Mischung mit Bleichromat gearbeitet.

4,274 mgr Subst. gaben 12,630 mgr CO₂ und 1,985 mgr H₂ O

C₁₆H₁₂O₂ Ber. C 81,32 H 5,12%
 Gef. „ 80,63 „ 5,20%

Chinoxalin. 0,21 gr des reinen Chinons wurden in konzentrierter Eisessiglösung mit einer alkohol. Lösung von 0,10 gr o-Phenylendiamin am Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten abgeschiedenen Nadelchen schmelzen bei 198°, um nach einmaligem Umlösen aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol den konstant bleibenden Smp. 194° zu erreichen. Das Chinoxalin besteht aus schwach gefärbten Nadeln¹⁾.

4,576 mgr Subst. gaben 14,290 mgr CO₂ und 2,136 mgr H₂O

2,916 mgr Subst. gaben 0,224 cm³ N₂ (16°, 727 mm)

3,010 mgr Subst. gaben 0,236 cm³ N₂ (16°, 727 mm)

C₂₂H₁₆N₂ Ber. C 85,65 H 5,24 N 9,08%
 Gef. „ 85,19 „ 5,22 „ 8,68; 8,86%

In folgender Tabelle seien die Schmelzpunkte des Kohlenwasserstoffs C₁₆H₁₄ und seiner Derivate mit denen des Retens und Methylretens vergleichsweise zusammengestellt:

	Reten	Methyl-reten	Neuer Kohlenwasserstoff
Kohlenwasserstoff . .	98°	79°	86°
Pikrat	124°	—	131°
Styphnat	142°	—	159°
Chinon	197°	147°	166°
Chinoxalin	164°	165°	194°

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Vergl. Fussnote 1 auf S. 690.

Höhere Terpenverbindungen XII¹⁾. Zur Kenntnis des Fichtelits und der Stereochemie hydrierter Phenanthrenderivate

von

L. Ruzicka, Fr. Balas und H. Schinz.

(4. VI. 23.)

1. Über die Konstitution des Fichtelits.

Der Fichtelit wurde von *Fikentscher* an vertorften Föhrenstämmen aufgefunden und später noch öfters in verschiedenen Ländern an alten Fichtenresten im Torf und Moor angetroffen, teils allein, teils gemeinsam mit Reten. *Bromeis*²⁾ gelang dann die Reindarstellung des Fichtelits vom richtigen Smp. 46°. Während schon *Bromeis* und später auch *Hell*³⁾ richtige Analysen des Fichtelits ausgeführt hatten, war *Hell* auf Grund falscher Werte der Dampfdichtebestimmung der Meinung, dass der Fichtelit ein Sesquiterpen- oder ein Triterpenderivat sei. Kurz darauf konnten *Bamberger* und *Strasser*⁴⁾ beim Arbeiten unter Sauerstoffausschluss Werte bei der Dampfdichtebestimmung erzielen, die mit der Formel $C_{18}H_{32}$ im Einklang stehen⁵⁾ und sprechen daher die Vermutung aus, dass der Fichtelit wahrscheinlich das vollständig hydrierte Reten vorstellt und beide als Umwandlungsprodukte der Harzverbindungen beim Vertorfungsprozess zu betrachten sind. Ein exakter Beweis für die direkten Beziehungen zwischen diesen beiden fossilen Kohlenwasserstoffen war aber bis heute noch nicht gelungen, denn der Fichtelit erwies sich als äusserst widerspenstig bei Versuchen, charakterisierbare Verbindungen daraus zu gewinnen. *Bamberger* und *Strasser*⁴⁾ liessen auf Fichtelit die verschiedensten Oxydationsmittel einwirken, wobei der Kohlenwasserstoff entweder unverändert blieb oder zu weitgehend abgebaut wurde. Verschiedene Dehydrierungs-

¹⁾ XI. Mitt. Helv. 6, 677 (1923).

²⁾ A. 37, 304 (1841).

³⁾ B. 22, 499 (1889).

⁴⁾ B. 22, 3361 (1889).

⁵⁾ Auch die Molekulargewichtsbestimmungen von *Plzak* nach der kryoskopischen Methode stimmen damit überein, Z. Kr. 44, 341 (1908).

operationen blieben auch ohne nennenswerten Erfolg, so Überleiten über glühendes Bleioxyd¹⁾, Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Zinkstaubdestillation, Kochen mit Platinschwamm im Sauerstoffströme und Erhitzen mit Schwefel. Auch Behandeln mit der für die Überführung in Reten berechneten Menge Jod führte nur zu Schmierem, dagegen konnte beim Erhitzen des Fichtelits mit 1 Mol Jod ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der Dehydro-fichtelit $C_{18}H_{30}$ erhalten werden, den sowohl *Bamberger* und *Strasser* wie auch *Spiegel*²⁾ als identisch betrachten mit dem von *Liebermann* und *Spiegel*³⁾ durch Reduktion des Retens mit Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen Dodekahydro-reten $C_{18}H_{30}$. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind jedoch flüssig und irgend ein chemischer Zusammenhang wurde nicht aufgefunden. Eine vollständige Reduktion des Retens zum Perhydro-reten $C_{18}H_{32}$ ist erst *Ipatiew*⁴⁾ durch katalytische Reduktion mit Nickel unter hohem Druck und Temperatur gelungen, aber auch dieser Kohlenwasserstoff ist flüssig und konnte zu Fichtelit in keine Beziehungen gebracht werden.

Wenn man auch annimmt, dass die Formel $C_{18}H_{32}$ für Fichtelit richtig ist, so übersahen die genannten Autoren doch ein wesentliches Hindernis für eine synthetische Gewinnung des Fichtelits aus Reten, und zwar die optische Aktivität des ersteren. *P. Walden*⁵⁾ fand für eine Chloroformlösung des Fichtelits $[\alpha]_D = +19,0^\circ$ und *Plzak* (l. c.) bei einem Präparat aus *Borkovic*⁶⁾ in Böhmen $[\alpha]_D = +18,08^\circ$. Da uns Herr Prof. Dr. *Fr. Plzak* in Prag von diesem reinen Fichtelit (Smp. 46°) eine grössere Menge in freundlicher Weise überliess, unternahmen wir eine erneute Untersuchung des interessanten Kohlenwasserstoffs. Trotzdem *Bamberger* und *Strasser* keinen Erfolg bei der Dehydrierung des Fichtelits mit Schwefel aufzuweisen hatten⁷⁾, wiederholten wir diese Operation und erhielten dabei reichliche Mengen von Reten⁸⁾.

30 gr Fichtelit wurden mit 25,7 gr Schwefel (7 Atom) im Ölbade während 20 Stunden allmählich von 180° bis auf 250° erhitzt, wonach die Gasentwicklung aufhörte. Das Reaktionsprodukt wurde direkt

¹⁾ Vergl. auch *Bamberger*, B. 22, 635 (1889).

²⁾ B. 22, 3369 (1889).

³⁾ B. 22, 780 (1889).

⁴⁾ B. 42, 2092 (1909).

⁵⁾ Ch. Z. 30, 393 (1900).

⁶⁾ Der Fichtelit von *Borkovic* ist vollständig frei von Reten.

⁷⁾ Die Aufarbeitungsmethode dieser Autoren ist wahrscheinlich nicht zweckmässig.

⁸⁾ Diese Reaktion ist umso bemerkenswerter, als es nicht gelungen ist, die Entstehung von Cadalin beim Behandeln von Tetrahydro-cadinen mit Schwefel nachzuweisen, *Helv.* 5, 357 (1922).

bei 12 mm destilliert und das gesamte Destillat (bis Ölbad 300°) nochmals bei 12 mm in zwei Fraktionen zerlegt:

1. Sdp. 182—186°, ca. 8 gr, ziemlich dünnflüssiges, gelbes Öl, wohl aus unverändertem Fichtelit und partiellen Dehydrierungsprodukten bestehend, und weder ein Pikrat noch ein Styphnat liefernd.

2. Sdp. hauptsächlich 210—230°, ca. 4 gr, erstarrt nach einigem Stehen grösstenteils zu Krystallen. Diese wurden abgenutscht und schmelzen nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol bei 98°. Die weissen Blättchen geben, mit dem gleich aussehenden und schmelzenden Reten gemischt, keine Schmelzpunktsdepression. Auch das daraus hergestellte Pikrat erwies sich nach Smp. und Mischprobe (124°) als identisch mit Retenpikrat.

Dadurch sind nun *die Beziehungen des Fichtelits zum Reten und den Abietinsäuren klargelegt* und wir halten es für möglich, dass der Fichtelit ein Zwischenprodukt bei der Vertorfung der Fichtenharzsäuren der Abietinsäuregruppe zum Reten darstellt.

Im Zusammenhang damit möchten wir gleich auch einen noch unsicheren Punkt der Konstitution des Fichtelits berühren. Es ist keineswegs sicher, dass die Formel desselben $C_{18}H_{32}$, entsprechend Perhydroteten, sein muss; es kommt dafür auf Grund der Analysen und der Molekulargewichtsbestimmungen ebenso gut auch die Formel $C_{19}H_{34}$ also einer decarboxylierten Tetrahydro-abietinsäure, in Betracht. Die Analysenwerte und Molekulargewichte der beiden Formeln liegen zu nahe beieinander, um eine auch nur einigermaßen sichere Unterscheidungsmöglichkeit zu bieten. Wir untersuchten daher noch die Molekularrefraktion, ohne aber zu einem klaren Ergebnis in dieser Richtung kommen zu können. Es wurde sowohl eine Bestimmung im unterkühlten Zustand wie bei 58° ausgeführt.

$$\begin{array}{ll} d_4^{22} = 0,9380 & n_D^{20} = 1,5052 \\ d_4^{58} = 0,9185 & n_D^{58} = 1,4942 \end{array}$$

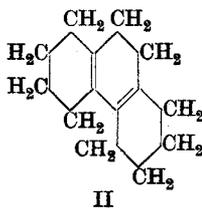
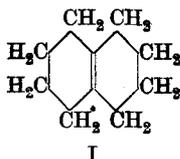
$$M_D \text{ ber. für } C_{18}H_{32} = 78,72; \text{ gef. } M_D^{22} = 78,54 \text{ und } M_D^{58} = 78,72$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{34} = 83,34; \text{ gef. } M_D^{22} = 82,92 \text{ und } M_D^{58} = 83,16$$

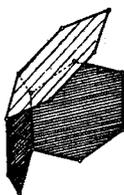
2. Über die Stereochemie hydrierter Phenanthrenderivate.

Eine weitere Unsicherheit bezüglich der Konstitution des Fichtelits wie auch der anderen hydrierten Phenanthrenabkömmlinge liegt noch darin begründet, dass bei diesen Verbindungen eine verschiedene gegenseitige Lagerung einzelner Ringe möglich ist, auf die bisher noch nicht hingewiesen wurde.

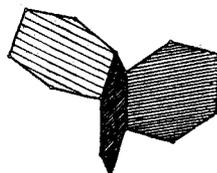
Mit Hilfe des Aufbaus des Naphtalin- und Phenanthrenringes aus Tetraädermodellen lässt sich zeigen, dass bei diesen Ringsystemen die einzelnen Sechsringe in der gleichen Ebene liegen und dies gilt auch bei den hydrierten Derivaten so lange, als noch die Kondensationsstellen durch Kohlenstoffdoppelbindungen gebildet werden, wie z. B. bei den Verbindungen I und II:



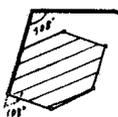
Befinden sich an den Kondensationsstellen der Sechsringe einfache Bindungen, so müssen die benachbarten Ringe miteinander den bekannten normalen Winkel der Kohlenstoffvalenzen von ca. 109° bilden, unter Voraussetzung natürlich, dass sich bei der Ringkondensation nur die cis-Valenzen der beiden gemeinsamen Kohlenstoffatome beteiligen. Für das Dekahydro-naphtalin kommt man so nur zu einem Modell, dem Grundring der entsprechend hydrierten Sesquiterpenverbindungen. Beim Tetradekahydro-phenanthren, dem Grundring des Fichtelits und der Tetrahydro-fichtenharzsäuren hat man jedoch zwei Möglichkeiten: die beiden äusseren Ringe können zu einander in Cis- oder in Trans-Stellung stehen, entsprechend den Fig. III und IV:



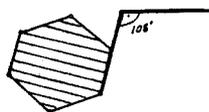
III cis.



IV trans.



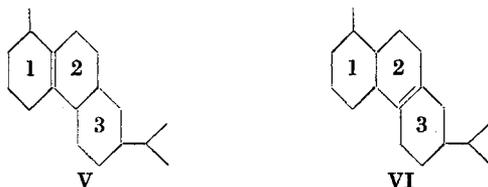
IIIa Projektion von III ¹⁾



IVb Projektion von IV ¹⁾

¹⁾ Statt „108°“ soll es heissen: 109°.

Eine weitere Isomeriemöglichkeit besteht noch bei solchen Dodekahydro-phenanthren-derivaten, die in den beiden äusseren Ringen ungleich substituiert sind (wie z. B. die Retenabkömmlinge). Liegt nämlich die Kohlenstoffdoppelbindung an einer Ringkondensationsstelle,



so sind wieder zwei Ring-isomerien möglich: entweder liegen die Ringe 1 und 2 (Fig. V) oder diejenigen 2 und 3 (Fig. VI) in einer Ebene, mit welcher der restierende Ring einen Winkel von ca. 109° bildet.

Alle diese Isomerien können bei den Reten- und Abietinsäureabkömmlingen noch durch verschiedene cis-trans-Stellungen der einzelnen Substituenten ungemein vermehrt werden, so dass das Auftreten der zahlreichen — oft äusserst labilen — Isomeren in dieser Gruppe keineswegs wundernimmt.

Schliesslich wäre noch von Interesse, zu prüfen, ob in den physikalischen¹⁾ Eigenschaften wenigstens die gröberen Isomerieunterschiede (hauptsächlich die cis-trans-Stellung der Ringe) ausgeprägt sein werden. *Auwers*²⁾ und *Skita*³⁾ haben in letzter Zeit wiederholt darauf hingewiesen, dass sich bei mehrfach substituierten Hexahydro-benzolderivaten die cis-Verbindungen durch höhere Dichte⁴⁾ von den entsprechenden trans-Derivaten unterscheiden. Es sei hier nur als Beispiel ein besonders krasser Fall angeführt⁵⁾:

cis-Hexahydro-p-xylol $d = 0,795$

trans-Hexahydro-p-xylol $d = 0,769$

Weit grössere Unterschiede sind natürlich zu erwarten, wenn ganze Ringe in Raumisomerie treten, und man kann — wenn bei bestimmten isomeren hydrierten Phenanthrenderivaten abnormale Dichteunter-

¹⁾ Entsprechende chemische Eigenschaften werden nur in den seltensten Fällen zur Verfügung stehen.

²⁾ Vergl. z. B. A. 420, 84 (1920).

³⁾ Vergl. z. B. A. 427, 255 (1922).

⁴⁾ Ähnliches gilt auch für Lichtbrechung und Siedepunkt.

⁵⁾ *Chavanne* und *Becker*, Bull. soc. chim. belg. 31, 95 (1922).

schiede auftreten — mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass dem Körper mit der höheren Dichte die Cis-Form (entspr. Schema III) zukommen wird. Es scheint uns daher auch die Behauptung von *Jonas*¹⁾, dass die Abietinsäure und der Fichtelit auf Grund physikalischer Daten keinen hydrierten Retenring aufweisen können, vollständig einer stichhaltigen Begründung zu entbehren. Es seien hier noch zum Vergleich die Konstanten einiger Abietinsäure-abkömmlinge einerseits und hydrierter Retenderivate mit gleicher Zahl von Doppelbindungen andererseits zusammengestellt, die zeigen, dass die Unterschiede durchaus das zu erwartende Mass nicht übertreffen.

Abietinsäure-Derivate			Reten-Derivate ²⁾		
Fichtelit C ₁₈ H ₃₂ (oder C ₁₉ H ₃₄)	d = 0,938	n _D = 1,505	Perhydro-reten C ₁₈ H ₃₂	—	—
Dihydroabieten ³⁾ C ₁₉ H ₃₂	0,947	1,513	Dodekahydro-reten C ₁₈ H ₃₀	d = 0,899	n _D = 1,485
Abieten C ₁₉ H ₃₀	0,967	1,532	Dekahydro-reten C ₁₈ H ₂₈	0,934	1,515
Abietin C ₁₉ H ₂₈ <small>Gemisch</small> ³⁾					
Methylabietin C ₂₀ H ₃₀ ⁴⁾	0,977	1,545	Oktohydro-reten C ₁₈ H ₂₆	0,958	1,530

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Z. ang. Ch. **35**, 322 (1922).

²⁾ Nach *Virtanen*, B. **53**, 1880 (1921).

³⁾ Vergl. eine spätere Arbeit.

⁴⁾ *Ruzicka* und *Meyer*, Helv. **5**, 590 (1922).

Über Atomvolumen und Löslichkeit¹⁾

von

Robert Flatt.

(28. IV. 23.)

Zur Berechnung der Löslichkeit anorganischer Salze in Wasser hat *Bodländer*²⁾ eine Methode angegeben, die die Ermittlung der Löslichkeit eines Salzes aus der freien Bildungsenergie und den Normalpotentialen der Komponenten gestattet. Kennen wir beispielsweise die Zersetzungsspannung einer gesättigten Silberchloridlösung und die Normalpotentiale von Ag⁺ und Cl⁻, so können wir die Löslichkeit des AgCl wie folgt berechnen: Die Zersetzungsspannung der AgCl-Lösung setzt sich additiv zusammen aus den Spannungen, die zur Abscheidung von Silber und Chlor aus der gesättigten AgCl-Lösung erforderlich sind.

Ist die Konzentration der Ag-Ionen in der gesättigten Lösung C, so ist zur Abscheidung des Silbers die Spannung

$$E_1 = E_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{C}$$

notwendig; dabei bedeuten

E_{Ag} das Abscheidungspotential der Ag-Ionen aus normaler Lösung,

C die Konzentration der Ag-Ionen in gr-Äquivalenten pro Liter,

F die *Faraday'sche* Konstante.

In analoger Weise erfordert die Abscheidung des Chlors die Spannung

$$E_2 = E_{Cl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{C}$$

Zur Zerlegung einer gesättigten AgCl-Lösung ist somit die Spannung

$$\begin{aligned} E_s &= E_1 + E_2 = E_{Ag} + E_{Cl} + \frac{2RT}{F} \ln \frac{1}{C} \\ &= E_{Ag} + E_{Cl} - 0,112 \log c \end{aligned}$$

aufzuwenden.

¹⁾ Vergl. Diss. Zürich 1923.

²⁾ Z. ph. Ch. **27**, 55 (1898).

E_s ist das direkte Mass der freien Bildungsenergie des AgCl . Ist diese also bekannt, so kann man, da E_{Ag} und E_{Cl} ebenfalls bekannte Grössen sind, C berechnen.

Für mehrwertige Ionen erhält man in analoger Weise die Formel

$$E_s = E_k + E_a + \frac{n RT}{m F} \ln \frac{1}{C}$$

wobei

E_k und E_a die Normalpotentiale von Kation und Anion,

n die Zahl der Ionen, die eine Molekel liefert, und

m die Zahl der durch die Elektrolyse gelösten Valenzen in der Salzmolekel bedeuten.

Da für die meisten Salze die freie Bildungsenergie und die Bildungswärme nahezu gleich sind, kann man bei Unkenntnis der freien Bildungsenergie eines Salzes die Bildungswärme zur Berechnung der Löslichkeit verwenden.

Die Berechnung der Löslichkeit ist in dieser Weise nur für solche Salze möglich, deren Ionen in elektrisch neutralem Zustand auf den Elektroden abgeschieden werden können. Für die Sulfate, Nitrate, Carbonate usw. ist daher diese Methode nicht verwendbar, da einerseits die Bildungswärmen dieser Verbindungen aus Metall und (nicht existenzfähigem) elektrisch neutralem Anion (SO_4 , NO_3 , CO_3 usw.), andererseits die Normalpotentiale dieser Anionen unbekannt sind. Auf folgendem, von *Bodländer* angegebenen Weg kann man gleichwohl zu einer Berechnung der Löslichkeit gelangen.

Die Bildungswärme Q der Sulfate aus den Elementen kann man zerlegt denken in die Bildungswärme von freiem SO_4 (Q_1) und in die Wärmetönung bei der Vereinigung des Metalls mit dem hypothetischen SO_4 (Q_2).

In die *Bodländer*'sche Formel ist für die Bildungsenergie Q_2 einzusetzen; somit ist

$$Q_2 = Q - Q_1 = E_k + E_{\text{SO}_4} + \frac{n RT}{m F} \ln \frac{1}{C}$$

$$Q = E_k + \frac{n RT}{m F} \ln \frac{1}{C} + Q_1 + E_{\text{SO}_4}$$

In diesem Ausdruck sind Q_1 und E_{SO_4} unbekannt, für alle Sulfate hat jedoch die Grösse $Q_1 + E_{\text{SO}_4} = B$ einen konstanten, vom Metall unabhängigen Wert. Kennen wir für ein Sulfat die Bildungswärme

aus den Elementen und seine Löslichkeit C, so ist B berechenbar, und man kann diesen Wert von B zur Berechnung der Löslichkeiten der übrigen Sulfate benützen.

Für verschiedene Sulfate sind aus Bildungswärme und Löslichkeit die B-Werte berechnet und in der untenstehenden Tabelle zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Es ist zu bemerken, dass ein Fehler von 0,058 Volt¹⁾ im B-Wert für die Löslichkeit einen Fehler von einer Zehnerpotenz bedingt. Aus der Tabelle ist somit ersichtlich, dass die *Bodländer'sche* Methode die Grössenordnung der Löslichkeit der Sulfate richtig zu geben vermag.

B-Werte für Sulfate.

	Q ²⁾	E _k ³⁾	Löslichkeit bei ca. 18° ⁴⁾	B
Ag ₂ SO ₄	167,28 Cal.	- 0,80 Volt	0,727 gr in 100 gr Lösung	4,28 Volt
Hg ₂ SO ₄	175,0 „	- 0,80 „	6 · 10 ⁻² „	4,44 „
Tl ₂ SO ₄	220,98 „	+ 0,33 „	4,64 „	4,36 „
PbSO ₄	216,21 „	+ 0,12 „	4,07 · 10 ⁻³ „	4,36 „
SrSO ₄	330,90 „	+ 2,7 „ (?)	11,4 · 10 ⁻³ „	4,31 „
BaSO ₄	340,2 „	+ 2,8 „ (?)	2,29 · 10 ⁻⁴ „	4,31 „

Die Berechnung der Löslichkeit erfordert die genaue Kenntnis der Normalpotentiale der Ionen. Die geltenden Normalpotentiale der Alkali- und Erdalkalimetalle sind mit grossen Unsicherheiten, die mindestens $\frac{1}{10}$ Volt betragen, behaftet⁵⁾. Da für ein einwertiges Salz eine Unsicherheit von $\frac{1}{10}$ Volt im Normalpotential für die Löslichkeit eine Unsicherheit von einer Zehnerpotenz bedingt, erscheint es vor derhand ausgeschlossen, genaue Löslichkeitsberechnungen von Alkali- und Erdalkalisalzen durchzuführen, da die experimentellen Daten hierfür fehlen. Auch darf man für solche Zwecke nicht mehr die Bildungswärme an Stelle der freien Bildungsenergie verwenden, da ein Fehler von 2,7 Cal eine um eine Zehnerpotenz fehlerhafte Löslichkeit gibt.

¹⁾ 0,058 Volt für Sulfate vom Typus PbSO₄, 0,087 Volt für Typus Ag₂SO₄.

²⁾ *Landolt-Börnstein*, Tabellen, 4. Aufl. 858ff.

³⁾ *Auerbach*, Abhandl. d. deutschen Bunsengesellschaft, No. 8, 52 (1915).

⁴⁾ *Landolt-Börnstein*, Tabellen, 4. Aufl. 454ff.

⁵⁾ *Abegg, Auerbach und Luther*, Abh. d. deutschen Bunsengesellschaft, No. 5, 194 (1911).

Es muss festgehalten werden, dass die *Bodländer'sche* Theorie eine ausreichende und wohl die einzig mögliche Theorie der Löslichkeit der Elektrolyte auf thermodynamischer Grundlage ist, und dass ihre Anwendbarkeit lediglich durch den Mangel an experimentellen Daten begrenzt ist. Jede andere Theorie, die gestattet, die Löslichkeit eines Salzes zu berechnen, ist zugleich auch eine Theorie der Bildungsenergie, die mit Hilfe der *Bodländer'schen* Beziehung daraus hervorgehen muss.

In einem festen Salz werden die einzelnen Ionen durch die elektrischen Anziehungskräfte der positiven und negativen Ladungen gegenseitig angezogen. Ausser den *Coulomb'schen* Kräften bestehen zwischen den Ionen abstossende Kräfte. Sie sind umgekehrt proportional einer relativ hohen Potenz des Abstandes δ der Ionen (für NaCl nach *Born*¹⁾ proportional $\frac{1}{\delta^9}$). Der stabile Zustand eines Krystalls ist charakterisiert durch das Gleichgewicht von anziehenden und abstossenden Kräften.

Zur Zerlegung eines festen NaCl-Krystalls in die einzelnen Ionen ist Arbeit erforderlich. Ihr Betrag kann nach *Born*²⁾ durch den Ausdruck

$$Q = -\frac{a}{\delta} + \frac{b}{\delta^9}$$

dargestellt werden. Wir bezeichnen diejenige Arbeit, die zur Zerlegung eines Mols von festem NaCl in die gasförmigen Ionen notwendig ist, mit Q_{NaCl} (Gitterenergie).

Bei der Auflösung von NaCl im Wasser ist diese Arbeit aufzuwenden, und eine wässrige NaCl-Lösung ist nur deshalb möglich, weil das Wasser die Gitterenergie zu überwinden vermag. Bringt man ein gasförmiges Ion in Wasser, so lagert sich eine grosse Zahl von Wassermolekeln infolge ihrer Dipole³⁾ an das Ion an und bildet ein sog. hydratisiertes Ion. Bei diesem Vorgang wird Energie gewonnen, und dieser Energiebetrag ist es, der die Gitterenergie überwindet und die Auflösung des NaCl in Wasser ermöglicht.

Diejenige Energie, die beim Auflösen eines Mols eines gasförmigen Ions in einer grossen Menge Wasser gewonnen wird, nennt *Fajans* die „Hydratationswärme der gasförmigen Atomionen“. Sie sei für das Kation eines Salzes mit Q_k , für das Anion mit Q_a bezeichnet.

¹⁾ Ber. d. deutschen physikal. Gesellschaft **21**, 13 (1919).

²⁾ l. c.

³⁾ Vgl. *Fajans*, Die Naturwissenschaften **9**, 729 (1921).

Von zwei Salzen, die gleiche Gitterenergie, also gleiches Q_{ka} besitzen, wird dasjenige leichter löslich sein, für das die Summe $Q_k + Q_a$ den grösseren Wert hat, das also bei der Auflösung mehr Hydratationsenergie zu liefern vermag.

Ferner wird von zwei Salzen, deren Ionen die gleiche Hydratationsenergie besitzen, dasjenige leichter löslich sein, das die kleinere Gitterenergie Q_{ka} aufweist.

Kennt man die Gitterenergie eines Salzes und die Hydratationswärmen seiner Ionen, so lässt sich ein Schluss auf seine Löslichkeit ziehen. Umgekehrt orientieren Löslichkeit eines Salzes und Hydratationsenergie der Ionen über die Grösse der Gitterenergie.

Um ein qualitatives Mass für die Löslichkeit zu besitzen, bezeichnen wir mit P die Differenz von Hydratationsenergie von Kation und Anion und der Gitterenergie, also

$$P = (Q_k + Q_a) - Q_{ka}$$

Einem relativ hohen Wert von P entspricht eine grosse Löslichkeit, kleines P weist auf Schwerlöslichkeit hin.

Die verschiedenen Formen polymorpher Salze haben stets ungleiche Löslichkeit, obwohl sie die gleichen Ionen liefern, somit gleiche Q_k - und Q_a -Werte besitzen. Der Löslichkeitsunterschied muss also durch Verschiedenheit der Q_{ka} -Werte bedingt sein, woraus folgt, dass Q_{ka} und somit P vom Gitterbau abhängig ist.

Andererseits hängt bei gegebener Gitteranordnung Q_{ka} von den Ladungen und den Atomvolumina der Ionen ab. Q_k und Q_a sind ebenfalls von diesen beiden Grössen abhängig¹⁾.

In einer isomorphen Salzreihe wird also P und damit die Löslichkeit durch Ionenladungen und Ionenvolumina bestimmt. Ob ausser diesen beiden Grössen andere Faktoren die Löslichkeit beeinflussen, lässt sich zunächst nicht beurteilen. Es ist zu untersuchen, ob die genannten Faktoren zur Erklärung der experimentell gefundenen Löslichkeiten ausreichen oder ob hiezu andere Eigenschaften der Ionen, z. B. die Anordnung der Elektronen im Ion, herangezogen werden müssen.

Betrachtet man die Löslichkeit der Erdalkalisalze, so fällt die Schwerlöslichkeit der Sulfate auf, denn alle Erdalkalisalze starker Säuren sind leichtlöslich. Die Schwerlöslichkeit der Erdalkalisulfate kann auf zwei Arten erklärt werden. Es ist denkbar, dass die SO_4 -Ionen

¹⁾ Vgl. *Fajans*, l. c.

eine anormal geringe Hydratationsenergie besitzen, so dass sie zusammen mit den Erdalkalitionen die Gitterenergie nicht zu überwinden vermögen. Andererseits kann die Schwerlöslichkeit der Erdalkalisulfate auch dadurch zustande kommen, dass die Gitterenergie einen besonders hohen Wert besitzt, während die Hydratationswärme der SO_4 -Ionen einen normalen Wert haben kann.

Dass die erste Erklärung nicht zutrifft, geht daraus hervor, dass die Alkalisulfate leicht löslich sind, obwohl, wie *Fajans*¹⁾ gezeigt hat, die Hydratationswärme der Alkalimetalle bedeutend geringer ist als diejenige der Erdalkalimetalle.

Die Schwerlöslichkeit der Erdalkalisulfate weist daher darauf hin, dass dem Erdalkalisulfatgitter eine besonders hohe Energie zukommt.

Die Alkaliperchlorate, die wie die Erdalkalisulfate dem Typus MRO_4 angehören, zeigen ebenfalls Schwerlöslichkeit und unterscheiden sich dadurch von den übrigen Alkalisalzen starker Säuren. Es ist bemerkenswert, dass die Alkaliperchlorate und Erdalkalisulfate gleiche Krystallform aufweisen; sie krystallisieren rhombisch bipyramidal. Ihre Achsenverhältnisse sind nach *Groth*²⁾

KClO_4	a : b : c =	0,7817 : 1 : 1,2792
PbClO_4		0,7966 : 1 : 1,2879
CsClO_4		0,8173 : 1 : 1,2976
SrSO_4		0,7790 : 1 : 1,2800
BaSO_4		0,8152 : 1 : 1,3136
(PbSO_4)		0,7852 : 1 : 1,2894)

Die Erdalkalisulfate und Alkaliperchlorate sind daher isoster, d. h. sie besitzen gleiche Raumgitter und die entsprechenden Glieder der beiden Salzreihen haben gleiche Elektronenzahlen und gleiche Elektronen-anordnung. Diese Tatsache bestätigt, dass die Ursache der Schwerlöslichkeit dieser Salze im Aufbau des Krystalls liegt.

Unter den Schwermetallsulfaten fällt die Schwerlöslichkeit des Bleisulfats auf. PbSO_4 krystallisiert isomorph mit BaSO_4 . Überhaupt ist die krystallographische Ähnlichkeit der Bleisalze mit den Erdalkalisalzen sehr weitgehend. Das periodische System der Elemente vermag diese Ähnlichkeit nicht zu erklären.

*W. L. Bragg*³⁾ und *Niggli*⁴⁾ haben Untersuchungen ausgeführt über die Durchmesser der Atomionen in den Krystallen. *Bragg* be-

¹⁾ l. c.

²⁾ *Groth*, Chemische Krystallographie II.

³⁾ Ph. Mag. [6] 40, 169 (1920).

⁴⁾ Z. Kr. 56, 12, 167 (1921).

rechnet für einfach gebaute Salze (Oxyde, Sulfide, Halogenide) die Gitterabstände und untersucht, ob diese eine additive Eigenschaft der Komponenten sind. *Niggl* vergleicht die Molekularvolumina isomorpher Salze und prüft, welchen Einfluss die Substitution eines Atoms durch ein anderes gleichwertiges Atom auf das Molekularvolumen ausübt. Es ergeben sich auf diese Weise Atomvolumenreihenfolgen. Aus dem Vergleich der isomorphen Salze des Strontiums, Bariums und Bleis geht hervor, dass der Atomdurchmesser von Pb^{++} zwischen denjenigen von Sr^{++} und Ba^{++} , und zwar näher bei Sr^{++} steht.

Wenn die Löslichkeit eine Funktion der Atomvolumina und der Ionenladung ist, so muss die Löslichkeit des Bleisulfats in Wasser zwischen den Löslichkeiten von $SrSO_4$ und $BaSO_4$ liegen¹⁾. Dies ist in der Tat der Fall. Nach *Kohlrausch*²⁾ enthalten 100 gr der gesättigten Lösung bei 18°

$6,21 \cdot 10^{-5}$	Mol $SrSO_4$
$1,34 \cdot 10^{-5}$,, $PbSO_4$
$0,981 \cdot 10^{-6}$,, $BaSO_4$

Die gleiche Beziehung besteht bei den Nitraten, die ebenfalls isomorph krystallisieren³⁾. Bei 40° enthalten 100 gr der gesättigten Lösung⁴⁾

0,226	Mol $Sr(NO_3)_2$
0,124	,, $Pb(NO_3)_2$
0,048	,, $Ba(NO_3)_2$

Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass die Löslichkeitsreihenfolge in einer isomorphen Reihe lediglich abhängt von den Atomvolumina der Komponenten. Der chemische Charakter (z. B. Normalpotential) spielt keine oder höchstens eine sehr untergeordnete Rolle.

Für jeden Krystallaufbau existiert ein Maximum der Stabilität (Maximum von Q_{ka}), das von dem Atomvolumenverhältnis der Komponenten abhängt. Da die Werte Q_k und Q_a mit steigendem Ionenvolumen abnehmen und demzufolge kein Extremum aufweisen,

¹⁾ Vorausgesetzt, dass das Minimum der Löslichkeit in der Reihe nicht zwischen $SrSO_4$ und $BaSO_4$ liegt. Dies könnte bewirken, dass $PbSO_4$ sogar noch schwerer löslich wäre als $BaSO_4$.

²⁾ Z. ph. Ch. **64**, 129 (1908).

³⁾ Für die Löslichkeiten von $BaCO_3$ und $SrCO_3$ werden in der Literatur bedeutend höhere Werte angegeben als für $PbCO_3$. Wir dürfen mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Löslichkeitsangaben für $BaCO_3$ und $SrCO_3$ infolge Hydrolyse fehlerhaft sind. Vgl. *G. Weissenberger*, Z. ph. Ch. **88**, 257 (1914).

⁴⁾ Nach *Mulder*; vgl. *Lendolt-Börnstein*, 4. Aufl.

muss für eine isomorphe Salzreihe mit gegebenem Anion (Kation) bei einem bestimmten Kationvolumen (Anionvolumen) P und somit auch die Löslichkeit ein Minimum aufweisen. Bei den Erdalkalisulfaten liegt dieses Minimum bei den grössten Kationenvolumina (Ba, ev. Ra).

Vergössert man bei gleichem Kation das Anion, so wird in bezug auf Löslichkeit derselbe Effekt erzielt, wie wenn man bei gleichem Anion das Kation verkleinert. Ersetzt man z. B. in BaSO_4 das Barium durch Strontium, so steigt die Löslichkeit. In gleicher Weise tritt eine Löslichkeitserhöhung ein beim Übergang von BaSO_4 zu BaSeO_4 , da durch diese Substitution das Minimum gegen grössere Kationenvolumina verschoben wird¹⁾.

Nach *Pettersson*²⁾ lösen 100 cm³ Wasser in der Kälte

$$11,8 \text{ mgr} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol BaSeO}_4$$

BaSeO_4 hat also ungefähr gleiche Löslichkeit wie SrSO_4 .

In analoger Weise verursacht der Übergang von BaSO_4 zu BaCrO_4 eine, infolge der relativ kleinen Atomvolumendifferenz von Cr und S geringe Erhöhung der Löslichkeit. 100 gr Lösung enthalten bei 18°³⁾

$$1,38 \cdot 10^{-6} \text{ Mol BaCrO}_4$$

Unter den Alkaliperchloraten besitzt das RbClO_4 die geringste Löslichkeit. Das Atomvolumen des Rubidiums liegt offenbar demjenigen Kationvolumen, dem das Minimum von P entspricht, am nächsten. Ersetzt man das Cl durch das grössere siebenwertige Mangan⁴⁾, so wird das Minimum gegen grössere Kationenvolumina verschoben.

*Pettersson*⁵⁾ gibt für die Löslichkeiten der Alkalipermanganate folgende Werte:

KMnO_4	5,96 gr	in 100 gr Lösung	bei 19,80° ⁶⁾
RbMnO_4	1,10 gr	„ „	„ „ 19°
CsMnO_4	0,230 gr	„ „	„ „ 19°

Hier liegt also, wie zu erwarten ist, das Löslichkeitsminimum bei Cäsiumpermanganat.

¹⁾ BaSO_4 und BaSeO_4 sind isomorph. Dass das SeO_4^{--} -Ion grösseres Volumen besitzt als das SO_4^{--} -Ion, geht aus den Molekularvolumina der Ba-Salze hervor.

²⁾ *Gmelin-Kraut*, II, II 56.

³⁾ *Kohlrausch*, Z. ph. Ch. **64**, 129 (1908).

⁴⁾ Alkalipermanganate und Alkaliperchlorate sind isomorph.

⁵⁾ *Am. Soc.* **28**, 1734 (1906).

⁶⁾ Nach *Baxter, Boylston* und *Hubbard*; vgl. *Landolt-Börnstein*, 4. Aufl. 477.

Auf die kristallographische Ähnlichkeit der Bleisalze mit den Salzen des Bariums und Strontiums und auf den Zusammenhang mit der Löslichkeit ist bereits hingewiesen worden. Es wurde gezeigt, dass das den Erdalkalimetallen ähnliche Verhalten des Bleis auf Ähnlichkeit der Atomvolumina zurückzuführen ist. Es sind jedoch zahlreiche Salze bekannt, für welche eine Analogie zwischen Blei und den Erdalkalimetallen vollkommen fehlt. Ein typisches Beispiel dieser Art sind die Sulfide. Während die Sulfide der Erdalkalimetalle grosse Löslichkeit aufweisen, liegt im Bleisulfid ein ausserordentlich schwer lösliches Salz vor.

Sowohl die Erdalkalisulfide als auch PbS krystallisieren kubisch. Betrachtet man die Molekularvolumina dieser Salze, so findet man, dass das PbS ein kleineres Volumen besitzt als SrS¹⁾, wogegen für die Sulfate, Carbonate und Nitrate das Molekularvolumen des Bleisalzes stets grösser ist als dasjenige des entsprechenden Strontiumsalzes. Das abweichende Verhalten der Sulfide in bezug auf die Löslichkeit zeigt sich also sofort auch in den Molekularvolumina.

Das Bleisulfid unterscheidet sich auch in anderer Beziehung wesentlich von den Sulfiden der Erdalkalien, vor allem durch die metallischen Eigenschaften. Besonders charakteristisch ist das hohe elektrische Leitvermögen des Bleisulfids²⁾.

Das Blei steht in der vierten Gruppe des periodischen Systems. Die äusserste Elektronenschale besitzt daher vier Elektronen. Werden dem Bleiatom 2 Elektronen entzogen, so entsteht das zweiwertige Bleiion, dem eine relativ hohe Stabilität zukommt. Der Durchmesser dieses Bleiions hat nun offenbar einen Wert, der zwischen den Durchmessern von Sr^{··} und Ba^{··} liegt. Daher krystallisieren PbSO₄, PbCO₃, Pb(NO₃)₂ usw. isomorph mit den entsprechenden Barium- und Strontiumsalzen. Das hohe elektrische Leitvermögen des Bleisulfids weist darauf hin, dass im PbS Elektronen frei beweglich sind. Dies sind wahrscheinlich die beiden restlichen Elektronen der äussersten Schale. Diese Elektronen sind also im PbS nicht mehr einem bestimmten Bleiatom zugeordnet. Der Atomdurchmesser des Bleis ist daher im Bleisulfid kleiner als im Bleisulfat, und es ist zu verstehen, dass PbS ein kleineres Molekularvolumen besitzt als SrS.

Diese besonderen Eigenschaften des Bleisulfids beeinflussen die Löslichkeit auf zwei Arten. Durch das Fehlen der äussersten Elektronenschale des Bleiions ist der Gitterabstand im PbS kleiner, als er sein

¹⁾ Das Molekularvolumen von PbS ist 31,6 cm³, von SrS 32,2 cm³.

²⁾ Guinchant, C. R. 134, 1224 (1912).

müsste, wenn die äusserste Elektronenhülle vorhanden wäre. Die Gitterenergie ist daher grösser als in der mit SrS isomorphen hypothetischen Form des PbS. Die Löslichkeit ist dadurch verringert. Andererseits ist die mittlere positive Ladung eines Bleiions im PbS grösser als diejenige eines zweiwertigen Kations, da ausser den beiden bei der Ionisierung abgegebenen Elektronen jedem Bleiatom wenigstens während einer gewissen Zeit auch die beiden restlichen Elektronen der äussersten Schale fehlen. Das bedingt, dass die Schwefelionen von den Bleiionen stärker angezogen werden als von gleich grossen zweiwertigen Kationen. Die Gitterenergie wird also auch dadurch erhöht, was wiederum eine Verringerung der Löslichkeit zur Folge hat.

Vergleicht man die Löslichkeit des Bleichlorids mit den Löslichkeiten der Erdalkalichloride, so sieht man, dass auch hier das Blei nicht zwischen Sr und Ba steht, doch sind die Löslichkeitsunterschiede nicht so gross wie bei den Sulfiden. Dass auch im PbCl₂ Elektronenleitung auftritt, wenn auch in bedeutend geringerem Mass als bei PbS, ist aus der spezifischen Leitfähigkeit zu erkennen. Sie hat bei 200° etwa den 10¹⁰-fachen Betrag der spezifischen Leitfähigkeit von NaCl¹⁾.

Die Ähnlichkeit der Bleisalze mit den Erdalkalisalzen tritt besonders hervor *bei Salzen mit grossen Anion, wenn also die Grösse des Anions die Elektronenleitung erschwert*.

Ein Analogon zur Verwandtschaft des Bleis und der Erdalkalien findet sich beim Thallium, das in einwertiger Form den Alkalisalzen isomorphe Salze bildet. Auch hier tritt die Ähnlichkeit bei Salzen mit grossem Anion besonders deutlich hervor, während sie beispielsweise bei den Halogeniden fehlt.

Nach *Bragg*²⁾ haben Na⁺ und Ag⁺ gleichen Atomdurchmesser, gleichwohl sind die Löslichkeiten der Salze sehr verschieden. Es ist bekannt, dass die Silberhalogenide metallische Leitfähigkeit besitzen. Silberchlorid hat bei 20° eine ca. 10¹¹-mal grössere Leitfähigkeit als NaCl. Die Schwerlöslichkeit des Silberchlorids wird dadurch verständlich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in denjenigen Fällen, bei denen die Löslichkeit einen kleineren Wert besitzt, als aus den Atomvolumen folgen würde, diese Abweichung durch Elektronenleitfähigkeit, die eine Erhöhung der Gitterenergie zur Folge hat, erklärbar ist.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ *Landolt-Börnstein*, Tabellen, 4. Aufl. 1078.

²⁾ l. c.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1923.

Janvier.

1. *Arx (Max von)*. Sur la réduction catalytique des nitroxytyrols. Thèse. Genève (Prof. Kaufmann).
2. *Berthoud (Alfred)*. Les nouvelles conceptions de la matière et de l'atome. (Paris) Neuchâtel.
3. *Brühlmann (G.)*. Der Einfluss tiefer Temperaturen auf die Mineralöle in Transformatoren und Ölschaltern, und die Kälteprüfung der Öle. Baden. — *Petroleum* **19**, 67.
4. *Dale (H. H.)* und *Spiro (K.)*. Die wirksamen Alkaloide des Mutterkorns. Basel, Physiol.-chem. Anstalt. — *Arch. exper. Pathol.* **95**, 337.
5. *Fonio (A.)*. Neue Untersuchungen über Blutgerinnung. Langnau, Bezirksspital. — *Schw. med. Wochenschr.* **1923**, 36, 60.
6. *Heide (C. von der)* und *Baragiola (W. I.)*. Berechnung der im Weine an Kationen gebundenen organischen Säuren und der Bindungszustände dieser Säuren. Zürich. Lab. des Kantonchemikers. — *Fr.* **62**, 34.
7. *Hurwitz (Otto)*. Untersuchungen in der Zuckergruppe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
8. *Kehrmann (F.)*. Gesammelte Abhandlungen. Untersuchungen über komplexe anorganische Säuren. Über sterische Hinderung. (Leipzig) Lausanne.
9. *Kehrmann (F.)*, *Monnier (Raoul)* und *Ramm (Marie)*. Über einige Anthracen-Derivate. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — *B.* **56**, 169.
10. *Kohlschütter (V.)* und *Roesti (H.)*. Zur Kenntnis topochemischer Vorgänge: Über die Entstehungsbedingungen der Formen des Bleioxyds. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *B.* **56**, 275.
11. *Peyer (Julius)*. Die Synthese von Disacchariden. Die Methylierung der Zucker. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
12. *Röckel (Franz)*. Die Verseifung von Benzolchlorid und analogen Körpern in reaktionskinetischer Hinsicht. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
13. *Rothlier (E.)*. Über die spezifisch wirksamen Substanzen des Mutterkorns. Basel. — *Klin. Wochenschr.* **1**, 2294
14. *Schaaf (Fritz)*. Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfer in verdünntem Benzaldehyd und ihre Abhängigkeit von der Viskosität. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — *Z. an. Ch.* **126**, 237.
15. *Senn (Emil)*. Über die Verwendung von o- und p-Dichlorbenzol zur Synthese von dichlorierten Anthrachinonderivaten. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
16. *Stehli (Henri)*. Etude critique sur les dosages gravimétriques du mercure. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
17. *Stöcklin (Ernst)*. Über Kondensationen des Isatins mit β -Phenylhydroxylamin. Diss. Basel (Prof. Rupe).
18. *Tschirch (A.)*. Die Alkaloide als Abfallstoffe. Bern. — *Technik u. Industrie* **1923**, 25.
19. *Twiss (Daniel)*. Recherches sur les sulfures et polysulfures de carboxéthyle, de thion-carboxéthyle et de dithiocarboxéthyle. Thèse. Genève (Prof. Verkade).

Rapport annuel sur l'activité de la Société suisse de Chimie en 1922.

L'état des membres, à fin décembre 1922, qui est reproduit ci-dessous, indique que notre Société continue sa progression réjouissante, et que le nombre de ses membres est en augmentation sensible:

Etat des membres en 1922.

	1922	1921
Membres d'honneur	—	2
Membres ordinaires	577	537
Membres extraordinaires	82	79

Notre Société a malheureusement eu à déplorer le décès de 5 de ses membres:

MM. le Prof. Dr. E. NOELTING, Mulhouse, membre d'honneur
Ernest SOLVAY, Bruxelles, membre d'honneur,
le Prof. Dr. Ph.-A. GUYE, Genève, membre ordinaire,
le Dr. T. SANDMEYER, Zollikon, membre ordinaire,
le Prof. Dr. G. LUNGE, Zurich, membre extraordinaire,

et ces pertes nous ont toutes été particulièrement sensibles. Les *Helvetica Chimica Acta* ont consacré une nécrologie à M. le Professeur *Noelting*, membre d'honneur de notre Société, et un de ses amis les plus fidèles. Les *Helvetica* ont également consacré une notice nécrologique au Professeur *Ph.-A. Guye*, et un numéro spécial «in memoriam». La mort de ce savant qui honorait la Suisse et qui ne comptait que des amis dans notre Société, au développement de laquelle il avait pris une part si active, a été douloureusement ressentie et laisse un vide qui ne peut être comblé.

M. *Ph.-A. Guye* a été remplacé, dans le Comité de rédaction des *H. C. A.*, par son élève et successeur à la chaire de Genève: M. le prof. *Briner*.

M. le Prof. *Berthoud* a été nommé membre de la Commission suisse des *poids atomiques*, et le Prof. *P. Dutoit* a remplacé M. *Guye* comme délégué de notre Société dans le Conseil de la Chimie suisse.

Le Comité nommé pour la période de 1922—1924, dans la séance de Fribourg, est composé de:

MM. *P. Dutoit*, président,
P. Karrer, vice-président,
G. Engi, trésorier,
F. Fichter et *H. Rivier*.

MM. *Fichter* et *Rupe* ont été nommés à nouveau vérificateurs des comptes, et MM. *Billeter* et *Fichter* ont été confirmés comme délégués de la Société suisse de Chimie, au Sénat de la Société helvétique des Sciences naturelles.

On trouvera le bilan de notre Société au 31 décembre dans le rapport du trésorier, qui suit ces lignes.

Si ce résultat relativement favorable — car il est supérieur aux prévisions — a pu être obtenu, c'est grâce à l'activité inlassable du dévoué rédacteur en chef des *Helvetica*, M. le Prof. *Fichter*, et à celle de notre trésorier, M. le Dr. *Engi*. C'est aussi grâce aux subsides qui nous ont été généreusement accordés par plusieurs industriels suisses et dont

le montant total, pour l'année 1922, est de *frs. 5250.—*, et au subside de *frs. 500.—* de la Société suisse des Industries chimiques.

Le Département fédéral de l'Intérieur a inscrit au budget de l'année 1923, sur la proposition de la S.H.S.N., une somme de *frs. 2500.—*, qui contribuera à affermir la situation de notre journal.

Parmi les faits saillants que se sont produits en 1922, il convient de signaler encore que la Société suisse des Industries chimiques et notre Société ont émis le vœu de tenir, de temps à autre, des séances communes, de façon à augmenter les points de contact entre ces deux Sociétés qui poursuivent des buts différents, mais entretiennent des rapports si cordiaux. Un premier essai de réunion commune a eu lieu le 28 avril 1923, à *Langenthal*, et semble avoir été apprécié par les deux Sociétés. On peut prévoir que cet essai sera renouvelé par la suite, pour le plus grand bien de la Chimie suisse.

Lausanne, le 31 mai 1923.

Au nom du Comité

Le président:
(sign.) *P. Dutoit.*

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1922.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1922 beträgt Fr. **33618.18** und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar per 31. Dezember 1922	Fr. 10135.—
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1922	„ 118.90
Bar in der Kasse	„ 5811.68
Guthaben auf Postcheck-Konto	„ 4836.60
Guthaben bei der Basler Handelsbank	„ 12104.—
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1922	„ 612.—
	<u>Fr. 33618.18</u>

Der Wertschriftenbestand, zum Börsenkurse per 31. Dezember 1922 bewertet, ergab für das Jahr 1922 wiederum einen Kursgewinn von Fr. **1670.—**, welcher Betrag zugunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurde.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1922 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1923 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 33618.18 der unter den Passiven eingesetzte Posten von „ 4116.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen Fr. 29502.18 per 31. Dezember 1922 beträgt.

Das Vermögen betrug am 31. Dezember 1921	Fr. 26278.13
„ „ „ „ 31. Dezember 1922	„ 29502.18
Das Gesamtvermögen hat zugenommen um	<u>Fr. 3224.05</u>

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1922 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1923 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 14 567.60
Allgemeiner Fonds (Stamm-Fonds)	„ 7 879.03
Spezial-Fonds	„ 5 265.85
Werner-Fonds	„ 1 789.70
Beiträge für das Jahr 1923	„ 4 116.—
	<u>Fr. 33 618.18</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1922 hat mit einem Saldo von Fr. 13 652.25 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno Anteil Beiträge per 1922	Fr. 3 456.—
Beiträge und Abonnements	„ 18 442.65
Diverse Zuwendungen laut folgender Aufstellung	„ 5 250.—
Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank per 1922	„ 604.—
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dez. 1922	„ 548.— „ 28 300.65
	<u>Fr. 41 952.90</u>

Die Ausgaben erforderten	Fr. 23 121.30
Storno ausstehende Beiträge per 1921	„ 148.—
per 31. Dezember 1922 eingegangene Beiträge für das Jahr 1923	„ 4 116.— „ 27 385.30

so dass per 31. Dezember 1922 ein Saldo von Fr. 14 567.60 verbleibt.

Eine im Berichtsjahre durchgeführte Sammlung zugunsten der Zeitschrift ergab folgendes erfreuliches Resultat:

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel	Fr. 1 000.—
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	„ 1 000.—
Chemische Fabrik Uetikon vorm. Gebr. Schnorf, Uetikon	„ 500.—
J. R. Geigy A.-G., Basel.	„ 500.—
Gesellschaft der L. von Roll'schen Eisenwerke, Gerlafingen	„ 500.—
Vereinigte Schweizerische Rheinsalinen, Basel	„ 300.—
M. Naef & Cie., Genève	„ 250.—
Verband schweiz. Farbstoff-Konsumenten, Zürich	„ 250.—
Aluminium-Industrie A.-G., Neuhausen	„ 200.—
Durand & Huguenin A.-G., Basel	„ 200.—
Elektrizitätswerk Lönza A.-G., Basel	„ 200.—
A.-G. vorm. B. Siegfried, Zofingen	„ 100.—
Chemische Fabrik Rohner A.-G., Pratteln	„ 100.—
Th. Mühlethaler S.-A., Nyon	„ 100.—
Schweizerische Sprengstofffabrik A.-G., Dottikon	„ 50.—
	<u>Fr. 5 250.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Die Druckkosten der Zeitschrift haben sich gegenüber dem Vorjahre um Fr. 3430.15 vermindert; trotzdem weist die H. C. A. per 1922 noch ein effektives Betriebs-Defizit von ca. Fr. 4500.— auf, das sich für das Jahr 1923 infolge der ausgerichteten Bundes-subvention von Fr. 2500.— und sonstigen Einsparungen wesentlich verringern wird. Der Zeitschrift-Fonds selbst hat für dieses Jahr dank der vorgenannten Spezialzuweisungen im Betrage von Fr. 5250.— eine Zunahme von Fr. 915.35 zu verzeichnen.

Allgemeiner Fonds (Stamm-Fonds).

Am 1. Januar 1922 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . . .	Fr. 5781.73
Die Einnahmen betragen	Fr. 2119.40
Kursgewinn auf Wertschriftenbestand	„ 1670.— „ 3789.40
	Fr. 9571.13
Die Auslagen beliefen sich auf	„ 1692.10
Saldo per 31. Dezember 1922	<u>Fr. 7879.03</u>

Auch dieses Jahr haben sich die Effekten-Kurse weiter gebessert, sodass auf dem Wertschriften-Bestand eine Kursdifferenz von Fr. 1670.— zugunsten dieses Fonds verbucht werden konnte.

Die Auslagen für Drucksachen und Porti erforderten Fr. 708.60 gegen Fr. 1106.90 im Vorjahre. Die 1921 errichtete Geschäftsstelle ist per Jahr mit Fr. 500.— honoriert. Dieser Fonds hat um Fr. 2097.30 zugenommen.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1922 ergab sich ein Saldo von	Fr. 5139.65
Die Einnahmen per 1922 aus Anteil an Beiträgen betragen . . .	„ 226.20
	Fr. 5365.85
Laut Beschluss der Winterversammlung 1922 wurde an Preisen be- zahlt an Herrn Dr. Gottfr. Trümpler	„ 100.—
so dass per 31. Dezember 1922 ein Saldo von	<u>Fr. 5265.85</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme Fr. 126.20.

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1922 betrug	Fr. 1704.50
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. von	„ 85.20
	<u>Fr. 1789.70</u>

Zunahme Fr. 85.20.

27. April 1923.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

Über die Verbrennungswärmen von Benzoësäure, Naphtalin und Rohrzucker

von

P. Schläpfer und W. Fioroni.

(23. VI. 23.)

I. Einleitung.

Vorgängig einer Arbeit über die Verbrennungswärmen von Kohlenhydraten¹⁾, bei der es aus theoretischen Gründen auf die Ermittlung möglichst genauer Werte ankam, musste der Wasserwert des verwendeten Kalorimetersystems ebenfalls mit grösster Sorgfalt neu bestimmt werden. Da hierfür nicht die elektrische Eichung angewendet werden konnte, bestimmten wir das Verhältnis der Verbrennungswärmen von Benzoësäure, Naphtalin und Rohrzucker nochmals genau, da diese drei Körper meistens als Eichsubstanzen für kalorimetrische Messungen verwendet wurden.

Aus den gefundenen Verhältniszahlen konnte auf die Genauigkeit der Arbeitsweise geschlossen werden.

Wir verwendeten eine kalorimetrische Bombe, die im Prinzip nach den *Langbein*'schen Angaben²⁾ gebaut und mit einem kupfernen, mit Wasser gefüllten Mantel von ca. 36 Liter Inhalt umgeben war. Weitere besondere Vorkehrungen gegen Wärmeein- und -ausstrahlungen, wie sie bei Spezialkalorimetern verwendet werden³⁾, brachten wir mit Ausnahme eines verbesserten Deckels am System nicht an, um zeigen zu können, dass man auch mit den für kalorimetrische Messungen meist verwendeten Apparaten bei zweckmässiger Arbeitsweise eine grosse Genauigkeit erreichen kann.

Es wurde teils nach der gewöhnlichen, teils nach der adiabatischen Methode gearbeitet. Einzelheiten hierüber sind im experimentellen Teil der Arbeit angegeben.

¹⁾ P. Karrer und W. Fioroni, B. 55, 2854 (1922); Helv. 6, 396 (1923).

²⁾ Langbein, Z. ang. Ch. 1900, 122ff.

³⁾ Siehe z. B. Carrard, Diss. E. T. H. Zürich 1916 und Arch. Gen. [4] 42, 378 (1916); Debrunner, Diss. E. T. H. Zürich 1923 (im Druck).

Die Messungen erschienen um so notwendiger, als gerade in den letzten Jahren viele diesbezügliche Publikationen erschienen waren, die zeigten, dass die in verschiedenen Laboratorien und auf verschiedenem Wege gefundenen Verhältniszahlen noch nicht übereinstimmten und daher die in der Literatur angeführten Werte für die Verbrennungswärmen der verschiedensten organischen Körper immer noch mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind.

*Henning*¹⁾ stellte in einer kritischen Betrachtung über die Verbrennungswärmen von Benzoësäure, Naphtalin und Rohrzucker die hauptsächlichsten, von verschiedenen Forschern in den Jahren 1886 bis 1920 publizierten Werte zusammen. Er betonte in seiner Studie, dass die absoluten Werte der Verbrennungswärmen, die die einzelnen Beobachter ermittelt haben, bis 2,5⁰/₁₀₀ vom Mittelwerte abweichen. Unter der nicht ganz stichhaltigen Annahme, dass die von *Fischer* und *Wrede*²⁾ und von *Dickinson*³⁾ mitgeteilten Werte die doppelte Genauigkeit besäßen, wie die von andern Forschern publizierten Zahlen, gibt er als wahrscheinlichste Werte an (pro Gramm):

Benzoësäure	6320 cal ₁₅ gr Vak.	=	26444	Joule gr Vak.
Naphtalin	9617 cal ₁₅ gr Vak.	=	40239	„ „
Rohrzucker	3949 cal ₁₅ gr Vak.	=	16523	„ „

Daraus ergeben sich folgende Verhältniszahlen:

$$\frac{\text{Naphtalin N}}{\text{Benzoësäure B}} = 1,5217 \quad \frac{\text{Benzoësäure B}}{\text{Rohrzucker R}} = 1,6004 \quad \frac{\text{Naphtalin N}}{\text{Rohrzucker R}} = 2,4353.$$

Werden diese Werte umgerechnet auf Wägung in Luft von der Dichte 0,0012 mit Messinggewichten von der Dichte 8,4, unter der Annahme, dass die Dichte der Benzoësäure = 1,34, die des Naphtalins = 1,145 und die des Rohrzuckers = 1,58 betrage, also die Umrechnungsfaktoren 1,00074, 1,00091 und 1,00062 seien, so erhält man folgende Verbrennungswerte:

1 gr Benzoësäure	6324,5 gr/cal. (15°)	gewogen in Luft	=	26464	Joule
1 gr Naphtalin	9625,5 „ „ „ „ „		=	40276	„
1 gr Rohrzucker	3951,5 „ „ „ „ „		=	16533	„

Die Genauigkeit dieser Zahlen schätzt *Henning* auf 1,5⁰/₁₀₀. Es gilt jedoch heute als sicher, dass die von *Fischer* und *Wrede* angegebenen Zahlen zu hoch sind, die von *Dickinson* publizierten, ebenfalls mit

¹⁾ Z. ph. Ch. **97**, 467 (1921).

²⁾ Z. ph. Ch. **69**, 210 (1909).

³⁾ Bull. Bureau of Standards **11**, Nr. 2 (1915).

äusserster Sorgfalt und auf verschiedenem Wege gefundenen Werte, nämlich:

1 gr Benzoësäure	5329	cal ₂₀ + 2° = 6324	cal ₁₅ °	in Luft	(6318 Vak.)
1 gr Naphtalin	9622	„ = 9614	„ „ „	„	(9603 Vak.)
1 gr Rohrzucker	3949	„ = 3945	„ „ „	„	(3943 „)

zurzeit dagegen als die zuverlässigsten gelten können. Wie in der am Schlusse angeführten Zusammenstellung gezeigt werden wird, fanden wir bei unsern vergleichenden Versuchen die nämlichen Verhältniszahlen zwischen den drei erwähnten Eichsubstanzen wie *Dickinson* und neuerdings *Verkade* und *Swietoslawski*, was als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der *Dickinson*'schen Zahlen gelten kann.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit war bereits im Frühling 1922 beendet, so dass die hier gefundenen Verhältniszahlen anlässlich der Konferenz der „Union internationale de la chimie pure et appliquée“ in Lyon 1922 mitgeteilt und zur Festlegung des Wertes 6324 cal. pro gr. Benzoësäure (gëwogen in Luft) mitverwendet werden konnten. Auf diesen Wert von 6324 cal. pro gr. Benzoësäure sind die Resultate der vorliegenden Arbeit und die neuesten Angaben über die Verbrennungswärmen von Kohlenhydraten¹⁾ bezogen.

Verkade, Coops und *Hartmann*²⁾ veröffentlichten im Maiheft 1922 der Zeitschrift „Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas“ eine umfangreiche Arbeit über die Eichung eines kalorimetrischen Systems und eine Vergleichung der Verbrennungswärmen von Benzoësäure und Naphtalin, in welcher sie unter anderm auch einen sehr vollständigen Überblick über die einschlägige Literatur geben. Ferner sei auf die von *Verkade* und *Coops*³⁾ im Märzheft 1923 der obigen Zeitschrift veröffentlichte, weitere Mitteilung über die Bestimmung der Verbrennungswärme von Rohrzucker hingewiesen, in welcher die Literaturangaben noch vervollständigt werden.

Verkade fand das Wertverhältnis

$$\frac{\text{Naphtalin}}{\text{Benzoësäure}} = 1,5203 \text{ resp. } 1,5204,$$

wenn die Verbrennungswärme der Benzoësäure zu 6324 cal₁₅°/gr in Luft gewogen angenommen wird. In der erst kürzlich erschienenen

¹⁾ l. c.

²⁾ R. 41, ([4] 3) Nr. 5, 241 (1922).

³⁾ R. 42, ([4] 4) Nr. 3, 105 (1923).

zweiten Arbeit über die Bestimmung der Verbrennungswärmen von Rohrzucker findet er das Verhältnis:

$$\frac{\text{Benzoësäure}}{\text{Rohrzucker}} = 1,6025 \qquad \frac{\text{Naphtalin}}{\text{Rohrzucker}} = 2\,433.$$

Verkade benutzt ein gewöhnliches Kalorimeter und die von *Roth*¹⁾ angegebene Berechnungsweise der Fehlerkorrekturen.

Bei beiden Arbeiten wurden Eichsubstanzen verschiedener Herkunft verbrannt, um den Einfluss des Reinheitsgrades, der Trocknung usw. zu studieren. Es wurde auch gezeigt, dass die von verschiedenen Firmen angebotenen Präparate nicht immer den an sie zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Reinheit genügten. In unsern Laboratorien konnten wir im Laufe der Jahre die gleichen Erfahrungen machen. Es muss darum immer wieder darauf hingewiesen werden, dass es sich sehr empfiehlt, bei genauen Wasserwertbestimmungen die Eichsubstanzen auf Reinheitsgrad zu prüfen, sie evtl. selbst zu reinigen, oder aber sog. Standardsubstanzen, wie sie z. B. vom Bureau of Standards in Washington geliefert werden, zu benützen.

Verkade und seine Mitarbeiter belegen ihre Ausführungen mit einem grossen, experimentell ermittelten Zahlenmaterial. Ohne hier auf Details näher einzugehen, erwähnen wir nur, dass in der ersten Abhandlung zur Berechnung der Mittelwerte zum Teil noch verhältnismässig weit auseinandergelungene Einzelwerte benutzt wurden. Beim Naphtalin z. B. betrug der bei 36 Einzelbestimmungen gefundene höchste Wert 9624, der niedrigste 9604, während der Mittelwert zu 9615 cal./gr errechnet wurde. In der zweiten Abhandlung führen die Forscher besser übereinstimmende Einzelwerte an.

Eine weitere Arbeit über die Verbrennungswärmen von Benzoësäure, Naphtalin und Rohrzucker erschien in der Zwischenzeit von *Swietoslawski* und *Straczewska*²⁾. Diese Forscher benutzten gewöhnliche und adiabatische Kalorimeter. Ihre Resultate stimmen ebenfalls sehr gut überein mit denen von *Dickinson*, *Verkade* und seiner Mitarbeiter. Sie fanden mit der gewöhnlichen Methode folgende Verhältniszahlen:

$$\frac{\text{Naphtalin}}{\text{Benzoësäure}} = 1,5200 \qquad \frac{\text{Benzoësäure}}{\text{Rohrzucker}} = 1,6026 \qquad \frac{\text{Naphtalin}}{\text{Rohrzucker}} = 2,4361$$

¹⁾ Siehe *Houben-Weyl*, Meth. der org. Chemie. 2. Aufl. Kalorimetrie organischer Verbindungen, S. 913ff.

²⁾ Bl. [4] 31, 654 (1922).

und ausserdem bei zwei adiabatischen Versuchsreihen:

$$\frac{\text{Naphtalin}}{\text{Benzoësäure}} = 1,5203$$

Als Mittelwerte ihrer Untersuchungen geben sie an:

$$\frac{N}{B} = 1,5202; \quad \frac{B}{R} = 1,6026; \quad \frac{N}{R} = 2,4361.$$

Sie belegen ihre Verhältniszahlen allerdings durch ein wenig umfangreiches Zahlenmaterial und machen auch keine ins Einzelne gehenden Angaben über ihre Arbeitsweise.

Wir verzichten hier absichtlich darauf, ausführlicher auf die ältere einschlägige Literatur einzugehen, sondern verweisen auf die Dissertation des einen von uns (F.) und auch auf die am Schlusse dieser Mitteilung befindliche, tabellarische Zusammenstellung über die von verschiedenen Forschern gefundenen Verbrennungswärmen der drei behandelten Eichsubstanzen.

II. Experimenteller Teil.

Beschreibung des Kalorimeters und der Arbeitsweise.

Alle Messungen wurden im Kalorimetrierzimmer der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe, das für derartige Arbeiten besonders eingerichtet ist und sich durch grosse Temperaturkonstanz (18,5—19,5° C) auszeichnet, ausgeführt.

Die mit Platin ausgekleidete, ca. 600 cm³ fassende Bombe ist im grossen Ganzen nach den Angaben von *Langbein* (l. c.) gebaut. Sie besteht aus dem Gusstahlriegel, dem umkonstruierten Deckel (S.), der Überwurfschraube und dem Fuss.

Die Dichtung des Deckels geschieht durch einen Fiberring, der schwach angefeuchtet und in den obern Tiegelrand eingelassen wird. Der Deckel besitzt ein Ein- und Auslassventil, um die Luft aus der Bombe durch reinen Sauerstoff verdrängen zu können, weil dadurch die Salpetersäurebildung bei den Verbrennungen auf ein Minimum reduziert werden kann. Das Schälchen mit der Substanz sitzt auf einem an der einen Elektrode angebrachten Ring. Die elektrische Zündung geschieht durch Schwachstrom, indem ein unter die Pastille reichender Baumwollfaden durch einen 0,01 mm dicken und nur ca. 0,5 cm langen, zum kurzen Erglühen gebrachten Platindraht angebrannt wird. Bei Substanzen, die zum Spritzen neigen, wird der Tiegel mit einem kleinen, sternförmig ausgeschnittenen Glimmerblättchen bedeckt. Die Bombe wurde stets mit 10 cm³ destilliertem Wasser, das in die Wasserwertbestimmung mit einbezogen wurde, beschickt, um die gebildete Salpetersäure zu lösen. Meist wurde mit einem Überdruck von 25 Atm. 97—98-proz. *Linde*-Sauerstoff gearbeitet. Das glanzvernickelte, mit ca. 3 l Wasser beschickte Kalorimetriergefäss ruhte auf einem Ebonitfuss und war mit einem grossen doppelwandigen, ca. 36 l fassendem Kupfergefäss umgeben. Als Abschlussdeckel wurde

ein kupfernes, tellerförmiges, mit 1,2 l Wasser gefülltes Gefäss verwendet, das nur kleine Öffnungen für das *Beckmann*thermometer, die Elektroden und die beiden Stäbchen des auf- und niedergehenden Quirlrührers besass. Dieser Deckel ist dem gewöhnlichen Kartondeckel bei genauern Messungen vorzuziehen, weil so weniger Luftströmungen im innern Kalorimeterraum entstehen. Der Rührer machte ca. 60 Bewegungen pro Minute. Bei den gewöhnlichen Messungen wurde das Wasser im Schutzmantel nicht gerührt, wohl aber bei der adiabatischen Arbeitsweise. Hierzu diente ein besonders eingebauter, gut wirkender Rührer.

Das *Beckmann*thermometer war von der Phys.-techn. Reichsanstalt geeicht. Kaliberfehler und Gradwertkorrekturen wurden bei den Messungen berücksichtigt; ein tausendstel Grad konnte sicher abgelesen werden.

Die bei der Verbrennung gebildete Salpetersäure wurde mit einer besonders eingestellten Sodalösung, die pro cm^3 1 cal. anzeigte (s. *Langbein* l. c.), titriert. Für den Baumwollfaden wurden pro mgr 3,9 cal. in Rechnung gesetzt.

Die Apparateile hatten folgende Gewichte:

Bombentiegel + Fiberring	= 1955,70 gr	
Bombendeckel + Spindel + elektrische Schraube	= 516,55 „	
Überwurfschraube	= 751,85 „	
Fuss	= 135,10 „	3359,20 gr
Kalorimetergefäss + Rührer	= 862,45 gr	
Wasser	= 2953,50 „	3815,95 gr

Es handelt sich also um ein relativ grosses Kalorimeter mit grosser Wassermasse.

Bei den Messungen wurde die Substanzmenge so gewählt, dass die Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers 1,2 bis 2° C, im allgemeinen ca. 1,5° C betrug, also relativ gering war und einer Wärmezufuhr von ca. 5000 cal. entsprach.

Die Korrekturen für die gebildete Salpetersäure waren sehr gering, denn sie betragen meistens unter 1 cal. und für den eingewogenen Baumwollfaden überstiegen sie 18 cal. selten.

Für die Strahlungs- und Leitungsverluste mussten nur bei der gewöhnlichen Arbeitsweise Korrekturen angebracht werden. Für ihre Berechnung stehen eine Reihe von Rechnungsverfahren, die in den Handbüchern für Kalorimetrie eingehend erörtert werden, zur Verfügung. Gerade die Mannigfaltigkeit der vorgeschlagenen Methoden deutet darauf hin, dass durch solche Verfahren die einwandfreie Ermittlung der Korrekturen wohl nicht immer erzielt wird. Um dies zu zeigen, haben wir bei unsern Versuchen nach zwei Methoden gerechnet und dabei auch nicht völlig übereinstimmende Werte erhalten. Beim adiabatischen Verfahren fallen die Korrekturen weg. Wir geben daher dieser Arbeitsweise, sofern sie sorgfältig durchgeführt werden kann, den Vorzug.

Da alle Versuche bei gleicher Anfangstemperatur (18–19° C) begonnen wurden und auch die Temperaturerhöhungen ähnliche waren (ca. 1,5° C), also untereinander vergleichbar sind, wurde die spezifische Wärme des Kalorimeterwassers stets zu 1 angenommen.

Alle drei Substanzen wurden in Pastillenform verbrannt und die Pastillen in einem Vakuumexsikkator über Phosphorperoxyd aufbewahrt.

Nachstehend sei noch auf die wichtigsten, bei den beiden Arbeitsmethoden eingehaltenen besondern Versuchsbedingungen hingewiesen.

a) Gewöhnliche Methode.

Das Wasser des Schutzmantels hatte stets Zimmertemperatur. Die Temperatur des Kalorimeterwassers dagegen wurde ungefähr so tief unter Zimmertemperatur eingestellt, dass die Differenz zwischen Anfangstemperatur im Kalorimeterwasser und Zimmertemperatur, derjenigen zwischen Endtemperatur (Maximum) und Zimmertemperatur ziemlich gleich war.

Zur Berechnung der Temperaturkorrektur bedienten wir uns bei allen Versuchen der *Regnault-Pfaundler-Stohmann'schen* Formel¹⁾ einerseits und des *W. A. Roth'schen* Integrationsverfahrens andererseits. Die Vor- und Nachperiode dauerte je 9 Minuten. Die Ablesungen geschahen halbminütlich, beim *Regnault-Pfaundler'schen* Rechnungsverfahren wurden aber nur die minutlichen Ablesungen benützt. Die errechneten Korrekturen für die Strahlungs- und Leitungsverluste betragen 0,0005—0,0062° C. Sie waren bei der *Roth'schen* Rechnungsweise meist etwas kleiner. Detaillierte Angaben finden sich in der Dissertation *Fioroni*.

b) Adiabatische Methode.

Diese von *Richards* und *Davis*²⁾ zuerst angewandte Arbeitsmethode wurde von uns dahin vereinfacht, dass wir die Temperaturerhöhung des Wassers in der Schutzhülle in einfachster Weise durch passendes Zulassen von heissem Wasser unter starkem Rühren des Mantelinhaltes vornahmen. Diese Methode ist zuerst von *Weiss*, *Piccard* und *Carrard*³⁾ mit grosser Verfeinerung auch für Spezialkalorimeter angewendet worden; wir wollten aber zeigen, dass sie vereinfacht auch bei gewöhnlichen Verbrennungskalorimetern benützt werden kann. Die zweckmässige Arbeitsweise und die jeweils notwendige Wassermenge müssen allerdings durch besondere Versuche ausprobiert und dem Kalorimetersystem angepasst werden. Hat man aber einmal einige Übung, so kann man auch mit diesem einfachen Verfahren sehr genau arbeiten.

Die besten Versuchsbedingungen wurden bei unserm Apparat in folgendem gefunden:

Wir stellten die Temperatur des Kalorimeterwassers, des Wassers in der äusseren Hülle und des gefüllten Deckels auf Zimmertemperatur ein, wodurch Ein- und Ausstrahlungen vermieden wurden. Das Kalorimeterwasser blieb so in der Vorperiode des Versuches während längerer Zeit völlig konstant. Hie und da haben wir allerdings die Beobachtung gemacht, dass kleinere Ein- und Ausstrahlungen vorkommen können. In solchen, allerdings seltenen Fällen, muss man diese Ein- und Ausstrahlungen durch Temperaturerniedrigung bezw. Temperaturerhöhung des Mantelwassers kompensieren. Hatten wir Temperaturkonstanz, so zündeten wir und gossen in dem Masse, wie die Temperatur im Innern stieg, heisses Wasser in den Mantel. Die Temperaturerhöhung des Mantelwassers verfolgten wir ebenfalls mit einem, dem Rührer gegenüber befindlichen *Beckmannthermometer*. Gingen wir mit der Temperatur des Mantelwassers gleich hoch wie im Kalorimeter, so trat stets Wärmeausstrahlung ein, die erreichte Höchsttemperatur konnte also nicht konstant gehalten werden.

¹⁾ Siehe *Glikin*, Kalorimetrische Methodik.

²⁾ Am. Soc. **42**, 1599ff. (1920).

³⁾ Arch. Gen. [4] **42**, 378 (1916).

Eine Reihe von Vorversuchen hat uns dann gezeigt, dass bei einer Verbrennung, die das Kalorimeterwasser um $0,5^{\circ}\text{C}$ erhöhte, bei unserm System im Mantel um $0,2^{\circ}\text{C}$ über die Endtemperatur im Innern hinausgegangen werden musste, um beim Nachversuch Temperaturkonstanz zu erhalten. Betrug die Temperaturerhöhung im Kalorimetergefäss 1°C , so erhielt man Temperaturkonstanz beim Nachversuch, wenn man bei dieser $2 \times 0,5^{\circ}\text{C}$ betragenden Temperaturerhöhung im äussern Mantel um $2^2 \times 0,2 = 0,8$ über das Maximum des Kalorimeterwassers hinausging und bei $1,5 (= 3 \times 0,5)$ Erhöhung im Innern um $3^2 \times 0,2 = 1,8$; es besteht also zwischen den beiden Temperaturzunahmen eine gesetzmässige Beziehung. Bezeichnet man mit a die Temperaturerhöhung des Wassers im Kalorimeter und mit b die notwendige Temperaturüberhöhung im Mantel, so bestehen folgende Beziehungen:

Temperaturerhöhung im Kalorimeter	Temperaturüberhöhung im Mantel	Totale Temperaturerhöhung im Mantel
a	b	$a + b$
$n \cdot a$	$n^2 \cdot b$	$(n \cdot a) + (n^2 \cdot b)$

Die Beziehungen zwischen der Temperaturerhöhung im Kalorimeter und der Temperaturüberhöhung im Mantel gehorcht einer Parabelgleichung. Die für unser Kalorimetersystem gefundene Kurve ist in Figur 1 graphisch dargestellt.

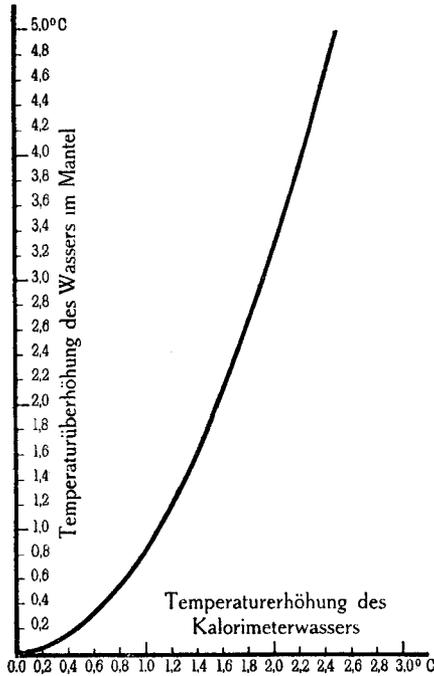


Fig. 1.

Es ist auch nötig, dass man während des Temperaturanstieges die Heisswasserzufuhr richtig regelt, also die beiden Thermometer regelmässig beobachtet.

Da die Strahlungsverluste im Kalorimetermantel relativ gross waren, ist der Parabelast sehr steil, deshalb arbeiteten wir bei den adiabatischen Versuchen gewöhnlich mit etwas kleinern Temperaturerhöhungen als bei den gewöhnlichen Versuchen, um nicht zuviel heisses Wasser nachgiessen zu müssen. Isoliert man die äussere Kalorimeterumhüllung sorgfältig, so wird der Parabelast weniger steil; man muss also auch weniger warmes Wasser zugiessen. Bei dem in unserm Laboratorium von Herrn *Debrunner* für andere Zwecke (l. c.) gebrauchten Kalorimeter mussten wir z. B. die Temperatur der äussern Hülle nur um ganz wenig überhöhen, um adiabatisch arbeiten zu können, *b* war also sehr klein.

Die Temperaturbeziehungen lassen sich bei jedem Kalorimetersystem experimentell leicht ermitteln und können nachher stets verwendet werden. Allerdings erfordert diese Arbeitsweise etwas Übung. Es gelang uns aber bald, die im Kalorimeter erreichte Höchsttemperatur während längerer Zeit konstant zu halten, wie aus den in der Diss. *Fioroni* enthaltenen Belegzahlen ersichtlich ist (l. c.).

III. Versuchsergebnisse.

Wir lassen die Versuchsergebnisse in Tabellenform folgen und fügen nur die notwendigsten Erklärungen bei. Auch werden nicht alle Resultate, sondern jeweils eine beliebig herausgegriffene Reihe von unmittelbar aufeinanderfolgenden Versuchen mitgeteilt. Die daraus errechneten Mittelwerte weichen kaum von den aus allen Zahlen errechneten Daten ab. Wir teilen absichtlich nicht nur die am besten übereinstimmenden Werte mit.

a) Gewöhnliche Methode.

1. Wasserwertbestimmungen mit Benzoësäure.

Die verwendete, von *Kahlbaum* bezogene Benzoësäure wurde noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert und war völlig chlorfrei (Smp. 121° nach zweistündigem Trocknen bei 95° über Phosphorpentoxyd im Vakuum). Es wurde daneben auch vom Bureau of Standards in Washington gelieferte Benzoësäure verbrannt. Einen Unterschied zwischen den beiden Präparaten fanden wir nicht.

Die Benzoësäure lässt sich gut pastillieren und verbrannte fast ausnahmslos bei 25 Atm. Überdruck vollständig, so dass weder Kohlenoxydbildung noch Kohlenstoffabscheidung eintrat.

In der Tabelle 1 sind die bei zwölf Versuchen erhaltenen Wasserwerte zusammengestellt, wobei als Verbrennungswärme der Benzoësäure 6324 cal. pro Gramm eingesetzt wurde.

Tabelle 1.

Wasserwertbestimmungen mit Benzoesäure nach der gewöhnlichen Methode.

Einwage Benzoesäure gr	Korrigierte Wärmetönung cal.	Korrigierte Temperatur- erhöhung be- rechnet nach <i>Regnault, Pfaundler, Stohmann</i> ° C	Wasserwert der festen Teile gr H ₂ O	Korrigierte Temperatur- erhöhung be- rechnet nach <i>W. A. Roth</i> ° C	Wasserwert der festen Teile gr H ₂ O
0,9877	6270,4	1,8312	470,7	1,8303	472,4
0,9832	6244,9	1,8264	465,7	1,8252	468,0
1,0001	6347,2	1,8552	467,8	1,8548	468,6
0,9848	6259,9	1,8302	466,8	1,8291	468,9
0,9858	6259,8	1,8317	464,0	1,8306	466,0
1,0003	6354,5	1,8581	466,4	1,8572	468,1
0,9917	6296,6	1,8428	463,3	1,8418	465,2
1,0062	6387,8	1,8661	469,6	1,8656	470,5
1,0197	6474,7	1,8938	465,4	1,8925	467,7
0,9727	6183,6	1,8078	467,0	1,8069	468,7
0,9931	6301,7	1,8411	469,5	1,84006	471,3
1,0327	6558,6	1,9174	467,1	1,91676	468,2
Mittel:			466,9	Mittel:	468,6
Maximale Abweichung vom Mittelwert:			+3,8 cal		+3,8 cal
			-3,6 „		-3,4 „
Wasserwert :			466,9 gr		468,6 gr
Wasser im Kalorimeter:			2953,5 „		2953,5 „
Wasserwert und Wasser:			3420,4 gr		3422,1 gr

2. Bestimmung der Verbrennungswärmen von Naphtalin und Rohrzucker.

Mit den mitgeteilten Wasserwerten + Wasser, d. h. also 3420,4 resp. 3422,1 wurden die bei der Verbrennung des Naphtalins und des Rohrzuckers erhaltenen korrigierten Temperaturerhöhungen multipliziert, um die Wärmetönungen und Verbrennungswärmen zu berechnen.

Der Rohrzucker war ein vom Bureau of Standards geliefertes Präparat. Er verbrannte nicht immer gut. Oft waren Kohlenstoffabscheidungen bemerkbar. Erst bei erhöhtem Sauerstoffdruck von mindestens 30 Atm. wurde fast immer vollständige Verbrennung erzielt. Der Zucker lässt sich übrigens auch nicht sehr gut pastillieren. Die durch die stärkere Füllung der Bombe erhöhte spezifische Wärme des Systems kann, wie die Rechnung ergibt, vernachlässigt werden, da sie sehr gering ist. Ebenso beeinflusst die bei der Verbrennung verschiedener Körper entstehende wechselnde Wassermenge das Ergebnis nicht.

Das ebenfalls von *Kahlbaum* bezogene Naphtalin wurde mehrmals sublimiert, dann zwei Stunden bei 50—60° C über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Es verbrannte bei 25 Atm. in der Regel ohne Verkohlung. Es kam auch ein vom Bureau of Standards geliefertes Präparat zur Anwendung, ohne dass es uns aber gelang, Unterschiede zwischen den beiden Produkten zu finden.

In der Tabelle 2 sind die bei je sechs Verbrennungen erhaltenen Zahlenwerte zusammengestellt.

Tabelle 2.

Bestimmung der Verbrennungswärmen von Rohrzucker und Naphtalin nach der gewöhnlichen Methode.

Berechnet nach <i>Regnault, Pfäundler, Stohmann</i> Wasserwert 3420,4 gr.				Berechnung nach <i>W. A. Roth</i> Wasserwert 3422,1 gr.		
Einwage gr	Korrigierte Temp.- erhöhung ° C	Korrigierte Wärme- tönung cal.	Ver- brennungs- wärme pro gr cal.	Korrigierte Temp.- erhöhung ° C	Korrigierte Wärme- tönung cal.	Ver- brennungs- wärme pro gr cal.
Rohrzucker.						
1,0318	1,1965	4069,2	3943,7	1,19617	4070,1	3944,5
1,0376	1,2007	4091,0	3942,7	1,2004	4091,9	3943,6
1,0175	1,1829	4019,0	3949,8	1,1825	4019,7	3950,5
1,0015	1,1607	3947,7	3941,8	1,1605	3949,0	3943,1
1,0090	1,1699	3978,4	3942,9	1,16935	3978,4	3942,9
1,0906	1,2642	4299,2	3942,1	1,2639	4300,3	3943,1
		Mittelwert:	3943,8		Mittelwert:	3944,6
		Maximale Abweichungen:	—			—
Naphtalin.						
0,7521	2,1212	7230,4	9613,5	2,1209	7232,9	9616,8
0,5992	1,6923	5761,2	9614,8	1,692	5762,9	9617,8
0,6778	1,9144	6521,5	9621,6	1,914	6523,4	9624,1
0,5875	1,6582	5645,6	9609,5	1,6579	5647,4	9612,6
0,6517	1,8388	6265,5	9614,2	1,8385	6267,7	9617,5
0,7080	1,9974	6806,0	9613,0	1,997	6808,0	9616,0
		Mittelwert:	9614,4		Mittelwert:	9617,5
		Maximale Abweichungen:	+7,2 cal			+6,6 cal
			-4,9 „			-4,9 „

Die Verhältniszahlen zwischen den drei Eichsubstanzen berechnen sich aus den in den Tabellen 1 und 2 mitgeteilten Mittelwerten zu:

Temperaturkorrektur nach				
	<i>Regnault-Pfaundler-Stohmann</i>		<i>W. A. Roth</i>	
Naphtalin =	$\frac{9614,4}{6324}$ =	1,5203	$\frac{9617,5}{6324}$ =	1,5208
Benzoësäure =	$\frac{6324}{3943,8}$ =	1,6035	$\frac{6324}{3944,6}$ =	1,6032
Rohrzucker =	$\frac{9614,4}{3943,8}$ =	2,4378	$\frac{9617,5}{3944,6}$ =	2,4381

b) *Adiabatische Methode:*

Bei der adiabatischen Methode wurden die gleichen Präparate verbrannt.

1. Wasserbestimmungen mit Benzoësäure.

Die bei zwölf aufeinanderfolgenden Versuchen erhaltenen Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Wasserwertbestimmungen mit Benzoësäure nach der adiabatischen Methode.

Einwage in gr	Korrigierte Wärmetönung cal.	Temperaturer- höhung (Thermo- meter-Korrekt- turen berück- sichtigt) °C	Wasserwert der festen Teile gr H ₂ O
0,7416	4707,2	1,375	469,9
0,3251	2074,3	0,606	469,4
0,7372	4684,1	1,368	470,6
0,5807	3691,4	1,079	467,7
0,7815	4961,4	1,450	468,2
0,6088	3871,4	1,132	466,4
0,7226	4587,6	1,341	467,5
0,6926	4398,7	1,285	469,6
0,6806	4323,4	1,264	466,9
0,7178	4557,6	1,331	470,7
0,6831	4340,3	1,268	469,4
0,5434	3455,4	1,009	471,1
		Mittel:	468,9 gr
		Maximale Abweichung:	+2,2
			-2,5
Wasserwert	468,9 gr		
Wasser im Kalorimeter	2953,5 gr		
	3422,4 gr	Wasserwert + Wasser.	

2. Bestimmung der Verbrennungswärmen von Rohrzucker und Naphtalin.

Die Tabelle 4 enthält je 6 der gefundenen Werte.

Tabelle 4.

Bestimmungen der Verbrennungswärmen von Rohrzucker und Naphtalin nach der adiabatischen Methode.

Einwage gr	Temperatur- erhöhung °C	Korrigierte Wärmetönung cal.	Verbrennungs- wärme pro gr cal.
Rohrzucker.			
0,7864	0,912	3101,7	3944,2
1,1572	1,340	4564,7	3944,5
1,1679	1,353	4610,6	3947,8
1,1695	1,353	4610,3	3942,1
1,1687	1,354	4614,0	3948,0
1,1700	1,355	4617,8	4946,7
Mittelwert:			3945,6
Maximale Abweichungen vom Mittelwert			+2,4 - 3,5
Naphtalin.			
0,6073	1,711	5835,8	9609,5
0,4543	1,281	4364,9	9608,0
0,4484	1,266	4312,5	9617,5
0,4541	1,281	4365,9	9614,4
0,5128	1,447	4930,9	9615,8
0,3848	1,087	3699,3	9613,5
Mittelwert:			9613,1
Maximale Abweichung vom Mittelwert:			+4,4 - 5,1

Aus den in den Tabellen 3 und 4 enthaltenen Mittelwerten ergeben sich folgende Verhältniszahlen für die drei untersuchten Substanzen:

$\frac{\text{Naphtalin}}{\text{Benzoësäure}} =$	$\frac{9613,1}{6324} =$	1,5201
$\frac{\text{Benzoësäure}}{\text{Rohrzucker}} =$	$\frac{6324}{3945,6} =$	1,6028
$\frac{\text{Naphtalin}}{\text{Rohrzucker}} =$	$\frac{9613,1}{3945,6} =$	2,4364

Tabelle 5.

Autoren	Literaturangaben	Bestimmungsart
<i>Berthelot und Luginin</i> <i>Berthelot und Recoura</i> <i>Berthelot und Vieille</i> <i>Berthelot und Luginin</i> <i>Berthelot und Vieille</i>	A. ch. [6] 13 , 331 (1888) A. [6] 13 , 317 (1888) A. [6] 10 , 758 (1887) A. [6] 13 , 326 (1888) A. [6] 10 , 442 (1887)	Gewöhnl. kalorimetr. Methode
<i>Stohmann und Langbein</i> ¹⁾ <i>Stohmann, Kleber und Langbein</i> <i>Stohmann, Kleber und Langbein</i>	J. pr. [2] 45 , 313 (1892) J. pr. [2] 40 , 128 (1889) J. pr. [2] 40 , 90 (1889)	Absolute Eichung mit spez. Wärmen. Gewöhnl. kalorimetr. Methode m. Strahlungs- korrekturen.
<i>Fischer und Wrede</i> ²⁾	Z. ph. Ch. 69 , 218 (1909)	Absolut, elektr. Eichung mit Strahlungs- korrektur
<i>Wrede</i> ³⁾	Z. ph. Ch. 75 , 81 (1911)	Absolut, elektr. Eichung mit Strahlungs- korrektur
<i>Roth</i>	A. 407 , 112 (1914)	Absolut, elektr. Eichung
<i>Dickinson</i> ⁴⁾	Bull. Bureau of Stand. 11 , 190 (1915)	Absolut, elektr. Eichung gewöhnl. und adiab. Arbeitsweise
<i>Richards und Davis</i>	Am. Soc. 42 , 1599 (1920)	Relativ, adiab. Eichung durch Verbrennung von Benzoësäure, Naphtalin und Rohrzucker, 1 gr Substanz gaben Temp- Erhöhung von
<i>Henning</i>	Z. ph. Ch. 97 , 467 (1921)	Durch Berechnung aus versch. Werten der Li- teratur ohne eigene ex- perimentelle Grundlagen
<i>Verkade und Mitarbeiter</i> ⁵⁾	R. 41 , 241 (15. V. 1922) R. 42 , 105 (15. III. 1923)	Relativ, gewöhnliche Methode
<i>Swietoslawski und Storczevska</i> ⁶⁾	Bl. [4] 31 . 654 (1922)	Relativ, Zahlen sind Mittel aus adiab. und gewöhnl. Bestimmungen Temp.-Erhöhung pro gr
<i>Schläpfer und Fioroni</i>	—	Relativ, Ber. n. <i>Roth</i> B. n. <i>Regnault-Pfaundler</i> Adiab. Methode

¹⁾ 24 Atm. Druck, Bestimmungen bei 15—18°.

²⁾ 45 Atm. Druck, Bestimmungen 16—19° nach *Jäger* und *Steinwehr*, B. **48**, 424 (1915) sind 4,1842 Joule = 1 cal. 15°.

³⁾ 45 Atm. Druck 16—19,4°.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Benzoësäure		Rohrzucker		Naphtalin		Verhältniszahlen bezogen auf Wägung in Luft		
Werte aus der Originalarbeit	Wägung in Luft cal. 15° pro gr	Werte aus der Originalarbeit	Wägung in Luft cal. 15° pro gr	Werte aus der Originalarbeit	Wägung in Luft cal. 15° pro gr			
—	(6322) (6337) Mittel 6330	—	3962	—	(9696) (9718) Mittel 9707	1,5977	2,4501	1,5335
—	6322,3	—	3955,2	—	9628,3	1,5984	2,4343	1,5229
26475 Joule 6328	6333	16545 Joule 3954	3957	—	—	1,6004	—	—
26466 Joule	—	16548 Joule	—	40314 Joule	—	1,5993	2,4361	1,5232
6331	6336	—	—	—	—	—	—	1,5234
6329 cal. 20° Luft	6323	3949 cal. 20° Luft	3945	9622 cal. 20° Luft	9612	1,6028	2,4364	1,5202
2,3778°	—	14831°	—	3,6181°	—	1,6033	2,4396	1,5216
6320	6324,5	3949	3951,5	9617	9625,5	1,0005 Luft	2,4359 Luft	1,5220 Luft
—	6324	3944,1	3946,3	—	9614	1,6004 Vac.	2,4353 Vac.	1,5217 Vac.
—	6324	3944,1	3946,3	—	9614	1,6025 Luft	2,4363 Luft	1,5204 Luft
—	6324	3944,1	3946,3	—	9614	1,6022 Vac.	2,4354 Vac.	1,5204 Vac.
2,6437°	—	4,0185°	—	1,6496°	—	1,6026	2,4361	1,5202
—	6324	—	3944,6	—	9617,5	1,6032	2,4381	1,5208
—	6324	—	3943,8	—	9614,4	1,6035	2,4378	1,5203
—	6324	—	3945,6	—	9613,1	1,6028	2,4364	1,5201

⁴⁾ Dickinson setzt 4,181 Joule = 1 cal. 20° und gibt $\frac{\text{cal. } 20^\circ}{\text{cal. } 15^\circ} = 0,99909$.

⁵⁾ Bei Zucker 35 Atm., bei Naphtalin und Benzoësäure 23 Atm.

⁶⁾ Frühere Messungen zu tief. Am. Soc. **39**, 2595 (1917).

In der Tabelle 5 endlich stellen wir der Übersicht halber die wichtigsten in der Literatur vorhandenen Daten über die Verbrennungswärmen von Benzoëssäure, Rohrzucker und Naphtalin zusammen. Diese Übersicht gestattet, die von verschiedenen Forschern mitgeteilten Zahlen selbst auf ihre Genauigkeit hin zu beurteilen. Aus den gleichen Laboratorien gingen oft andere kalorimetrische Untersuchungen hervor, ohne dass stets angeführt worden wäre, auf welche Vergleichsbasis sich die gefundenen Zahlen beziehen. Jedenfalls müssen manche Veröffentlichungen mit einer gewissen Vorsicht beurteilt werden, wenn auch andererseits betont werden kann, dass kalorimetrische Bestimmungen, selbst wenn sie dem Fachmann ziemlich ungenau erscheinen, im Vergleich zu andern analytischen Methoden immer noch recht genau sind. Bei theoretischen Erwägungen sollten aber trotzdem nur wirklich zuverlässige Werte benutzt werden.

Aus der Tabelle 5 erkennt man, dass die in letzter Zeit von *Verkade*, *M. W. Swietoslawski*, und uns gefundenen Zahlen sehr genau mit den von *Dickinson* mitgeteilten Untersuchungsergebnissen übereinstimmen. Da alle Arbeiten vollständig unabhängig voneinander und z. T. auch nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, darf wohl angenommen werden, dass die gefundenen Verbrennungswärmen von Benzoëssäure, Rohrzucker und Naphtalin Anspruch auf grosse Genauigkeit machen können.

Nimmt man das Mittel der von den eben zitierten Autoren gefundenen Verhältniszahlen und basiert dabei auf Benzoëssäure 6324 gr/cal, so errechnen sich die Verbrennungswärmen von Rohrzucker und Naphtalin gewogen in Luft zu

$$\text{Rohrzucker} = \frac{6324}{1,6027} = 3945,7 \text{ gr cal/}_{15}^{\circ}$$

$$\text{Naphtalin} = 6324 \cdot 1,5202 = 9613,7 \text{ gr cal/}_{15}^{\circ}.$$

Als Eichsubstanz für Wasserwertbestimmungen eignet sich zweifellos die Benzoëssäure am besten. Sie lässt sich, wenn man nicht vorzieht, Benzoëssäure vom Bureau of Standards in Washington zu beziehen, was wir nur empfehlen können, leicht in ganz reinem Zustande gewinnen, bequem pastillieren und aufbewahren. Sie besitzt eine Verbrennungswärme, die ungefähr in der Mitte zwischen derjenigen der energieärmsten und energiereichsten organischen Substanzen liegt und verbrennt in der kalorimetrischen Bombe sehr gut. Selbst bei Anwendung grosser Kalorimeter kann man sie auf gewöhnlichen analytischen

Wagen noch genügend genau abwägen. Ihre Verbrennungswärme soll, wie dies von der „Union Internationale de la Chimie pure et appliquée“ vorgeschlagen worden ist, zu 6324 cal/gr gewogen in Luft angenommen werden.

Die wenigsten Laboratorien, die kalorimetrische Bomben besitzen, verfügen über genügend vollkommene Einrichtungen, um Wasserwertbestimmungen auf direktem Wege vorzunehmen, z. B. durch elektrische Messung. Man wird dort die Eichungen der Apparate am zweckmässigsten mit Benzoësäure vornehmen und daran, wie wir gezeigt haben, Kontrollbestimmungen mit andern Substanzen anschliessen. Vorläufig können dazu Naphtalin und Rohrzucker, deren Verbrennungswärmen nun auch sehr genau bekannt sind, verwendet werden. Da diesen beiden Substanzen als Eichsubstanzen aber doch einige Nachteile anhaften, dürfte es sich empfehlen, in den hiefür in Betracht fallenden Speziallaboratorien die Verbrennungswärmen anderer, für diesen Spezialzweck besonders geeignet scheinender Verbindungen möglichst genau zu bestimmen. Eine diesbezügliche Vereinbarung zu treffen ist unseres Erachtens notwendig. Sind die Verbrennungswärmen der ausgewählten Körper einmal genau bestimmt, so sollten sie ebenfalls als Eichsubstanzen von durchaus zuverlässigen Stellen z. B. vom Bureau of Standards in reinem Zustande bezogen werden können.

Zürich, eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe E. T. H. Juni 1923.

Über Mikrobestimmungen des Magnesiums

von

St. Gadiant.

(29. VI. 23.)

Als einzige titrimetrische Magnesiumbestimmung war bis vor kurzer Zeit diejenige von *Precht*¹⁾ bekannt, der die Magnesiumsalze mit Lauge fällte und den Überschuss an Lauge zurückeritrierte und für die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds eine Korrektur anbrachte (0,2 MgSO₄ auf ca. 55% gefundenes MgSO₄). Diese Methode soll nach

¹⁾ Fr. 18, 438 (1879).

*A. Vürtheim*¹⁾ rasch ausführbar und hinreichend genau sein. Die Methode hat sich aber nicht eingebürgert und so war es ein Fortschritt, als *R. Willstätter* und *E. Waldschmid-Leitz*²⁾ kürzlich eine alkalimetrische Bestimmung von Magnesium- und Calcium-Salzen angaben. Sie fällen das Magnesiumsalz in acetoniger Lösung mit einem Überschuss von Alkali und titrieren mit Salzsäure zurück. Die Methode gibt sehr genaue Werte.

Von Mikromethoden sind u. A. folgende vorhanden: 1. eine gravimetrische Methode von *A. Hirth*³⁾: Er fällt das Magnesiumion in der gewöhnlichen Weise als Magnesiumammoniumphosphat. Der aufgelöste Niederschlag wird als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und mit Bariumchlorid in Bariumphosphormolybdat umgewandelt, und dieses wird gewogen. Durch Umrechnen erhält man das Magnesium. Diese Methode gibt nach *Hirth* sehr gute Resultate, erfordert aber auch ziemlich viel Arbeit.

2. Eine kolorimetrische Methode von *Benjamin Kramer* und *Fr. F. Tisdall*⁴⁾; sie beruht kurz auf Folgendem. Das Magnesiumion wird als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und mittelst eines Goochtiegels filtriert. Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einem Gemisch von Ferrichlorid und Kaliumrhodanid versetzt. Die Farbenintensität des Ferrirhodanids nimmt mit zunehmendem Gehalt an Magnesiumion ab. Zum Vergleich benutzt man eine angesäuerte Magnesiumphosphatlösung von bekanntem Gehalt. Diese Methode leidet dadurch an Ungenauigkeit, dass man in sogenannten Kolorimeterröhrchen mit bloßem Auge vergleicht.

3. Eine nephelometrische Magnesiumbestimmung hat *W. Denis*⁵⁾ angegeben. Das Blut wird nach *Mc. Crudden*⁶⁾ und *Lyman*⁷⁾ entkalkt, im Filtrat nach *Marriott* und *Howland*⁸⁾ das Magnesiumion als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Die Bestimmung geschieht nephelometrisch nach *Pouget* und *Chouchak*⁹⁾ und *Bloor*¹⁰⁾ mit Hilfe des Strychnin-Molybdän-Reagens. Er fand in 100 cm³ Serum 1,6—3,5 mgr, wir fanden 3,02—2,4 mgr.

1) Chem. Weekblad **19**, 461 (1922).

2) B. **56**, 488 (1923).

3) C. R. Soc. Biol. **88**, 460 (1923) (bei Léon Blum).

4) Journ. of biol. Chem. **43**, 223 (1922); Bull. of the John Hopkins Hosp. **32**, 44 (1921).

5) Journ. of biol. Chem. **41**, 363 (1920).

6) Ibid. **10**, 187 (1912).

7) Ibid. **29**, 169 (1917).

8) Ibid. **32**, 323 (1917).

9) Bl. [4] **5**, 104 (1909).

10) Journ. of biol. Chem. **32**, 34 (1918).

Nun gibt es aber eine ausgezeichnete kolorimetrische Phosphatbestimmungsmethode nach *Bell* und *Doisy*¹⁾. Ihr Prinzip ist folgendes: Phosphorsäure gibt mit einem entsprechenden Gemisch von Molybdänsäure, Hydrochinon und Carbonat-Sulfitlösung eine schöne Blaufärbung, die man im Kolorimeter mit einer Lösung von bekanntem Gehalt vergleichen kann.

Es handelt sich also nur darum, das Magnesium genau der Formel MgNH_4PO_4 entsprechend zu fällen, in wenig verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Phosphorsäure kolorimetrisch zu bestimmen.

Es lag nun ausserordentlich nahe, diese mikrochemische Bestimmung des Phosphats zu einer Magnesiumbestimmung zu verwenden, da ja die Möglichkeit, auf diesem Wege zu einer Magnesiumbestimmung zu kommen, schon längst bekannt ist. Ich bin daher daran gegangen, auf diesem Wege eine Mikro-Magnesiumbestimmung auszuarbeiten, und habe nach Fertigstellung meiner Versuche gesehen, dass schon *F. S. Hammet* und *E. T. Adams*²⁾ auf dem gleichen Prinzip eine Methode ausgearbeitet haben. Nach meinen Versuchen ist es aber möglich, die umständliche Methodik der genannten Autoren zu vermeiden und in viel einfacherer Weise vorzugehen, ohne dass die Genauigkeit leidet, wie die untenstehenden Protokolle zeigen.

Auch *A. P. Briggs*³⁾ und *W. Denis*⁴⁾ sind prinzipiell in der gleichen Weise vorgegangen, aber auch ihnen gegenüber unterscheidet sich unser Verfahren, da wir uns bemüht haben, die einfachsten Bedingungen herauszufinden, welche noch eine genügende Genauigkeit gestatten. In Übereinstimmung mit *Kramer* und *Tisdall*⁵⁾ habe auch ich gefunden, dass eine Enteiweissung des Serums für die Calcium- und Magnesiumbestimmung nicht nötig ist. Ich stellte mir eine 0,005-n. MgCl_2 -Lösung dar; 1 cm^3 davon enthielt 0,0610 mgr Magnesium. Ich fällte nun je 1 cm^3 dieser Lösung nach den Methoden von *H. Neubauer*, bzw. *B. Schmitz*, bzw. *W. Gibbs* in kleinen Zentrifugengläsern als MgNH_4PO_4 aus. Nach dem Stehen wird 5 Min. zentrifugiert, die überstehende Lösung mittelst einer unten umgebogenen Hahnpipette abgehebert, dreimal mit je 5 cm^3 2-proz. Ammoniak versetzt, jeweiligen 5 Min. zentrifugiert und jedes Mal wieder abgehebert. Der Niederschlag wird mit wenigen Tropfen 2-n. Schwefelsäure gelöst und mit höchstens 10 cm^3

¹⁾ Journ. of biol. Chem. 44, 55 (1920).

²⁾ Journ. of biol. Chem. 52, 211 (1922).

³⁾ Ebenda S. 349.

⁴⁾ Ebenda S. 411.

⁵⁾ A. a. O

Wasser quantitativ in einen 25 cm³-Messzylinder gespült. Dazu gibt man nun:

1. 1 cm³ Molybdänsäure (50 gr Ammoniummolybdat in 1000 cm³ n-Schwefelsäure).

2. 2 cm³ Hydrochinon (20 gr Hydrochinon in 1000 cm³ Wasser und 1 cm³ konz. Schwefelsäure).

3. Nach 5 Minuten 10 cm³ Carbonat-Sulfitlösung (2000 cm³ 10-proz. Soda und 500 cm³ 15-proz. Natriumsulfit).

Gleichzeitig stellt man sich die Vergleichslösung her. Sie besteht aus KH₂PO₄, enthaltend 0,4387 gr/l. Ein cm³ davon entspricht 0,1 mgr P. In drei Messkolben von 25 cm³ gibt man der Reihe nach 0,5, 1,0 und 2,0 cm³ Vergleichslösung und behandelt sie nachher gleich wie die zu untersuchende Lösung. Nachdem das Carbonat-Sulfit zugegeben ist, füllt man alle Kolben mit Wasser auf 25 cm³ auf und vergleicht sofort im Kolorimeter, da die Färbungen nicht sehr lange beständig sind. Um den Phosphor auf Magnesium umzurechnen, multipliziert man mit dem Faktor 0,78350, oder man kann sich zur Vermeidung dieser Umrechnung eine KH₂PO₄-Lösung herstellen, von der 1 cm³ = 0,1 mgr Magnesium entspricht.

Berechnung: Die Vergleichslösung stehe auf 20 mm, die zu untersuchende auf 26,5, angewendete Vergleichslösung 1 cm³ enthält 0,1 mgr P:

$$\frac{20}{26,5} \times 0,1 \times 0,78350 = 0,0591 \text{ mgr Magnesium.}$$

Gefundene Resultate: Ausgehend von je 1 cm ³ MgCl ₂	
nach <i>Neubauer</i> (in der Kälte)	0,0595 mgr Mg
	0,0621 „ „
	0,0648 „ „
	Mittel 0,0621 „ „
	berechnet 0,0610 „ „
nach <i>Schmitz</i> (in der Hitze)	gefunden 0,0620 „ „
	0,0614 „ „
	berechnet 0,0610 „ „
nach <i>Gibbs</i> (in der Hitze)	gefunden 0,0617 „ „
	berechnet 0,0610 „ „

Wie man sieht, ist die Methode von *B. Schmitz* und *W. Gibbs* genauer als die von *H. Neubauer*, auch in diesem Fall, ebenso wie das *F. P. Treadwell* für die Makrobestimmung angibt.

Genau das gleiche ergab sich bei den Mikrobestimmungen, wo ich festzustellen suchte, ob zugesetztes Magnesiumchlorid quantitativ wiedergefunden werden kann. Ich verfuhr dazu in folgender Art: 2 cm³ Pferdeserum wurden mit 2 cm³ Wasser und mit 1 cm³ Ammoniumoxalat versetzt, um das Calciumion zu fällen. Nach 30 Min. wurde auf

6 cm³ aufgefüllt; nach dem Zentrifugieren wurden 5 cm³ der überstehenden Flüssigkeit abgehebert, mit 1 cm³ Ammoniumphosphat und 2 cm³ 20-proz. Ammoniak versetzt und über Nacht stehen gelassen. Auf diese Weise fielen die Mg-Werte etwas hoch aus (z. B. 0,0104 in 2 cm³ = 3,02 mgr pro 100 cm³ Serum). Bessere Werte erhält man, wenn man nach Zugabe von Ammoniumphosphat und konz. Ammoniak das Serum auf 80° erhitzt. Das Ammoniak verhindert die Koagulation des Eiweisses und die Fällung in der Hitze gibt viel genauere Werte.

So fanden wir, ausgehend von 2 cm³ Serum, 0,0536 mgr = 2,68 mgr Magnesium in 100 cm³ Serum. In weiteren Versuchen setzten wir zur gleichen Menge desselben Serums noch 1 cm³ 0,005-n. MgCl₂-Lösung hinzu, um nachzuprüfen, ob wir das gesamte Magnesium wiederfinden würden. Wir erhielten folgende Resultate:

Bestimmung des Magnesiums im Serum = 0,0268 mgr pro cm³
 Zugesetzte Magnesiummenge (als MgCl₂) = 0,0610 mgr pro cm³
 Total des vorhandenen Magnesium *berechnet* = 0,0878 mgr pro cm³
Gefunden: vorhandenes und zugesetztes Mg = 0,0882 mgr pro cm³.

Das Verfahren hat sich nicht nur mir, sondern auch in den Händen meiner Mitarbeiter bewährt. Wir haben zahlreiche Tierversuche ausgeführt mit Injektion von Magnesiumsalzen und dabei fortlaufend die Konzentration in Blut und Harn bestimmen können. Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet werden. Ich möchte hier nur mitteilen, dass sich mit Hilfe der genannten Methode einwandfrei zeigen liess, dass mit der Zunahme von Magnesiumionen die Konzentration an Calciumionen im Blut abnahm, was, wie gleichzeitige Mikro-Eiweissbestimmungen ergaben, nicht auf einer Verdünnung beruhen kann; z. B. fanden wir eine Herabsetzung des Calcium-Gehalts von 14,58 auf 8,67 nach Magnesiumsulfat-injektion, während gleichzeitig der Eiweissgehalt nur um 7% sank. Umgekehrt gelang es den durch Injektion gesteigerten Magnesiumgehalt durch nachfolgende Calciumchlorid-injektion herabzusetzen, z. B. von 14,84 mgr Magnesium pro 100 cm³ Serum auf 10,14 mgr Magnesium.

Dabei ergab sich noch unter anderem als Nebenbefund, dass die Wasserstoffionenkonzentration des Blutes nach abundanter Magnesiumsalzinjektion erheblich anstieg, z. B. in einem Versuch sank p_H von 7,72 auf p_H = 7,33, in einem anderen Fall nach Injektion von Calciumion und Magnesiumion von 8,83 auf 7,25, sodass in dieser Richtung Magnesiumion und Calciumion keine Antagonisten sind (Salzwirkung).

Zur konduktometrischen Titration von Alkaloïden

von

W. D. Treadwell und S. Janett¹⁾.

(4. VIII. 23.)

Bei der Anordnung zur elektrometrischen Titration, welche im hiesigen Laboratorium üblich ist, wird die Vergleichselektrode und die Titrationssonde durch ein Millivoltmeter von hohem Widerstand, das als Indikator dient, in der Regel ohne zusätzliche Spannungsquelle kurzgeschlossen. Um die Verwendbarkeit des Millivoltmeters als Indikator zu erweitern, lag es nahe, auch konduktometrische Titrationsen mit Hilfe des Instrumentes auszuführen. Frühere Versuche hatten ergeben, dass sich die Konzentration verdünnter Salzlösungen recht genau aus der Stromstärke bestimmen lässt, die bei konstanter Spannung zwischen unangreifbaren Elektroden durch die Lösung fließt²⁾. Es war indessen vorauszusehen, dass die Methode in manchen Fällen versagen muss; dann nämlich, wenn der Stromdurchgang zur Ausbildung von nicht oder schlecht leitenden Schichten an einer der Elektroden führt. Unter diesen Umständen ist man auf die Verwendung von Wechselstrom angewiesen, und kann das für Gleichstrom gebaute Millivoltmeter nicht ohne weiteres einschalten. Ich schlug daher vor, als Stromquelle den Gleichstrom der Akkumulatoren-batterie beizubehalten, und durch einen mechanisch betriebenen Stromwender lediglich die Pole an der Titrationszelle in der Sekunde mehrere Male zu vertauschen. Der Gleichstrom, den die Akkumulatoren-batterie in die Titrationszelle schickte, wurde vom Millivoltmeter an einem passenden Shunt gemessen. Wenn der Stromwender 4—8 Wechsel in der Sekunde ausführt, so sind die Unterbrechungen des Gleichstromes so kurz, dass sie von der Nadel des Millivoltmeters nicht mehr angezeigt werden. Damit eine regelmässige Titrationskurve erhalten wird, muss nur für eine lebhaftere Rührung des Elektrolyten und für einen gleichmässigen Gang des Stromwenders gesorgt werden. Als Stromwender diente uns eine mechanisch betriebene Quecksilber-

¹⁾ Vergl. Diss. S. Janett, Zürich 1922.

²⁾ Treadwell, Elektroanalyt. Methoden S. 225 (1915).

wippe, die uns einerseits widerstandsfreien Kontakt und andererseits vollständige Unterbrechung sicherte. Weitere Versuche, an denen sich die Herren *v. Buday-Goldberger* und *H. Stern* beteiligt haben, zeigten, dass man auch mit rotierenden Stromwendern, die mit Schleifkontakt ausgerüstet sind, befriedigende Resultate erhalten kann. Auf ein tadelloses Funktionieren der Schleifkontakte muss in diesem Fall die grösste Sorgfalt verwendet werden.

Um möglichst geringe Fehler durch elektrolytische Zersetzung in die Titration hineinzutragen, gingen wir nur bis zu Stromstärken von wenigen Milliampères. An die Klemmen der Titrationszelle legten wir eine konstante Spannung von mindestens 4 Volt. In Fig. 1 ist die Versuchsanordnung nebst der Titrationszelle dargestellt. Der Batteriestrom fliesst nach dem Kommutator *K*, der 4—8 Polwechsel in der Sekunde ausführt und gelangt von da in die Titrationszelle *T*. Diese besteht aus einem Glaszylinder von ca. 50 cm³ Inhalt, in welchen von unten zwei kleine, in Glasrohr eingeschmolzene Platindrahtelektroden mit Hilfe eines Gummistopfens eingesetzt sind. Durch eine Kapillare wird zur lebhaften Rührung Stickstoff in den Elektrolyten eingeblasen. Über einem passenden Teil des Widerstandes *W*, der im Vergleich zum Widerstand des Elektrolyten in *T* klein gewählt werden soll, ist das Millivoltmeter *V* im Nebenschluss geschaltet, derart, dass anfänglich nur ein kleiner Ausschlag erzielt wird.

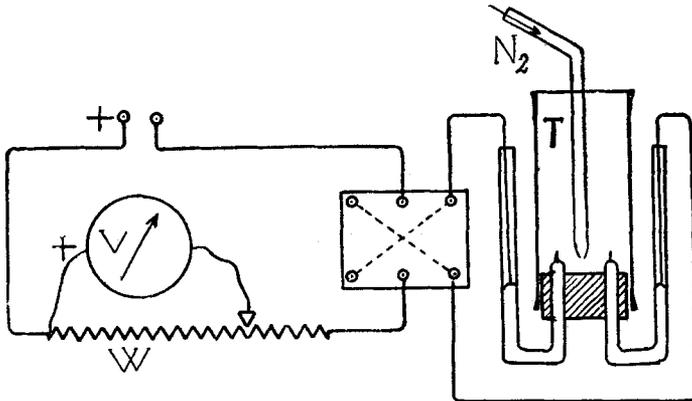


Fig. 1.

Gelegentlich wurden auch wesentlich kleinere Titrationsgefässe verwendet, als oben angegeben. Wir konnten die Titration noch sehr gut in Zylinderchen von ca. 5 cm³ Inhalt ausführen; selbst die Anwen-

derung von noch zehnmal kleinern Gefässen dürfte keine Schwierigkeiten verursachen.

Die angelegte Klemmenspannung muss natürlich den Betrag der Zersetzungsspannung erreichen; sie braucht aber nicht weit über diesen Betrag hinauszugehen, um die plötzliche Zunahme der Stromstärke am Titrationsendpunkt scharf zu bezeichnen, wie folgende Betrachtung zeigt.

Müsste die angelegte Spannung p_0 nur den Widerstand W des Elektrolyten überwinden, so hätte man nach dem *Ohm'schen* Gesetz

$$p_0 = i \cdot W \quad \dots \dots \dots 1)$$

woraus

$$\frac{di}{dW} = - \frac{p_0}{W^2} = - \frac{i}{W} \quad \dots \dots \dots 2)$$

In unserm Fall hat aber die konstante Klemmenspannung p_0 auch noch das Anoden- und Kathodenpotential p_a und p_k zu überwinden, so dass

$$p_0 = p_a + p_k + i \cdot W \quad \dots \dots \dots 3)$$

Durch Differentiation erhält man

$$0 = \frac{\partial(p_a + p_k)}{\partial i} di + W di + i dW \quad \dots \dots \dots 4)$$

Für einen kleinern Bereich der Stromstärke im Gebiet des Titrationsendpunktes darf man ohne grossen Fehler die Änderung der Elektrodenpotentiale mit der Stromstärke als linear annehmen. Setzt man daher

$$\partial(p_a + p_k)/\partial i = W_p \text{ (Polarisationswiderstand),}$$

so erhält man für den gesuchten Differentialquotienten:

$$\frac{di}{dW} = - \frac{i}{W_p + W} \quad \dots \dots \dots 5)$$

Der Vergleich mit 2) zeigt, dass der Titrationsendpunkt um so weniger scharf hervortreten wird, je mehr die Elektrodenpotentiale von der Stromstärke abhängen und je kleiner der *Ohm'sche* Widerstand des Elektrolyten ist. Andererseits sieht man aber leicht, dass der *Ohm'sche* Widerstand in der Titrationszelle durch Anwendung von feinen Platinspitzen als Elektroden, auf mehrere Tausend Ohm gebracht werden kann, während W_p zwischen 100 und 300 Ohm liegen dürfte¹⁾.

¹⁾ Vergl. *F. Færster*, Elektrochemie wässrig. Lsg., 3. Aufl., S. 311 u. 328.

Im Folgenden soll die Brauchbarkeit der Methode an der Titration von einigen Alkaloiden gezeigt werden. Die charakteristische Titrationskurve, die man bei der Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure von ähnlicher Konzentration erhält, besteht zunächst in einem mässigen Anstieg der Stromstärke, der sich gegen den Endpunkt der Titration allmählich verflacht. Mit dem ersten Tropfen überschüssiger Säure beginnt dann ein steiler, nahezu linearer Anstieg der Stromstärke. Der Endpunkt der Titration liegt beim Schnittpunkt der beiden Kurvenäste, den man zweckmässig durch graphische Extrapolation bestimmt. Solange als das praktisch undissoziierte Alkaloid im Überschuss vorhanden ist, erzeugt jede zugesetzte Molekel Salzsäure ein Alkaloid-kation und bringt selbst ein Chlorion mit in die Lösung. Dieser Ionenzuwachs verursacht den ersten flachen Anstieg der Stromstärke. Der steilere Anstieg nach beendeter Neutralisation rührt davon her, dass jetzt an Stelle des langsam wandernden Alkaloidkations ein rasch wanderndes Wasserstoffion in die Lösung gelangt.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass, ausser dem erwähnten Knickpunkt in der Kurve der Stromstärke, auch noch ein Minimum der Leitfähigkeit, herrührend vom abnehmenden Basengehalt und zunehmenden Salzgehalt der Lösung, auftreten kann, dessen Lage von der Basenkonstante und der *Konzentration der Titrationsflüssigkeiten abhängt*¹⁾. Der analytischen Brauchbarkeit kommt es zugute, dass dieses Minimum meist sehr wenig ausgeprägt ist und auch in den folgenden Titrationsen nicht wahrgenommen wurde. Selbst wenn dieses erste flache Minimum auftritt, lässt es sich sehr leicht von dem viel schärferen Knick der Stromstärkekurve am Neutralpunkt unterscheiden. Immerhin sollte man es sich zur Regel machen, bei konduktometrischen Titrationsen, den Kurvenverlauf über den Endpunkt hinaus noch ein grösseres Stück weit zu verfolgen.

Bei den folgenden Titrationsen hätte sich das flache Minimum am deutlichsten beim Brucin zeigen müssen; bei der Titration mit zehntelnormaler Säure nach Zusatz von 0,45 cm³ 0,1-n. HCl. Bei den übrigen, wesentlich schwächeren Basen liegt das entsprechende Minimum so nahe am Anfang der Titration, dass es von vornherein fraglich erscheint, ob es mit unserer Titrationsmethode wahrnehmbar ist.

1. **Brucin**, C₂₃H₂₆N₂O₄ $K = 7,2 \cdot 10^{-4}$ ²⁾. Ca. 9 gr reines Brucin wurde in 200 cm³ 50-proz. Alkohol aufgelöst und davon je 15 cm³

¹⁾ Über die Berechnung der Lage dieses Minimums siehe Helv. 1, 103 (1918).

²⁾ Vergl. *Veley*, Soc. 95, 758 (1909).

nach der Jodeosinmethode titriert. Im Mittel wurde pro cm^3 Brucinlösung $0,802 \text{ cm}^3$ 0,1-n. HCl verbraucht, einem Gehalt von 31,6 mg Brucin pro 1 cm^3 entsprechend.

a) 2 cm^3 dieser Brucinlösung wurden mit einer feinen Stabpipette in ein etwa 5 cm^3 fassendes Konduktometergefäß gefüllt und ohne weitere Verdünnung mit 0,1-n. HCl, die ebenfalls aus einer feinen Stabpipette mit Quetschhahnverschluss am oberen Ende zugegeben wurde, titriert. Die Klemmenspannung betrug 8 Volt.

cm^3 0,1-n. HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$	cm^3 0,1-n. HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$
0,00	2	33	1,505	40	20
0,410	15,5	24	1,610	43	30
0,805	25	26	1,715	55	109
1,00	30	19	1,800	64	112
1,21	34	20	2,000	84	100
1,41	38				

Endpunkt: $1,600 \text{ cm}^3$, entsprechend 63,1 mgr Brucin.

Sollwert: $1,604$, entsprechend 63,3 mgr Brucin.

b) Von der obigen Brucinlösung wurden 5 cm^3 mit 50-proz. Alkohol auf 50 cm^3 verdünnt. $0,20 \text{ cm}^3$ dieser Lösung wurden im Konduktometergefäß mit $0,8 \text{ cm}^3$ Wasser verdünnt und sodann mit 0,001-n. HCl titriert.

Endpunkt: $1,608 \text{ cm}^3$, entsprechend 0,634 mgr Brucin.

Sollwert: $1,604 \text{ cm}^3$, entsprechend 0,632 mgr Brucin.

Nr. 3 in Fig. 2 zeigt, dass unter den obigen Bedingungen der Endpunkt noch scharf zu erkennen ist.

2. **Chinin**, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, $K_1 = 2,16 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 3,32 \cdot 10^{-10}$ 1).

Zur Reinigung wurde das käufliche Chinin aus Benzol umkrystallisiert und im Vakuum zwischen 80 und 90° getrocknet. Von dem gereinigten Präparat wurden $1,880 \text{ gr}$ in 80 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, hierauf mit Wasser auf 150 cm^3 verdünnt. 2 cm^3 dieser Lösung wurde nun ohne weitere Verdünnung mit 0,1037-n. HCl titriert. Die Klemmenspannung betrug 8 Volt.

1) Vergl. Veley, l. c.; J. O. Wakelin Barrat, Z. El. Ch. 16, 130 (1910) gibt für $K_1 = 2,6 \cdot 10^{-6}$ und für $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-10}$.

cm ³ 0,1-n. HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$	cm ³ 0,1-n. HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$
0,00	0,5		1,405	46	25
0,20	10	25	1,605	59	25
0,59	24,5	24	1,800	78	60
0,80	31	26	2,000	94	95
1,00	36	25			80
1,20	41,0	25			

Endpunkt: 1,490 cm³, entsprechend 24,96 mgr Chinin.

Sollwert: als zweiwertige Base 1,496 cm³, entsprechend 25,06 mgr Chinin. Vergl. Nr. 7 in Fig. 2.

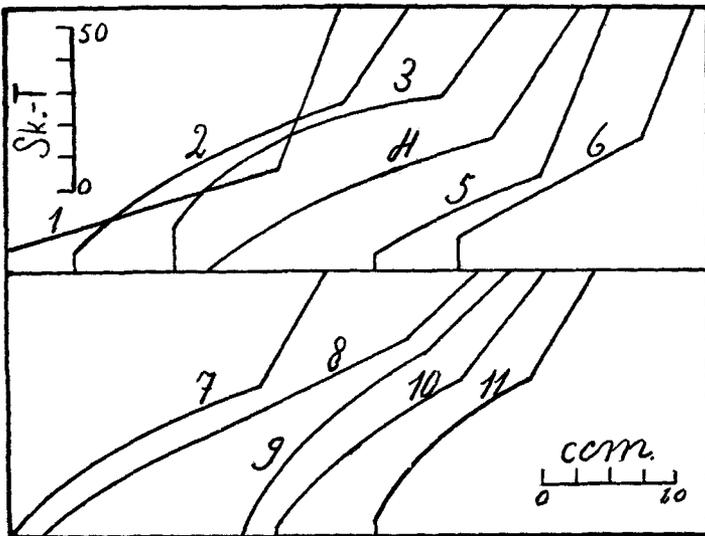


Fig. 2.

- | | |
|---------------------------|---|
| 1. Brucin mit 0,1-n. HCl | 7. Chinin mit 0,1-n. HCl |
| 2. Brucin „ 0,01-n. HCl | 8. Chinin „ 0,01-n. HCl |
| 3. Brucin „ 0,001-n. HCl | 9. Chinin „ 0,01-n. HCl ¹⁾ |
| 4. Narkotin „ 0,01-n. HCl | 10. Chinin „ 0,001-n. HCl ²⁾ |
| 5. Morphin „ 0,01-n. HCl | 11. NH ₃ „ 0,01-n. HCl |
| 6. Morphin „ 0,001-n. HCl | |

¹⁾ 0,01-n. HCl in Alkohol von 50 Vol. %.

²⁾ Alkohol von 50 Vol. %.

b) Von der obigen Chininlösung wurden 0,30 cm³ im Konduktometergefäß mit 1 cm³ Wasser verdünnt und hierauf mit 0,01037-n. HCl titriert. Die Klemmenspannung betrug 8 Volt.

cm ³ HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$	cm ³ HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$
0,00	1		1,80	50	25
0,20	8	35	2,00	55,5	27
0,50	18	33	2,20	61	27
0,80	26	26	2,40	70	45
1,00	30	20	2,60	80	50
1,30	37	23	2,80	89	45
1,60	45	27	3,00	98	45

Endpunkt: 2,20 cm³, entsprechend 3,75 mgr Chinin.

Sollwert: als zweiwertige Base berechnet 2,24 cm³, entsprechend 3,76 mgr Chinin. In der graphischen Darstellung dieser Kurve, Nr. 8 in Fig. 2, findet sich nach häftigem Säurezusatz eine schwache Andeutung eines Knicks.

Wurde das Chinin in ca. 60-proz. alkoholischer Salzsäure titriert, so reagierte es als einwertige Base, wie das folgende Beispiel erkennen lässt; 0,3 cm³ der obigen Chininlösung wurden im Konduktometergefäß mit 0,7 cm³ 50-proz. Alkohol verdünnt und hierauf mit 0,01037-n. HCl, welche ebenfalls 50 Prozent Alkohol enthielt, titriert:

cm ³ HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$	cm ³ HCl zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$
0,00	1		1,20	36	20
0,20	10,5	47	1,40	43	35
0,40	18,5	43	1,60	49	30
0,60	24	27	1,80	57	40
0,805	28	20	2,00	65	40
1,00	32	20			

Endpunkt: 1,12 cm³.

Sollwert: 1,12 cm³.

Wurden die Lösungen mit Alkohol nochmals um das Zehnfache verdünnt, bis sie also in bezug auf Chinin und Salzsäure 0,001-n. waren, so wurden statt des berechneten Säureverbrauches von 1,12 cm³ Werte zwischen 1,03 und 1,17 gefunden. Selbst bei dieser extremen Verdünnung war der Endpunkt infolge der verminderten Hydrolyse noch deutlich sichtbar, wie Nr. 10 in Fig. 2 zeigt.

Die Titration in alkoholischer Lösung ist kürzlich von *Willstätter* und *Waldschmidt*¹⁾ verwendet worden zur Bestimmung von Aminosäuren mit Normalnatronlauge und Phenolphthalein als Indikator. Durch den Alkoholzusatz gelingt es den Autoren, die störende Wirkung der Aminogruppe auszuschalten. *J. H. Hildebrand*²⁾ und Mitarbeiter haben in absolut alkoholischer Lösung sehr schwache Säuren und Basen sehr scharf mit der Wasserstoffelektrode titriert. So gelang es ihnen z. B., Phenol und Chlorphenol mit Natriumäthylat, Anilin mit alkoholischer Salzsäure zu titrieren.

3. **Narkotin**, C₂₂H₂₃NO₇, $K = 7,9 \cdot 10^{-8}$). Es wurden 0,9710 gr käufliches Narkotin in 250 cm³ absolutem Alkohol gelöst und davon 2 cm³ mit 0,01037-n. HCl titriert. Die Klemmenspannung betrug 8 Volt.

cm ³ HCl zugesetzt = s	Ausschl. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$	cm ³ HCl zugesetzt = s	Ausschl. i des Millivolt- meters	$\Delta i/\Delta s$
0,00	0,5		1,40	25	13
0,20	6,3	27	1,61	28,2	15
0,50	12	19	1,80	34,7	33
0,80	17	17	2,00	46,3	58
1,00	19,7	13	2,20	58,5	61
1,20	22,5	14	2,40	71	67

Endpunkt: 1,71 cm³.

Sollwert: 1,81 cm³.

¹⁾ B. 55, 2988 (1922).

²⁾ Am. Soc. 44, 135 (1922).

³⁾ *Veley*, l. c.

Die Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wert liegt ausserhalb der Fehlergrenze. Wurde 1 cm³ Narkotinlösung verwendet, also die Hälfte der obigen Menge, so ergab sich ein Säureverbrauch von 0,847 und 0,852 cm³. Das ist sehr nahe die Hälfte des obigen Verbrauches, und lässt vermuten, dass die oben gefundene Differenz, die sich aus der Einwage des Narkotins und dem Säureverbrauch andererseits berechnet, auf Verunreinigungen des angewandten Narkotins zurückzuführen ist.

4. **Morphin**, C₁₇H₁₉NO₃ + H₂O. $K = 7,8 \cdot 10^{-10}$ in 99,8% Alkohol¹⁾. 0,7770 gr Morphin wurden in 150 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser auf 250 cm³ verdünnt.

a) Versuche mit 8 Volt Spannung.

Morphinlösung angewandt	0,01037-n. HCl verbraucht	Säureverbrauch berechnet
2 cm ³	2,00	2,004
2 cm ³	1,99	2,004
1 cm ³	0,995	1,002
1 cm ³	0,985	1,002

b) Versuche mit 24 Volt Spannung.

5 cm³ der obigen Morphinlösung wurde mit Wasser und Alkohol auf das Zehnfache verdünnt und Proben davon mit der ebenfalls aufs Zehnfache verdünnten Salzsäure titriert.

Morphinlösung angewandt	0,001037-n. HCl verbraucht	Säureverbrauch berechnet
2 cm ³	2,02	2,00
2 cm ³	2,01	2,00
1 cm ³	1,05	1,00
1 cm ³	0,99	1,00

Der Titrationsendpunkt ist auch noch bei dieser weitgehenden Verdünnung scharf ausgeprägt. Vergl. Nr. 6 in Fig. 2.

¹⁾ E. Högglund, C. 1911, II. 825.

5. **Koffein** erwies sich als eine zu schwache Base, um mit Säure titriert zu werden. Weder in wässriger Lösung noch in 80-proz. Alkohol gaben 0,05-molare Koffeidlösungen bei der Titration mit 0,1-n. HCl deutliche Knicke in der Titrationskurve.

Zum Vergleich wurde noch 1 cm³ 0,01-n. NH₄OH mit 0,01-n. HCl titriert unter Verwendung einer Klemmenspannung von 8 Volt. Statt 0,964 cm³ wurden 0,955 cm³ Salzsäure verbraucht. Bei der angewandten Stickstoffrührung musste mit einem geringen Ammoniakverlust gerechnet werden. Der Fehler liesse sich aber leicht durch Anwendung mechanischer Rührung vermeiden. Uns interessierte bei diesem Versuch in erster Linie die Schärfe des Endpunktes. Vergl. Nr. 11 in Fig. 2. Die Titration des Ammoniaks kann infolge der hohen Löslichkeit der Base auch mit gewöhnlichem Gleichstrom ausgeführt werden.

Wie zu erwarten war, liess sich unsere Versuchsanordnung auch bei Fällungsreaktionen verwenden: 1 cm³ einer Lösung von 0,4145 gr BaCl₂ + 2 H₂O in 200 cm³ Wasser wurde im Konduktometergefäss mit 1 cm³ Alkohol verdünnt und hierauf mit 0,01017-n. Natriumsulfatlösung titriert mit einer Klemmenspannung von 8 Volt.

cm ³ Na ₂ SO ₄ zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	Δi/Δs	cm ³ Na ₂ SO ₄ zugesetzt = s	Ausschlg. i des Millivolt- meters	Δi/Δs
0,0	113,5		1,40	101	- 10
0,20	111,3	- 11	1,60	103	+ 10
0,50	110	- 4	1,90	114	+ 55
0,80	107	- 10	2,00	122	+ 40
1,00	104	- 15	2,20	131	+ 45
1,20	103	- 5	2,40	139	+ 40

Endpunkt: 1,54 cm³, entsprechend 1,08 mgr Barium.

Sollwert: 1,67 cm³, entsprechend 1,17 mgr Barium.

Ein Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid, der die grobsichtbare Fällung des Bariumsulfats verhinderte, beeinflusste im übrigen die Deutlichkeit des Endpunktes nicht.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Über das Verteilungsgleichgewicht von Chinin zwischen Wasser und Äther bei 0° C

von

W. D. Treadwell.

Nach Versuchen von R. Gonset und A. Tripet.

(4. VIII. 23.)

Für die Zwecke der Analyse schien es wünschenswert, das Verteilungsgewicht des Chinins zwischen Wasser und Äther genauer festzustellen. In reinem Wasser ist Chinin nur wenig löslich. Ein Teil wasserfreies Chinin braucht zur Auflösung in Wasser nach *Hesse*¹⁾ bei 15° 1960 T., nach *Regnauld*²⁾ bei 15° 2024 T., bei 100° 760 T., nach *Sestini*³⁾ bei 20° 1667 T. und bei 100° 902,5 T. U. S. Pharm. gibt bei 25° 1750 T. an. Jedenfalls steigt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ziemlich rasch. Die Berücksichtigung der angegebenen Daten lässt auf den Wert 2100 T. bei 0° C schliessen.

Nach *Hesse*⁴⁾ vermag 1 Teil Äther vom spez. Gew. 0,7305 bei 10° 1 Teil Chinin aufzunehmen. Von dem gallertigen Chinin, das gelegentlich aus der ätherischen Lösung ausfällt, gibt *Hesse* an, dass es zu seiner Auflösung nun 12—25 Teile Äther benötige (spez. Gew. 0,72). *Hesse* erwähnt seine Beobachtungen im Gegensatz zu andern Angaben der Literatur, wonach 1 Teil Chinin von 60 Teilen Äther gelöst wird. Nach *Regnauld*⁵⁾ wird 1 Teil Chinin bei 15° von 22,632 Teilen Äther aufgenommen. Die auffallend verschiedenen Angaben sind wahrscheinlich auf die Verwendung von Äther mit verschiedenem Wassergehalt zurückzuführen. Orientierende Versuche von Herrn *Stern*, die ich mit allem Vorbehalt mitteile, ergaben bei 0° eine Löslichkeit von 1 Teil Chinin in 15 Teilen wassergesättigtem und in 188 Teilen absolutem Äther.

¹⁾ A. 135, 327 (1865); B. 10, 2153 (1877).

²⁾ J. (1875) 769; *Beilstein* III, 807.

³⁾ Fr. 6, 360 (1867).

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ l. c.

Die thermodynamische Begründung des Verteilungssatzes:

$$\frac{C_2^{m_1/m_2}}{C_1} = \text{konst.} \quad \dots \dots \dots 1)$$

worin C_1 und C_2 die analytischen Konzentrationen des gelösten Stoffes in den beiden Phasen darstellt und m_1 und m_2 die respektiven Molekulargewichte, geht von der Voraussetzung aus, dass der gelöste Stoff in beiden Phasen eine *verdünnte* Lösung bildet und dass die beiden Lösungsmittel bei einer Änderung des gelösten Stoffes selbst keine merkliche Änderung erfahren. Unter diesen Umständen ist die isotherm reversible Arbeit der Verdünnung der beiden Phasen mit den respektiven reinen Lösungsmitteln auf einen beliebigen Bruchteil z der molekularen Anfangskonzentration gleichgross, sofern $m_1 = m_2$:

$$A = \frac{RT}{m_1} \int_{z \cdot C_1/m_1}^{C_1/m_1} \frac{dC}{C} = \frac{RT}{m_2} \int_{z \cdot C_2/m_2}^{C_2/m_2} \frac{dC}{C} = -RT \ln z = \text{konst.} \quad \dots \dots \dots 2)$$

Wenn aber $m_1 > m_2$, so wird auch $z_1 > z_2$. Gleichung 2) liefert nun $m_2 \ln z_1 = m_1 \ln z_2$ und führt mit Berücksichtigung von $z_1 = C_1/C'_1$ und $z_2 = C_2/C'_2$ zu Gleichung 1). Die in Gleichung 1) gegebene Form des Verteilungssatzes ist also bedingt durch die spezielle Form, in der die Konzentration mit dem osmotischen Druck nach *van't Hoff's* Gesetzen für verdünnte Lösungen verknüpft ist. Die Additivität der Volumina bei einer Verdünnung mit dem reinen Lösungsmittel und das Ausbleiben einer Wärmetönung bei diesem Vorgang sind also notwendige Voraussetzungen für Gleichung 1).

Im Fall der Verteilung von Chinin zwischen Wasser und Äther wird man zunächst fragen müssen, wieweit man berechtigt ist, mit verdünnten Lösungen zu rechnen. Eine wassergesättigte Ätherlösung enthält bei Zimmertemperatur ca. 2 Volumprozent Äther. Das Lösungsmittel des Äthers (das Wasser) tritt bei 0°, der im folgenden gewählten Versuchstemperatur, in Dampf der Mischung stark zurück; es liefert nur 2,4% des gesamten Druckes. Für den isotherm reversiblen Übergang von einer Molekel des Lösungsmittels in den Dampfraum gilt bei konstanter Zusammensetzung der flüssigen Phase

$$- \ln C_0 + \frac{m_0}{m'_0} \ln C'_0 = \ln K \quad \dots \dots \dots 3)$$

Die Konzentration des Lösungsmittels im flüssigen Zustand ist hierbei mit C_0 , im Dampf mit C'_0 bezeichnet. Setzt man nun die Konzentration

des reinen flüssigen Lösungsmittels = 1, so kann man C_0 in der Form $1 - x$ denken, wobei x eine sehr kleine Grösse darstellt. An Stelle von $-\ln C_0$ darf daher x gesetzt werden, das in unserem Fall etwa den Wert 0,1 hat. Andererseits ist $\ln C_0' = \ln 0,024 = -3,7$. Ausserdem ist das Molekulargewicht m_0 des flüssigen Wassers¹⁾ ein Mehrfaches von demjenigen des Wasserdampfes m_0' , so dass man in erster Näherung setzen darf

$$C_0' = \text{konst.}$$

Die wässrige Lösung zeigt also unabhängig von der Menge des gelösten Äthers den Dampfdruck des reinen Wassers. Die sehr geringe Menge Chinin, welche die wässrige Phase aufzunehmen vermag, kann ebenfalls ihren Wasserdampfdruck nicht merklich ändern.

Wassergesättigter Äther enthält bei Zimmertemperatur ca. 11 Volumprozent Wasser. Infolge des Gleichgewichtes mit der wässrigen Phase bleibt im Dampf der ätherischen Phase auch bei der Auflösung von Chinin der Partialdruck des reinen Wassers erhalten.

Der Partialdruck des Äthers wird dagegen durch kleine Mengen gelöstes Chinin in bekannter Weise, proportional der gelösten Menge, vermindert. In erster Näherung wird man bei 0° C auch das Wasser als nichtflüchtigen gelösten Stoff auffassen dürfen, der im selben Sinne wie das Chinin den Dampfdruck des Äthers vermindert. Ganz analog wäre die Wirkung von chemisch definierten Hydraten des Chinins. Die Auflösung von Chinin wird also keine merkliche Verschiebung des Wassergehaltes zwischen den beiden Phasen verursachen.

Eine Temperatursteigerung erhöht die Löslichkeit des Chinins in Äther erheblich und ebenso auch in Wasser. Andererseits sinkt die Löslichkeit des Äthers in Wasser und steigt die Löslichkeit des Wassers in Äther mit steigender Temperatur. Eine Temperatursteigerung wird also eine Verschiebung von Äther und Chinin aus der wässrigen Phase nach der Ätherphase verursachen. Der Verteilungskoeffizient in Gleichung 1) muss einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzen. Man darf aber annehmen, dass relativ kleine isotherme Änderungen des Chiningehaltes keine nennenswerte Ätherverschiebung zwischen den Phasen bedingt, und dass Chininlösungen, die — bezogen auf den Äther — als verdünnt gelten können, den Verteilungssatz nach Gleichung 1) erfüllen werden. Die Steigerung des Chiningehaltes bis zur Sättigung müsste aber schliesslich zu einer Begünstigung der kon-

¹⁾ Vergl. *W. E. S. Turner, Molecular Association, 84, (1915).*

zentrierteren, also der ätherischen Phase führen, da der osmotische Druck schliesslich nicht mehr proportional mit der Konzentration zunimmt.

Im folgenden sollen nun die ausgeführten Verteilungsversuche beschrieben werden.

Ausgangsmaterialien: Reines Chininchlorhydrat wurde in kleinen Portionen mit Sodalösung neutralisiert und jeweils das freigesetzte Chinin mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst bis zur Sättigung und zur Krystallisation in heisses Wasser gegossen. Nach mehrmaligen Krystallisationen aus Alkohol und Wasser wurde das schneeweisse Produkt bei 100° C getrocknet und sodann über Phosphorpentoxyd im Exsiccator aufbewahrt.

Mit Calciumchlorid getrockneter Äther wurde über Natrium destilliert, um ihn von Alkohol zu befreien, und hierauf mit destilliertem, Kohlendioxyd-freiem Wasser gesättigt. Andererseits wurde eine grössere Menge des destillierten Kohlendioxyd-freien Wassers mit dem Äther gesättigt.

25 cm³ einer Lösung von 0,5024 gr Chinin in 500 cm³ Wasser verbrauchten bei der Titration mit 0,005-n. HCl im Mittel 15,47 cm³, entsprechend einem Gehalt des Chinins von 99,74% auf wasserfreie Substanz berechnet. Das Chinin wurde danach als genügend rein angesehen.

Apparatur und Arbeitsweise. Je 100 cm³ Äther und Wasser wurden mit einem gewogenen Zusatz von Chinin in einem 5 cm weiten und 30 cm langen Reagenzglas, das bis zum oberen Rand in schmelzendes Eis tauchte, eine Stunde lang kräftig mit der Turbine gerührt. Durch einen dichten Korkverschluss wurde das Verdampfen des Äthers hierbei möglichst verhindert. Die Lösung wurde dann zur völligen Entmischung ruhig stehen gelassen, und hierauf eine aliquote Probe der wässrigen Phase (25 cm³) konduktometrisch mit 0,005-n. HCl titriert.

Als Versuchsanordnung für die Titration diene im wesentlichen die in der vorausgehenden Arbeit beschriebene. Die Titrationszelle war durch einen Vorschaltwiderstand an eine konstante Batterie von 5 Volt angeschlossen. Die Stromstärke wurde mit einem Millivoltmeter von ca. 1000 Ohm innerem Widerstand gemessen, das über einen Shunt von ca. 10 Ohm geschaltet war. Das Titrationsgefäss bestand aus einem ca. 50 cm³ fassenden Glaszylinder, in den von unten zwei in Glas gefasste, feine Platindrahtspitzen als Elektroden eingeführt waren. Die Bewegung des Elektrolyten besorgte ein auf- und abgehender mechanischer Rührer (Arbeitsweise von Herrn *Tripet*). Eine mit einem Heissluft-

motor bewegte Quecksilberwippe führte an dem Titriergefäß 4—7 Polwechsel in der Sekunde aus. Es wurden stets sehr regelmässige Kurven erhalten, die es ermöglichten, den Knick am Endpunkt auf 0,1 cm³ genau zu bestimmen. Vergl. Fig. 1. Von jedem Versuch wurden zwei Proben von 25 cm³ titriert und das Mittel der Werte verwendet.

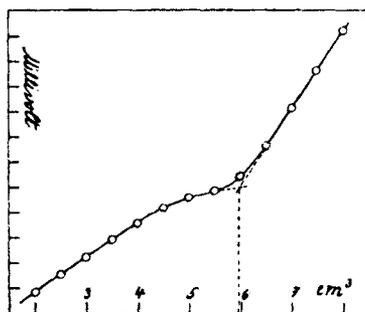


Fig. 1.

Tabelle I.

C_2	C_1	C'_1	C'_1/C_2	$C'_1/\sqrt{C_2}$
0,5611	0,0371	0,0390	0,0695	0,0520
0,6274	0,0393	0,0410	0,0654	0,0518
0,7074	0,0416	0,0435	0,0613	0,0517
0,9013	0,0439	0,0491	0,0545	0,0516
0,9083	0,0497	0,0492	0,0541	0,0517
1,0018	0,0525	0,0519	0,0518	0,0518
1,1142	0,0546	0,0547	0,0479	0,0518
1,2378	0,0576	0,0577	0,0466	0,0518
1,2901	0,0554	0,0590	0,0457	0,0519
1,3457	0,0566	0,0603	0,0448	0,0520
1,4281	0,0689	0,0622	0,0435	0,0520
1,5387	0,0647	0,0647	0,0420	0,0522
Mittel:				0,0519

In Tabelle I stellen C_1 und C_2 die beobachteten Konzentrationen des Chinins in der wässrigen und in der ätherischen Phase dar, ausgedrückt in Grammen pro 100 cm³. Mit C'_1 sind die ausgeglichenen Konzentrationen der wässrigen Phase bezeichnet, die aus einer graphischen Darstellung der Beobachtungen in grossem Massstab erhalten wurden. Die gute Konstanz der letzten Spalte zeigt, dass in der Tat

der Verteilungssatz nach Gleichung 1) erfüllt wird, wobei das Chinin in der ätherischen Phase doppelt so grosse Molekeln bildet wie in der wässrigen Phase¹⁾.

Die ersten Beispiele dieser Art rühren von *Nernst*²⁾ her. Er zeigte zuerst, dass Essigsäure und Anilin in Benzol als Doppelmolekeln gelöst sind, als einfache Molekeln dagegen in der wässrigen Lösung. Von verschiedenen Autoren ist schon darauf hingewiesen worden, dass die polymerisierende Wirkung eines Lösungsmittels mit seiner dielektrischen Konstanten im Zusammenhange steht. Je kleiner diese ist, desto mehr begünstigt das Lösungsmittel mit wenigen Ausnahmen die Assoziation des gelösten Stoffes. Die obigen Verteilungsversuche bestätigen diese Regel³⁾.

Es darf nicht befremden, dass sich die Verteilungskonstante aus der Löslichkeit des Chinins in reinem Wasser und reinem Äther nicht berechnen lässt. Aus den eingangs zitierten Löslichkeitsdaten von *Regnauld* findet man $K_{15} = 0,0065$, mit dem Wert von *Stern* $K_0 = 0,0023$, statt des Sollwertes 0,0519. Jedenfalls glaube ich nicht, dass die erwähnte Differenz im vorliegenden Fall als ein Argument gegen die Schlussfolgerung angeführt werden kann, dass die ätherische Lösung das Chinin in doppelt so grossen Molekeln enthält wie die wässrige Lösung⁴⁾, da eine merkliche Änderung in der Zusammensetzung der Lösungsmittel durch die Auflösung von wenig Chinin nicht in Betracht kommt.

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, dass die Auflösung von Chinin in Wasser und Äther bei 0° C nach dem Verteilungssatz erfolgt, wobei das Molekulargewicht des gelösten Chinins in der ätherischen Phase doppelt so gross ist wie in der wässrigen.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. d. Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Eine direkte Kontrolle vom Molekulargewicht des Chinins in absolutem Äther wäre sehr erwünscht. Wegen der geringen Löslichkeit des Chinins und der Hygroskopizität des Lösungsmittels ist die Bestimmung jedoch nicht ganz leicht auszuführen.

²⁾ Z. ph. Ch. **8**, 110 (1891).

³⁾ W. E. S. Turner, *Molecular Association*, 43 (1915).

⁴⁾ Vergl. hierzu N. Schilow und L. Lepin, Z. ph. Ch. **101**, 353 (1922).

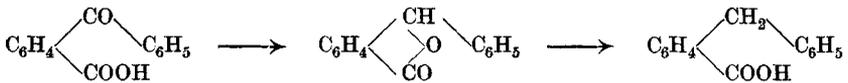
Über Kondensationsprodukte von Hemipinsäure-anhydrid mit einigen Phenoläthern und ihre Überführung in Anthracenderivate

von

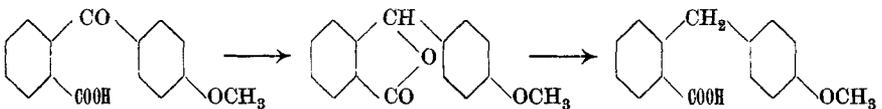
A. Bistrzycki und K. Krauer.

(16. VIII. 23.)

Wie *Rotering* und *Zincke*¹⁾ gezeigt haben, geht die *o*-Benzoylbenzoësäure bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure zunächst in Phenylphthalid über, das mit Natriumamalgam zu Diphenylmethan-*o*-carbonsäure weiter reduziert werden kann:



Diese Reaktionen sind mit mehreren substituierten Ketonsäuren, bzw. α -Phenylphthaliden durchgeführt worden, so von *Nourrisson*²⁾ mit der 2-(4'-Methoxybenzoyl)-benzoësäure, die bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung 4'-Methoxy-phenylphthalid ergab. Liess er auf die Ketonsäure dagegen Zink und Ammoniak einwirken, so gelangte er zur 4'-Methoxy-diphenylmethan-2-carbonsäure:



Ganz ähnlich kamen *Bistrzycki* und *D. W. Yssel de Schepper*³⁾ vom 4'-Oxyphenyl-phthalid, das sie durch Paarung von *o*-Phthalaldehydsäure mit Phenol erhalten hatten, zur 4'-Oxydiphenyl-2-carbonsäure, indem sie ersteres mit 10-proz. Natronlauge und Zinkstaub gelinde kochten:



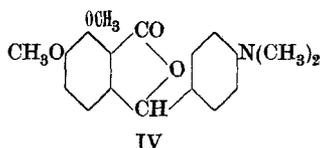
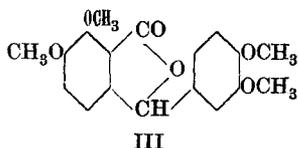
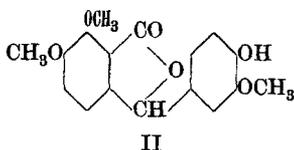
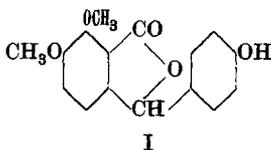
¹⁾ B. 9, 631 (1876).

³⁾ B. 31, 2792 (1898).

²⁾ B. 19, 2103 (1886).

Und ebenso gelang *Bistrzycki* und *Zen-Ruffinen*¹⁾ die Reduktion von 3-(3'-Methyl-4'-methoxyphenyl)-phthalid [*o*-Kresolyl-phthalid], bzw. 3-(3'-Methoxy-4'-oxyphenyl)-phthalid [*α*-Guajacolyl-phthalid] zu den entsprechenden Methancarbonsäuren ohne Schwierigkeit.

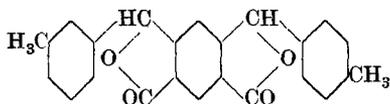
Es war daher sehr auffallend, als analoge Reduktionsversuche mit Verbindungen, die sich von einem dimethoxylierten Phthalid ableiten, trotz allen Mühen nicht gelangen. Das wurde zunächst von *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper* festgestellt beim 3-(4'-Oxyphenyl)-mekonin (I) aus Opiansäure und Phenol, sowie bei seinem Methyläther, ebenso später von *Bistrzycki* und *Zen-Ruffinen* beim (*o*-Kresolyl)-mekonin, sowie beim 3-(Guajacolyl)-mekonin (II), 3-(Veratroyl)-mekonin (III), 3-(Oracyl)-mekonin und 3-(4'-Dimethylaminophenyl)-mekonin (IV).



In allen diesen Fällen fand eine Aufspaltung des Lactonringes wohl statt, aber die weiterhin erwarteten Methancarbonsäuren liessen sich, falls kleine Mengen davon überhaupt entstanden waren, nicht fassen. In mehreren Fällen konnte nachgewiesen werden, dass die Oxyphenyl-phthalide im wesentlichen unverändert geblieben waren (abgesehen von der Aufspaltung des Lactonringes). „Da der Unterschied des Kresolyl- oder Guajacolyl-mekonins gegenüber dem Kresolyl- bzw. Guajacolyl-phthalid nur in der Anwesenheit der beiden Methoxygruppen liegt, so scheint es“, sagen *Bistrzycki* und *Zen-Ruffinen* (l. c. p. 388), „dass diese einen *erschwerenden Einfluss auf die Reduzierbarkeit der Gruppe -CH(OH)-* ausüben; vielleicht gilt diese Vermutung nur für das in Para-stellung zu dieser Gruppe befindliche Methoxyl..... Systematische Versuche über die Reduzierbarkeit alkoxylierter Benz-

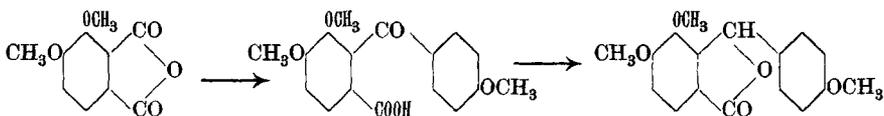
¹⁾ Helv. 3, 373, bzw. 380 (1920).

hydrole dürften zeigen, ob unsere Vermutung allgemeiner zutrifft.“
 Der Annahme, dass para-ständige Substituenten die Reduktion der Gruppe $-CH.O-$ erschweren, würde auch entsprechen, dass die Verbindung von der Formel:



selbst beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor nur Spuren der zugehörigen Methansäure liefert¹⁾).

War die Vermutung von *Bistrzycki* und *Zen-Ruffinen* richtig, so konnte man erwarten, dass ein Oxyphenyl-pseudomekonin der Reduktion keine Schwierigkeiten entgegenzusetzen würde. Solch ein Pseudomekoninderivat hatten bereits *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper* erhalten, indem sie Hemipinsäure-anhydrid in benzolischer Lösung mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensierten und die zunächst erhaltene 4',5,6-Trimethoxybenzoyl-benzoësäure-2 mit Zinkstaub und Natronlauge reduzierten.

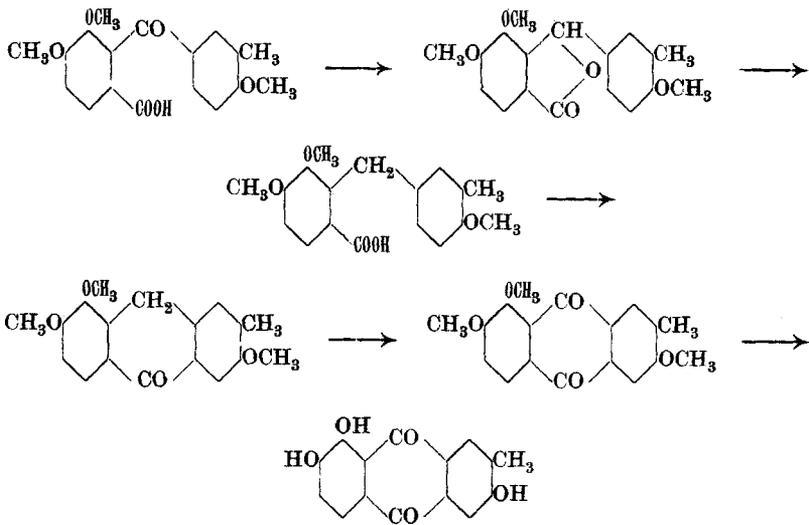


Dass in diesem Falle tatsächlich ein Pseudomekoninderivat und nicht der isomere Mekoninabkömmling entstanden war, haben die genannten Autoren experimentell bewiesen. Wir haben nun versucht, die Methyläther des o- und m-Kresols sowie Veratrol in analoger Weise mit Hemipinsäure-anhydrid zu kondensieren und die zu erwartenden Keton-säuren zu Pseudomekoninen zu reduzieren, um hierauf festzustellen, ob diese, im Gegensatz zu den isomeren Mekoninderivaten, weiter zu Methancarbonsäuren reduzierbar wären.

In der Tat gelang die Reduktion der drei Pseudomekonine ohne Schwierigkeit, womit ein Ziel unserer Arbeit erreicht war.

Die entstandenen Methancarbonsäuren haben wir dann weiterverarbeitet, nämlich zu den entsprechenden Anthronen kondensiert, diese oxydiert und die so erhaltenen Methyläther zu Oxy-anthrachinonen entmethyliert, wie dies z. B. für das o-Kresolderivat die folgende Formelreihe angibt:

¹⁾ *Philippi*, M. 34, 705 (1916).



Dieser Teil unserer Arbeit bezweckte die Synthese neuer Poly-oxy-anthrachinone von bestimmter Konstitution, da diese Körpergruppe bisher nicht so gründlich durchforscht ist, wie es bei ihrer hohen technischen Bedeutung zu erwarten und zu wünschen wäre.

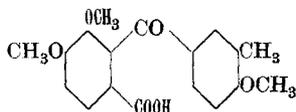
Man könnte glauben, dass dieses Ziel einfacher zu erreichen wäre, indem man die Ketonsäure aus Hemipinsäure-anhydrid und Phenol-äthern direkt zu Anthrachinonen kondensierte, statt sie erst zu Phthaliden und Methanderivaten zu reduzieren, letztere zu kondensieren und dann erst zu oxydieren. Allein es hat sich gezeigt, dass die direkte Überführung von Diphenylketon-o-carbonsäuren in Anthrachinone recht oft nur mit sehr geringer Ausbeute oder gar nicht durchführbar ist, während die Anhydrisierung der Methan-carbonsäuren zu Anthronen überraschend leicht verläuft. So hatten bereits *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper*¹⁾ festgestellt, dass bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die 4',5,6-Trimethoxy-benzoyl-benzoesäure-2 kein Trimethoxy-anthrachinon gebildet wurde, sondern allem Anschein nach Sulfosäuren, während die Überführung der entsprechenden Diphenylmethan-carbonsäuren in das Anthron mittels konz. Schwefelsäure keinen Schwierigkeiten begegnete²⁾.

¹⁾ l. c. 2797.

²⁾ Andere Beispiele s. in der gleichbetitelten Inaug.-Diss. von *Karl Krauer*, Freiburg (Schweiz).

I. Hemipinsäure-anhydrid und Methyl-o-tolyläther.

3'-Methyl-4',5,6-trimethoxy-diphenylketon-carbonsäure-2.



10 gr fein gepulvertes Hemipinsäure-anhydrid werden in etwa 300 cm³ schwach erwärmtem Benzol soweit als möglich gelöst und zunächst mit 10 gr o-Kresolmethyläther, sodann allmählich, unter stetem Schütteln mit 20 gr frischem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Die Mischung wird nun in einem Bade von ungefähr 70° 2 Stunden lang erwärmt. Zu dem erkalteten roten Reaktionsgemisch fügt man hierauf unter ständigem Kühlen verdünnte Salzsäure, wobei sich eine feste Masse abscheidet. Man lässt nun das Gemisch an der Luft stehen, bis das Benzol vollständig verdunstet ist, saugt die saure Mutterlauge vom Rückstand ab, kocht ihn mit verdünnter Sodalösung aus und filtriert diese nach dem Erkalten. Aus dem Filtrat lässt sich die Ketonsäure mit Salzsäure als weisser Niederschlag fällen, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Er krystallisiert aus Methylalkohol + Wasser in kleinen, farblosen, sechsseitigen Prismen vom Smp. 218—219,5°. Ausbeute etwa 7 gr.

Die Säure ist in der Hitze ziemlich leicht löslich in Aceton, mässig in Methylalkohol, sehr schwer in Benzol.

$C_{18}H_{18}O_6$ ¹⁾	Ber. C 65,45	H 5,45%
	Gef. „ 65,46	„ 5,67%

Dass das Hemipinsäure-anhydrid auf den Methyläther des o-Kresols in analoger Weise reagiert hat, wie auf das Anisol²⁾, darf ohne weiteres angenommen werden, d. h., dass sich die dem einen Methoxyl benachbarte Carbonylgruppe (nicht die andere) mit dem Äther vereinigt hat und zwar in Para-stellung zum Methoxyl des letzteren, dass also ein Pseudo-mekoninderivat entstanden ist.

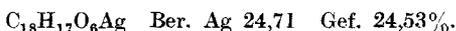
In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Ketonsäure mit bräunlich orange-roter Farbe, die sich beim Erwärmen vertieft und einen Stich ins Violette annimmt. Eine innere Anhydrisierung der Säure

¹⁾ Die ausführlichen Analysenprotokolle sowie sonstige Einzelheiten finden sich in der genannten Dissertation von *Karl Krauer*.

²⁾ *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper*, B. 31, 2793 (1897). Vgl. auch *Nourrisson*, B. 19, 2105 (1886); *Lagodziński*, B. 28, 1427 (1895); A. 342, 90 (1905).

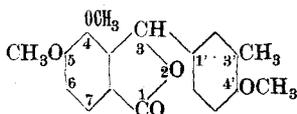
zu dem entsprechenden Anthrachinonderivat tritt dabei nicht ein. Sie erfolgt auch nur in sehr geringem Masse oder gar nicht bei Verwendung von rauchender Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd oder wasserfreiem Zinkchlorid.

Das Silbersalz der Ketonsäure (sowie alle später beschriebenen Silbersalze) wurde erhalten, indem eine wässrige Suspension der Säure mit verdünntem Ammoniakwasser neutralisiert und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt wurde. Es bildet einen weissen Niederschlag.



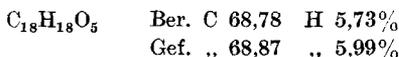
*3'-Methyl-4',4,5-trimethoxy-3-phenylphthalid*¹⁾.

[α -(3'-Methyl-4'-methoxyphenyl)-pseudomekonin.]

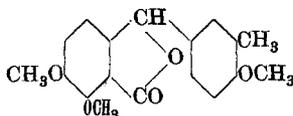


Eine Lösung von 5 gr der Ketonsäure in 100 cm³ Eisessig wird mit geraspelmtem Zink versetzt und unter allmählicher Zugabe von etwa 10 cm³ Salzsäure (d = 1,19) 5 Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt. Die noch heisse Lösung wird dann abfiltriert und vorsichtig mit heissem Wasser versetzt, wobei sich ein flockiger Niederschlag abscheidet. Er wird abfiltriert, mit warmer verdünnter Sodalösung digeriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute etwa 78% der Theorie. Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in farblosen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Prismen vom Smp. 128,5—129,5°.

Sie sind in kaltem Benzol oder in siedendem Alkohol oder Aceton leicht löslich, ziemlich schwer in Äther.



In verdünnter Sodalösung, sowie in n. Natronlauge ist das Produkt bei kurzem Erwärmen unlöslich, geht aber bei längerem Kochen in Lösung. Das isomere Mekoninderivat:



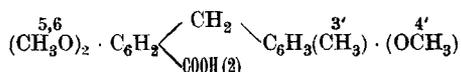
¹⁾ Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass infolge der nach *Stelzner*, Literaturregister Bd. I, 1276 angenommenen Bezifferung des Phthalidrestes die Substituenten seines Benzolkernes eine andere Bezeichnung erhalten als bei der vorher beschriebenen Säure.

aus Opiansäure und dem Methyläther des o-Kresols¹⁾ schmilzt bei 117,5—119°. Eine Mischprobe mit dem vorliegenden Isomeren schmolz um etwa 15° tiefer als letzteres. Beide Verbindungen sind also sicher voneinander verschieden.

Der Pseudomekonin-abkömmling wurde auch erhalten, als die Ketonsäure mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge eine halbe Stunde lang schwach erwärmt wurde.

Im Gegensatz zu dem eben erwähnten Mekoninderivat, bei dem die Parastellung zur -CH₃O-Gruppe im Säurerest besetzt ist, lässt er sich durch energischere Reduktionsmittel leicht in die entsprechende Methansäure überführen in Übereinstimmung mit der erwähnten Vermutung von *Bistrzycki* und *Zen-Ruffinen*. Für die präparative Darstellung der Methansäure ist es aber nicht nötig, zunächst den Pseudomekonin-körper zu isolieren; man kann auch die Ketonsäure direkt verwenden.

3'-Methyl-4', 5, 6-trimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-2.



Eine Lösung von 5 gr der 3'-Methyl-4', 5, 6-trimethoxy-diphenylketon-carbonsäure-2 in 100 cm³ Eisessig wird mit Zinkstaub („extrafein“ von *Kahlbaum*) versetzt und 6 Stunden lang unter allmählicher Zugabe von etwa 10 cm³ Salzsäure (d = 1,19) bis fast zum Sieden erhitzt. Die heiss abfiltrierte Lösung wird vorsichtig mit heissem Wasser verdünnt, wobei sich das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln ausscheidet. Es wird in verdünnter Soda gelöst, die Lösung filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Die nun rein in nahezu quantitativer Ausbeute ausfallende Methansäure krystallisiert aus Alkohol + Wasser in feinen Nadeln vom Smp. 129—130°, die in den meisten üblichen Lösungsmitteln bei Siedehitze leicht löslich, in Äther schwer löslich sind.

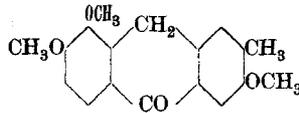
C ₁₈ H ₂₀ O ₅	Ber. C 68,35	H 6,32%
	Gef. „ 68,30	„ 6,45%

Silbersalz: weisser, flockiger, lichtempfindlicher Niederschlag.

C ₁₈ H ₁₉ O ₅ Ag	Ber. Ag 25,55%	Gef. 25,43%
---	----------------	-------------

¹⁾ *Bistrzycki* und *Zen-Ruffinen*, Helv. 3, 387 (1920).

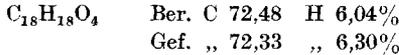
7-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-oxo-anthracendihydrid-9,10¹⁾.



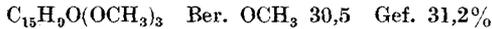
Während, wie erwähnt, bei der Methyl-trimethoxy-diphenyl-keton-carbonsäure eine innere Anhydrisierung zu einem Anthrachinonderivat nicht gelang, lässt sich die Methansäure überraschend leicht in das zu erwartende Anthron überführen.

5 gr der Carbonsäure werden in ungefähr 50 cm³ kalter, reiner Schwefelsäure (d = 1,84) gelöst und die erhaltene gelbbraune, klare Flüssigkeit 5 bis 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Wird sie nun allmählich in Wasser gegossen, so scheiden sich gelbstichige, fast farblose Flocken aus, die zunächst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser ausgewaschen werden. (Ausbeute 80% der Theorie). Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in feinen Nadelbüscheln, die, wenn völlig rein, farblos sind und bei 204—205° schmelzen.

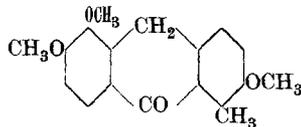
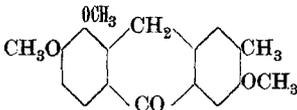
Sie sind in der Hitze ziemlich leicht löslich in Eisessig, mässig in Benzol, sehr schwer in Alkohol oder Aceton. Mit kalter konz. Schwefelsäure übergossen, werden sie mit bräunlich-gelber Farbe aufgenommen, die alsbald in Grün übergeht.



Methoxylbestimmung nach Zeisel:



Der Eingriff der Carboxylgruppe in den Rest des o-Kresolmethyläthers könnte in zweierlei Weise erfolgen.



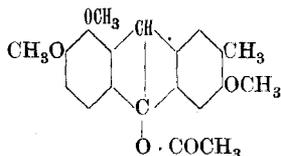
Dass die erstere dieser beiden Formeln zutrifft, konnten wir beweisen, indem wir das Produkt indirekt schliesslich in β -Methylanthracen überführten (s. u.).

Wie das Anthron selbst, löst sich auch die vorliegende Verbindung in kalten, verdünnten Alkalilauge nicht. Selbst bei längerem Kochen wird sie von ihnen nur in geringem Masse aufgenommen und zwar mit gelber Farbe, die beim Erkalten wieder verschwindet. Alkoholische

¹⁾ Benennung nach *Stelzner*, Literaturregister Bd. III S. 62. Das Anthron selbst wird dort als 9-Oxo-anthracendihydrid-9,10 bezeichnet.

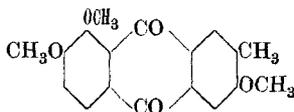
oder essigsäure Lösungen der Substanz zeigen keine Fluorescenz. Es liegt also sicher nicht die desmotrope Anthranolform vor¹⁾. Bei der Acetylierung liefert dagegen auch dieses substituierte Anthron (wie das Anthron selbst) das Acetat des entsprechenden Anthranols.

7-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-acetoxy-anthracen,



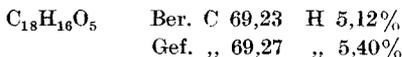
entsteht, wenn das eben beschriebene Anthron mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat etwa 5 Minuten gekocht wird, wobei eine orange gefärbte, blau fluorescierende Lösung erhalten wird. Wird sie in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Öl ab, das nach längerem Stehen zu einer orangefarbigem Masse erstarrt. Sie krystallisiert aus Eisessig in mikroskopischen, kugelig angeordneten gelben Nadeln. Smp. 140°. Leicht löslich in heissem Benzol, ziemlich leicht in Eisessig oder Alkohol. Diese Lösungen fluorescieren schwach blau. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist anfangs rotbraun, wird aber nach kurzem Stehen grün und fluoresciert nicht.

7-Methyl-1,2,6-trimethoxy-anthrachinon-9,10.



Sowohl das Anthron (3 gr = 1 Mol.) wie auch die Acetylverbindung lassen sich in essigsaurer Lösung durch kurzes Kochen mit Chromsäure-anhydrid (1,8 gr = 2 Mol.) glatt oxydieren. Auf Zusatz von heissem Wasser scheidet die grüne Lösung gelbliche Nadeln aus, die abfiltriert, erst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert werden: feine hellgelbe Nadeln vom Smp. 218°. Aus Alkohol krystallisieren mikroskopische, gelbe, dicht verfilzte, sehr feine Nadelchen.

Sie sind bei Siedehitze mässig löslich in Benzol, leichter in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, noch weniger in Äther. Die Farbe ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure ist ein violettstichiges, bräunliches Rot.

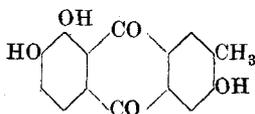


Eine Methoxylbestimmung zeigte, dass bei der ganzen Reaktionsfolge keine Methylgruppe abgespalten worden war.



¹⁾ Vgl. Kurt H. Meyer, A. 396, 133 (1913).

7-Methyl-1,2,6-trioxy-anthrachinon.



Um den eben beschriebenen Methyläther zu entmethylieren¹⁾, wurden je 0,5 gr desselben mit 1,5 gr fein gepulvertem Aluminiumchlorid gemischt, im Laufe einer Stunde auf 220° erhitzt und eine halbe Stunde auf dieser Temperatur erhalten. Nach dem Erkalten wurde das rotbraune Reaktionsgemisch zunächst vorsichtig mit Wasser, dann mit konz. Salzsäure versetzt und gekocht, bis sich braune Flocken ausschieden. Diese wurden abfiltriert, in verdünntem Alkali gelöst, filtriert und aus dem rotvioletten Filtrat wiederum mit Salzsäure als gallertartiger Niederschlag abgeschieden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 50% der Theorie. Aus Nitrobenzol krystallisiert die Verbindung in feinen, rotbraunen Nadeln vom Smp. 318°—320°.

$C_{15}H_{10}O_5$	Ber. C 66,66	H 3,70%
	Gef. „ 66,65	„ 3,94%

Dieses Trioxy-methylanthrachinon löst sich in Natronlauge mit bräunlichroter Farbe, die bei langem Stehen am Licht fast verschwindet²⁾. Von konz. Schwefelsäure wird es mit ähnlicher bräunlichroter Farbe aufgenommen, die aber einen Stich ins Violette aufweist. Besitzt dieses Trioxyderivat die Konstitution, welche wir dafür in Analogie zu dem Produkt aus Hemipinsäure-anhydrid und Anisol angenommen haben, so ist es als ein Methyl-flavopurpurin zu betrachten und muss ein Absorptionsspektrum zeigen, das dem des Flavopurpurins ganz ähnlich ist, da der Eintritt einer Methylgruppe in ein Oxy-anthrachinon dessen Spektrum bekanntlich³⁾ sehr wenig verändert. Das ist nun in der Tat der Fall. Unser Trioxymethylderivat weist, wie das Flavopurpurin, sowohl in alkalischer wie in schwefelsaurer Lösung zwei Absorptionsstreifen auf, deren Maxima folgenden Wellenlängen in $\mu\mu$ entsprechen⁴⁾:

¹⁾ Vgl. *Gattermann und Hartmann*, B. **25**, 3531 (1892).

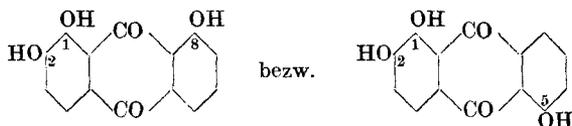
²⁾ Wie beim Purpurin nach *Schunck und Roemer*, B. **10**, 175 (1877).

³⁾ *C. Liebermann*, B. **19**, 2327 (1886).

⁴⁾ Wir sind Herrn Prof. Dr. *P. Joje* für die gefl. Kontrolle der Messungen zu bestem Dank verpflichtet.

	gelöst in Alkali		in konz. Schwefel- säure	
	Trioxy-methylantrachinon .	595,4	550,8	529,5
Flavopurpurin ¹⁾ . . . (nach unserer Messung ²⁾)	591,4	548,1	534,5	491,9

Zum Vergleiche haben wir auch das Oxychryszazin und das Oxy-anthrarufin³⁾



spektroskopisch untersucht. Oxychryszazin zeigt in alkalischer Lösung zwei Absorptionsstreifen, deren Maxima der Wellenlängen für λ_1 bei 622,5, für λ_2 bei 583,6 liegen. In schwefelsaurer Lösung ist ein breites Absorptionsband zu beobachten mit dem Maximum $\lambda = 526$.

Eine alkalische Lösung von Oxy-anthrarufin ergab von $\lambda = 612$ ab einen breiten Streifen mit verwaschenem Übergang ins Violett. In schwefelsaurer Lösung liess es zwei Absorptionsstreifen erkennen, deren Maxima bei 565,9 und 515, 8 gefunden wurden.

Wird die bräunlichrote Lösung unseres Trioxy-methylantrachinons in konz. Schwefelsäure mit Borsäure versetzt, so nimmt sie eine violette Nuance an. Flavopurpurin verhält sich ganz ähnlich, während die violettstichige, bräunlichrote schwefelsaure Lösung des Oxychryszazins auf Zusatz von Borsäure tief purpurrot wird und die rotviolette Lösung des Anthrarufins dadurch blau gefärbt wird⁴⁾.

In Boressigsäure-anhydrid⁵⁾ löst sich unser Methylflavopurpurin ganz ähnlich dem Flavopurpurin mit schöner roter Farbe, während seine Lösung in kalten Essigsäure-anhydrid gelb ist.

¹⁾ Präparat der Farbenfabrik vorm. *Friedr. Bayer u. Co.*

²⁾ Vgl. auch *Krüss*, Z. ph. Ch. **18**, 559 (1895), und *Yssel de Schepper*, Diss. Freiburg (Schweiz) 1898, S. 56).

³⁾ Wir verdanken beide Produkte der Freundlichkeit der *Höchster Farbwerke*.

⁴⁾ Vgl. *Liebermann und Dehnst*, B. **12**, 1289 (1879). D. R. P. 195028; *Frdl. VIII*, 1361 (*Farbw. vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Höchst*).

⁵⁾ Dargestellt nach *Pictet und Geleznoff*, B. **36**, 2219 (1903); vgl. hierzu *Dimroth und Faust*, B. **54**, 3020 (1921).

Mit Tonerde gebeizter Kattun wird beim Kochen mit einer feinen Suspension unseres Methylflavopurpurins lebhaft rot gefärbt, ganz ähnlich wie durch Flavopurpurin. Auf Eisenbeize erhält man mit beiden einen bläulichschwarzen Lack.

Zinkstaubdestillation: Als 0,5 gr unseres Methylflavopurpurins, mit 10 gr Zinkstaub gemischt, im Wasserstoffstrom schwach gegläht wurden, sublimierten gelbgrüne Blättchen. Aus ihrer absolut-alkoholischen, mit Tierkohle gekochten Lösung krystallisierten fast farblose, grünlichblau fluorescierende Blättchen, die nach weiterer zweimaliger Krystallisation bei 202° schmolzen, während β -Methylantracen bei 203–204° schmelzen soll¹⁾. [Das α -Methylantracen schmilzt bei 85–86°²⁾.] Der Smp. einer Mischprobe unseres Präparates mit β -Methylantracen der Firma *Schuchardt* blieb unverändert.

1,2,6-Triacetoxy-7-methylanthrachinon.

Die Acetylierung unseres Methylflavopurpurins mit Acetanhydrid und Natriumacetat ergab ein aus Eisessig in Büscheln feiner, gelber Nadeln krystallisierendes Triacetoxyderivat, das bei 204–205° unter Rotfärbung schmolz. Es ist in der Hitze ziemlich leicht löslich in Eisessig, mässig in Benzol oder Aceton, sehr schwer in Alkohol.

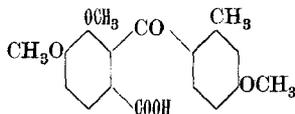
$C_{21}H_{16}O_8$	Ber. C 63,63	H 4,04%
	Gef. „ 63,87	„ 4,19%

(Eine Diacetoxyverbindung würde 64,40% C und 3,95% H enthalten.)

Die Verbindung ist leicht verseifbar. Sie löst sich in kalter verdünnter Natronlauge nach kurzem Stehen, beim Erwärmen sofort mit rotvioletter Farbe.

II. Hemipinsäure-anhydrid und Methyl-m-tolyläther.

2'-Methyl-4'5,6-trimethoxy-diphenylketon-carbonsäure-2.



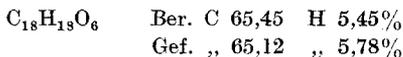
Die Kondensation von Hemipinsäure-anhydrid mit dem Methyläther des m-Kresols wurde wie mit dem Äther des o-Kresols ausgeführt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein halbfester Rückstand, der abfiltriert und in verdünnter Sodalösung aufgenommen wurde. Aus der filtrierten alkalischen Lösung erhielt man durch Fällen mit Salzsäure einen harzigen, klebrigen Niederschlag, der auf Ton abgepresst und sofort aus Methylalkohol + Wasser krystallisiert wurde, wobei sich kleine, weisse Prismen ausschieden. Ausbeute nur 40%

¹⁾ O. Fischer, J. pr. [2] **79**, 555 (1909).

²⁾ O. Fischer und A. Sapper, J. pr. [2] **83**, 201 (1911).

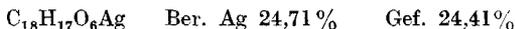
der Theorie. Mehrmals umkristallisiert, schmilzt die Ketonsäure bei 167—169° nach schwachem Erweichen.

Sie ist in der Hitze ziemlich leicht löslich in Methylalkohol oder Aceton, ziemlich schwer in Benzol. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit braunstichig roter Farbe, die beim Erwärmen in Violetrot übergeht.



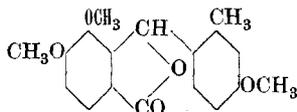
Dass die Anlagerung des Methyl-m-tolyläthers nach der in der Überschrift angegebenen Art erfolgt ist, darf unbedenklich angenommen werden. Auch bei dieser Ketonsäure ergab die direkte Wasserabspaltung das erwartete Anthrachinonderivat nur in minimaler Ausbeute.

Silbersalz: Amorpher, lichtempfindlicher, weisser Niederschlag.



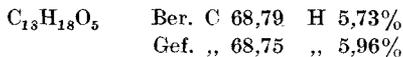
2'-Methyl-4',4,5-trimethoxy-3-phenyl-phthalid.

[α -(2'-Methyl-4'-methoxyphenyl)-pseudomekonin.]

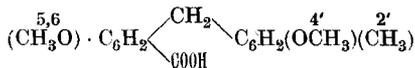


Wird die Lösung der Ketonsäure in 10-proz. Natronlauge mit Zinkstaub eine halbe Stunde schwach erwärmt, so erhält man das entsprechende Pseudomekonin in wechselnder Ausbeute, die selten 40% der Theorie übersteigt. Dasselbe bildet sich auch als Nebenprodukt, wenn die Ketonsäure mit Zink, Eisessig und Salzsäure zur Methansäure (s. u.) reduziert wird. Feine, weisse Nadeln aus Aceton + Wasser. Smp. 124—125°.

Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol oder Eisessig oder Benzol, sehr schwer in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erhitzen wird sie grün. In verdünnten Alkalilauge erst bei längerem Kochen löslich.

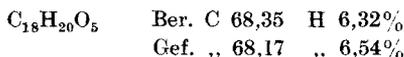


2'-Methyl-4',5,6-trimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-2.



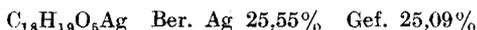
Auch das eben beschriebene Pseudomekoninderivat lässt sich, wie erwartet wurde, mit Zinkstaub („extrafein“), Eisessig und Salz-

säure glatt zu der zugehörigen Methansäure reduzieren. Mit den gleichen Mitteln kann man auch hier die Ketonensäure direkt in die Methansäure überführen. Ausbeute etwa 80% der Theorie. Die Säure krystallisiert aus Alkohol + Wasser in farblosen, prismatischen Nadeln, die, schnell erhitzt, bei ungefähr 130° zu erweichen beginnen und bei 136—138° schmelzen.

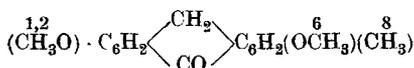


Die Säure löst sich beim Erhitzen leicht in Alkohol, Benzol oder Aceton. Die Farbe ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und geht nach einigem Stehen oder bei kurzem Erwärmen in Grün über.

Silbersalz: Weisser, amorpher Niederschlag.

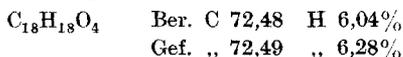


8-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-oxo-anthracendihydrid-9,10.



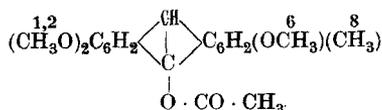
In derselben Art und ebenso glatt wie die im ersten Teil beschriebene Methansäure lässt sich auch die obige zu einem Anthron anhydrieren. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser erhält man einen gelblichen oder rötlichen Niederschlag, der nach dem Abpressen auf porösem Ton im Vakuum getrocknet wurde, da er sich an der Luft rötlich färbte. Er krystallisiert aus Eisessig in feinen, verfilzten Nadeln vom Smp. 163—164°, gut auch aus Alkohol in farblosen, fächerförmig angeordneten Nadeln.

Leicht löslich beim Erhitzen in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, mässig in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist anfangs braungelb, wird aber schnell grün.



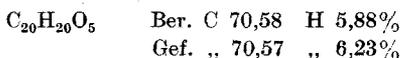
Die Verbindung erweist sich in jeder Hinsicht als ein Anthron wie die isomere Verbindung im ersten Teil und ergibt wie diese, in gleicher Weise acetyliert, die Acetylverbindung der Anthranolform.

8-Methyl-1,2,6-trimethoxy-10-acetoxy-anthracen.

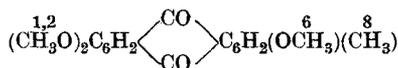


Krystallisiert aus Eisessig in gelblichen Nadeln. Smp. 120°. In der Hitze leicht löslich in Eisessig, Benzol oder Aceton, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, schwer in

Äther. Diese Lösungen fluorescieren blau. Die anfangs braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird nach kurzer Zeit grün.

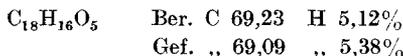


8-Methyl-1,2,6-trimethoxy-anthrachinon.



Auch das obige Anthron (je 0,5 gr) lässt sich in Eisessig mit Chromsäure-anhydrid (je 0,6 gr) ziemlich glatt oxydieren. Rohausbeute 75% der Theorie. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Smp. 197°.

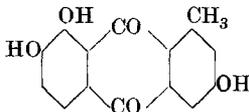
Mässig löslich in kochendem Eisessig oder Benzol, sehr schwer in Alkohol oder Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.



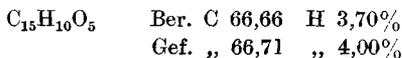
Methoxylbestimmung nach *Zeisel*:



8-Methyl-1,2,6-trioxy-anthrachinon.



Die Entmethylierung des oben beschriebenen Trimethyläthers wurde in gleicher Art vorgenommen wie die des Isomeren (im ersten Teil), verlief aber weniger glatt. Die Temperatur wurde nur bis 180° gesteigert. Die Zersetzung des rotbraunen Aluminiumlackes lieferte grünlichbraune Flocken, die sich nur teilweise in warmer verdünnter Kalilauge lösten. Aus der filtrierten braunroten Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag aus, der auf Ton getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurde: sehr feine, braune Nadelchen, die bei 330° noch nicht schmelzen. Ausbeute höchstens 20% der Theorie.



Eine Methoxylbestimmung nach *Zeisel* ergab keine Spur von Jodmethan. Die Entmethylierung des Trimethyläthers war also vollständig gewesen.

Dieses Trioxy-methylanthrachinon löst sich in Alkalilauge mit bräunlichroter Farbe, die bei längerem Stehen verschwindet. Auch die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure ist ähnlich, zeigt aber einen

Stich ins Violette. Bei Zusatz von Borsäure wird letztere Lösung mehr rotviolett. In Boressigsäure-anhydrid löst sich die Verbindung mit lebhaft roter Farbe. Die spektroskopischen Messungen ergaben für die Maxima der beiden Absorptionsstreifen folgende Wellenlängen in $\mu\mu$:

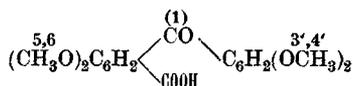
gelöst in Alkali	in konz. Schwefelsäure
594,3 549,8	532,4 489

Die beiden Streifen der alkalischen Lösung sind schwächer als beim Flavopurpurin. Die grosse Übereinstimmung der Spektren beider Substanzen bestätigt, dass auch dieses Trioxy-methylanthrachinon ein Flavopurpurinderivat ist.

Die Färbeprobe auf gebeizter Baumwolle gab einen matten, braunroten Aluminium- und einen violettschwarzen Eisenlack.

III. Hemipinsäure-anhydrid und Veratrol.

3', 4', 5, 6-Tetramethoxy-diphenylketon-carbonsäure-2.



Diese Säure ist bereits von *Bentley* und *Weizmann*¹⁾ aus Hemipinsäure-anhydrid und Veratrol mit Hilfe von Aluminiumchlorid unter Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel dargestellt worden, jedoch mit sehr unbefriedigender Ausbeute. Die Reinigung des Produktes bezeichnen sie als etwas schwierig. Zweckmässiger erwies sich uns die Verwendung von *Benzol* als Verdünnungsmittel²⁾. Kondensiert man die beiden Komponenten nach der beim Methyläther des o-Kresöls im ersten Teil gegebenen Vorschrift in benzolischer Lösung, so erhält man wieder ein harziges, zahes Rohprodukt, das man, ohne es vorher zu trocknen, in Methylalkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisiert die Säure auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in flachen Nadeln in einer Ausbeute von 40% der berechneten. Sie schmelzen bei 192° (nach *Bentley* und *Weizmann* bei 193—194°) und entsprechen auch sonst der Beschreibung dieser Autoren. — Über die Konstitution der Ketonsäure äussern sich diese nicht. Dass die von uns in der Überschrift angenommene Stellung der Methoxygruppen zutrifft, wird weiter unten bewiesen werden.

¹⁾ Soc. **93**, 435 (1908).

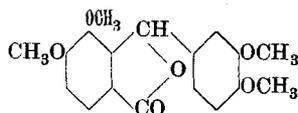
²⁾ *Bistrzycki* und *Yssel de Schepper*, B. **31**, 2796 (1898). Vgl. auch *Heller* und *Schülke* B. **41**, 3629 (1908).

Es gelang *Bentley* und *Weizmann*, die Säure mit ziemlich guter Ausbeute durch innere Anhydrierung mittels konz. Schwefelsäure in ein Anthrachinonderivat überzuführen, jedoch nicht in das zu erwartende Tetramethoxy-anthrachinon, sondern — weil teilweise Entmethylierung eintrat — in ein Mono-oxy-trimethoxy-anthrachinon. Beim Erhitzen mit Phosphorpenoxyd erhielten sie dagegen ohne Entmethylierung die Tetramethoxyverbindung vom Smp. 239°.

Wir konnten letztere Substanz in einer Ausbeute von 30% der Theorie auch mittels Schwefelsäure erhalten, wenn wir dieser ein wenig rauchende Schwefelsäure (von etwa 7% Anhydrid) zusetzten und die Lösung nur 10 Minuten lang auf 60° erwärmten. Als wir die Wasserabspaltung mit Hilfe von Phosphorpenoxyd versuchten, gelangten wir zu dem gleichen Tetramethoxyanthrachinon, aber, wie *Bentley* und *Weizmann*, mit unbefriedigender Ausbeute.

3',4',4,5-Tetramethoxy-3-phenyl-phthalid.

[*α*-(4'-Veratroyl)-pseudomekonin.]

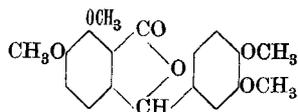


Gleich den vorher beschriebenen Ketonsäuren lässt sich auch die in Rede stehende mit Zinkstaub in alkalischer Lösung zu dem entsprechenden Lacton reduzieren. Ausbeute 50% der Theorie. Es krystallisiert aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen Nadeln, die bei 130° zu erweichen beginnen und bei 132,5—133,5° schmelzen.

Sie sind leicht löslich in kaltem Chloroform, sowie in siedendem Alkohol, Benzol oder Aceton, sehr schwer in Äther. Von konz. Schwefelsäure werden sie mit gelber Farbe aufgenommen. In kalten, verdünnten Alkalilösungen sind sie unlöslich, lösen sich aber beim Kochen.

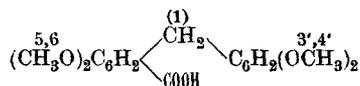
$C_{18}H_{18}O_8$	Ber. C 65,45	H 5,45%
	Gef. „ 65,20	„ 5,75%

Dass auch hier ein Pseudomekoninderivat entstanden ist, darf man daraus folgern, dass es verschieden ist von dem isomeren Mekonin-abkömmling:



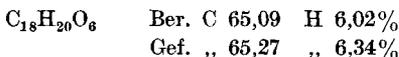
den *Bistrzycki* und *Zen-Ruffinen*¹⁾ durch Kondensation von Opiansäure mit Veratrol vermittels 73-proz. Schwefelsäure erhalten haben. Dieser schmilzt bei 120,5—121,5°. Der Smp. einer Mischung beider Substanzen lag etwa 15° tiefer.

3', 4', 5, 6-Tetramethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-2.

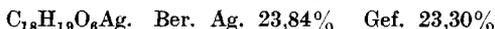


In Bestätigung unserer Erwartung (s. Einleitung) liess sich auch das vorstehend beschriebene Pseudomekonin-derivat, analog dem des ersten Teiles, mit „extrafeinem“ Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure glatt zur Methansäure reduzieren, die man jedoch zweckmässiger mit den gleichen Mitteln direkt aus der Ketonsäure darstellen kann. Sie krystallisiert aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Nadeln, die, schnell erhitzt, bei 140° zu erweichen beginnen und bei 145° bis 147° schmelzen.

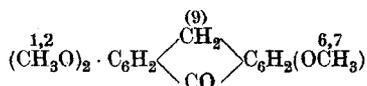
Leicht löslich in kochendem Alkohol, Benzol oder Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther. — Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen grün.



Silbersalz: Flockiger, weisser Niederschlag.

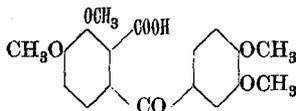


1, 2, 6, 7-Tetramethoxy-10-oxo-anthracendihydrid-9, 10.



Die Anhydrierung der Methansäure zum entsprechenden Anthon ging, wie in den beiden oben beschriebenen Fällen, mittels konz.

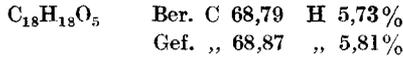
¹⁾ *Helv.* **3**, 389 (1920). Die dort gemachte Angabe, dass das *a*-Veratroyl-mekonin zu einer Tetramethoxybenzoyl-2-benzoesäure vom Smp. 193° oxydierbar sei, die mit der von *Bentley* und *Weizmann* vom Smp. 193—194° (s. o.) identisch sei, hat sich bei wiederholter Nachprüfung als unzutreffend erwiesen und ist zu streichen. Die Ketonsäure



ist noch unbekannt. Sie wäre mit der Säure von *Bentley* und *Weizmann* isomer, nicht identisch.

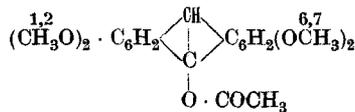
Schwefelsäure fast quantitativ vor sich. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig krystallisiert: gelbliche, prismatische Nadeln, die bei 171° schwach erweichen und bei 174° bis 175° schmelzen.

In der Hitze leicht löslich in Benzol, mässig in Alkohol, Eisessig oder Aceton. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist braunrot.

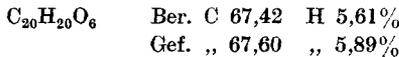


Ihr Verhalten gegen Alkali usw. charakterisiert die Verbindung als Anthron (vgl. oben das Anthron aus o-Kresolmethyläther). Mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat acetyliert, geht es quantitativ über in

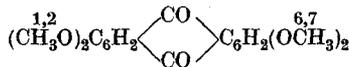
1, 2, 6, 7-Tetramethoxy-10-acetoxy-anthracen.



Gelbe, sternförmig vereinigte Blättchen aus Eisessig, Smp. 183—184°. Beim Kochen leicht löslich in Chloroform, mässig in Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Alkohol. Diese Lösungen fluorescieren blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

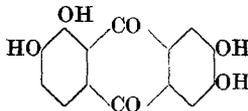


1, 2, 6, 7-Tetramethoxy-anthrachinon.



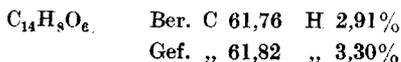
wurde durch Oxydation des obigen Anthrons mit Chromsäure-anhydrid in Eisessig erhalten und erwies sich als identisch mit dem von Bentley und Weizmann, wie auch von uns durch direkten Ringschluss aus der Tetramethoxy-diphenylketon-o-carbonsäure erhaltenen Präparat (s. o.).

1, 2, 6, 7-Tetraoxy-anthrachinon.

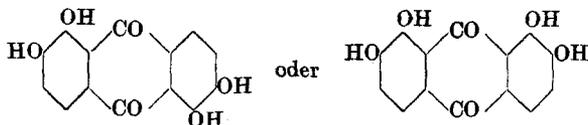


Das Tetramethoxy-anthrachinon wurde wiederum mit Aluminiumchlorid entmethyliert (s. o), wobei die Temperatur auf 210° gesteigert wurde. Bei der Zersetzung des Aluminiumlackes mit konz. Salzsäure

wurden rotbraune Flocken erhalten (Ausbeute 40% der Theorie), die bei der Krystallisation aus Nitrobenzol in braunstichig orange gefärbte Nadeln übergangen. Bei 330° schmolzen sie noch nicht. Sie sind in kochendem absoluten Alkohol, Benzol oder Xylöl sehr wenig löslich, ein wenig leichter in Nitrobenzol.



Auch hier bewies das negative Ergebnis einer Methoxylbestimmung, dass die Entmethylierung des Tetramethyläthers vollständig war. — Dass die in der Überschrift angenommene, schon von vornherein sehr wahrscheinliche Formel dieser Verbindung zutrifft, konnte spektroskopisch bewiesen werden. Für dieses Veratrolderivat kamen überhaupt nur noch zwei andere (an sich wenig wahrscheinliche) Formeln in Betracht:



Die ihnen entsprechenden Verbindungen sind bereits bekannt¹⁾. Das 1,2,5,6-Tetraoxyderivat ist wahrscheinlich identisch mit dem Rufiopin²⁾, das 1,2,7,8-Isomere mit dem Oxyanthrapurpurin von Wacker³⁾. Die Verschiedenheit beider Produkte von unserem Präparat ergibt sich aus folgender Tabelle:

Lösung in	konz. Schwefelsäure	H ₂ SO ₄ + Borsäure	Sodalösung	Ammoniak	Natronlauge
1,2,5,6-Tetraoxyanthrachinon	violett	blauviolett	rot	rot	rotviolett
1,2,7,8- „	violett-rot	blau	violett	violett	blau
1,2,6,7- „	violett-rot	braunviolett	braunrot	braunrot	violett

Noch viel deutlicher kam diese Verschiedenheit zum Ausdruck, als wir die bisher nicht bekannten Lagen der Maxima der Absorptions-

¹⁾ D. R. P. 103 988 der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*, Frdl. V, 266. C. 1899 II 923.

²⁾ *Liebermann und Chojnacki*, A. 162, 323 (1872).

³⁾ J. pr. [2] 54, 91 (1896).

streifen, welche die drei Isomeren sowohl in alkalischer wie in schwefelsaurer Lösung aufweisen, bestimmten¹⁾.

	gelöst in Alkali		in konz. Schwefelsäure	
	1,2,6,7-Tetraoxy-anthrachinon	597,4	518,9	537,3
1,2,5,6- „	618,7	573,7	617	580
1,2,7,8- „	614	(verwaschen)	590	530

Färbeproben auf gebeiztem Kattun mit unserem Tetraoxy-anthrachinon ergaben einen braunroten Aluminium- und einen schwarzen Eisenlack.

Es sei zum Schluss auf die Zusammenstellung der bis 1920 bekannten Tetraoxy-anthrachinone bei *E. de Barry Barnett*²⁾ verwiesen.

Freiburg i. Uechtland, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Wir verdanken Proben der beiden Tetraoxy-anthrachinone dem freundlichen Entgegenkommen der Direktion der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.*

²⁾ Anthracene and Anthraquinone, London, 1921, pg. 238.

Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic III

par

O. Billeter et E. Marfurt.

(15. VIII. 23.)

Sous le titre ci-dessus, l'un de nous a décrit dans deux communications¹⁾ un procédé pour la recherche de l'arsenic dans des matières organiques dont le principal avantage consiste en ce que *la totalité de l'arsenic est isolée à l'état d'acide arsénique*. La méthode assure dès lors une sensibilité jusqu'ici inconnue; elle est, en outre, plus expéditive que toutes celles préconisées précédemment.

Afin de ne plus rien laisser à désirer (après le remplacement de l'acide hypochloreux par l'acide azotique) ce procédé demandait à être complété sur deux points.

1^o La destruction de la matière organique n'était pas absolue et une minéralisation complète de l'arsenic n'était pas garantie (sauf en ce qui concerne la modification apportée au cas de l'urine).

2^o La détermination quantitative de l'arsenic par comparaison des miroirs est très imparfaite.

Nous allons exposer dans les lignes qui suivent comment ces deux lacunes se trouvent actuellement comblées.

1. Destruction de la matière organique.

Le procédé précédemment décrit prévoit la destruction de la matière organique par un traitement à l'acide azotique et l'acide sulfurique concentrés (sauf dans le cas de l'urine). Inutile de dire que ce traitement n'aboutit pas à l'élimination intégrale de toute substance organique. Les inconvénients qui peuvent résulter pour nous d'une minéralisation incomplète sont de deux ordres:

1^o Lorsque les restes de substances organiques pénètrent jusque dans l'appareil de *Marsh*, ils diminuent la sensibilité de cette opération.

¹⁾ Helv. **1**, 475 (1918) et **6**, 258 (1923).

Cette circonstance ne déploie évidemment tout son effet que lorsque le produit de la réaction est introduit directement dans cet appareil (*Dénigès, Hefti*, etc.). Mais il arrive même que des vestiges de matières organiques accompagnent l'arsenic à la distillation avec l'acide chlorhydrique et apparaissent à l'état d'une souillure visible de l'acide arsénique, résidu d'évaporation de la solution chlorhydrique traitée à l'acide hypochloreux. Il est vrai que le remplacement de l'acide hypochloreux par l'acide azotique fumant ajoute à ses autres avantages celui de réduire à un minimum (ou même de faire disparaître complètement) cette souillure, toutefois à la condition d'avoir poussé aussi loin que possible le fastidieux traitement précédent aux acides azotique et sulfurique. Cependant, des essais entrepris ad hoc ont démontré que, même dans ce cas, ces minima suffisent pour réduire sensiblement le résultat final.

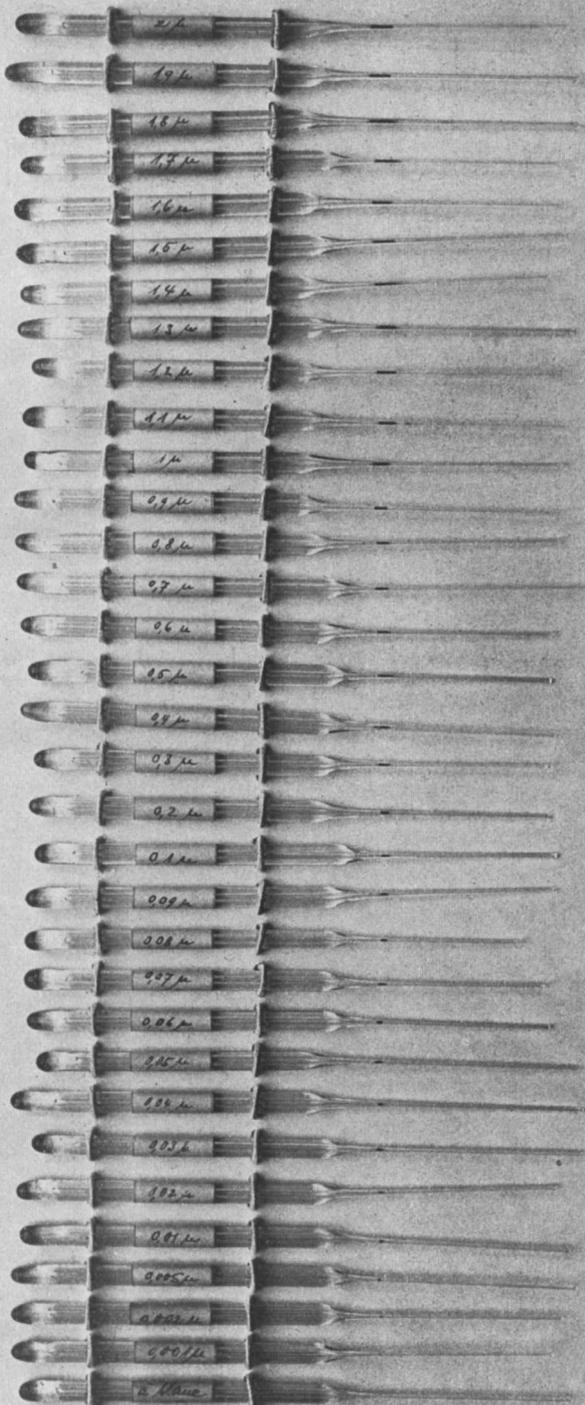
2) Certaines combinaisons de l'arsenic, notamment celles appartenant au groupe de l'acide cacodylique, ne sont pas minéralisées par le traitement ci-dessus; l'arsenic échappe alors à la distillation par l'acide chlorhydrique. (Ce fait peut avoir son importance lorsqu'il s'agit d'étudier la forme dans laquelle l'arsenic est contenu dans l'organisme; nous n'avons pas abordé cette question.)

*Lockemann*¹⁾ déjà ne se contente pas de l'oxydation à voie humide; il fait suivre le traitement préliminaire aux acides azotique et sulfurique d'une fusion au salpêtre. Seulement, le motif principal qui l'y engage est d'un tout autre ordre: il craint qu'une action prolongée de l'acide sulfurique n'engendre des pertes d'arsenic par volatilisation. Nous tenons cette crainte pour exagérée, mais nous préconisons une fusion oxydante pour les raisons exposées ci-dessus. Le mode de procéder nous était dicté tout naturellement par celui qui a été décrit précédemment²⁾ dans le cas de l'urine. Voici comment nous opérons:

A 20 gr. de substance (organes, sang, etc.), au besoin soigneusement hachée, ajouter 10 gr. d'acide azotique fumant; abandonner à froid jusqu'à formation d'un liquide homogène (1 à 1 heure $\frac{1}{2}$); ajouter 10 gr. d'acide sulfurique concentré et chauffer doucement à feu nu, d'abord jusqu'à brunissement, puis, en ajoutant de l'acide azotique par portions de plus en plus petites (4 à 5 cm³ en tout), jusqu'à ce que la solution reste claire ou à peu près (cette opération n'a pas besoin d'être poussée aussi scrupuleusement que précédemment); chasser

¹⁾ Z. ang. Ch. **18**, 416—429 (1905).

²⁾ loc. cit. p. 479.



Suittorf.

l'acide azotique comme d'habitude; diluer, neutraliser par une solution de carbonate sodique, évaporer au bain-marie, sécher à l'étuve à 120°, ajouter 2 gr. de perchlorate de potassium et 0,3 gr. de bromure de potassium, introduire le mélange pilé par petites portions dans un creuset de platine porté au rouge sombre et chauffer finalement jusqu'à fusion tranquille. Durée de cette dernière opération 10 à 15 minutes. Le culot grossièrement pilé est prêt à la distillation avec de l'acide sulfurique (10 cm³ à 85%). Continuer comme précédemment.

Remarques: Par l'addition du bromure de potassium *avant* la fusion, on évite l'obligation de réduire la masse en poudre fine et on facilite par là grandement la distillation tout en assurant une homogénéité parfaite du mélange. — Il convient de modifier dans ce sens le mode de procéder décrit précédemment pour le cas de l'urine et d'y remplacer en même temps le sulfate de potassium par une quantité équivalente de sulfate de sodium.

Avant de passer à la seconde partie de notre travail, il importe d'intercaler ici quelques observations concernant notre appareil de *Marsh*:

Cet appareil, dans la forme qui lui a été donné par l'un de nous, s'est révélé d'une sensibilité à laquelle il n'est guère possible d'attribuer une limite déterminée. Aussi ne l'avons-nous modifié que sur un point de détail afin de tenir compte de cette sensibilité extrême: Pour les miroirs les plus petits nous nous servons de tubes simplement étirés en capillaires. Le point où l'extrémité d'un fil de platine de 0,3 mm d'épaisseur, introduit dans le tube, est arrêtée par la capillaire désigne l'endroit où le miroir devra se produire et où le fil de coton sera enroulé; le rouleau de toile de nickel s'arrêtera à 4 mm avant cette place. *Chauffer cette toile à peine au rouge sombre!*

Le cliché montre qu'un millionième de mg d'arsenic introduit dans l'appareil a fourni un miroir nettement perceptible. Des quantités encore plus petites ont pu être observées dans des essais à blanc.

Les indications suivantes concernant la préparation des réactifs utilisés dans l'appareil de *Marsh* seront les bienvenues:

Zinc électrolytique: Electrolyser une solution de $\frac{1}{2}$ Mol (143,7 gr.) de sulfate de zinc cristallisé pur dans de l'acide sulfurique 0,1-n. à un litre, par un courant de 6 volts et 3—4 ampères; anode une plaque de zinc (*Kahlbaum* pro anal.) de 12 sur 9 cm, cathode une feuille d'argent de 4 sur 5 cm. Le zinc se dépose en aiguilles faciles à détacher et se dissolvant dans l'acide dilué avec la vitesse voulue sans l'intervention d'aucun catalyseur.

Chlorure de calcium fondu neutre: Il n'est nullement indispensable de chauffer dans un courant d'acide chlorhydrique pour empêcher l'hydrolyse, celle-ci ne se produisant point au-dessous du point de fusion du sel, tandis qu'à ce moment le courant d'acide chlor-

hydrique lui-même ne l'empêche pas d'intervenir dans la proportion de l'humidité résiduelle. Il suffira dès lors de chauffer à l'air dans une capsule à fond plat la poudre de plus en plus impalpable (broyer de temps en temps dans un mortier chaud) jusqu'à dessiccation complète, de fondre ensuite dans un creuset de quartz et de verser enfin dans une capsule en quartz à fond plat (très chaude) d'une superficie telle qu'on obtienne une couche de 4 mm d'épaisseur au plus (ceci afin d'éviter des pertes au concassage; pour 50 gr. de produit fondu il faut un diamètre de fond de capsule de 85 mm)¹⁾.

2. Dosage des miroirs d'arsenic.

L'appréciation quantitative de l'arsenic par comparaison avec une échelle ne donne des résultats à peu près satisfaisants que pour les plus petits miroirs. Dans les conditions de nos expériences le degré de précision n'atteint ou ne dépasse guère le 10% pour des miroirs au-dessous de 2 mmg. On verra que les miroirs correspondant à la teneur normale en arsenic des organes du corps humain tombent dans ces limites lorsqu'on opère sur 20 gr. de matière. Toute dose anormale échappera dans ces conditions à une appréciation tant soit peu satisfaisante. Il était dès lors désirable d'aviser à une méthode quantitative meilleure.

Le principe qui s'offrait tout naturellement à cet effet consiste dans l'oxydation de l'arsenic au moyen de l'iode suivant l'équation:



Il a été employé pour la première fois au dosage direct de l'arsenic précipité au moyen de l'acide hypophosphoreux par *Engel et Bernard*²⁾.

*Andrews et Farr*³⁾ dissolvent l'arsenic précipité d'après *Bettendorf* dans un excès de solution d'iode et titrent en arrière au moyen de l'acide arsénieux. Ils n'ont pas titré des quantités d'arsenic inférieures à 0,3 mgr., mais ils préconisent déjà leur méthode au titrage de miroirs de l'ordre de grandeur de 0,01 mgr. Depuis lors plusieurs auteurs ont réalisé cette application; nous ne citerons que *Ramberg*⁴⁾, *van Itallie*⁵⁾ et *Keilholz*⁶⁾. Ces auteurs affirment avoir atteint par le titrage un

¹⁾ En attendant que ces produits se trouvent dans le commerce, je renouvelle mon offre de livrer au prix de revient à tous ceux qui me le demanderont du zinc électrolytique et du chlorure de calcium fondu neutre. Une provision suffisante est à disposition.

O. B.

²⁾ C. R. **122**, 390 (1896).

³⁾ Z. an. Ch. **62**, 123 (1909).

⁴⁾ Ber. der schwed. Arsen-Comm. (1919). — H. **114**, 262 (1921).

⁵⁾ C. **1921**, IV. 5.

⁶⁾ C. **1922**, III. 112.

degré de précision comportant $\pm 0,2$, resp. de 0,1 à 0,3 mmg. d'arsenic. Quant au titrage, cela est fort possible. S'agissant de l'appréciation du rendement total des méthodes employées pour la recherche de l'arsenic, c'est une toute autre question. Les travaux originaux de ces auteurs ne sont pas à notre disposition; mais à en juger d'après les extraits, les pertes en arsenic subies au cours de l'opération entière sont au moins de l'ordre de grandeur du décuple des limites du titrage.

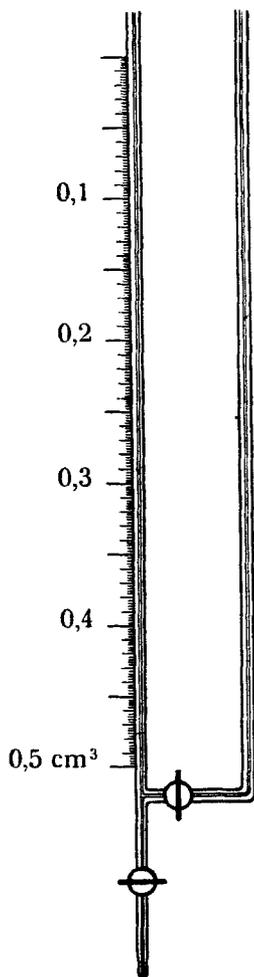
Ignorant les détails des procédés suivis par les auteurs précités nous avons cherché à établir indépendamment les meilleures conditions du titrage; nous allons décrire les résultats de nos recherches.

La dissolution des miroirs d'arsenic dans une solution d'iode additionnée de bicarbonate sodique ne s'opère que très lentement, même en présence d'un grand excès d'iode. (Nous espérions aboutir à une dissolution plus rapide en substituant l'hypochlorite de sodium à l'iode; le résultat fut entièrement négatif.) *Van Itallie* active la dissolution par la machine à secouer; cela paraît tout naturel, et nous l'avons essayé de même, mais nous n'avons réussi d'aucune manière à éviter toute perte. Nous avons dès lors renoncé à cet auxiliaire et nous nous en sommes bien trouvés. Nous opérons comme suit:

Introduire le bout de tube contenant le miroir — coupé de part et d'autre aussi près que possible de celui-ci — dans une éprouvette à bouchon à l'émeri de 5 cm³ de contenance, ajouter un excès de solution d'iode (environ 5 à 10 fois la quantité théorique), puis un peu de bicarbonate sodique (une goutte de solution saturée à froid), boucher et placer le tube sous une cloche sur une cuve à eau afin d'éviter plus sûrement toute évaporation (précaution peut-être inutile). Au bout de deux à trois heures (un peu plus vite en secouant de temps en temps pour activer le détachement du miroir) la dissolution est achevée et on peut procéder au titrage en arrière. En faisant, comme ce sera souvent le cas, un grand nombre d'essais à la fois, la perte de temps sera pratiquement nulle.

Le titrage.

Les auteurs préconisent l'emploi de solutions 0,001-n., 0,0005-n. et même 0,00025-n. Nous nous en sommes tenus dans la règle aux solutions 0,002-n. et avons préféré, afin d'atteindre le dernier degré de précision, d'affiner la mensuration. Dès que les quantités d'arsenic dépasseront le centième de mgr., les solutions 0,005-n. et 0,01-n. seront indiquées.



Nous nous sommes servis de burettes à robinet de verre de la forme ci-contre, d'une contenance de 2 cm³ et divisées en 0,01 pour les quantités d'arsenic au-dessus de 2 et allant jusqu'à 100 mmg., d'une contenance de 0,5 cm³ et divisées en 0,002 pour les quantités plus petites. Le millième de cm³ peut ainsi facilement être mesuré et prélevé, si la pointe de la burette a la forme voulue. La réaction finale — disparition de la couleur bleue de l'amidon iodé —, elle aussi, est aisément perceptible à cette limite. Comme 1 cm³ de la solution 0,002-n. d'iode indique 0,03 mg. d'arsenic, le titrage s'effectue avec un degré de précision atteignant 0,03 mmg. d'arsenic.

Pour le titrage en arrière, ajouter un peu d'acétate de sodium (4 à 5 gouttes solution 2-n), et une goutelette de solution d'amidon, acidifier avec de l'acide chlorhydrique (1 goutte de solution 2-n), et titrer avec du thiosulfate de sodium. Vers la fin du titrage, la solution est prélevée à la pointe de la burette au moyen d'une fine baguette de verre par portions de 0,001 cm³.

Le fait que le titrage atteint réellement le degré de sensibilité indiqué ne peut être vérifié directement que par l'opération de la comparaison des solutions en vue de l'établissement de leur titre. Voici un exemple:

0,500 cm³ de solution d'iode ont exigé
 0,448; 0,448; 0,448; 0,449; 0,448; 0,448; 0,449;
 0,4485; 0,448; 0,448; 0,448; en moyenne 0,4482 ± 0,0002 cm³ de solution de thiosulfate¹⁾.

¹⁾ *Andrews* (l. c. 126) prétend qu'il convient d'apporter une correction au résultat afin de tenir compte de la quantité de solution d'iode exigible pour la production de la réaction finale. Nous avouons ne pas comprendre. D'abord nous ne voyons aucune raison théorique qui justifierait cette affirmation; puis nos essais lui donnent tort: 0,001 cm³ de la solution 0,002-n. d'iode produit, dans nos conditions de titrage, une coloration bleue nettement perceptible qui disparaît par l'addition de 0,001 cm³ de la solution de thiosulfate.

Il n'y a pas de raison de ne pas attribuer le même degré de sensibilité au dosage de l'arsenic.

Pratiquement, il est impossible d'établir directement le degré de sensibilité de la méthode dans son application à de très petites quantités d'arsenic; car nous ne possédons aucun moyen d'introduire dans la solution d'iode une quantité d'arsenic connue à 0,03 mmg. près. Nous en sommes réduits à produire le miroir que fournit la quantité voulue d'arsenic introduite dans l'appareil de *Marsh* et le poids de ce miroir ne sera jamais exactement égal à celui de l'arsenic introduit.

C'est ici que se pose le problème du rendement de l'appareil de *Marsh*. Ce problème ne paraît pas encore avoir été l'objet d'une étude réellement systématique. On sait que les conditions essentielles d'un bon rendement sont 1^o grand excès de zinc et d'acide sulfurique et 2^o introduction lente de la solution arsenicale. *Polenske*¹⁾ obtient un rendement de 90 à 99% en employant 80 à 100 gr. de zinc et une solution arsenicale ne renfermant dans 100 cm³ pas plus de 4 à 5 mgr. d'arsenic (et 20 cm³ d'acide sulfurique concentré). *Kühn* et *Saeger*²⁾ atteignent un rendement de 96,8 à 98,7, dans un essai même 99,94% en employant de 0,08 à 0,09 gr. d'arsenic sur 150 gr. de zinc et un volume total de solution (acide sulfurique plus solution arsenicale) d'au moins 160 cm³. Les miroirs furent pesés.

Nous nous abstenons de formuler ici les critiques auxquelles prêteraient ces travaux, notre tâche n'étant pas d'étudier le problème dans son ensemble; elle se bornait à établir les rendements réalisables dans les conditions qui nous étaient imposées par notre mode opératoire.

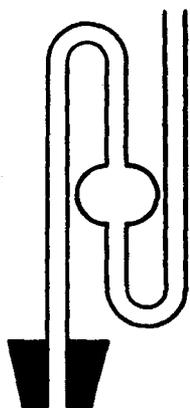
Constatons d'abord que les quantités de réactifs, zinc et acide, qui entrent en action dans notre appareil minuscule représentent déjà par rapport à 0,1 mgr. d'arsenic un excès beaucoup plus grand que celui que prescrivent *Kühn* et *Saeger*. Quant à la durée de l'introduction de la solution arsenicale, elle est forcément limitée et ne peut guère être étendue au delà de huit à dix minutes. On modifiera comme suit le mode opératoire décrit précédemment³⁾: 1^o Pendant que l'appareil se purge d'air au moyen de l'hydrogène fourni par l'appareil constant, verser dans l'entonnoir de 0,2 à 0,3 cm³ d'acide dilué (et non la solution arsenicale!). — 2^o Aussitôt que le tube à miroir *aura*

1) Arbeiten a. d. K. Gesundheitsamt 5, 357.

2) B. 23, 1798 (1890).

3) Helv. 1, 493 (1918).

atteint la température voulue (il ne sera pas porté au rouge; il suffit que la toile de nickel soit rouge sombre) laisser s'écouler lentement le petit



volume d'acide pendant qu'on intercepte la communication avec l'appareil constant et fermer le robinet au-dessous du tube de quartz; fermer le robinet de l'entonnoir (le dégagement d'hydrogène suffit pendant l'opération suivante), introduire la solution arsenicale (1 cm³) et régler aussitôt son écoulement de manière qu'il dure de 8 à 10 minutes. (Jusqu'à ce qu'on ait pris l'habitude de cette opération quelque peu délicate on peut fermer l'entonnoir par un bouchon portant un tube à boule de la forme ci-contre dans lequel on aura introduit une goutte d'eau dont le mouvement renseignera sur la vitesse d'écoulement). Enfin, rincer au moyen de 0,6 à 0,8 cm³ d'acide.

La durée de toute l'opération est de 20 à 25 minutes. — Voici les derniers résultats obtenus:

Arsenic introduit mmg.	0,002 - n. iode	0,002 - n. S ₂ O ₃ Na ₂	différence	Arsenic trouvé mmg.	Rendement en %	Rendement moyens
100	2,213	1,595	0,618	92,7	92,7	
100	2 213	1,598	0,615	92,25	92,3	92,5 ± 0,2
50	2,213	1,905	0,308	46,20	92,4	
50	2,213	1,902	0,311	46,65	93,3	92,8 ± 0,5
20	1,204	0,592	0,612	18,36	91,8	
20	1,204	0,582	0,622	18,66	93,3	92,5 ± 0,8
10	1,204	0,889	0,315	9,45	94,5	
10	1,204	0,890	0,314	9,42	94,2	94,4 ± 0,2
5	1,206	1,047	0,159	4,77	95,4	
5	1,206	1,049	0,157	4,71	94,2	94,8 ± 0,6
2	0,602	0,538	0,064	1,92	96,0	
2	0,602	0,539	0,063	1,89	94,5	95,2 ± 0,8
1	0,602	0,570	0,032	0,96	96,0	
1	0,602	0,569	0,033	0,99	99,0	97,5 ± 1,5
0,5	0,221	0,205	0,016	0,48	96	
0,5	0,221	0,205	0,016	0,48	96	
0,2	0,0553	0,0487	0,0066	0,198	99	
0,2	0,0553	0,0487	0,0066	0,198	99	
0,1	0,0558	0,0525	0,0033	0,099	99	
0,1	0,0558	0,0525	0,0033	0,099	99	

Les rendements augmentent visiblement avec la dilution et finissent, à 1 mmg., par atteindre à peu près la théorie (les excellents résultats obtenus avec les quantités au-dessous de 1 mmg. sont dûs à un heureux hasard). Ils sont, pour une même concentration, remarquablement constants ce qui permet d'apporter aux résultats des titrages une correction moyennant laquelle ces résultats peuvent être considérés comme exacts à moins de 1% près.

Voici enfin les résultats de quelques essais dans lesquels le procédé tout entier a été exécuté avec les réactifs seuls (sans substance organique) après addition de quantités connues d'arsenic.

Arsenic ajouté mmg.	0,002 - n. iode	0,002 - n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	différence	Arsenic retrouvé mmg.	id. %	moyenne	id., après correction
20	1,754	1,142	0,612	18,36	91,8	91,8	99,3
10	1,754	1,422	0,332	9,94	99,4		
10	1,754	1,439	0,315	9,45	94,5	97,0	102,6
2	2,554	2,489	0,065	1,95	97,5		
2	2,554	2,491	0,063	1,89	94,5	96,0	100,8

Nous croyons pouvoir affirmer que, dans la forme qui vient de lui être donnée, notre méthode pour la recherche de minimales quantités d'arsenic répond à toutes les exigences.¹⁾

Neuchâtel, Laboratoire de chimie de l'Université.

¹⁾ Comme dans cette méthode l'arsenic est isolé une première fois quantitativement à l'état d'acide arsénique, il semblerait rationnel d'opérer le dosage dans cette phase du procédé. Cependant, dans le cas de quantités minimales et, surtout, dans l'analyse toxicologique on ne renoncera jamais à l'appareil de *Marsh* et alors le dosage des miroirs me paraît mériter la préférence.

Par contre, le dosage à l'état d'acide arsénique, isolé comme il a été dit, se recommandera peut-être pour l'analyse quantitative ordinaire.

Je me propose de revenir sur cette question.

Pour l'opération de *Marsh* nous nous servons depuis longtemps exclusivement des récipients de la contenance de 2 cm³ qui comportent le volume le plus restreint compatible avec une manipulation pratique. L'emploi en est cependant délicat. J'ai fait construire des récipients de 5 cm³, plus commodes à manier et amplement suffisants pour toute application pratique, puisqu'ils permettent encore une sensibilité allant jusqu'à 0,005 mmg. d'arsenic.

Tout l'appareillage sera fourni dorénavant par la maison *J. Kunz* à Zurich. O. B.

De la teneur normale en arsenic dans le corps humain

par

O. Billeter et E. Marfurt.

(15. VIII. 23.)

Le problème tant débattu de la présence normale de l'arsenic dans l'organisme et de sa teneur n'a pas trouvé jusqu'ici de solution satisfaisante et définitive. La raison en est facile à comprendre: Le degré de sensibilité des méthodes employées généralement à la recherche de l'arsenic dans les matières organiques atteint à peine l'ordre de grandeur de l'objet à déterminer. Nous ne reproduirons pas ici les critiques formulées précédemment déjà à l'égard de ces méthodes; nous nous contenterons de rappeler les principaux résultats publiés dans ce domaine depuis le début de notre siècle.

Le grand débat de 1899 à 1903 entre l'école française représentée surtout par *Armand Gautier* et *Gabriel Bertrand*, et les *Cerny*, *Ziemke* et *Hödlmoser* de l'école allemande n'aboutit à «aucune preuve définitive ni de l'absence ni de la présence de l'arsenic dans les plantes et les animaux». ¹⁾

*G. F. Schaefer*²⁾ obtient des résultats très variables, partant incertains. Sur 34 essais publiés, 10 seulement donnent des résultats positifs. Dans un même organe l'arsenic est tantôt présent, tantôt absent: thyroïde, 8 essais, dont 5 positifs; foie, 6 essais, dont 1 positif; peau, 5 essais, dont 1 positif; rein, 4 essais, dont 1 positif.

*W. H. Bloemendal*³⁾ ne trouve de l'arsenic qu'exceptionnellement et par traces de 0,1 à 0,3 mmg. sur une trentaine de gr. de matière, dans les organes de l'homme, des bovidés, du porc, du chat; seule, la thyroïde du cheval en contiendrait 1 à 2 mmg. dans une cinquantaine de grammes. Il croit avoir constaté par une expérience faite sur un lapin que l'arsenic ne passe pas dans la circulation organique de l'embryon.

¹⁾ Paroles citées de *G. Bertrand*, C. R. **137**, 266 (1903).

²⁾ Ann. de chimie anal. **12**, 52 et 96 (1907).

³⁾ Arch. der Pharm. **246**, 599 (1909).

Seul, *A. Keilholz*¹⁾ obtient des résultats franchement positifs pour le foie, la rate, l'urine et le placenta humains. L'auteur introduit le produit de la destruction de la matière organique (par les acides azotique et sulfurique et le permanganate potassique, après élimination de l'acide azotique) directement dans l'appareil de *Marsh* et dose les miroirs par iodométrie. Il trouve, en mg. par kg., foie, 0,0219—0,142, rate, 0,066, urine, 0,0173—0,035, placenta, 0,114. L'extrait de son travail, qui nous était seul accessible, ne dit pas si les autres organes examinés (rein, cœur, pancréas, sang, thymus, thyroïde) ont été trouvés exempts d'arsenic; il le semblerait. On jugera de la valeur de ces résultats d'après ceux que nous donnons plus loin.

En possession d'un procédé permettant d'isoler l'arsenic contenu dans une matière organique jusqu'à l'ordre de grandeur d'un ou de quelques millièmes de milligramme et de le doser avec une précision atteignant la limite de $\pm 0,03$ mmg., sans autre cause d'erreur en principe que la perte que comporte l'opération de *Marsh*, perte qui d'ailleurs peut être évaluée et portée en ligne de compte²⁾, nous avons à notre tour abordé le problème et nous allons apporter une première contribution à la recherche et au dosage de l'arsenic dans l'organisme humain. Nous avons entrepris tout d'abord les organes qui font généralement l'objet des analyses toxicologiques, puis ceux réputés le plus riches en arsenic, enfin le sang et les os. Nous espérons pouvoir compléter cette étude et l'étendre à d'autres objets.

La matière de nos investigations nous a été fournie en grande partie (soit pour les nos. 2 à 9 ci-dessous) par l'institut pathologique de l'université de Berne. Nous tenons à adresser à son chef, M. le professeur *Wegelin*, nos remerciements sincères de l'amabilité avec laquelle il s'est mis à notre disposition.

Comme l'absence absolue de toute médication arsenicale ne pouvait naturellement pas être garantie dans tous les cas, nous avons tenu à répéter le dosage de l'arsenic pour chaque cas nouveau dans un organe caractéristique, ordinairement dans le foie; le fait que la teneur en arsenic était toujours du même ordre de grandeur constituait à cet égard une garantie expérimentale certaine.

Les résultats de nos essais sont consignés dans le tableau suivant.

¹⁾ *Pharm. Weekbl.* 58, 1482; *C.* 1922, II. 112.

²⁾ La méthode de l'un de nous mise au point en collaboration avec M. *E. Marfurt*, voir la communication précédente.

Objet	No.	Poids en gr.	Arsenic en mmg.			moyenne par organe
			trouvé	moyenne	pour 100 gr.	
Foie	1	20	1,11			} 11,1
		20	1,23	1,17	5,9	
	2	20	1,86			
		20	1,95	1,905	9,5	
	4	20	2,19			
		20	2,31	2,25	11,2	
	5	20	2,46			
		20	2,52	2,49	12,4	
	6	20	2,13			
		20	2,25	2,19	10,9	
7	20	2,22				
	20	2,31	2,26	11,3		
Reins	1	20	1,53			} 10,6
		20	1,62	1,57	7,8	
	3	20	1,92			
		20	1,95	1,935	9,7	
	5	20	2,07			
		20	2,13	2,20	11,0	
	8	20	2,04			
		20	2,34	2,19	10,4	
	9	20	2,28			
20		2,34	2,31	11,5		
Rate	3	20	1,65			} 8,75
		20	1,71	1,68	8,4	
	5	20	1,77	1,83	9,1	
Cerveau	3	20	2,01			} 11,1
		20	2,04	2,02	10,1	
	8	20	2,55	2,61	13,0	
id. grand	9	20	2,07			
		20	2,19	2,13	10,6	
id. petit	9	20	2,13			
		20	2,19	2,16	10,8	
Cœur	1	20	0,96	0,96	4,8	} 9,9
		3	20	1,68		
	5	20	1,77	1,72	8,6	
		20	1,89	1,95	9,7	
	8	20	2,01			
		20	2,04	2,10	10,5	
	9	20	2,16			
		20	2,10	2,115	10,6	

Objet	No.	Poids en gr.	Arsenic en mmg.			moyenne par organe
			trouvé	moyenne	pour 100 gr.	
Poumon . . .	8	20	1,80			
		20	1,89	1,90	9,5	9,5
		20	2,01			
Gl. thyroïde .	2	20	2,49			
		20	2,55	2,52	12,6	} 13,1
		20	2,64			
Peau	6	20	2,76	2,70	13,5	} 9,7
		20	1,89			
		20	2,01	1,90	9,5	
Os	4	20	1,98			} 8,75
		20	2,01	2,00	10,0	
		20	1,65			
Cheveux . . .	7	20	1,74	1,695	8,50	} 8,75
		20	1,74			
		20	1,86	1,80	9,0	
Cheveux . . .	10	2	0,18			} 9,7
		2	0,21	0,195	9,7	
Ongles	11	2	0,30			} 17,2
		2	0,39	0,345	17,2	
Sang	12	15,15	1,23		8,1	} 8,5
		15,32	1,35		8,9	
		10,24	0,87		8,5	} 8,1
		10,15	0,78		7,7	
Urine	14	Volume en cm ³			pour le vol. de la journée	
		200	1,14	} 1,13	1840 cm ³	
		200	1,08		10,40	
200	1,17					

Signification des numéros: 1^o enfant nouveau-né, 2^o garçon de 12 ans, 3^o jeune homme de 19 ans, 4^o homme de 23 ans, 5^o homme de 30 ans, 6^o homme de 31 ans, 7^o homme de 47 ans, 8^o homme de 49 ans, 9^o homme de 74 ans, 10^o jeune homme de 17 ans, 11^o homme de 71 ans, 12^o jeune homme de 19 ans, 13^o homme de 23 ans, 14^o homme de 25 ans.

Les résultats qu'on vient de lire ne sont ni assez complets ni suffisamment systématiques pour servir de base à une discussion éventuelle sur le rôle de l'arsenic dans l'organisme humain, discussion qui ne serait d'ailleurs pas de notre ressort. Il s'en dégage cependant quelques conclusions qui s'imposent et qu'il convient de signaler:

1^o L'arsenic existe en proportion appréciable dans toutes les parties constituantes du corps humain où cet élément a été cherché.

2^o La teneur en arsenic est partout (sauf bien entendu dans le cas de l'urine) du même ordre de grandeur et se répartit autour d'une moyenne de 0,0103 mgr., avec 0,0032 mgr., en plus pour la glande thyroïde et 0,0019 mgr., en moins pour la rate, si nous faisons abstraction des ongles — un seul cas chez un vieillard — et des organes du nouveau-né, qui s'éloignent un peu plus de la moyenne dans les deux sens.

3^o Si l'arsenic normal joue un rôle dans l'organisme, ce rôle n'est pas lié à un organe spécial ou du moins pas à l'un de ceux que nous avons examinés. Il est vrai que la glande thyroïde, à laquelle on a voulu un temps attribuer cette fonction, semble être en effet l'organe le plus riche en arsenic; mais la plus-value de 3,1 resp. de 2,6 mmg. par 100 gr. que nous avons constatée chez le même individu par rapport au foie, déjà peu importante en elle-même, ne saurait l'emporter sur la prédominance énorme de la masse qui est du côté du foie.

Il n'y a pas davantage de raison pour envisager la peau, les cheveux et, probablement, les ongles comme chargés d'une mission éliminatrice spéciale de l'arsenic.

Attirons enfin l'attention sur le fait frappant que chez le nouveau-né le rein est plus riche en arsenic que le foie tandis que chez l'adulte l'inverse se produit.

4^o La richesse en arsenic augmente dans les organes avec l'âge; elle atteint pour le foie p. ex. chez l'adulte le double de ce qu'elle était chez le nouveau-né.

5^o En attribuant aux organes non encore analysés (muscles et intestin) une teneur moyenne en arsenic égale à celle du reste (ce qui est probablement un peu au-dessous de la réalité), on arrive pour le corps entier d'un adulte au chiffre de 0,0896 mgr. par kg.; il est probable que de fait cette moyenne s'approche de très près du dixième de milligramme en sorte que le corps d'un adulte renferme en chiffre rond un dix-millionième de son poids en arsenic.

Quant aux conséquences qu'entraîneront au point de vue toxicologique les résultats qu'on vient de lire, nous nous contentons de constater que le but visé par l'un de nous en entreprenant il y a douze ans cette longue recherche a été pleinement atteint:

Le chimiste sera dorénavant en mesure d'établir avec toute la précision désirable si une quantité d'arsenic trouvée dans un organe est ou non supérieure à celle qui pourrait y être contenue normalement.

Nous espérons être en mesure de poursuivre l'étude de la question de l'arsenic dans l'organisme.

Sur la décahydro-isoquinoléine

par

Louis Helfer.

(17. VIII. 23.)

Dans un travail que j'ai entrepris avec M. le prof. *Amé Pictet* en vue de la synthèse de certains alcaloïdes, le besoin s'est fait sentir d'un procédé d'obtention de la décahydro-isoquinoléine, inconnue jusqu'ici. Aucune des méthodes qui permettent de préparer l'isoquinoléine et son tétrahydrure ne s'est en effet trouvée applicable dans le cas particulier.

On sait que l'hydrogénation directe de l'isoquinoléine n'a pu conduire qu'à la réduction du noyau pyridique. Même en présence de platine colloïdal comme catalyseur, le noyau benzénique refuse toute addition d'hydrogène¹⁾.

D'autre part, j'ai cherché à étendre aux dérivés du cyclohexane les procédés qui ont permis d'obtenir les bases isoquinoléiques à partir des composés de la série benzénique. Des essais de ce genre, que j'ai faits avec la β -cyclohexyl-éthylamine $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, préparée selon *O. Wallach*²⁾, ont montré qu'il n'est pas possible de réaliser une synthèse analogue à celle de la tétrahydro-isoquinoléine par l'action du méthylal sur la β -phényl-éthylamine³⁾. Ni la base, ni son dérivé benzoylé ne réagissent dans ce sens. La N-benzoyl- β -cyclohexyl-éthylamine en solution xylénique ne se cyclise également pas sous l'influence du chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique suivant la méthode de *A. Pictet* et *Fr. W. Kay*⁴⁾.

Ces essais n'ayant donné que des résultats négatifs, j'ai cherché à atteindre le but par une voie toute différente.

On sait que *A. Ladenburg* a préparé la pipéridine en distillant le chlorhydrate de pentaméthylène-diamine⁵⁾. Il s'est servi du même

¹⁾ *A. Skita*, Ch. Z. **38**, 605 (1914).

²⁾ *O. Wallach*, A. **353**, 297 (1908).

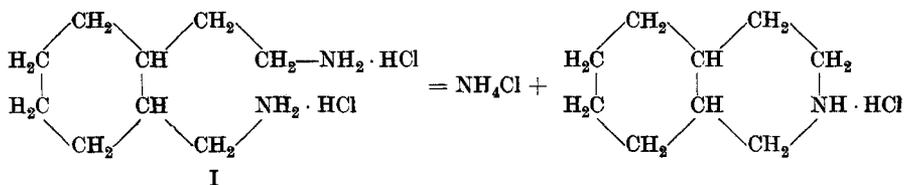
³⁾ *A. Pictet*, Th. *Spengler*, B. **44**, 2030 (1911).

⁴⁾ *A. Pictet*, *Fr. W. Kay*, B. **42**, 1973 (1909).

⁵⁾ *A. Ladenburg*, B. **18**, 3100 (1885); A. **247**, 52 (1888).

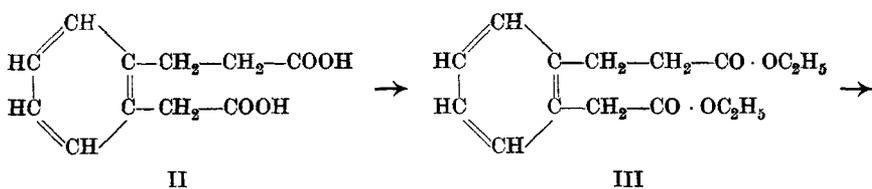
procédé pour la synthèse de la pyrrolidine¹⁾, de la triméthylène-imine²⁾ et de la pipérazine³⁾. D'autres auteurs l'ont utilisé pour l'obtention de divers homologues de ces bases. Enfin *S. Gabriel* et *R. Pinkus* ont constaté la formation de dihydroiso-indol lors de la fusion rapide du chlorhydrate d'o-xylylène-diamine⁴⁾.

Il m'a semblé que la même méthode pourrait aussi servir pour la synthèse de la décahydro-isoquinoléine. J'ai pensé qu'en préparant la diamine de la formule I et en distillant son chlorhydrate, on arriverait au but selon l'équation suivante:



Toutefois, avant de procéder à ces opérations, j'ai voulu m'assurer de la possibilité de la cyclisation avec le dérivé correspondant de la série benzénique, plus facile à préparer.

Mon point de départ a été l'acide II, que *Einhorn* et *Lumsden*⁵⁾ ont obtenu en traitant l'acide 3-oxy-2-naphtaline-carbonique par le sodium et l'alcool amylique, et qu'ils ont décrit sous le nom d'acide o-phénylène-acétopropionique. J'en ai préparé successivement l'éther diéthylique III, l'hydrazide IV et l'azide V, selon la méthode de *Curtius*.



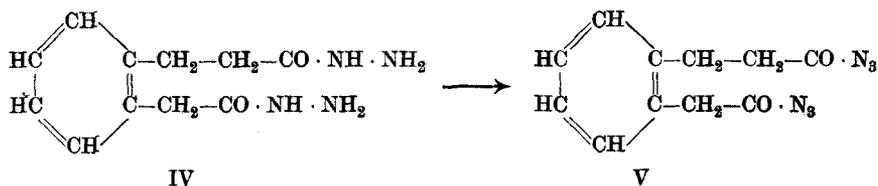
1) *A. Ladenburg*, B. **20**, 442 (1887).

2) *A. Ladenburg*, *J. Sieber*, B. **23**, 2727 (1890).

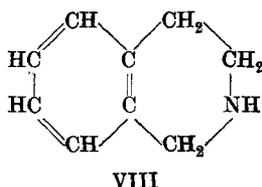
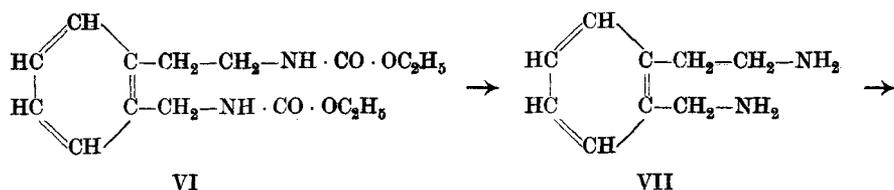
3) *A. Ladenburg*, *J. Abel*, B. **21**, 758 (1888).

4) B. **26**, 2213 (1898).

5) *A. Einhorn*, *J. Lumsden*, A. **286**, 257 (1895). — J'ai cru pouvoir changer ce nom d'acide o-phénylène-acétopropionique en celui d'acide homo-o-phénylène-diacétique. Cette nouvelle désignation, qui me semble plus conforme à la constitution de ce produit, a été choisie par analogie avec l'acide homo-phtalique. Pour se ranger à ce genre de nomenclature, la diamine VII a reçu le nom d'homo-o-xylylène-diamine.



L'azide m'a donné l'uréthane de l'homo-o-xylylène-diamine (VI) que j'ai utilisé pour la préparation de la base VII et de son chlorhydrate. La distillation de ce dernier m'a fourni la tétrahydro-isoquinoléine VIII.

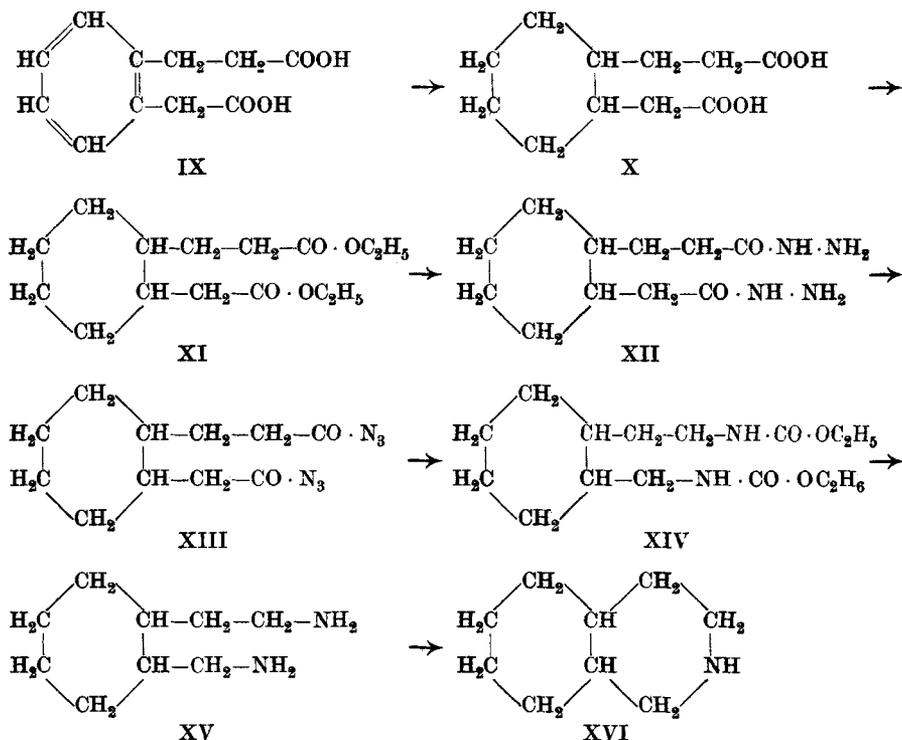


Ces expériences ayant conduit au résultat cherché, je les ai alors étendues aux dérivés analogues du cyclohexane.

J'ai effectué la synthèse de la diamine XV de la façon suivante: L'acide homo-o-phénylène-diacétique IX s'est laissé hydrogéner directement en présence de noir de platine très actif obtenu selon les indications de *R. Willstätter* et *E. Waldschmidt-Leitz*¹⁾. En passant par l'éther diéthylique X, l'hydrazide XI et l'azide XIII du nouvel acide homo-hexahydrophénylène-diacétique X, je suis parvenu à l'uréthane de l'homo-hexahydroxylylène-diamine XIV et à la diamine XV elle-même.

La décahydro-isoquinoléine XVI a été enfin obtenue, à l'état de chlorhydrate, par distillation sèche du sel correspondant de l'homo-o-hexahydroxylylène-diamine.

¹⁾ B. 54, 113 (1921).



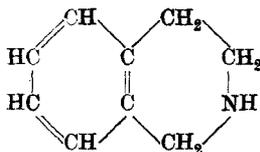
Le tableau comparatif des rendements des deux synthèses (calculés par rapport à la théorie) prouve que la tétrahydro- et la décahydro-isoquinoléine ont été obtenues avec la même facilité.

Tétrahydro-isoquinoléine	Décahydro-isoquinoléine
Acide II	Acide X
↓	↓
Ether diéthylique III 92%	Ether XI 92%
↓	↓
Hydrazide IV 95%	Hydrazide XII 94%
↓	↓
Uréthane VI 70%	Uréthane XIV 71%
↓	↓
Diamine VII 62%	Diamine XV 65%
↓	↓
Isoquinoléine VIII 58%	Isoquinoléine XVI 50%

Nous nous réservons, M. *Pictet* et moi, l'extension de ce procédé à la préparation de *dérivés* de la tétrahydro- et de la décahydro-isoquinoléine.

Partie expérimentale.

I. SYNTHÈSE DE LA TÉTRAHYDRO-ISOQUINOLÉINE.



Acide homo-o-phénylène-diacétique (II).

Cet acide s'obtient facilement par réduction de l'acide 3-oxy-2-naphtaline-carbonique¹⁾ à l'aide de sodium et d'alcool amylique. Voici comment je l'ai préparé, en suivant à peu près les prescriptions de *A. Einhorn* et *J. Lumsden*²⁾.

100 gr. d'alcool amylique sec sont portés à l'ébullition dans un ballon d'un litre, muni de trois cols dont l'un est pourvu d'un réfrigérant ascendant avec tube à chlorure de calcium, l'autre d'un entonnoir à robinet et le troisième d'un tube à gros diamètre par lequel on introduit le sodium. Le chauffage est assuré par un bain d'huile maintenu à la température de 180° à 190°. 10 gr. de sodium sont jetés dans l'alcool bouillant; après quoi l'on introduit peu à peu une solution de 10 gr. d'acide 3-oxy-2-naphtaline-carbonique dans 250 gr. d'alcool amylique. Cette première opération doit être terminée dans l'espace d'une heure; on ajoute ensuite, en deux autres heures, quatre nouvelles portions de 10 gr. de métal et une quantité suffisante d'alcool amylique pour qu'il ne se forme pas de croûtes blanches autour du métal fondu.

La réduction terminée, on laisse le contenu du ballon se refroidir à environ 100°. On le coule alors dans 1,5 l. d'eau. Une vive réaction a lieu et la solution aqueuse se sépare de l'alcool. Celui-ci est encore agité à deux reprises avec 0,5 l. d'eau. On réunit les solutions aqueuses pour les concentrer et en chasser l'alcool par évaporation au bain-marie.

¹⁾ *R. Schmitt, E. Burkard, B. 20, 2702 (1887); D. R. P. No. 50341; Frdl. 2, 133 (1887—1890). L'acide technique dont je disposais a été purifié selon les indications de E. Strohbach, B. 34, 4142 (1901). En répétant ces opérations plusieurs fois, on obtient un produit jaune pulvérulent qui fond à 220° (non corr.).*

²⁾ *A. 286, 257 (1895).*

L'acide chlorhydrique met en liberté l'acide homo-o-phénylène-diacétique qui, à chaud, reste en solution alors qu'un peu d'huile brune apparaît à la surface. Cette dernière est éliminée par ébullition avec 10 gr. de charbon animal et par filtration ultérieure. L'acide brut, dont une partie se dépose déjà par refroidissement, est repris par de l'éther qui le laisse comme résidu après distillation. Il forme une masse cristalline renfermant plus ou moins de matière huileuse brune possédant une odeur désagréable. On le purifie par des recristallisations répétées dans l'eau et par des lavages au benzène froid dans lequel l'acide pur est pratiquement insoluble.

L'acide homo-o-phénylène-diacétique est une substance parfaitement blanche et inodore qui cristallise en aiguilles prismatiques fondant à 140,5° (non corr.).

Le rendement moyen d'une opération est d'environ 7 gr.

Ether diéthylique de l'acide homo-o-phénylène-diacétique (III).

L'éther diéthylique de l'acide II peut être préparé comme suit :

10 gr. de cet acide sont dissous dans un mélange de 90 gr. d'alcool absolu et de 10 gr. d'acide sulfurique conc. Après six heures d'ébullition au bain-marie, les deux tiers de l'alcool sont chassés par évaporation. Ce qui reste est versé dans une solution de carbonate de sodium à 5%. On reprend par l'éther l'huile qui se sépare. Après lavage à l'eau, la solution éthérée est séchée sur du carbonate de potassium fondu. Le résidu est distillé dans le vide.

On obtient ainsi l'éther diéthylique de l'acide homo-o-phénylène-diacétique à l'état de pureté. C'est une huile presque incolore d'une odeur agréable et bouillant à 198°—199° sous 16 mm. (non corr.)¹⁾.

Rendement: 11,7 gr. = 92%.

0,1492 gr. subst. ont donné 0,3732 gr. CO₂ et 0,1042 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₅ H ₂₀ O ₄	C 68,14	H 7,63 %
Trouvé	„ 68,24	„ 7,82 %

Hydrazide de l'acide homo-o-phénylène-diacétique (IV).

Un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant et contenant 5 gr. d'hydrate d'hydrazine est chauffé à 125° — 130° dans un bain d'huile. L'éther homo-o-phénylène-diacétique est introduit goutte à goutte par un entonnoir à robinet qui contient 10 gr. de ce produit.

¹⁾ A. Einhorn, J. Lumsden, A. 286, 274 (1895) indiquent comme point d'ébullition 210—212° sous 40 mm.

Uréthane de l'homo-o-xylylène-diamine (VI).

Plusieurs essais m'ont démontré que la meilleure méthode de préparation de ce corps est la suivante. Voici en quoi elle consiste:

8 gr. d'hydrazide IV sont dissous à froid dans 10 gr. d'acide chlorhydrique conc. à 38%, étendus de 150 cm³ d'eau. On refroidit ensuite par un mélange de glace et de sel. Pendant qu'un agitateur mécanique remue énergiquement le liquide, une solution de 6 gr. de nitrite de sodium dans 50 cm³ d'eau est introduite goutte à goutte. Il est important d'éviter tout échauffement afin d'obtenir un bon rendement en azide et par ce fait en uréthane.

L'azide apparaît bientôt à la surface du liquide aqueux. On la reprend par de l'éther. La solution éthérée est lavée rapidement avec une solution très diluée de carbonate de sodium jusqu'à disparition de la coloration rouge qu'elle communique à ce réactif, puis avec de l'eau jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage. On sèche la solution éthérée sur du chlorure de calcium fondu. Pour éviter une trop forte décomposition de l'azide, le flacon qui la renferme est entouré de glace concassée. Après filtration, le volume de la solution de l'azide est ramené à environ 100 cm³ par distillation au bain-marie. La transformation en uréthane s'effectue avec 100 cm³ d'alcool absolu, dont l'addition est immédiatement suivie d'un vif dégagement d'azote. Deux heures d'ébullition au réfrigérant ascendant terminent la réaction. On peut isoler l'uréthane en distillant le mélange alcool-éther. Le produit brut est une huile jaune-clair, très visqueuse, que j'ai réussi à faire cristalliser dans l'air liquide. La substance solidifiée renferme encore un peu de produit huileux jaune qu'il est possible d'éliminer par la ligroïne bouillante, dans laquelle cette impureté est insoluble. En se refroidissant lentement la solution dans la ligroïne abandonne l'uréthane sous la forme de petites aiguilles blanches fondant à 81° (non corr.).

Rendement: 7 gr = 70%.

L'uréthane de l'homo-o-xylylène-diamine est soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, le benzène, l'acide acétique et l'acide chlorhydrique dilué. L'éther et la ligroïne ne le dissolvent qu'à chaud. Il est insoluble dans l'eau.

J'ai essayé de distiller cet uréthane dans le vide, mais il se décompose en brunissant et en émettant des vapeurs blanches.

0,1636 gr. subst. ont donné 0,3679 gr. CO₂ et 0,1134 gr. H₂O

3,37 mgr. subst. ont donné 0,264 cm³ N₂ (13°, 754 mm)

Calculé pour C₁₅H₂₂O₄N₂ C 61,18 H 7,54 N 9,52%

Trouvé „ 61,35 „ 7,76 „ 9,28%

Homo-o-xylylène-diamine (VII).

15,6 gr. de l'uréthane VI sont dissous dans 45 cm³ d'acide chlorhydrique conc. à 38% HCl. Cette solution est répartie dans un nombre approprié de tubes à canon qu'on scelle et chauffe ensuite pendant 9 heures à 120°—130°. Une très forte pression s'établit alors dans ces tubes. En évaporant à sec leur contenu, on obtient le chlorhydrate de la diamine à l'état brut. Il se laisse purifier avec du charbon animal, et peut être utilisé sans autre pour la préparation de la tétrahydroisoquinoléine.

Rendement: 11,1 gr. = 94%.

La diamine est mise en liberté par la potasse caustique et reprise par du chloroforme dans lequel elle est plus soluble que dans l'éther. On laisse sécher la solution sur de la potasse caustique solide. Son résidu est distillé dans le vide. Lors de la première distillation, on recueille un liquide bouillant entre 150° et 165° sous 11 mm.; à la seconde distillation, il passe presque entièrement de 131° à 133° sous 3 mm. (non corr.). Le point d'ébullition à la pression de 735 mm. est 268°—270° (non corr.).

Rendement à partir de 5 gr. de chlorhydrate: 2,1 gr. = 62%.

L'homo-o-xylylène-diamine est un liquide huileux, incolore, à forte odeur basique. Abandonnée à l'air elle forme un carbonate blanc cristallisé. Son chlorhydrate, que l'on peut purifier tout à fait en le précipitant de sa solution alcoolique par de l'éther, constitue de fines aiguilles qui fondent à 258° (non corr.).

L'addition d'une solution aqueuse d'acide picrique à celle du chlorhydrate fournit un picrate en petites aiguilles jaunes; celles-ci, recristallisées dans l'eau chaude, ont un point de fusion de 224° (non corr.).

La grande affinité de la base pour l'eau et l'anhydride carbonique de l'air ayant influencé défavorablement les résultats de l'analyse de la diamine elle-même, j'ai effectué celle de son picrate.

0,1381 gr. subst. ont donné 0,2091 gr. CO₂ et 0,0433 gr. H₂O

3,57 mgr. subst. ont donné 0,578 cm³ N₂ (20°, 756 mm)

Calculé pour C₂₁H₂₀O₁₄N₈ C 41,43 H 3,31 N 18,43%

Trouvé „ 41,31 „ 3,51 „ 18,76%

Tétrahydro-isoquinoléine (VIII).

Le chlorhydrate de la diamine VII est séché énergiquement dans le vide. On introduit alors 6 gr. de ce sel dans un petit ballon, muni d'un long col recourbé qui fait office de récipient. Chauffé à feu nu, le chlorhydrate fond et distille facilement sans laisser de résidu. Le chlorhydrate de la tétrahydro-isoquinoléine, mélangé avec du chlorure d'ammonium, se dépose à l'état solide dans le col du ballon. Le distillat brut est dissous dans peu d'eau. La tétrahydro-isoquinoléine, libérée par de l'alcali, se laisse extraire par de l'éther. Elle est purifiée par distillation. Le point d'ébullition de la fraction principale est 232° à 233° sous 735 mm. (non corr.).

Rendement: 2,1 gr = 58%.

0,1163 gr. subst. ont donné 0,3455 gr. CO₂ et 0,0870 gr. H₂O

0,1550 gr. subst. ont donné 14,3 cm³ N₂ (14°, 743 mm).

Calculé pour C₉H₁₁N C 81,14 H 8,33 N 10,53%

Trouvé „ 81,05 „ 8,37 „ 10,73%

La tétrahydro-isoquinoléine obtenue suivant ce nouveau procédé est identique à celle que *A. Pictet* et *Th. Spengler*¹⁾ ont préparé à partir de la β-phényl-éthylamine et du méthylal. A titre de preuve je mets, dans le tableau suivant, mes observations personnelles en regard de celles de différents auteurs.

Point d'ébullition de la base . .	232°—233°	229°—230° ¹⁾	234° ²⁾	232°—233° ³⁾
Point de fusion du chlorhydrate	195°—196°	195°—197° ⁴⁾	195°—197° ²⁾	
Point de fusion du chloroplatinate	231°—232°	230° ¹⁾	231°—232° ²⁾	231°—232° ⁴⁾
Pont de fusion du picrate . .	197°—198°	195°—196° ¹⁾	195° ⁵⁾	

Le mélange de mon picrate avec celui de la tétrahydro-isoquinoléine de *Pictet* et *Spengler* fond à 197°—198°.

¹⁾ *A. Pictet, Th. Spengler, B. 44, 2031 (1911).*

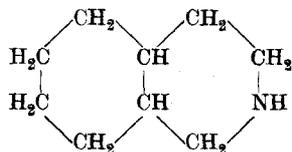
²⁾ *M. Delépine, Bl. [3] 19, 428 (1898).*

³⁾ *S. Hoogewerff, W. A. van Dorp, R. 5, 310 (1886).*

⁴⁾ *A. Ferratini, G. 22, II, 425 (1892).*

⁵⁾ *E. Bamberger, W. Dieckmann, B. 26, 1208 (1893).*

II. SYNTHÈSE DE LA DÉCAHYDRO-ISOQUINOLÉINE.



Acide homo-o-hexahydrophénylène-diacétique (X).

L'hydrogénation de l'acide homo-o-phénylène-diacétique est chose aisée lorsqu'on a soin d'employer des produits parfaitement purs et du noir de platine très actif¹⁾.

L'opération peut s'effectuer dans un «canard» de *Liebig* possédant une tubulure centrale par laquelle il est possible d'introduire les solutions et le platine. L'hydrogène, qui provient d'une bombe, est emmagasiné dans un gazomètre ordinaire gradué. Avant son emploi, le gaz doit être lavé successivement par des solutions d'acétate de plomb, de nitrate d'argent, de permanganate de potassium et de soude caustique. Un gazomètre d'oxygène, relié à l'appareil, permet d'activer le catalyseur. Le «canard» est fixé sur une machine à agiter. On y introduit le noir de platine, qui a été conservé sous de l'eau distillée. Cette dernière est remplacée par de l'acide acétique glacial très pur, qu'on remplace à son tour par une solution de 10 gr. de substance à hydrogéner dans 150 cm³ du même acide. Le catalyseur est ensuite activé par agitation dans une atmosphère d'oxygène. L'hydrogénation elle-même a lieu sous une pression ne dépassant pas celle d'une colonne d'eau de 75 cm. La réaction est terminée lorsque l'absorption d'hydrogène s'arrête complètement. La durée de l'opération dépend de la quantité de catalyseur employée. Avec 5,5 gr. de noir de platine pour 10 gr. d'acide homo-o-phénylène-diacétique, j'ai réussi à l'effectuer en 8 heures. Lorsque ce même catalyseur eut atteint son maximum d'activité, une hydrogénation de 6,9 gr. d'acide fut réalisée en 2 heures et demie.

En évaporant la solution acétique décantée du noir de platine, on obtient l'acide homo-o-hexahydrophénylène-diacétique sous la forme d'une huile épaisse, incolore, qui cristallise sans tarder.

Rendement quantitatif.

¹⁾ Je mentionnerai en passant que j'ai tenté d'hydrogéner l'acide homo-o-phénylène-diacétique et son éther diéthylique en utilisant l'oxyde de platine de *V. Vorhies, R. Adams*, *Am. Soc.* **44**, 1397 (1922) et le platine colloïdal préparé selon la méthode de *A. Skita, W. A. Meyer*, *B.* **45**, 3579 (1912). Ces essais n'ont pas conduit au résultat voulu.

Le nouvel acide est moins soluble dans l'eau que le produit primitif, mais par contre entièrement soluble dans le benzène froid, ce qui le distingue de l'acide non hydrogéné. Par refroidissement, la solution dans l'eau chaude l'abandonne à l'état huileux. On l'obtient également ainsi par addition d'éther de pétrole à sa solution benzénique. Ces huiles se transforment rapidement en amas de petites aiguilles. Après plusieurs recristallisations leur point de fusion est situé entre 106° et 107° (non corr.).

0,1482 gr. subst. ont donné	0,3340 gr. CO ₂	et	0,1140 gr. H ₂ O
0,1514 gr. subst. ont donné	0,3434 gr. CO ₂	et	0,1158 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₁ H ₁₈ O ₄	C 61,64%		H 8,47%
Trouvé	„ 61,49%;	61,87%	„ 8,61; 8,56%

Ether diéthylique de l'acide homo-o-hexahydrophénylène-diacétique (XI).

Cet éther se prépare de la même façon que le dérivé analogue de l'acide non hydrogéné. Il constitue une huile incolore bouillant à 191°—192° sous 15 mm (non corr.).

Rendement à partir de 5 gr. d'acide homo-o-hexahydrophénylène-diacétique: 5,8 gr = 92%.

0,1496 gr. subst. ont donné	0,3654 gr. CO ₂	et	0,1310 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₅ H ₂₆ O ₄	C 66,61		H 9,70%
Trouvé	„ 66,64		„ 9,71%

Hydrazide de l'acide homo-o-hexahydrophénylène-diacétique (XII).

La méthode employée pour obtenir le composé non hydrogéné correspondant s'applique presque sans modification à cette préparation. La réaction semble être un peu plus lente et il faut augmenter la quantité d'hydrate d'hydrazine. Pour 12,5 gr. d'éther diéthylique XI et 9 gr. d'hydrate d'hydrazine il m'a fallu chauffer pendant 9 heures. La fin de l'opération n'est pas marquée par la transformation en masse cristalline du contenu du ballon. Ce n'est que pendant le refroidissement que des groupes de cristaux apparaissent. Souvent tout reste à l'état huileux, et on a beaucoup de peine à faire cristalliser le produit, même dans le vide, ce qui n'empêche cependant pas la préparation de l'azide XIII et de l'uréthane XII. Le produit huileux est alors simplement purifié par agitation avec de l'éther, dans lequel il est insoluble, et utilisé tel quel.

Rendement à partir de 12,5 gr. d'éther: 10,6 gr. = 94%.

Les cristaux mentionnés ci-dessus sont très solubles dans l'eau. Le point de fusion du produit plusieurs fois recristallisé est 176° (non corr.).

L'hydrazide de l'acide homo-o-phénylène-diacétique diffère de celle de l'acide non hydrogéné par la façon dont elle se comporte envers le nitrate d'argent ammoniacal. Celui-ci n'est réduit qu'à la température du bain-marie. La réaction avec la liqueur de *Fehling* reste la même.

0,1489 gr. subst. ont donné 0,2967 gr. CO₂ et 0,1243 gr H₂O

0,1231 gr. subst. ont donné 25,6 cm³ N₂ (18°, 717 mm)

Calculé pour C₁₁H₂₂O₂N₄ C 54,49 H 9,16 N 23,14%

Trouvé „ 54,36 „ 9,34 „ 23,01%

Azide de l'acide homo-o-hexahydrophénylène-diacétique (XIII).

Il n'y a rien à ajouter aux indications données pour l'azide V et l'uréthane VI. Les opérations sont les mêmes.

L'azide XIV est une huile presque incolore qui paraît se décomposer un peu moins rapidement que l'azide de l'acide non hydrogéné. Elle fait cependant aussi explosion à la température du bain-marie.

Uréthane de l'homo-o-hexahydroxylylène-diamine (XIV).

Cet uréthane se présente sous la forme d'une huile incolore très visqueuse. On l'obtient par l'action de l'alcool absolu sur l'azide XIII en solution étherée. Je n'ai pas réussi à le faire cristalliser.

Rendement à partir de 14,9 gr. d'hydrazide: 13,2 gr. = 71%.

0,1583 gr. subst. ont donné 0,3493 gr. CO₂ et 0,1304 gr. H₂O

0,1461 gr. subst. ont donné 12,3 cm³ N₂ (23°, 722 mm)

Calculé pour C₁₅H₂₈O₄N₂ C 59,95 H 9,40 N 9,33 %

Trouvé „ 60,20 „ 9,22 „ 9,44 %

Homo-o-hexahydroxylylène-diamine (XV).

En soumettant l'uréthane XIV au même traitement que l'uréthane VI on parvient à la diamine hexahydrogénée. Le chlorhydrate de cette base est cependant très hygroscopique, et il est impossible d'obtenir un résidu solide par simple évaporation du contenu des tubes à canon. La masse sirupeuse que l'on recueille devient vitreuse après un séjour prolongé dans le vide et sur de l'anhydride phosphorique. J'ai alors décomposé tout le chlorhydrate par de la potasse caustique. La base est reprise par l'éther. Elle se laisse purifier par distillation dans le vide.

Son point d'ébullition est 142°—143° sous 16 mm (non corr.) et 254°—255° sous 731 mm (non corr.).

Rendement à partir de 19,2 d'uréthane: 6,5 gr. = 65%.

L'homo-o-hexahydroxylylène-diamine est une base très forte qui attire l'anhydride carbonique et l'humidité de l'air. Ainsi qu'on le verra plus bas, son chlorhydrate s'obtient en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec dans sa solution étherée. C'est un sel blanc qui se liquéfie à l'air humide. Le chloroplatinate, un précipité jaune-orangé, noircit vers 230° et fond avec décomposition entre 233° et 235° (non corr.).

Lorsqu'on ajoute une solution d'acide picrique à celle du chlorhydrate, il se précipite une huile qui se transforme en fines aiguilles jaunes, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Recristallisé dans l'eau, ce composé fond à 105° (non corr.).

Analyse de la base:

0,1354 gr. subst. ont donné 0,3449 gr. CO₂ et 0,1558 gr. H₂O

0,1403 gr. subst. ont donné 0,3579 gr. CO₂ et 0,1625 gr. H₂O

0,1444 gr. subst. ont donné 22,6 cm³ N₂ (23°, 748 mm)

0,1470 gr. subst. ont donné 22,75 cm³ N₂ (23°, 750 mm)

Calculé pour C₉H₂₀N₂ C 69,15 H 12,91 N 17,94%

Trouvé .. 69,49; 69,60 .. 12,87; 12,96 .. 17,76; 17,61%

Analyse du picrate:

0,1423 gr. subst. ont donné 0,2149 gr. CO₂ et 0,0564 gr. H₂O

0,1209 gr. subst. ont donné 19,7 cm³ N₂ (23°, 748 mm)

Calculé pour C₂₁H₂₆O₁₄N₈ C 41,02 H 4,27 N 18,25%

Trouvé .. 41,20 .. 4,44 .. 18,45%

Décahydro-isoquinoléine (XVI).

L'hygroscopicité du chlorhydrate de la diamine XV et l'impossibilité de purifier ce sel par recristallisation ont nécessité une méthode de travail spéciale. Pour obtenir la décahydro-isoquinoléine j'ai opéré comme suit:

4 gr. de diamine XV sont dissous dans 100 cm³ d'éther absolu. On dirige dans cette solution, refroidie par un mélange de glace et de sel, un courant de gaz chlorhydrique rigoureusement sec jusqu'à saturation complète. On chasse l'éther et l'excès de gaz chlorhydrique au bain-marie; le chlorhydrate anhydre reste au fond du ballon à l'état de masse cristalline blanche. La distillation de ce sel doit s'effectuer dans le même récipient, car il est impossible de le transvaser. Le col du ballon est coupé près de sa base; à sa place on ajuste avec un peu de papier d'amiante une rallonge recourbée dont l'orifice aboutit dans

une éprouvette. On chauffe à feu nu; le chlorhydrate fond, puis se met à bouillir et à distiller sans laisser de résidu notable. Un produit cristallisé vient recouvrir les parois de la rallonge, tandis que de faibles vapeurs blanches et un peu d'ammoniaque s'échappent.

La décahydro-isoquinoléine est obtenue par décomposition du chlorhydrate qui a distillé. L'extraction de la base se fait par l'éther. C'est une huile parfaitement incolore; rectifiée par distillation dans le vide, elle bout entre 97° et 98° sous 15 mm (non corr.).

A 730 mm son point d'ébullition est 208°—209° (non corr.).

Rendement à partir de 4 gr. de diamine: 1,8 gr. = 50%.

La décahydro-isoquinoléine est relativement peu soluble dans l'eau. C'est une base forte. Elle diffère de la tétrahydro-isoquinoléine par une odeur basique moins pénétrante et par le fait qu'elle ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal. Sa nitrosamine est une huile incolore qui donne la réaction de *Liebermann* avec coloration bleu-vert foncé.

Une solution de permanganate de potassium est décolorée en peu de temps.

Le chlorhydrate cristallise en paillettes. Il n'est pas hygroscopique. Son point de fusion est 176° (non corr.).

Le chloroplatinate est assez soluble dans l'eau. Sa solution concentrée dépose de petits cristaux qui fondent, sans noircir préalablement, à 201° (non corr.). La fusion est accompagnée d'une décomposition.

Le picrate, petites aiguilles jaunes, est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude. Il fond entre 144° et 145° (non corr.).

Le dérivé benzoylé est une huile incolore.

Analyse de la base:

0,1503 gr. subst. ont donné 0,4256 gr. CO₂ et 0,1667 gr. H₂O

0,1269 gr. subst. ont donné 0,3598 gr. CO₂ et 0,1400 gr. H₂O

0,1476 gr. subst. ont donné 0,4182 gr. CO₂ et 0,1653 gr. H₂O

0,1630 gr. subst. ont donné 14,35 cm³ N₂ (23°, 751 mm)

0,1570 gr. subst. ont donné 13,9 cm³ N₂ (23°, 750 mm)

Calculé pour C ₉ H ₁₇ N	C 77,61%	H 12,32	N 10,07%
Trouvé	„ 77,25; 77,40; 77,30	„ 12,41; 12,36; 12,53	„ 10,03; 10,08%

Analyse du picrate:

0,1558 gr. subst. ont donné 0,2802 gr. CO₂ et 0,0770 gr. H₂O

0,1041 gr. subst. ont donné 13,8 cm³ N₂ (22°, 753 mm)

Calculé pour C₁₅H₂₀O₇N₄

C 48,89 H 5,47 N 15,22%

Trouvé „ 49,06 „ 5,53 „ 15,20%

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Polysaccharide XXI¹⁾. Zur Kenntnis des Lichenins II²⁾

von

P. Karrer, B. Joos und M. Staub³⁾.

(18. VIII. 23.)

Kürzlich haben wir gezeigt, dass im Lichenin eine kolloidlösliche Celluloseart vorliegt, die der gewöhnlichen Baumwollcellulose nahe steht. Die grosse Verwandtschaft der beiden Kohlenhydrate drückt sich u. a. darin aus, dass die Acetolyse des Lichenins bei 120° zu Octaacetylcellobiose führt, die Drehung und anderen Eigenschaften des Acetyllichenins mit denjenigen der Acetylcellulose übereinstimmen, Lichenin wie Cellulose optisch inaktiv ist, *Fehling'sche* Lösung nur äusserst wenig reduziert, beim Kochen mit Säure eine ganz geringe Furfurolabspaltung zeigt, und dass auch im Verhalten gegen Natronlauge, Acetylbromid und Phosphorpentabromid zwischen Lichenin und Baumwolle Analogie besteht. Schliesslich führt die bakterielle Zersetzung des Lichenins, soweit sie bisher untersucht worden ist, zu denselben Abbauprodukten wie diejenige der Cellulose.

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse, die wir bei der weiteren Untersuchung des Lichenins gewonnen haben; sie sollen zur Klärung der verwandtschaftlichen Beziehungen von Lichenin und Baumwollcellulose beitragen.

Für manche Umsetzung des Lichenins ist es notwendig, ein Lichenintrockenpräparat zur Verfügung zu haben, das sich leicht und restlos in kochendem Wasser löst und eine lockere, pulverige Beschaffenheit besitzt. Schon in unserer ersten Mitteilung sind über die Gewinnung solcher Präparate kurze Angaben gemacht worden, die wir jetzt vervollständigen möchten, da sich die Methode auch für analoge Fälle gut bewährt. *H. Pringsheim* und *K. Seifert*, die kürzlich über eine fermentative Spaltung des Lichenins berichteten⁴⁾, haben noch Lichenintrockenpräparate benutzt, die nur unter einem Überdruck von 2—3 Atm. in Wasser in Lösung zu bringen waren.

¹⁾ XX. Mitteilung. *Helv.* **6**, 402 (1923).

²⁾ I. Mitteilung über Lichenin *Bio. Z.* **136**, 537 (1923).

³⁾ An einigen Versuchen hat sich auch Herr Dr. *W. Fioroni* beteiligt.

⁴⁾ *H.* **128**, 284 (1923).

Will man das dem Isländisch Moos durch kochendes Wasser entzogene Lichenin in eine wasserlösliche Trockenform verwandeln, so muss man das Zusammenbacken des hochdispersen Lichenins verhindern und ihm auch im Trockenzustand eine feine Wabenstruktur erhalten. Das wird nicht erreicht, wenn man das wasserfeuchte Lichenin direkt eintrocknen lässt; die im Wasser noch gelösten Lichenin-partikelchen verkleben dann beim Eindunsten der Feuchtigkeit die gröbereren Lichenin-anteile; man erhält so eine harte, zähe, zusammengebackene Masse, die in kochendem Wasser nur wenig löslich ist. Im folgenden sind solche Licheninpräparate als „schwerlösliche“ bezeichnet.

Legt man aber das durch wiederholtes Umfällen gereinigte, wasserfeuchte Lichenin in 96-proz. Alkohol ein, so diffundiert das Wasser allmählich in den Alkohol und die zwischen den kleinsten Licheninteilchen vorhandenen Poren füllen sich mit Alkohol; nach 12 Stunden wird der Alkohol erneuert und das Präparat nochmals 12 Stunden darin aufbewahrt. Schliesslich legt man das so erhaltene alkoholfeuchte Lichenin für ca. 2 Tage in absoluten Äther. Der Alkohol, der vom Lichenin eingeschlossen ist, wird dabei durch den Äther verdrängt. Nun saugt man ab, bringt die ätherfeuchte Masse in den Vakuumexsiccator und lässt den Äther langsam verdunsten, indem man den geschlossenen Vakuumexsiccator durch sehr kurzes, alle 12 Stunden wiederholtes Auspumpen von den Ätherdämpfen befreit. Das Lichenin trocknet dabei zu einer lockeren, weissen Masse, die man leicht pulverisieren kann und die sich in heissem Wasser klar auflöst. 2-prom. wässrige Lösungen sind haltbar und flocken beim Erkalten nicht aus.

Das Präparat sieht wie umgefällte Cellulose aus; es wird im folgenden als „lösliches Lichenin“ bezeichnet; gewöhnlich enthielten unsere so dargestellten Trockenpräparate 7—8% Feuchtigkeit (bezw. Alkohol), die man durch Trocknen bei 110° in einem aliquoten Teil bestimmen kann. Dass so hergestelltes Lichenin seine Kolloidlöslichkeit in Wasser erhalten hat, führen wir darauf zurück, dass der hohe Dispersitätsgrad bei dem vorsichtigen Trocknungsverfahren erhalten geblieben, das Poren- und Wabengewebe nicht eingedrückt worden ist, so dass dem Wasser beim Lösungsprozess der Zutritt zu den kleinsten Licheninteilchen möglich bleibt. Wir werden im folgenden sehen, dass die Reaktionsfähigkeit des löslichen Lichenins von der des unlöslichen sehr verschieden ist.

Zur Beurteilung der verwandtschaftlichen Beziehungen von Lichenin und Baumwollcellulose wurde besonders die Acetolyse des Lichenins genauer verfolgt. Dabei haben wir den Eindruck gewonnen, dass

dieses Kohlenhydrat gegen die Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure-Mischung etwas widerstandsfähiger ist als Baumwollcellulose. Während die Acetolyse der Baumwolle bei 105° bei einer Einwirkungsdauer von ca. ½ Minute 15—16% Octacetyl-cellobiose liefert¹⁾, gibt Lichenin unter denselben Bedingungen noch wenig Cellobiose-acetat; erst bei 115° bis 125° wird die Ausbeute besser, doch erreicht sie auch in diesem Falle die aus Baumwolle unter genau gleichen Bedingungen erhältliche nicht ganz, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

				Octacetyl-cellobiose-ausbeute aus	
				Lichenin	Watte
Acetolyse-dauer	1,5	Minuten	bei 115—118°	6,2%, 6,4%	11%
„	1,5	„	„ 123—125°	5,7%	
„	2,5	„	„ 110—112°	4,7%	

Noch eigenartiger verläuft die Einwirkung des Acetolysengemisches auf Lichenin bei Zimmertemperatur. Unter diesen Bedingungen wird Cellulose bekanntlich bis zu 40% der theoretischen Menge innerhalb einiger Wochen oder Monate in Cellobiose-acetat abgebaut. Schwer lösliches (zusammengebackenes) Lichenin geht unter denselben Verhältnissen aber überhaupt nicht in Lösung; lösliches Lichenin wird von dem Acetolysen-gemisch innerhalb einiger Tage in Lösung gebracht, und nach mehrmonatigem Stehen krystallisiert Octacetyl-cellobiose aus, doch konnten wir bisher von dieser nur ca. 9% der Theorie erhalten. Kann daraus gefolgert werden, dass Baumwolle und Lichenin trotz ihrem in wesentlichen Punkten gleichartigen Verhalten (optische Aktivität, Acetylverbindungen usw.) im chemischen Aufbau tiefere Unterschiede aufweisen? Bei Kolloiden hat man schon verschiedentlich eine mit dem Dispersitätsgrad wechselnde chemische Reaktionsfähigkeit beobachtet. So wurde im hiesigen Laboratorium vor einiger Zeit festgestellt, dass sog. lösliche Stärke (nach *Zulkowsky*) von Acetylbromid restlos gelöst und in Maltosederivate umgeformt wird, während gewöhnliches Stärkemehl nur zum kleinen Teil in Acetylbromid in Lösung geht²⁾. *C. Harries* hat gezeigt³⁾, dass beim Schellackharz zwei verschieden disperse Phasen existieren, denen verschiedene Reaktions-

¹⁾ *P. Karrer und Fr. Widmer, Helv. 4, 176 (1921).*

²⁾ *Helv. 4, 680 (1921).*

³⁾ *B. 56, 1049 (1923).*

fähigkeit zukommt. Und schliesslich hängt, wie oben erwähnt wurde, bei der Acetolyse des Lichenins selbst die erzielte Cellobiose-Ausbeute so sehr von Dispersitätsgrad und physikalischer Beschaffenheit des Lichenins ab, dass z. B. „zusammengebackene“ Lichenin-Präparate bei gewöhnlicher Temperatur der Acetolyse nicht unterliegen.

Louis C. Wise und *Walter C. Russell* stellten kürzlich fest, dass Cellulosearten verschiedener Herstammung bei der Acetolyse sehr verschiedene Ausbeute an Cellobiose-acetat ergeben, und dass für jede Celluloseart die besten Hydrolysebedingungen gesondert ermittelt werden müssen¹⁾.

Wir sind daher der Auffassung, dass die im Vergleich zur Baumwolle etwas grössere Beständigkeit des Lichenins gegen Essigsäureanhydrid-schwefelsäure und die etwa 40% niedrigere Cellobioseausbeute aus Lichenin (120° Hydrolysentemperatur) eine tiefere Verschiedenheit der beiden Kohlenhydrate noch nicht begründen können; andererseits wird man die beiden Verbindungen aber vorerst auch nicht als chemisch identisch ansehen dürfen, sondern sie, wie wir es früher taten²⁾, als nahe verwandte Cellulose-formen auffassen.

Es ist schon bekannt, dass Lichenin, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, eine geringe Furfurolabspaltung zeigt. Wir haben die Furfurolmenge an unseren Licheninpräparaten quantitativ bestimmt; sie betrug 0,23%. Aus guter Cellulose erhält man unter denselben Bedingungen ebenfalls weniger als 1% Furfurol.

Die umstehende Zusammenstellung bringt einen Vergleich der untersuchten chemischen und physikalischen Eigenschaften von Baumwolle und Lichenin; in einigen Eigenschaften gleicht Lichenin mehr der „Hydrocellulose“ denn der Watte (Alkalilöslichkeit, Löslichkeitsverhältnisse der Methylierungsprodukte³⁾), während die höhere Beständigkeit gegen Acetolyse, Kupferzahl und Furfurolzahl wieder nach der Baumwolle deuten.

Besonderes Interesse schien uns dem fermentativen Abbau der Lichenin-cellulose zuzukommen (besonders auch im Hinblick auf die Frage nach der Ausnützung der Cellulose als Kohlenhydratnahrung). *Saiki*⁴⁾ hat eine Spaltung des Lichenins durch Taka-diastrase und Enzyme aus *Aspergillus niger* beobachtet, ohne den dabei auftretenden

¹⁾ Jnd. Engineering Chem. 15, 817 (1923).

²⁾ Bio. Z. 136, 537 (1923).

³⁾ Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet.

⁴⁾ Journ. Biol. Chem. 2, 251 (1906/7).

	Baumwolle	Lichenin
Ausbeute an Octacetyl-cellobiose (115—118°)	11%	6,2%, 6,4%
" " " 18° . . .	37—43%	9%
Optische Aktivität	inaktiv	inaktiv
Kupferzahl	1,0—2,5	2,4
Furfurolabspaltung	weniger als 1%	0,23%
Löslichkeit	unlöslich	kolloidallöslich
Drehung der „Hexa-acetate“ (C ₁₂ H ₁₄ O ₁₁ (COCH ₃) ₆) _X	— 23 bis 24°	— 23,8°
Hexa-acetate	geben Filme	geben Filme
Zusammensetzung der NaOH-Additionsprod.	(C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ NaOH) _X	(C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀ NaOH) _X
Phosphorpentabromideinwirkung gibt . . .	etwas Aceto-1,6-dibromglucose	etwas Aceto-1,6-dibromglucose
Jodreaktion (Jod-Kaliumjodid)	schwarzblau	schwarzblau, gelöstes Lichenin gibt keine Reaktion
Bakterielle Zersetzung	Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure	Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure

Zucker zu charakterisieren. *v. Tschermak*¹⁾ fand im Kaninchen-pankreas gelegentlich Lichenin spaltende Enzyme, und *Jewell* und *Lewis*²⁾ wiesen solche in einer grossen Zahl von Avertebraten nach; auch hier wurde der entstehende Zucker nicht charakterisiert. Ganz kürzlich hat *H. Pringsheim*³⁾ gezeigt, dass im wässrigen Malzauszug ein Enzym (oder ein Komplex von Enzymen) vorkommt, das Lichenin quantitativ in Glucose überführt; es ist wohl wahrscheinlich, dass es von Malz-amylase verschieden ist.

Im Verdauungskanal der gewöhnlichen Weinbergschnecke finden sich bekanntlich eine ganze Reihe verschiedener Fermente vor; unter diesen sind auch solche, die Lichenin sehr energisch abbauen. Mit diesen haben wir die ersten Versuche gemacht. Wir nennen sie vorläufig Schnecken-lichenase, wobei wir uns bewusst sind, dass hier wahr-

1) Bio. Z. **45**, 452 (1912).

2) Journ. Biol. Chem. **33**, 161 (1918).

3) H. **128**, 284 (1923).

scheinlich verschiedene Fermente zusammen wirken und dass sie vielleicht mit der sog. Cellulase identisch sind.

In Wasser kolloid gelöstes Lichenin wird von dem Schneckenferment innerhalb weniger Stunden quantitativ in Glucose übergeführt; das Optimum der Wirkung liegt bei schwach saurer Reaktion (p_H ca. 5,2). Die Spaltung vollzieht sich nur während des ersten Stadiums der Hydrolyse nach dem Gesetz der monomolekularen Reaktion und auch hier nur annähernd genau.

Später — bis zu ca. 60% Abbau — folgt sie der *Schütz'schen* Regel, d. h. es wird die gespaltene Substratmenge proportional der Quadratwurzel aus der Spaltungszeit¹⁾.

Darüber geben die folgenden und weiter unten mitgeteilten Versuche Aufschluss:

1. Verlauf der Hydrolyse von Lichenin unter der Wirkung der Schneckenlichenase, $p_H = 5,28$ (Phosphatpuffer):

Zeit in Minuten t	Eingewogenes Lichenin a	Gespaltenes Lichenin x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{x}{\sqrt{t}}$
140	0,300 gr	0,072 gr	0,000851	0,0061
200	0,300 gr	0,097 gr	0,000848	0,0068
260	0,300 gr	0,108 gr	0,000746	0,0067
1200	0,300 gr	0,198 gr	0,000391	0,0057
4140	0,300 gr	0,300 gr	0,000000	

¹⁾ Die von *H. Pringsheim* und *K. Seifert* *H. 128*, 284 (1923) beschriebene Spaltung des Lichenins durch die Malzfermente zeigt auch nur im ersten Drittel des Abbaues annähernd den Verlauf einer monomolekularen Reaktion und folgt, wie unsere Berechnung der angeführten Daten ergibt, im zweiten Drittel ebenfalls der *Schütz'schen* Regel:

Minuten . . .	60	150	240	345	465	585	705	1800
% Spaltung . .	11,06	25,71	38,57	45,9	53,5	59,66	62,23	73,29
$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x} \cdot 10^5$	84,8	86,0	88,1	77,3	71,5	67,4	60,0	31,8
$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$. .	75	110	131	130	131	129	123	

2. Bestimmung des Aciditätsoptimums:

Zeit in Minuten t	Benutztes Lichenin a	Gespaltenes Lichenin x	$\frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$
a) $p_H = 4,49$ (Phosphatpuffer).			
50	0,0465 gr	0,0119 gr	0,002567
100	0,0465 gr	0,0178 gr	0,002106
260	0,0465 gr	0,0250 gr	0,00127
1200	0,0465 gr	0,0464 gr	—
b) $p_H = 5,28$ (Phosphatpuffer).			
50	0,0465 gr	0,0124 gr	0,002694
100	0,0465 gr	0,0184 gr	0,002187
260	0,0465 gr	0,0250 gr	0,00127
1200	0,0465 gr	0,0464 gr	—
c) $p_H = 6,46$ (Phosphatpuffer).			
50	0,0465 gr	0,0108 gr	0,00229
100	0,0465 gr	0,0162 gr	0,00186
260	0,0465 gr	0,0211 gr	0,00101
1200	0,0465 gr	0,0362 gr	0,00054
d) $p_H = 7,16$ (Phosphatpuffer).			
50	0,0465 gr	0,0092 gr	0,00191
100	0,0465 gr	0,0130 gr	0,00142
260	0,0465 gr	0,0173 gr	0,00078
1200	0,0465 gr	0,0211 gr	0,00022

Graphisch lassen sich diese Versuche folgendermassen darstellen:

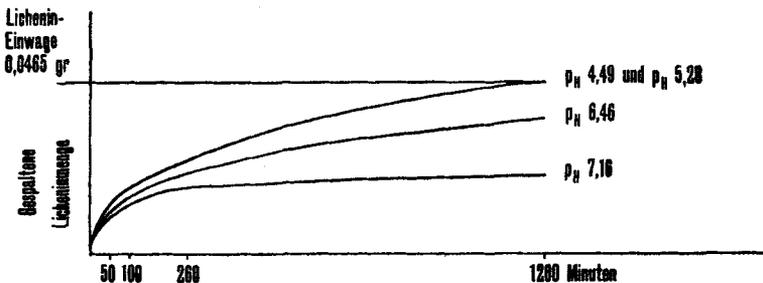


Fig. 1.

Glucose ist der einzige Zucker, der bei der Licheninspaltung durch Schnecken-lichenase erhalten wird. Den Beweis erbrachten wir durch Vergleich von Reduktionskraft und Drehungsvermögen der nach dem fermentativen Abbau erhaltenen Zuckerlösung und durch die Isolierung des Traubenzuckers als Glucosazon:

2,25 Liter Licheninlösung, enthaltend 2,9165 gr wasserfreies Lichenin, wurden bei 35° 30 Stunden mit Schnecken-lichenase hydrolysiert. Hierauf wurde ein Teil der Lösung filtriert und polarisiert:

α_D gefunden + 0,135° im 2 dm-Rohr. Daraus berechnet sich die vorhandene Glucosemenge zu $\frac{0,135 \cdot 2250}{2 \cdot 52,0} = 2,92$ gr. 8 cm³ dieser Lösung reduzierten 0,02069 gr Cu. Sie enthielten daher 11 mgr Glucose. Die gravimetrische Traubenzuckerbestimmung zeigt somit in den 2,25 Litern 3,094 gr Glucose an.

In einem weiteren Versuch wurden 3,1431 gr wasserfreies Lichenin (3,3749 gr Substanz mit 7% Feuchtigkeit) in 2,2 Litern fermentiert. Nach 30 Stunden wurden titrimetrisch 3,55 gr gebildete Glucose ermittelt. (Theorie 3,457 gr.)

Aus beiden erhaltenen Zuckerlösungen wurde in üblicher Weise das Osazon mittels Phenylhydrazin hergestellt; Ausbeute 75% der Theorie. Smp. 205°. N₂ gefunden 15,45% (berechnet 15,6%). Hierdurch ist der bei der Licheninspaltung entstandene Zucker eindeutig als Glucose bestimmt; ein Disaccharid konnte nicht beobachtet werden.

Damit ist gezeigt, dass eine Celluloseart fermentativ restlos zu Traubenzucker abgebaut werden kann. Wie weit ist an diesem günstigen Ergebnis der hohe Dispersitätsgrad des gelösten Lichenins schuld? Darüber mussten Parallelversuche Auskunft geben, die mit schwerlöslichem, zusammengebackenem Lichenin und mit Baumwolle und demselben Schneckenferment angesetzt wurden. Ihr Ergebnis ist instruktiv. Schwerlösliches Lichenin wird von dem Ferment anfangs, offenbar so lange noch lösliche Partikelchen vorhanden sind, rasch angegriffen, aber schon nach kurzer Zeit verlangsamt sich die Spaltung und strebt dann äusserst langsam, erst im Verlaufe von vielen Wochen und Monaten, einem Endwert zu. *Die Schnelligkeit, mit der Lichenin-cellulose fermentativ abgebaut wird, ist also stark abhängig von ihrem Dispersitätsgrad; nur hochdisperses Lichenin wird in kurzer Zeit abgebaut.* Auch Baumwolle wird von dem Schneckenferment angegriffen, aber entsprechend ihrer beinahe vollständigen Unlöslichkeit noch viel langsamer und unvollkommener als zusammengebackenes schwerlösliches Lichenin. Die Ergebnisse unserer Versuche lassen sich graphisch in folgender Weise zusammenfassen.

	Spaltung nach Stunden								
	24	40	64	144	264	336	408	700	1032
Gelöstes Lichenin. Einwage 3,18 gr Trockensubstanz	90%	100%							
„Lösliches“ Lichenin, ungelöst in die Fermentlösung gebracht. Einwage 2,97 gr Trockensubstanz				59,6%	68,2%	72,7%	75,2%		86,5%
Etwas schwerer lösliches Lichenin, ungelöst in die Fermentlösung gebracht. Einwage 2,947 gr				30,0%	40,1%	42,7%	45,3%		56,2%
Schwerlösliches Lichenin, ungelöst in die Fermentlösung gebracht. Einwage 3,0 gr	8,7%		22,2%					36,0%	
Watte					3,2%	4,4%	7%		7%

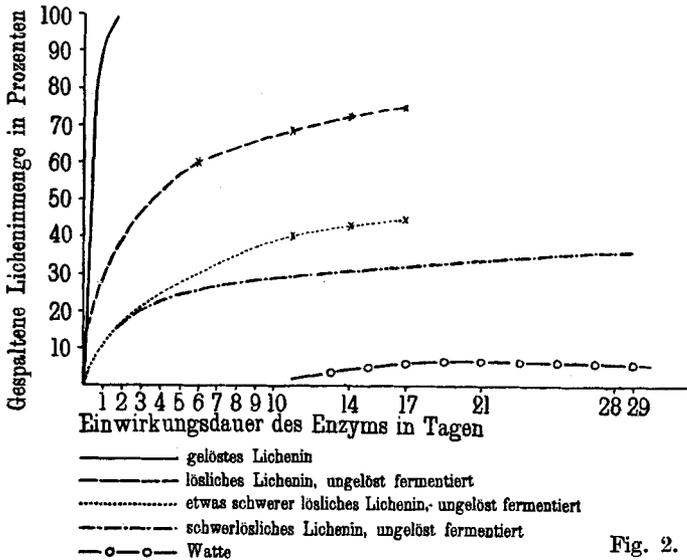


Fig. 2.

Man hat empirisch verschiedentlich festgestellt, dass verfütterte Cellulose vom Organismus um so besser ausgenutzt werden kann, je feiner zerteilt sie verabreicht wird¹⁾. Vorstehende Versuche liefern dafür eine anschauliche Begründung.

¹⁾ Die Cellulosezersetzung bewirken im Verdauungskanal höherer Tiere bekanntlich Bakterien; da aber auch diese mit Fermenten arbeiten, so ist der bakterielle Celluloseabbau kein von dem fermentativen prinzipiell verschiedener.

Die sehr erhebliche Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit vom Dispersitätsgrad mag einer der Gründe (nicht der einzige) sein, warum sich die Lichenin-hydrolyse unter der Lichenasewirkung nur in den ersten Stadien nach dem Gesetz der monomolekularen Reaktion vollzieht, und nachher gegenüber der Theorie zurückbleibt. Die größeren Kolloidpartikel — die es in jeder kolloiden Licheninlösung geben muss — setzen dem Abbau grösseren Widerstand entgegen und verlangsamten daher von dem Moment an, wo die hochdispersen Anteile gespalten sind, den weiteren Abbau. Auch bei der fermentativen Spaltung anderer Kolloide sollte auf diese Verhältnisse noch mehr geachtet werden, als es bisher vielfach geschah¹⁾.

Die Abhängigkeit der Lichenase-aktivität vom Dispersitätsgrad des Substrates erschwert selbstverständlich die Aufstellung exakter Aktivitätseinheiten für dieses Enzym; dasselbe Lichenase-präparat spaltet verschieden hoch disperse Lichenin-präparate nicht mit derselben Schnelligkeit. Dazu kommt, dass das Gesetz von der umgekehrten Proportionalität von Enzymmenge und Spaltungszeit für die Schneckenlichenase nicht gilt; kleinere Enzymmengen spalten verhältnismässig schneller als grosse. Darüber gibt der folgende Versuch Aufschluss.

Je 250 cm³ Licheninlösung, durch Auflösen von Lichenin in kochendem Wasser bereitet und 0,300 gr Lichenin enthaltend, wurden bei p_H = 5,28 (Phosphatpuffer) und einer Temperatur von 36° mit Schneckenlichenase fermentiert. Der erste Versuch erhielt ¹/₁₀₀ der Lichenase aus 6 Schnecken, der zweite die doppelte Menge, ²/₁₀₀ der Enzymlösung. Der gebildete Zucker wurde nach *Bertrand* bestimmt²⁾.

Beispiel I.

Spaltungszeit in Minuten	Versuch mit ¹ / ₁₀₀ Enzym			Versuch mit ² / ₁₀₀ Enzym		
	% Spaltung	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \cdot 10^5$	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$	% Spaltung	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \cdot 10^5$	$\frac{x}{\sqrt{t}} \cdot 10^4$
45	9,6	97,2	43	15,7	165,6	70
105	16,7	75,4	49	27,7	134,4	81
225	31,5	73,0	63	47,3	123,0	95
345	39,3	63,0	63	59,0	112,2	95
465	44,2	54,6	62	67,9	106,2	95
1355	69,3	37,9	59	84,3	59,5	68
4264	79,5	15,9		88,4	21,9	

¹⁾ Auf den Einfluss des Dispersitätsgrades der Stärke bei deren Spaltung durch Amylase machen soeben *H. v. Euler* und *K. Josephson* in einer interessanten Arbeit aufmerksam, B. 56, 1749 (1923).

²⁾ Dabei ist selbstverständlich, dass in einem Blindversuch das Reduktionsvermögen des Lichenins selbst festgestellt und der entsprechende Reduktionswert von dem nach der Fermentierung erhaltenen abgezogen wird.

Ein weiterer analoger Versuch wurde mit einer Licheninlösung angesetzt, die vorher 2 Stunden im Autoklaven auf 130° erhitzt worden war. Dabei bestand die Absicht, so vielleicht eine Substratlösung von homogenerem Dispersitätsgrad zu erhalten, als er während des Auflösungsprozesses bei 90° bis 100° auf dem Wasserbad erreicht wird; aber auch hier führen kleine Enzymmengen einen verhältnismässig rascheren Abbau herbei als grössere:

Je 250 cm³ Licheninlösung, enthaltend 0,4 gr wasserfreies Lichenin, wurden bei p_H = 5,28 (Phosphatpuffer) und einer Temperatur von 36° der Lichenase-wirkung ausgesetzt. Der zweite Versuch enthielt die doppelte Enzymmenge wie der erste:

Beispiel II.

Spaltungszeit in Minuten	Versuch mit Enzymmenge 1			Versuch mit Enzymmenge 2		
	% Spaltung	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{x}{\sqrt{t}}$	% Spaltung	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{x}{\sqrt{t}}$
105	9,3	0,000403	0,0036	13,5	0,000600	0,0053
225	18,0	0,000383	0,0048	29,6	0,000679	0,0079
345	24,4	0,000353	0,0053	40,0	0,000636	0,0086
465	30,6	0,000342	0,0056	46,8	0,000591	0,0087
1440	53,4	0,000231	0,0056	71,3	0,000377	0,0076

In dem folgenden Beispiel wurde je dieselbe Licheninmenge (0,2 gr) den ein-, zwei-, vier- und achtfachen Enzymmengen ausgesetzt:

Beispiel III.

	% Spaltung nach		
	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden
Enzymmenge 1 . . .	13,8%	21,3%	27,8%
„ 2 . . .	19,6%	30,2%	39,9%
„ 4 . . .	28,4%	45,3%	52,4%
„ 8 . . .	39,4%	57,2%	61,9%

Auch hier wirken also kleine Fermentmengen verhältnismässig viel stärker als grössere.

Vergleicht man nun die nach gleichen Zeiten von verschiedenen grossen Lichenasemengen bewirkte Spaltung genauer, und berücksichtigt man dabei nur den Beginn der Hydrolyse (zwischen 10- bis 40-proz. Spaltung), so findet man in den 3 oben mitgeteilten Beispielen I, II und III folgende Regelmässigkeit:

Aus Beispiel I.

	% Spaltung durch		Verhältnis der gespaltenen Licheninmengen bei einfacher und doppelter Enzym-konzentration
	einfache Fermentmenge	doppelte Fermentmenge	
45 Minuten	9,6	15,7	$\frac{15,7}{9,6} = 1,63$
105 „	16,7	27,7	$\frac{27,7}{16,7} = 1,65$
225 „	31,5	47,3	$\frac{47,3}{31,5} = 1,50$
345 „	39,3	63,3	$\frac{63,3}{39,3} = 1,61$
465 „	44,2	67,9	$\frac{67,9}{44,2} = 1,54$
1355 „	69,3	84,3	$\frac{84,3}{69,3} = 1,2$

Das heisst in Worten ausgedrückt: *am Beginn des Licheninabbaues (zwischen 10- bis 40-proz. Abbau) spaltet die doppelte Lichenase-menge ungefähr das 1,5-fache desjenigen Licheninanteils, den die einfache Enzym-menge in derselben Zeit abbaut.*

Die folgenden beiden Beispiele zeigen ein ähnliches Bild.

Aus Beispiel II.

Spaltungszeit	% Spaltung durch		Verhältnis der gespaltenen Licheninmengen bei einfacher und doppelter Ferment-Konzentration
	einfache Fermentmenge	doppelte Fermentmenge	
105 Minuten	9,3	13,5	$\frac{13,5}{9,3} = 1,45$
225 „	18,0	29,6	$\frac{29,6}{18,0} = 1,65$
345 „	24,4	40,0	$\frac{40,0}{24,4} = 1,64$
465 „	30,6	46,8	$\frac{46,8}{30,6} = 1,53$
1440 „	53,4	71,3	$\frac{71,3}{53,4} = 1,3$

Aus Beispiel III.

Spaltungszeit	% Spaltung durch die Fermentmengen				Verhältnis der gespaltenen Licheninmengen bei einfacher und doppelter Enzym-Konzentration ¹⁾		
	1	2	4	8			
1 Stunde	13,8	19,6	28,4	39,4	1,41	1,45	1,39
2 Stunden	21,3	30,2	45,3	57,2	1,41	1,5	1,26
3 „	27,8	39,9	52,4	61,9	1,44	1,31	1,18

Beispiel III ist mit einer durch Adsorption gereinigten Lichenase durchgeführt worden. Die Verhältniszahlen der Licheninmengen, die durch einfache und doppelte Enzymkonzentration gespalten wurden, sind etwas tiefer als bei Verwendung des ungereinigten Fermentes und betragen im Spaltungsbereich 10—40% durchschnittlich 1,45. Damit wird in diesem Spaltungsbereich die gespaltene Substratmenge x proportional der Quadratwurzel aus der Enzymkonzentration E, und es tritt eine Gesetzmässigkeit auf, die bekanntlich besonders für einige Wirkungen proteolytischer Enzyme Gültigkeit hat.

Aus Beispiel III ergibt sich nämlich:

	Enzymmenge			
	1	2	4	8
Nach 1 Stunde $\frac{x}{\sqrt{E}} =$	13,8	13,9	14,2	13,9
Nach 2 Stunden $\frac{x}{\sqrt{E}} =$	21,3	21,4	22,6	20,2
Nach 3 Stunden $\frac{x}{\sqrt{E}} =$	27,8	28,2	26,2	21,9

Diese Gesetzmässigkeit erlaubt es, verschiedene Mengen gereinigter Lichenase auf Grund ihres Spaltungsvermögens in Bezug auf den Gehalt von aktivem Princip zu vergleichen.

¹⁾ Die allein massgebenden Verhältniszahlen aus Spaltungen bis zu 40% sind fett gedruckt.

Spaltet nämlich die Fermentmenge 1 die Licheninmenge 1, so gilt nach obigem angenähert:

Fermentmengen .	1	2	4	8	16	2 ⁿ
% Spaltung in gleichen Zeiten .	1	1,45	1,45 ²	1,45 ³	1,45 ⁴	1,45 ⁿ

Hat man also ein gereinigtes Lichenase-präparat von unbekanntem Fermentgehalt und will es mit einem anderen vergleichen, so wird man von beiden dieselben Gewichte auf gleiche (ungefähr 1,5-promillige) Licheninlösungen einwirken lassen und nach einer oder nach zwei Stunden den gespaltenen Anteil des Kohlenhydrates feststellen (der innerhalb von 10 bis 40 % des Gesamtbaues liegen muss). Kennt man dann die durch das erste Präparat hervorgerufene Spaltung 1, und findet man, dass das zweite Präparat *s*-mal grössere Spaltung aufweist, so gilt

$$s = 1,45^n,$$

wobei *n* die durch Ausrechnung zu ermittelnde Unbekannte ist, deren Potenz von 2 angibt, wieviel mal mehr Ferment im zweiten als im ersten Präparat enthalten war.

Beispiel: Aus einer Lichenase-lösung wurde durch ein Adsorptionsverfahren¹⁾ die Hauptmenge des Enzyms entfernt; aus dem Adsorbat wurde die Lichenase wieder abgelöst. $\frac{1}{50}$ des adsorbierten und wieder eluierten Enzyms und ein $\frac{1}{50}$ des nicht adsorbierten Enzyms wurden hierauf auf gleiche Mengen Lichenin-lösung 2 Stunden einwirken gelassen:

$\frac{1}{50}$ des adsorbierten Fermentes spaltete in 2 Stunden 35,2% des angewandten Lichenins,

$\frac{1}{50}$ der nicht adsorbierten Fermentlösung spaltete 12,4% des angewandten Lichenins.

Der 50. Teil der adsorbierten Lichenasemenge spaltete somit 2,8-mal mehr als der 50. Teil des nicht adsorbierten Enzyms. Der ungefähre Prozentsatz der adsorbierten Lichenasemenge ergibt sich daher aus folgender Berechnung:

$$2,8 = 1,45^n$$

$$n = 2,77$$

¹⁾ Einzelheiten folgen in einer späteren Abhandlung.

Somit sind $2^{2,77}$ oder 6,8-mal mehr Ferment adsorbiert als nicht adsorbiert worden¹⁾.

Um die durch Versuchsfehler verursachte Ungenauigkeit in kleinen Grenzen zu halten, wird man beim Vergleich zweier Enzympräparate die zur Spaltung benutzten Fermentmengen so bemessen, dass die Hydrolyse in gleichen Zeiten bei beiden Präparaten nicht allzu weit auseinanderliegende Spaltwerte ergibt. Das muss auch schon deshalb der Fall sein, weil die Formel nur für die ersten 10—40% Spaltung Gültigkeit hat. Unter Beobachtung dieser Bedingungen dürften die Bestimmungsfehler nicht über wenige Prozente hinausgehen.

Legt man auf noch grössere Genauigkeit Wert, so bleibt nichts anderes übrig, als beim Vergleich zweier Lichenase-präparate durch einige Versuche denjenigen Bruchteil des stärker wirkenden zu ermitteln, der in gleichen Zeiten dieselbe Spaltung ausführt wie die Menge 1 des schwächeren Präparates. Diese beiden Gewichte der Lichenase-präparate enthalten dann dieselben Quantitäten von aktivem Prinzip; doch auch für solche Versuche erleichtert eine Überschlagsrechnung mit Hilfe der Annäherungsformel das schnelle Auffinden der richtigen Fermentverdünnung.

Unter Lichenase-einheit verstehen wir die Lichenase-menge, welche bei 37° und $p_H = 5,28$ 1 gr Lichenin (in ca. 1,5- bis 2-promilliger Lösung) innerhalb 2 Stunden zu 20% spaltet²⁾.

¹⁾ Eine ähnliche Gesetzmässigkeit scheint — mit noch grösserer Genauigkeit — auch bei der enzymatischen Spaltung gewisser anderer kolloider Substrate vorzuherrschen, so z. B. beim lipolytischen Abbau des Olivenöls durch Pankreas-lipase in anfangs alkalischem, später schwach saurem, oder in konstant alkalischem Medium im Spaltungsbereich 10—24%. R. Willstätter, E. Waldschmidt-Leitz und Fr. Memmen (H. 125, 114 [1923]) finden, dass verschieden grosse Lipasemengen innerhalb des 10—24proz. Abbaues folgende Verseifung erzeugen:

Lipasemenge 1 (0,2 L. E.)	8,3%
„ 2 (0,4 L. E.)	13,1%
„ 4 (0,8 L. E.)	20,1%

Hieraus kann man berechnen, dass die Lipasemenge 2 1,57mal mehr Substrat zerlegt als die Lipasemenge 1, und die Lipasemenge 4 wieder 1,53mal mehr als die Lipasemenge 2. Dasselbe erhellt aus den Versuchen S. 116 Absatz 5 von oben und S. 124 in der zitierten Arbeit von Willstätter und Mitarbeitern. Es lässt sich somit für die Lipolyse unter den gekennzeichneten Bedingungen die folgende Annäherungsformel ableiten: spaltet unter den definierten äusseren Bedingungen die Lipasemenge 1 die Substratmenge 1, so zerlegt die 2ⁿ-fache Lipasequantität in derselben Zeit das 1,55ⁿ-fache der Substratmenge 1. Diese Überlegung bietet ungefähr dieselbe Genauigkeit wie die Bestimmung der Enzymmenge an Hand einer für diesen Zweck ermittelten Standard-Kurve.

²⁾ Weitere Versuche werden zeigen müssen, ob es zweckmässig ist, noch andere äussere Bedingungen wie Anwesenheit von Hemmungsstoffen oder Katalysatoren, bei der Ermittlung der Lichenase-einheit zu fixieren.

Diese Einheit ist so gewählt, dass Messungen mit grösseren und kleineren Spaltwerten sich bequem umrechnen lassen. Spaltet also z. B. eine gegebene Lichenase-menge 1 gr Lichenin (37° , $p_H = 5,28$) in 2 Stunden zu 34%, so sind darin 2,4 Lichenase-einheiten enthalten.

Unter Lichenase-wert¹⁾ eines Präparates verstehen wir die Zahl der in 100 mgr Trockensubstanz enthaltenen Lichenase-einheiten. Der Lichenase-wert steigt also mit der Reinheit der Lichenase-präparate. Ein Lichenase-präparat, das durch wässrige Extraktion des Magen-Darm-Kanals der Weinbergschnecke und nachheriges Eintrocknen der dialysierten Flüssigkeit erhalten wurde, hatte den Lichenase-wert 1,8²⁾.

Einige orientierende Versuche mit Enzymen aus einer Wurm-art *Lumbricus Hercules Savigny* zeigten, dass auch diese Lichenin vollkommen in Glucose verwandeln. Der Zucker wurde polarimetrisch und durch Reduktionswirkung bestimmt und als Osazon isoliert:

Gelöst 3,1 gr Lichenin (auf wasserfreie Substanz umgerechnet) in 3850 cm³ Wasser. Diese müssen bei totaler Hydrolyse 3,4 gr Dextrose liefern. Gefunden nach der Inversion $\alpha_D = +0,125^{\circ}$ (2 dm-Rohr). Hieraus berechnet sich als spez. Drehung des Zuckers

$$[\alpha]_D = \frac{+0,125 \cdot 2850}{1 \cdot 2 \cdot 3,4} = +52,3^{\circ}$$

Die spez. Drehung der Glucose ist nach *Tollens*³⁾ für sehr verdünnte Lösungen, wie sie hier vorliegen, ca. 52,5^o.

Das aus der Lösung isolierte Osazon zeigte alle Eigenschaften des Glucosazons.

In Verfolgung der früher ausgesprochenen Absicht, Kohlenhydrate, die sich in anderen Flechten, in Pilzen und Algen vorfinden, dahin zu prüfen, ob sie, wie Lichenin, der gewöhnlichen Cellulose nahe stehen, haben wir zunächst die Fongose aus *Aspergillus niger*⁴⁾ untersucht. Da sie nach den Angaben der Literatur linksdrehende Acetate liefert, war eine Verwandtschaft mit Cellulose nicht undenkbar. Es ist uns indessen nicht gelungen, Cellobiose durch Abbau der Fongose zu erhalten, so dass in diesem Kohlenhydrat keine Cellulose vorliegt⁵⁾.

1) Wir passen damit soweit wie möglich die Masseinheiten für die Lichenase an die von *O'Sullivan* und *Tompson*, *H. v. Euler* und namentlich *R. Willstätter* für andere Enzyme aufgestellten Fermenteinheiten an.

2) Der Lichenase-wert solcher Präparate wird vielleicht abhängig sein von den Bedingungen, unter denen die Schnecken vor dem Abtöten gelebt hatten.

3) *B.* **17**, 2235 (1884).

4) *Champion*, *C. R.* **75**, 1526 (1872); *Winterstein*, *Arch. Pharm.* **233**, 398 (1895).

5) Diese Versuche wurden von *Elisabeth Bürklin* ausgeführt.

Nachtrag zum experimentellen Teil.

Für die Fermentversuche sind vorstehend die experimentellen Daten bereits gegeben worden, so dass wir hier nur noch die Unterlagen für die vorgenommenen chemischen Umwandlungen des Lichenins anführen.

Acetolyse des Lichenins.

Zur Acetolyse diente eine Mischung von 30 gr Essigsäure-anhydrid und 12 gr konz. Schwefelsäure (Acetolyse-mischung).

Je 3 gr Lichenin „löslich“ mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 11% wurden mit 10 gr Essigsäure-anhydrid übergossen; dazu fügte man 6 cm³ Acetylose-mischung und erhitzte hierauf im

1. Versuch 1,5 Minuten auf 115°—118°
2. Versuch 1,5 Minuten auf 115°—118°
3. Versuch 1,5 Minuten auf 123°—125°
4. Versuch 2,5 Minuten auf 110°—112°

Dann giesst man in Wasser, nutsch den ausgefallenen Niederschlag nach einer Stunde ab und krystallisiert ihn aus wenig Alkohol um. Die Octacetyl-cellobiose krystallisiert hierbei im Verlauf einiger Stunden aus.

Ausbeute an Octacetyl-cellobiose	1. Versuch	0,334 gr, d. i. 6,2% der Theorie
„ „ „ „	2. „	0,35 gr, d. i. 6,4% „ „
„ „ „ „	3. „	0,31 gr, d. i. 5,7% „ „
„ „ „ „	4. „	0,25 gr, d. i. 4,7% „ „

3 gr Watte, in derselben Weise bei 115—118° 1,5 Minuten acetyliert, gaben 0,6 gr Octacetyl-cellobiose, d. i. 11,0% der Theorie.

Furfurolbestimmung des Lichenins.

Diese wurde nach *B. Tollens*¹⁾ ausgeführt und berechnet.

Zur Verwendung gelangten 10 gr Lichenin mit 11% Feuchtigkeitsgehalt. Der erhaltene Furfurol-Phloroglucin-niederschlag wog 0,0342 gr. Hieraus berechnen sich für 10 gr wasserfreies Lichenin 0,0226 gr Furfurol, das sind 0,22%.

Bestimmung der Kupferzahl des Lichenins.

0,4 gr Lichenin reduzierten aus *Fehling*'scher Lösung eine Kupferoxydmenge, die 9,5 mgr Kupfer entsprach. Daher die Kupferzahl 2,37.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ *E. Abderhalden*, Biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 2, S. 130.

Zur Kenntnis des Lignins

von

P. Karrer und B. Boddling-Wiger.

(18. VIII. 23.)

In einer Abhandlung von *P. Karrer* und *Fr. Widmer* ist vor einiger Zeit¹⁾ mitgeteilt worden, dass sich Holz in Acetylbromid vollkommen auflöst²⁾. Dabei entstehen bromhaltige Abbauprodukte der Cellulose und des Lignins, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten in Alkohol — die aus Lignin entstehenden Produkte sind darin viel weniger löslich — getrennt werden können.

Wir haben die Einwirkung von Acetylbromid auf Lignin und Torfarten etwas näher untersucht und gleichzeitig den Versuch gemacht, durch Zinkstaubdestillation des Lignins etwas zur Charakteristik dieses Stoffes beizutragen.

Benutzt man zum Umsatz mit Acetylbromid lufttrockenes Holzmehl der Tanne, Buche oder Eiche, so löst sich dieses in wenigen Stunden auf; wird das Holzmehl aber erst im Vakuum vollkommen entwässert, so tritt dessen Auflösung in Acetylbromid, auch wenn noch etwas Eisessig zugesetzt wird, erst nach viel längerer Zeit, oft überhaupt nicht vollständig, ein. Beim Aufgiessen der klaren Acetylbromidlösung auf Eis fällt ein amorphes Produkt aus, das abgenutscht, mit Wasser gewaschen, und hernach mehrmals mit 40—50° warmem Alkohol digeriert wird. Hierbei gehen fast ausschliesslich die aus der Cellulose stammenden Anteile in Lösung. Heisserer Alkohol ist für die Trennung zu vermeiden, da er zersetzend wirkt (Bromabspaltung). Es ist uns nicht gelungen, den sehr zersetzlichen bromhaltigen, aus dem Lignin stammenden Körper, der auch entsteht, wenn das nach *Willstätter-Zechmeister* isolierte Lignin mit Acetylbromid umgesetzt wird, näher zu charakterisieren. Der Bromgehalt verschiedener Präparate schwankte zwischen 10 und 18%. Acetylgruppenbestimmungen

¹⁾ Helv. 4, 700 (1921).

²⁾ Vergl. auch die Abhandlung von *László Zechmeister* über denselben Gegenstand, B. 56, 573 (1923).

ergaben 26—28% CH_3CO . Die Methoxylzahlen von Präparaten mit ca. 10% Brom betragen 7—8% OCH_3 . Die Präparate sind sehr zersetzlich und auch in trockenem Zustand wenig haltbar.

Wenn man für die Erkenntnis der Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Genesis verschiedener Torfarten etwas gewinnen will, so ist es nötig, die bereits vertorften Anteile von den wenig veränderten zu trennen. Hierfür kann u. a. Acetylbromid gebraucht werden, da es Cellulose und Lignin in Lösung bringt, die vertorften Teile aber nicht. Wenn wir heute über einige in dieser Richtung angestellte Versuche berichten, so geschieht es in der Meinung, dass sie vielleicht zu einer eingehenderen Bearbeitung anregen können, die natürlich parallel einer botanischen, geologischen und technischen Untersuchung der betreffenden Torfarten gehen müsste.

Drei Niedermoor torfe von Bavois, Ins und Ramsen, ein Hochmoor torf von Les Ponts de Martel und ein Diluvialtorf von Huswil (Schieferkohle¹⁾) wurden in gemahlenem lufttrockenem Zustand einer zweimaligen Behandlung mit Acetylbromid und etwas Eisessig ausgesetzt, wobei man, um Lignin und Cellulose möglichst vollständig zu entfernen, die Temperatur bis auf 50° steigen liess. Die ungelösten Anteile wurden auf einer feinen Porzellannutsche (Asbesteinlage) abgenutscht, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus je 5 gr Torfpulver wurden an in Acetylbromid unlöslicher Substanz erhalten:

Niedermoor torf Bavois	1,55 gr, davon Asche	40,6%
Niedermoor torf Ins	1,55 gr „ „	6,7%
Niedermoor torf Ramsen	1,60 gr „ „	1,7%
Hochmoor torf Les Ponts de Martel	1,30 gr „ „	9,5%
Diluvialtorf Huswil	1,35 gr „ „	3,5%

Nach Abzug des Aschegehaltes würden sich die Ausbeuten an acetylbromid-unlöslichen vertorften Anteilen wie folgt berechnen:

Niedermoor torf von Bavois	vertorft	19%
Niedermoor torf von Ins	„	28%
Niedermoor torf von Ramsen	„	33%
Hochmoor torf von Les Ponts de Martel	„	23%
Hochmoor torf von Huswil	„	26%

Es geht hieraus hervor, dass die Differenzen in der Menge der vertorften Teile vorliegender 5 Torfarten geringe sind. Dasselbe trifft für den Methoxylgehalt dieser unlöslichen Fraktionen zu. Auf aschefreie Substanz bezogen ist der Methoxylgehalt im vertorften Anteil

¹⁾ Die Torfmuster verdanken wir Herrn Dir. Dr. *Schlöpfer*.

des Bavois-Torfes	1,75%	OCH ₃
des Inser Torfes	3,51%	OCH ₃
des Ramsener Torfes	2,03%	OCH ₃
des Torfes von Les Ponts de Martel	1,65%	OCH ₃
des Huswiler Torfes	1,34%	OCH ₃

Eine grössere Menge (1 kg) nach *Willstätter-Zechmeister* hergestelltes Lignin wurde im Wasserstoffstrom in weiten Glasröhren der Zinkstaubdestillation unterworfen. Die Füllung jeder Röhre bestand aus einer innigen Mischung von 10 gr trockenem Lignin mit 20 gr Zinkstaub. Während der einen Versuchsreihe, in der 700 gr Lignin zur Zinkstaubdestillation gelangten, wurde die Destillationstemperatur möglichst tief gehalten (sehr schwache, dunkle Rotglut der die Röhre tragenden Eisenschiene), in der zweiten Versuchsreihe (330 gr Lignin) war die Temperatur wenig höher.

In den Vorlagen sammelte sich bei der ersten Versuchsreihe ein dunkel aussehendes Öl an. Ausbeute aus 700 gr Lignin ca. 120 gr. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum wurden unter 2 mm Quecksilberdruck folgende Fraktionen aufgefangen:

I. Fraktion Kp. 66—80°	V. Fraktion Kp. 135—170°
II. „ Kp. 80—95°	VI. „ Kp. 170—200°
III. „ Kp. 95—100°	VII. „ Kp. 200—280°
IV. „ Kp. 100—135°	

Die ersten Fraktionen zeigten ein fast farbloses, die spätern ein schwach gelbliches Aussehen, aber alle dunkelten beim Stehen schon in kurzer Zeit nach. Sie waren nicht sauerstofffrei; ein Teil des Sauerstoffs ist als Methoxylsauerstoff vorhanden, der übrige Teil steht in anderer Bindung, vermutlich in Furan- bzw. hydrierten Furan-kernen, auf jeden Fall in äther- bzw. oxydartiger Form. OH-Gruppen lassen sich nicht nachweisen¹⁾. Die Fichtenspanreaktion der Furankörper ist in mehreren Fraktionen schwach positiv. Die Analysen ergaben:

	C	H	OCH ₃	Nicht-Methoxylsauerstoff	Mittleres Mol.-Gew. i. Bromoform
Frakt. Kp. 66— 88°	83,0 %	8,09 %	3,06 %	ca. 7,5 %	165
„ „ 80— 95°	81,4 %	8,3 %	2,5 %	„ 8,0 %	212
„ „ 95—100°	81,4 %	8,3 %	3,9 %	„ 8,3 %	239
„ „ 100—135°	83,37 %	6,9 %	3,1 %	„ 8,2 %	240
„ „ 135—150°	83,4 %	6,5 %	2,9 %	„ 8,6 %	244
„ „ 150—170°	88,4 %	6,9 %	1,9 %	„ 3,7 %	232

¹⁾ Geprüft wurde mit Methylmagnesiumsalz.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass sich die tieferen Fraktionen in ihren Analysendaten nur wenig unterscheiden. Bei einem mittleren Methoxylgehalt von ca. 3% macht der Nicht-Methoxylsauerstoff ca. 8% aus. Die Fraktion 150—170° ist viel sauerstoffärmer. Aus ihr schieden sich nach kurzem Stehen Krystalle ab, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die zweite Versuchsreihe der Lignin-Zinkstaubdestillation, die unter etwas höherer Destillationstemperatur entstand, gab Destillate, die sich von den oben beschriebenen in der Zusammensetzung etwas unterschieden. *Sie waren bedeutend sauerstoffärmer.* Wir fingen bei der Rektifikation im Vakuum unter 3,5 mm Hg-Druck auf:

- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| I. Fraktion Kp. 90° | V. Fraktion Kp. 120—140° |
| II. Fraktion Kp. 90—95° | VI. Fraktion Kp. 140—200° |
| III. Fraktion Kp. 95—105° | VII. Fraktion Kp. 200—250° |
| IV. Fraktion Kp. 105—120° | |

Die Analysen ergaben:

	C	H	OCH ₃	Nicht-Methoxylsauerstoff
Frakt. Kp. 90—95°	86,9 %	8,9 %	ca. 2,0 %	ca. 3,2 %
„ „ 95—105°	84,3 %	8,5 %	„ 3,2 %	„ 5,6 %
„ „ 105—120°	84,2 %	8,3 %	„ 3,4 %	„ 5,8 %
„ „ 120—140°	85,1 %	8,5 %	„ 3,5 %	„ 4,3 %
„ „ 140—200°	87,4 %	7,9 %	„ 3,4 %	„ 3,0 %
„ „ 200—250°	89,5 %	8,4 %	„ 2,2 %	„ 0,9 %

Auch hier nimmt in den höheren Fraktionen der Nicht-Methoxylsauerstoffgehalt ab, während der Methoxylgehalt erst in der letzten Fraktion etwas zurückgeht. Alle Fraktionen sind selbstverständlich Mischungen, aus denen wir bisher erst eine, mit grosser Wahrscheinlichkeit einheitliche Verbindung abtrennen konnten. Wie aus der Fraktion Kp. 150—170° der ersten Versuchsreihe, schieden sich auch aus den Fraktionen Kp. 200—250° und 140—200° nach kurzem Stehen in der Kälte Krystalle ab. Sie wurden abgenutscht, auf Ton abgepresst und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Ihre Menge war sehr gering, ungefähr 0,2 gr; ohne Zweifel bleiben bedeutende Anteile dieser Substanz in den flüssigen Destillatanteilen, da letztere für die Krystalle gute Lösungsmittel sind. Diese Krystalle sind noch nicht einheitlich

und enthalten mindestens zwei Verbindungen, eine in Alkohol schwerer lösliche, die in gelben Nadeln krystallisiert, und eine in Alkohol leichter lösliche, die weiss zu sein scheint, die wir aber wegen der geringen Materialmenge nicht ganz rein erhalten haben¹⁾.

Die schwerer lösliche, gelbe Verbindung wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 210—212°. Sie bildet gelbe Nadeln, die prachtvoll grünblau fluorescieren, und auch die Lösungen zeigen dieselbe Fluorescenzerscheinung. In Äther und Benzol löst sich der Körper sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter. Er gibt kein schwerlösliches Pikrat, doch verfärben sich seine Lösungen bei Zusatz von Pikrinsäure nach Braunrot. Die Elementaranalyse ergab:

$$C = 93,28; 93,01\% \quad H_2 = 6,44; 6,43\%.$$

Somit liegt ein Kohlenwasserstoff vor, dem ungefähr die Formel $(C_6H_5)_x$ zukommt. Natürlich würden sich die Analysen, höheres Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffs vorausgesetzt, auch mit andern ähnlichen Formeln vertragen. Die Mikromolekulargewichtsbestimmung in Campher führte leider zu keinem eindeutigen Resultat, da unser Kohlenwasserstoff darin zu wenig glatt löslich ist. Die Eigenschaften der Verbindung und das Ergebnis ihrer Analyse lassen indessen keinen Zweifel darüber zu, dass in ihr ein aus mehreren Kernen zusammengesetzter aromatischer Kohlenwasserstoff vorliegt, der vielleicht im einen oder anderen Kern hydriert sein kann. Bei solchen Verbindungen trifft man bekanntlich häufig die gelbe Krystallfarbe und die blaue Fluorescenz der Lösung und auch in den Löslichkeitsverhältnissen erinnert unsere Verbindung an viele mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe. Leider ist die Ausbeute zu gering, dass man aus ihrem Auftreten Schlüsse in bezug auf die Konstitution des Lignins ziehen dürfte.

Zu der in letzter Zeit viel erörterten Frage, ob Lignin aromatischer oder aliphatischer Natur ist, beabsichtigen wir nicht Stellung zu nehmen; so lange die Einheitlichkeit des Lignins nicht feststeht, ist die Fragestellung in dieser Form vielleicht überhaupt nicht erlaubt. *A. Pictet* äussert sich in einer soeben erschienenen interessanten Arbeit in gleichem Sinn²⁾. Unsere Versuche, bezw. Eigenschaften und Zusammensetzung

¹⁾ Diese in Nadeln krystallisierende Verbindung ist ein Kohlenwasserstoff, der tiefer schmilzt als der gelbe Körper.

²⁾ Helv. 6, 627 (1923).

unserer Zinkstaubdestillate, zeigen, dass neben Methoxylsauerstoff im Lignin erhebliche Mengen von ebenfalls ätherartig gebundenem, aber von Methoxylsauerstoff verschiedenem Sauerstoff (Furan-sauerstoff?) vorkommen. Damit ist natürlich nicht gesagt, dass am Ligninaufbau nicht auch aromatische und hydroaromatische Gruppen teilnehmen. Die mittleren Molekulargewichte der Substanzen, die in der Zinkstaubdestillation aus Lignin entstehen, sind bemerkenswert klein (162—250) und von der gleichen Grössenordnung wie diejenigen der Kohlenwasserstoffe, welche *Willstätter* und *Kalb*¹⁾ durch Reduktion des Lignins mit Jodwasserstoff erhalten haben (166—350).

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis der Fettsäure-ester von polymeren Kohlenhydraten

von

P. Karrer und Zorka Zega.

(18. VII. 23.)

In anderem Zusammenhang haben wir die Hexapalmityl-cellulose beschrieben²⁾. Wir haben später noch Cellulose-hexastearat, die Hexastearyl-stärke, Hexapalmityl-stärke und das mit Palmitinsäure und Stearinsäure vollkommen veresterte Inulin dargestellt, und wollen heute die experimentellen Daten darüber mitteilen. Inzwischen haben auch *Gault* und *P. Ehrmann*³⁾ über Ester der Cellulose mit höheren Fettsäuren gearbeitet.

Experimentelles.

Cellulose-hexastearat. $C_{12}H_{14}O_{10}(COC_{17}H_{35})_6$.

Aus Kupferoxyd-Ammoniaklösung umgefällte, staubfeine Cellulose⁴⁾ wurde mit gut getrocknetem Chinolin und Stearinsäurechlorid

¹⁾ B. 55, 2046 (1922).

³⁾ C. R. 177, 124 (1923).

²⁾ Helv. 5, 856 (1922).

⁴⁾ Helv. 5, 862 (1922).

am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsabschluss vier Stunden erhitzt. Es wurden auf 0,01 Mol. Cellulose 0,08 Mol. Chinolin und 0,05 Mol. Stearinsäurechlorid verwendet. Das Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Alkohol gut ausgekocht und der ungelöste Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Der Chloroformauszug wird im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens eingedampft und nachher in kalten Alkohol eingegossen. Es scheidet sich sofort ein gelblich-weisser Niederschlag von Cellulose-hexastearat aus. Zur Reinigung wurde das Kondensationsprodukt in Äther gelöst und durch Eingiessen in Alkohol wieder gefällt. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, in Benzol, Ligroin, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Ausbeute: Aus 2,18 gr Cellulose 4,3 gr Hexastearat.

0,015161 gr Subst. gaben 0,041616 gr CO₂ und 0,015375 gr H₂O

C₆₀H₁₁₂O₈ Ber. C 74,93 H 11,74%

Gef. „ 74,88 „ 11,34%

Verseifungszahl. 0,4423 gr Subst. wurden mit 30 cm³ alkohol. KOH verseift und mit 20,73 cm³ H₂SO₄ zurücktitriert. Dauer der Verseifung 5 Stunden. Blindprobe: 30 cm³ alkohol. KOH wurden nach fünfständigem Erhitzen mit 22,22 cm³ H₂SO₄ titriert.

Titer des H₂SO₄ 0,04484 gr pro cm³

Titer der alkohol. KOH 0,03800 gr pro cm³

C₆₀H₁₁₂O₈ Ber. 175,1 mgr KOH für 1 gr Subst.

Gef. 174,0 mgr KOH für 1 gr Subst.

Polarisation in Chloroform. 0,5882 gr Subst.; Gesamtgewicht der Lösung

19,8076 gr $\alpha_D^{18} = -0,035$; (1 dm); $d = 1,482$; $[\alpha]_D^{18} = -0,79^{01}$

Die Substanz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie sintert bei 83° und ist bis 118° geschmolzen.



Für die Kondensationsprodukte wurde die *Zulkowsky*-Stärke benutzt. Sie wurde noch fein vermahlen und zuletzt durch ein Haarsieb getrieben.

Die beiden Ester wurden in gleicher Weise dargestellt wie die entsprechenden Cellulose-ester. Die Kondensation geht besser als bei der Cellulose, so dass nach dem Auskochen mit Alkohol der Rückstand vollständig in Chloroform löslich ist. Dementsprechend sind die Ausbeuten hier auch besser. Durch mehrmaliges Lösen in Äther und

¹⁾ Dieser Wert kann wegen seiner Kleinheit keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen.

Eingiessen der Ätherlösung in kalten Alkohol wurden die beiden Körper umgefällt und gereinigt. Die Löslichkeit der Stärke-palmitin-, bezw. Stearin-ester ist ganz analog derjenigen von Cellulose-hexapalmitat resp. -stearat. In Chloroform, Äther, lösen sie sich spielend, auch in Benzol, Ligroin und Tetrachlor-kohlenstoff gut, etwas schwerer in Aceton. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Stärke-hexapalmitat. $C_{12}H_{14}O_{10}(COC_{15}H_{31})_6$.

Sintert bei 54° und ist bei 75° geschmolzen.

Ausbeute: Aus 2,4 gr Stärke 4,5 gr Stärkehexapalmitat.

0,011792 gr Subst. gaben 0,031993 gr CO_2 und 0,012263 gr H_2O

$C_{54}H_{100}O_8$	Ber. C	73,91	H	11,49%
	Gef. „	74,01	„	11,63%

Verseifungszahl. 0,4274 gr Subst. wurden mit 30 cm^3 alkohol. KOH verseift und mit $20,56\text{ cm}^3$ H_2SO_4 zurücktitriert. Dauer der Verseifung 5 Stunden.

Blindprobe: 30 cm^3 alkohol. KOH brauchten nach fünfständigem Erhitzen $22,22\text{ cm}^3$ H_2SO_4 zur Neutralisation.

Titer der H_2SO_4 0,04484 gr pro cm^3

Titer der KOH 0,03800 gr pro cm^3

$C_{34}H_{100}O_8$	Ber.	191,9 mgr KOH für 1 gr Subst.
	Gef.	199,0 mgr KOH für 1 gr Subst.

Polarisation in Chloroform. 0,1420 gr Subst.; Gesamtgewicht 17,5666 gr.

$d = 1,482$; $\alpha_D^{18} = +0,64$ (1 dm); $[\alpha]_D^{18} = +53,54^{\circ}$.

Stärke-hexastearat. $C_{12}H_{14}O_{10}(COC_{17}H_{35})_6$.

Sintert bei 69° und ist bei 86° geschmolzen.

Ausbeute: Aus 2,18 gr Stärke 6,3 gr Stärke-hexastearat.

0,015161 gr Subst. gaben 0,041616 gr CO_2 und 0,015375 gr H_2O

$C_{80}H_{112}O_8$	Ber. C	74,93%	H	11,74%
	Gef. „	74,83%	„	11,34%

Verseifungszahl. 0,4599 gr Subst. wurden mit 25 cm^3 alkohol. KOH verseift und mit $16,96\text{ cm}^3$ H_2SO_4 zurücktitriert. Dauer der Verseifung 5 Stunden.

Blindprobe. 25 cm^3 alkohol. KOH wurden nach fünfständigem Erhitzen mit $18,52\text{ cm}^3$ H_2SO_4 titriert.

Titer der H_2SO_4 0,04484 gr pro cm^3

Titer der alkohol. KOH 0,03800 gr pro cm^3

$C_{60}H_{112}O_8$	Ber.	175,1 mgr KOH für 1 gr Substanz.
	Gef.	173,9 mgr KOH für 1 gr Substanz.

Polarisation in Chloroform. 0,1715 gr Subst.; Gesamtgewicht der Lösung

18,3259 gr. $d = 1,482$; $\alpha_D^{18} = +0,685^{\circ}$ (1 dm); $[\alpha]_D^{18} = +49,38^{\circ}$

Kondensationsprodukte von Inulin mit Palmitinsäurechlorid und Stearinsäurechlorid.

Käufliches Inulin wurde in Wasser gelöst und durch Eingiessen in Alkohol wieder gefällt. Diese Behandlung haben wir mehrmals wiederholt, bis das Inulin für *Fehling'sche* Lösung kein Reduktionsvermögen mehr zeigte. Dann wurde es nacheinander je 24 Stunden in absoluten Alkohol und in absoluten Äther gelegt und schliesslich im Vakuum bei 100° getrocknet. Wir haben es dann fein verrieben und zuletzt durch ein Haarsieb getrieben.

Zur Kondensation des Inulins — die im übrigen nach dem für die anderen Ester beschriebenen Verfahren vorgenommen wurde — mit Palmitin- resp. Stearinsäurechlorid genügt eine Temperatur von 80°. Bei höherer Temperatur werden die Produkte dunkelgelb bis braun.

Kondensationsprodukt von Inulin mit Palmitinsäurechlorid.

2,4 gr gereinigtes Inulin wurden mit 18 gr trockenem Chinolin und 20 gr Palmitinsäurechlorid am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsabschluss vier Stunden auf 80° erhitzt. Dann wurde das Reaktionsprodukt gut mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand in Chloroform gelöst. Durch Eingiessen der konzentrierten Chloroformlösung in kalten Alkohol wurde ein weisser amorpher Körper gefällt. Ausbeute ca. 3 gr. Sintert bei 45° und ist bei 52,5° geschmolzen.

Verseifungszahl. 0,3998 gr Subst. wurden mit 30 cm³ alkohol. KOH versetzt und nach fünfstündiger Verseifung mit 13,85 cm³ H₂SO₄ zurücktitriert.

Blindprobe: 30 cm³ alkohol. KOH wurden fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und verbrauchten dann 15,37 cm³ H₂SO₄ zur Neutralisation.

Titer der H₂SO₄ 0,04484 gr H₂SO₄ pro cm³

Titer der alkohol. KOH 0,02628 gr KOH pro cm³

C₆H₇O₅(COC₁₅H₃₁)₃ Ber. 191,9 mgr KOH für 1 gr Subst.

Gef. 195,0 mgr KOH für 1 gr Subst.

Kondensationsprodukt von Inulin mit Stearinsäurechlorid.

2,18 gr Inulin wurden mit 15,7 gr Chinolin und 20 gr Stearinsäurechlorid am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsabschluss 4 Stunden auf 80° erhitzt, das Reaktionsprodukt in Chloroform gelöst. Diese Lösung wurde in kalten Alkohol eingegossen. Es scheidet sich sofort ein weisslicher Niederschlag aus, welcher ausser in Chloroform sehr

leicht löslich ist in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und teilweise in heissem Aceton. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Ausbeute 9,37 gr.

Der Körper schmilzt zwischen 60° und 63°.

Verseifungszahl: 0,4510 gr Subst. wurden mit 30 cm³ alkohol. KOH 5 Stunden erwärmt und mit 13,84 cm³ H₂SO₄ zurücktitriert.

Blindprobe: 30 cm³ alkohol. KOH wurden mit 15,37 cm³ H₂SO₄ titriert.

Titer der H₂SO₄ 0,04484 gr pro cm³

Titer der alkohol. KOH 0,02628 gr pro cm³

C₆₀H₁₁₂O₈ Ber. 175,1 mgr KOH für 1 gr Subst.

Gef. 174,0 mgr KOH für 1 gr Subst.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Phenollösungen

von

Karl Glenz.

(22. VIII. 23.)

Mikrobiologische Erfahrungen, speziell solche histochemischer Art, machen es wahrscheinlich, dass in den verschiedenen Teilen der tierischen und pflanzlichen Zellen unabhängig voneinander Reaktionen stattfinden, die in einem homogenen Medium nicht nebeneinander verlaufen können. Man hat daher anzunehmen, dass die Zelle ein mikroheterogenes System darstellt, dessen einzelne Phasen durch Art und Menge ihrer Bestandteile wesentlich voneinander differieren. Es ist infolgedessen für die physiologische Chemie ein dringendes Erfordernis, festzustellen, wie sich in einem derartigen heterogenen System bei Einwirkung eines äusseren Agens die einzelnen Phasen und ihre Gleichgewichte ändern.

Ein durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung besonders ausgezeichnetes heterogenes System ist dasjenige, das sich aus Phenol und Wasser herstellen lässt und dessen physikalisch-chemische Eigenschaften schon von *W. Alexejeff* und *V. Rothmund*¹⁾ untersucht worden sind,

¹⁾ Z. ph. Ch. **26**, 433 (1898). Dasselbst Literatur.

die gezeigt haben, dass abhängig von der Temperatur sich ein System herstellt, das einerseits aus einer Lösung von Phenol in Wasser (wässriger Phase) und andererseits aus Wasser in Phenol (phenoliger Phase) besteht. Durch Salzzusatz kann dieses System geändert werden, indem sich dabei auf Kosten der wässrigen Phase die phenolige Phase, wie wir uns kurz ausdrücken wollen, vermehrt, wovon man auch für die Desinfektion Gebrauch macht¹⁾²⁾.

Bei Versuchen über das Verhalten der beiden Phasen gegen Alkali zeigte sich, dass auch hier eine quantitative Verschiedenheit besteht, indem auf Zufügen von Natronlauge die wässrige Schicht deutlich alkalischer wird als die phenolige Schicht³⁾. Das forderte dazu auf, das Verhalten der beiden Schichten gegen Indikatoren einer weiteren Untersuchung zu unterziehen. Je weniger wir über die elektrolytische Dissoziation in nichtwässrigen Lösungen wissen, um so mehr erfordern gerade solche Systeme, wie die des Phenols mit Wasser, die gewissermassen den Übergang darstellen, unser Interesse.

Gesättigte Phenollösung (nur von der wässrigen Phase wird im folgenden gehandelt) verhält sich insofern wie eine Kolloidlösung, dass sie beim Versetzen mit Salz eine mehr oder weniger grosse Quantität wässrigen Phenols ausfallen lässt. In verdünnteren Lösungen tritt diese „Aussalzung“ bekanntlich nicht mehr auf. Diese Beobachtung findet ihre einfachste Umschreibung durch die Annahme, dass in der konzentrierten Phenollösung neben dem molekulardispersen (C₆H₅OH) das Phenol auch noch in einer anderen Modifikation vorhanden sei. Wir haben nach weiteren Unterschieden zwischen konzentrierteren und verdünnteren Lösungen gefahndet, zunächst bezüglich der Wasserstoffionenkonzentration durch *kolorimetrischen Vergleich mit einem Phosphatpuffergemisch* und *Methylrot* als Indikator.

Tabelle 1.
Wasserstoffionenkonzentration bei Phenollösungen.

Phenol	P _H
6,7%	4,58
4 %	4,9
3 %	5,6
2 %	5,9
1 %	6,23

¹⁾ *Scheurlen und Spiro*, Münch. med. Woch. Nr. 4 (1897).

²⁾ *Spiro und H. Bruns*, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **41**, 355 (1898).

³⁾ *Spiro*, Klin. Woch. **1**, 1199 (1922).

Wie die Tabelle 1 zeigt, erhält man dabei das überraschende Resultat, dass die Wasserstoffionenkonzentration viel stärker abnimmt, als es der Konzentrations-Verringerung entspräche. Da bei der Verdünnung auch die Aussalzbarkeit abnimmt, scheint also die „aussalzbare Modifikation“ des Phenols, um mich so auszudrücken, einen saureren Körper darzustellen als das gelöste Phenol selbst. In diesem Sinne sprechen auch die folgenden Tatsachen: erwärmt man eine wässrige Phenollösung, wodurch nach den Erfahrungen von *Alexejeff* und *Rothmund* die wässrige Phase auf Kosten der phenoligen begünstigt wird, so nimmt ebenfalls die saure Reaktion ab.

Ferner kann man, auch durch *Schütteln mit Tierkohle*, die saure Reaktion herabsetzen. In Gemeinschaft mit Herrn stud. med. *R. Nicole* habe ich im Verlauf physiologisch-chemischer Untersuchungen, die an anderm Ort mitgeteilt werden sollen, den Vorgang der Adsorption des Phenols an Tierkohle ausführlicher untersucht, worüber Tabelle 2 und 3 unterrichten. Die Vorgänge sind am besten aus der Kurve zu übersehen.

Tabelle 2.

Adsorption von Phenol durch Kohle.

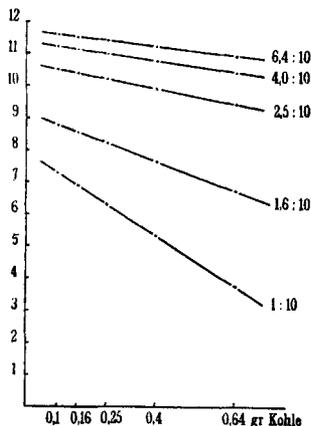
1:10 (0,67%)			1,6:10 (1,07%)			2,5:10 (1,675%)			4,0:10 (2,66%)			6,4:10 (4,29%)		
gr. C	%	lg	gr. C	%	lg	gr. C	%	lg	gr. C	%	lg	gr. C	%	lg
0,1	0,54	73 914	0,1	0,76	88 527	0,1	1,14	05 839	0,1	1,31	11 935	0,1	1,45	16 355
0,16	0,47	68 022	0,16	0,73	86 717	0,16	1,09	04 017	0,16	1,30	11 415	0,16	1,44	15 886
0,25	0,42	63 282	0,25	0,67	82 828	0,25	1,05	02 114	0,25	1,28	11 024	0,25	1,41	14 931
0,4	0,32	53 749	0,4	0,57	76 327	0,4	0,98	99 441	0,4	1,21	08 430	0,4	1,33	12 459
0,64	0,23	37 811	0,64	0,45	68 022	0,64	0,88	94 543	0,64	1,11	04 633	0,64	1,25	09 816

Anmerkung: % = Menge im Filtrat. (Graphisch aufgetragen).

Tabelle 3.

Durch Kohle adsorbierte Phenolmengen.

Kohle in gr.	0,67%	1,07%	1,67%	2,66%	4,29%
0,1	19,4%	28,9%	31,7%	50,7%	66,2%
0,16	29,8%	31,7%	34,7%	51,1%	66,4%
0,25	37,3%	37,3%	37,1%	51,8%	67,1%
0,4	52,2%	46,7%	41,3%	54,5%	69,0%
0,64	65,7%	57,9%	47,3%	58,2%	70,9%



Aus Tabelle 3 ergibt sich, dass aus den konzentrierteren Phenollösungen durch die gleiche Quantität Kohle prozentisch sehr viel mehr Phenol adsorbiert wird als aus den verdünnteren. Nach einem bekannten Gesetz wird aber bei der Adsorption eines Stoffes in der Regel das umgekehrte beobachtet, nämlich dass aus verdünnterer Lösung relativ mehr adsorbiert wird als aus konzentrierter. Der entgegengesetzte Befund bei konzentrierten Phenollösungen findet seine einfache Deutung durch die oben aus andern Gründen gemachte Annahme, dass in der konzentrierten Lösung das Phenol teilweise in einer leicht adsorbierbaren Modifikation vorhanden ist, die bei der Verdünnung verschwindet.

In demselben Sinn, dass zwei verschiedene Modifikationen des Phenols in einer konzentrierten wässrigen Lösung existieren, sprechen endlich auch die Versuche über Refraktion bei Salzzusatz, über die Tabelle 4 unterrichtet.

Tabelle 4.

	Refraktion der Phenol-Salzgemeuge				Refr. des Salzes			Diff.
	Phenol	H ₂ O	NaCl ¹⁾	Refr.	H ₂ O	NaCl	Refr.	
1.	7 cm ³ à 6,7%	3 cm ⁶	0,0 cm ⁶	43,0				43,0
2.	..	2,5 ..	0,5 ..	50,2	9,5	0,5	21,5	28,7
3.	..	2,0 ..	1,0 ..	56,1	9,0	1,0	28,0	28,1
4.	..	1,5 ..	1,5 ..	61,5	8,5	1,5	34,2	27,1
5.	..	1,0 ..	2,0 ..	66,5	8,0	2,0	41,0	25,5
6.	..	0,5 ..	2,5 ..	71,0	7,5	2,5	47,0	23,7
7.	..	0,0 ..	3,0 ..	75,1	7,0	3,0	53,1	22,0

¹⁾ NaCl kalt gesättigt.

Dabei sei ausdrücklich bemerkt, dass es in den Proben 2—4 nicht zu einer Trübung (Aussalzung) kam, die Menge der aussalzbaren Modifikation kann also durch Salzzusatz vermehrt werden, ohne dass es zu einer Ausscheidung einer phenoligen Phase kommt. Dass in der Tat eine gegen Indikatoren saurere Modifikation ausgesalzen wird, zeigt folgender Versuch: wird eine wässrige Phenollösung mit Kochsalzlösung und Methylorange oder Methylrot versetzt, so sammelt sich das ausgesalzene Phenol auf der Flüssigkeit an und zeigt stärker saure Reaktion an. Auch die wässrige Lösung erscheint, weil reicher an der aussalzbaren Modifikation, saurer. Dabei sei ausdrücklich bemerkt, dass Methylorange wie Methylrot keine starken „Salzfehler“ zeigen, d. h. gegen Salzwirkung wenig empfindlich sind.

Von besonderem Interesse scheint es uns zu sein, dass man so den Einfluss der Salze auch in der Lösung schon feststellen kann, noch bevor der Effekt der Aussalzung, d. h. die Trennung in zwei Phasen stattfindet. Wir glauben, dass dies für das Studium und die Charakterisierung der lyophilen Kolloide von Bedeutung werden kann.

Dieselben Feststellungen über den Einfluss der Salze auf Phenollösungen kann man auch mit einer anderen Methode machen, die uns eine Charakterisierung der Lösungen erlaubt, der Stalagmometrie nach *J. Traube*¹⁾.

Tabelle 5.
Oberflächenspannung von Phenol und Salz.

Phenolkonz.	Tropfenzahl	Spez. Gew.	σ
1%	57	1,005	0,95
2%	65	1,001	0,83
3%	70	1,002	0,77
4%	74	1,009	0,74
5%	80	1,02	0,69
6,7%	86	1,05	0,66

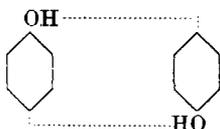
9 Wasser	+ 1 cm ³ ges. NaCl-Lösg.	Tropfenzahl	49,5
6,0 Phenol (6,7%)	+ 1 „ „ „ „ + 3 Wasser (= 4% Phenol)		86
5,0 Phenol (2,0%)	+ 1 „ „ „ „ + 4 Wasser (= 1% Phenol)		60

also Steigerung bei gleichem Phenolgehalt durch NaCl von 57 auf 60, bezw. 74 auf 86.

¹⁾ Vgl. hierzu auch die älteren sehr wertvollen Untersuchungen von *L. Berczeller*, *Bio. Z.* **66**, 191 (1916).

Tabelle 5 zeigt die sinkenden Werte für die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration. Setzt man Kochsalzlösung zu, das in dieser Konzentration fast oberflächeninaktiv ist, eher sogar negativ oberflächenaktiv, so nimmt die Oberflächenaktivität der verdünnten Phenollösungen so zu, dass die Werte diejenigen der gesättigten Lösungen erreichen.

Es liegt am nächsten, die leicht adsorbierbare, aussalzbare, oberflächenaktive Verbindung kolloidchemisch als grob dispers zu bezeichnen, oder ihr von chemischen Gesichtspunkten aus eine grössere Molekel zuzuschreiben, d. h. sie als ein Polymeres des gewöhnlichen Phenols anzusehen, etwa unter Auswirkung der am Benzolkern und am sauren Wasserstoff sitzenden Nebenvalenzen, entsprechend folgender Formel.



Man müsste dann annehmen, dass diese Verbindung nach den Versuchen mit den Indikatoren relativ stärker sauren Charakter hat als die wässrige molekulardisperse Phenollösung.

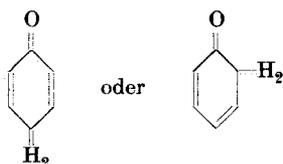
Im Sinne der obigen Annahme einer Komplexbildung (Assoziation) in wässrigem Dispersionsmittel darf vielleicht noch angeführt werden, dass das Phenol leicht komplexe Verbindungen zu bilden scheint, z. B. mit Borat: mischt man eine wässrige Phenollösung von $p_H = 8,7$ mit einer Natriumboratlösung von gleichem p_H , so tritt eine deutliche Änderung der Wasserstoffionenkonzentration ein, das p_H steigt auf ca. 9,0. Daraus lässt sich schliessen, dass eine Phenolborsäure entsteht¹⁾. Über weitere Versuche nach dieser Richtung hin, auch über die Eisenreaktion des Phenols, soll später berichtet werden.

In nicht-wässrigen Lösungsmitteln ist das Phenol, wie zu erwarten, etwas weniger sauer als Essigsäure. Wir haben die Reaktion in folgenden Lösungsmitteln mit Methylrot untersucht und gefunden, dass folgende Reihenfolge festzustellen ist: Äthylalkohol ($p_H = 4,5$), Aceton ($p_H = 4,7$), Amylalkohol und Essigester ($p_H = 5,0$), Chloroform und Benzol ($p_H = 5,8$), Äther ($p_H = 6,2$), wobei die in Klammern angegebenen p_H -Werte den gleichen Färbungen eines wässrigen Phosphatpuffergemisches entsprechen.

¹⁾ Vergl. ähnliche Borsäureverbindungen *W. Löffler* und *K. Spiro*, *Helv.* **2**, 544 (1919).

Nach den Untersuchungen von *A. Hantzsch*¹⁾ liegt es am nächsten anzunehmen, dass in diesen Lösungsmitteln die Pseudof orm vorhanden ist, indem die saure Reaktion nur dadurch zustande kommt, dass auch der negative Phenylrest durch seine Nebenvalenzen acidifizierend wirkt. Der Umstand, dass sehr verdünnte wässrige Lösungen von Phenol stärker sauer reagieren, spricht dafür, dass ganz im Sinne von *A. Hantzsch* nur die in wässriger Lösung in geringer Menge vorhandene Hydratform des Phenols als echte Säure reagiert ($C_6H_5O \cdot H_2O$).

Zum Schluss muss endlich noch die Frage erörtert werden, ob nicht das Phenol ausser der obengenannten Form auch als Ketoverbindung vorkommen kann:



Hiefür scheinen uns folgende Beobachtungen zu sprechen:

1. Die Tatsache, dass *Gödike*²⁾ schon ein Pikrat des Phenols dargestellt hat, das, wie wir fanden, sich in benzoliger Lösung leichter darstellen lässt. Man kann die Pikratbildung der aromatischen Phenole sehr gut feststellen durch die eintretende Farbenvertiefung (*Pfeiffer*) und auf diesem Wege lässt sich auch zeigen, dass im Gegensatz zu der Annahme *Gödike's*, dessen Angaben wir im übrigen sonst voll bestätigen können, auch das Phloroglucin ein allerdings sehr leicht zersetzliches Pikrat bildet. An Hand dieses äusseren Kennzeichens untersuchte ich die Pikratbildung in den schon erwähnten Lösungsmitteln, die eine Desmotropie bewirken. Sie ist positiv bei Äther, Benzol, Chloroform, Äthylalkohol, negativ bei Essigester, Amylalkohol, Aceton.

2. Im Sinne der Ketonformel des Phenols spricht ja auch die Erfahrung, dass bei dessen Bromierung ein Derivat des Chinons entsteht (*J. Thiele* und *Eichwege*³⁾); wir können diesen Befund noch durch folgende Versuche ergänzen: *E. Baumann* und *Brieger*⁴⁾ haben bei der Bromierung des p-Kresols Tribromphenol erhalten. Wir haben diese überraschende Abspaltung der Methylgruppe durch Brom studiert und können die Befunde von *Baumann* und *Brieger* in der Richtung erweitern, dass auch o-Kresol etwas, allerdings nur sehr wenig, Tribrom-

¹⁾ Z. El. Ch. **29**, 221 (1923).

³⁾ B. **33**, 673 (1900).

²⁾ B. **26**, 3042 (1893).

⁴⁾ B. **12**, 804 (1879).

phenol resp. Tribromphenolbrom bildet, während das m-Kresol sich ganz anders verhält; sein Dibromid ist beim Erwärmen auf 40° gegen Bromwasser fast indifferent.

Das stimmt in vorzüglicher Weise mit physiologisch-chemischen Erfahrungen überein, indem auch hier sich der Substituent in Parastellung zur Hydroxylgruppe als besonders leicht angreifbar erwies. Aus p-Kresol entsteht leicht p-Oxybenzoësäure, während nach Darreichung des o-Kresols bisher auf Salicylsäure vergeblich gefahndet wurde (es entsteht Toluhydrochinon).

Vielleicht kann man hier auch an die Beobachtung von *O. Dimroth*¹⁾ erinnern, der beim Pentamethylphenol vergeblich nach einer Ketonform suchte. Die Besetzung der Parastellung durch Methyl hindert offenbar, wie die Bromierung des p-Kresols zeigt, die Entstehung der beim Phenol selbst nachweisbaren Ketonformel; erst nach Abspaltung der Methylgruppe kommt es zur Chinonbildung in Para- oder in Orthostellung.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

Höhere Terpenverbindungen XIII²⁾. Über die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Fichtenharzsäuren

von

L. Ruzicka und H. Schinz.

(27. VIII. 23.)

Das Kolophonium wird bekanntlich so hergestellt, dass man das Rohharz gewisser Fichtenarten durch Erwärmen vom Terpentiniöl befreit. Über die Zusammensetzung des derart gewonnenen Produkts herrschen zurzeit hauptsächlich zwei verschiedene Meinungen in der Literatur vor. Die eine von der Mehrzahl der Forscher angenommene

¹⁾ B. 40, 2404 (1907).

²⁾ XII. Mitt. Helv. 6, 692 (1923).

Anschauung besagt, dass sowohl im ursprünglichen Fichtenharz, wie auch im Kolophonium neben meistens nur geringen Mengen neutraler Verbindungen freie Harzsäuren enthalten sind.

Eine andere Ansicht geht von der Tatsache aus, dass aus dem amorphen Kolophonium nur mit Hilfe wasserhaltiger (und hydrolysierend wirkender) Lösungsmittel einigermassen leicht krystallisierte Harzsäuren gewonnen werden können, und dass daher das amorphe Kolophonium als Anhydrid von Harzsäuren aufzufassen ist, welches erst nach erfolgter Hydrolyse in die krystallinischen Harzsäuren übergehen kann. Umgekehrt sollen die Harzsäuren bei höherer Temperatur wieder das Anhydrid liefern.

Diese Anschauung wurde zuerst von *Maly*¹⁾ lediglich auf Grund der Analyse eines am Wasserbade erhitzten Fichtenharzes ausgesprochen. Später analysierten *C. A. Bischoff* und *O. Nastvogel*²⁾ eine etwa zwölfmal bei 30 mm destillierte Kolophoniumfraktion vom Sdp. 248—250°, und fanden folgende Werte, die annähernd auf Abietinsäure-anhydrid stimmen:

Gef.	C 81,6—82,2	H 9,4—9,6%
Ber. f. C ₄₀ H ₅₈ O ₃	„ 81,83	„ 9,99%

E. Knecht und *E. Hibbert*³⁾ erhitzen krystallisierte Harzsäure (aus amerikanischem und französischem Harz) einige Stunden im Kohlendioxydstrom bis zur Gewichtskonstanz auf 180° und beobachteten dabei eine Gewichtsabnahme⁴⁾, die annähernd genau der Abspaltung von 1 Mol. H₂O aus 2 Mol. Säure entspricht (gef. 2,77%, ber. für 1 Mol. H₂O 2,97%). Die Analyse des Rückstandes entspricht den Werten für Abietinsäure-anhydrid (gef. C 81,98, H 9,86%).

Im direkten Gegensatze dazu stehen die Befunde von *L. Ruzicka* und *J. Meyer*⁵⁾, die das einmal im Hochvakuum destillierte amerikanische Kolophonium nochmals fraktionierten und bei der Analyse einer Anfangs- (a) und einer Endfraktion (b) von annähernd gleichem Sdp. genau auf Abietinsäure stimmende Werte erhielten:

Gef. a)	C 79,34	H 9,93%
b)	„ 79,19	„ 9,91%
C ₂₀ H ₃₀ O ₂ Ber.	„ 79,41	„ 10,01%

¹⁾ A. 129, 94 (1864).

²⁾ B. 23, 1919 (1896).

³⁾ Journ. Soc. Dyers Col. 35, 148 (1919); C. 1919, III. 262.

⁴⁾ Dass tatsächlich der Gewichtsverlust auf einer Wasserabspaltung beruht, wurde anscheinend nicht geprüft. Vergl. weiter unten.

⁵⁾ Helv. 5, 329 (1922).

Bei diesen Operationen musste das Kolophonium (hauptsächlich die Endfraktion) etwa 4 Stunden auf 250—260° erhitzt werden, und da die Hauptmenge des Produkts als Harzsäure $C_{20}H_{30}O_2$ überdestillierte, kann jedenfalls keine quantitative Anhydridbildung stattfinden.

Da jedoch das amorphe Kolophonium kein chemisch scharf definiertes Produkt darstellt, haben wir jetzt auch die krystallisierte Abietinsäure vom Smp. 158° einer Destillation im Hochvakuum unterworfen. Die Analyse des kolophoniumartigen Destillats ergab wieder genau auf die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ stimmende Werte.

Während der Niederschrift dieser Abhandlung wurde uns eine Arbeit von *A. W. Schorger*¹⁾ bekannt, der zeigte, dass man durch Umkrystallisieren vom Vakuumdestillat des Kolophoniums aus trockenem Petroläther eine krystallisierte Harzsäure erhalten kann. *A. W. Schorger* bezweifelt auf Grund dieses und einiger anderer (allerdings weniger ausschlaggebender) Versuche die Richtigkeit des oben erwähnten Befundes von *Knecht* und *Hibbert*, wonach beim Erhitzen krystallisierter Harzsäuren auf 180° ein Gewichtsverlust eintritt, der einer Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Säure entspräche.

Auch auf Grund unserer Ergebnisse erschien uns diese Behauptung von *Knecht* und *Hibbert* rätselhaft und daher der Kontrolle bedürftig. Wir wiederholten den Versuch dieser Autoren und erhitzen im trockenen Kohlendioxydstrome etwa 3 gr Abietinsäure mehrere Stunden auf 190°, wobei jedoch im vorgeschalteten Calciumchlorid-röhrchen *keine Spur von Wasser* beobachtet wurde²⁾.

Im Anschluss daran wurde das Verhalten der Abietinsäure bei weiterer Temperatursteigerung untersucht, und zwar in zwei Versuchsreihen. Einmal wurde die Säure im Wasserstoffstrome erhitzt und im vorgeschalteten Calciumchlorid-röhrchen und Kali-apparat die Menge des abgespaltenen Wassers und Kohlendioxyds bestimmt. Ferner wurde die Abietinsäure unter den gleichen Bedingungen (Zeitdauer und Temperatur) im Kohlendioxydstrome erhitzt und die abgespaltenen Gase über Kalilauge aufgefangen und der Gasanalyse unterzogen. In folgender Tabelle seien die ungefähren Mengenverhältnisse der beobachteten Abspaltungsprodukte bei 8-stündigem Erhitzen auf 300° zusammengestellt. Die Angaben betreffen Bruchteile von 1 Mol. der einzelnen

¹⁾ *Am. Soc.* **45**, 1339 (1923).

²⁾ Ein weiteres Rätsel bleibt die Analyse des Rückstandes beim Versuch von *Knecht* und *Hibbert*, die auf Abietinsäure-anhydrid stimmt.

Stoffe, bezogen auf die angewandte Menge Abietinsäure. Es sei noch hervorgehoben, dass bei wiederholten Versuchen immer gewisse Schwankungen in den Mengenverhältnissen beobachtet wurden, welche die Versuchsfehler etwas übersteigen.

Wasser	ca. 0,28 Mol.
Kohlendioxyd	„ 0,21 „
Kohlenoxyd	„ 0,06 „
Methan	„ 0,05 „
Wasserstoff	„ 0,02 „

Also auch unter diesen Bedingungen erreicht die Menge des abgespaltenen Wassers noch nicht die 0,5 Mol., die sich für die von *Knecht* und *Hibbert* behauptete quantitative Anhydridbildung berechnen.

Um die Zusammensetzung der im Rückstande verbliebenen Umsetzungsprodukte kennen zu lernen, wurden verschiedene Versuche angestellt. Zunächst trennte man das Reaktionsprodukt in neutrale und saure Bestandteile und fand, dass die erhaltene Menge der Neutralkörper (= ca. 30%) der Summe des abgespaltenen Kohlendioxyds und Kohlenoxyds (= ca. 0,27 Mol.) annähernd entspricht. Weiter wurde das Erhitzungsprodukt der Abietinsäure¹⁾ direkt im Hochvakuum destilliert, wobei neben den tiefer siedenden Kohlenwasserstoffen²⁾ eine geringe Menge einer kolophoniumähnlichen Substanz vom Sdp. der Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ (200—210°) übergeht. Die Analysenwerte stimmen zwar nicht mehr gut auf diese Formel, sind aber von den Werten für das Abietinsäure-anhydrid vollständig verschieden:

Ber. f. $C_{40}H_{58}O_3$ (Anhydrid)	C 81,83	H 9,99%
„ „ $C_{20}H_{30}O_2$	„ 79,41	„ 10,01%
„ „ $C_{20}H_{28}O_2$	„ 79,95	„ 9,39%
„ „ $C_{19}H_{26}O_2$	„ 79,66	„ 9,15%
„ „ $C_{19}H_{24}O_2$	„ 80,23	„ 8,52%
Gef. (Mittelwert)	„ 80,03	„ 9,03%

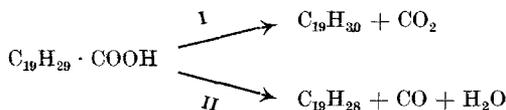
Es dürfte wohl ein Gemisch von Umwandlungsprodukten der Abietinsäure vorliegen, die durch Abspaltung von Wasserstoff ($C_{20}H_{28}O_2$) und vielleicht auch von Methan ($C_{19}H_{26}O_2$) bzw. Methan und Wasserstoff ($C_{19}H_{24}O_2$) aus den Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ entstanden sind, was mit den Befunden der Gasanalyse im Einklang stehen würde. Diese

¹⁾ Es wurde das Erhitzen auf 300° vorher noch etwa 24 Stunden fortgesetzt (also zusammen etwa 32 Stunden).

²⁾ Deren Untersuchung siehe weiter unten.

Annahme wird weiter gestützt durch die bekannte Tatsache, dass im technischen Harzöl, welches durch trockene Destillation des Kolophoniums gewonnen wird, Kohlenwasserstoffe enthalten sind, die in ihrer Zusammensetzung zwischen Abieten $C_{19}H_{30}$ und Reten $C_{18}H_{18}$ stehen¹⁾. Es ist ja schon lange bekannt, dass beim starken Erhitzen der Fichtenharzsäuren die Umwandlung bis zum Reten selbst vor sich geht, das im Nadelholzteer in grösserer Menge enthalten ist²⁾. Die Möglichkeit ist nun nicht ausgeschlossen, dass diese Wasserstoff- und Methanabspaltung nicht nur beim Abieten $C_{19}H_{30}$ und Abietin $C_{19}H_{28}$ einsetzt, sondern teilweise auch schon bei den Harzsäuren vor der Abspaltung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd stattfinden kann. Die Methanabspaltung rührt sicherlich von der quaternär gebundenen Methylgruppe her, die auch bei der Dehydrierung der Abietinsäure mit Schwefel eliminiert wird³⁾.

Es erhebt sich nun die Frage, nach welchem Schema die Wasserabspaltung aus der Abietinsäure bei erhöhter Temperatur vor sich geht. *P. Levy*⁴⁾ nahm an, dass die Bildung von Abieten $C_{19}H_{30}$ und Abietin $C_{19}H_{28}$ bei der Destillation des Kolophoniums nach folgenden zwei Gleichungen stattfindet:



O. Aschan und *Virtanen*⁵⁾ nehmen für die Zersetzung der Pinabietinsäure ausschliesslich die Gleichung II an. Da *Aschan*⁶⁾ diese Säure als identisch mit der von *P. Levy*⁷⁾ aus amerikanischem Kolophonium isolierten Harzsäure erklärt, so bezieht sich diese Zersetzungsgleichung (II)

¹⁾ Vergl. z. B. *W. Schultze*, A. **359**, 129 ff. (1908) und Diss., Strassburg 1905.

²⁾ Vergl. die Literatur bei *Tschirch*, Harze und Harzbehälter, 702 (1906).

³⁾ Auch die von *P. Karrer*, *W. Karrer* und *J. C. Chao*, Helv. **4**, 102 (1921) beobachtete Abspaltung von Methan aus Glycyrrhizinsäure könnte vielleicht von einer ähnlich gelagerten Methylgruppe herrühren. Ferner erscheint es uns möglich, dass die zu tiefen Kohlenstoffwerte, wie sie manche Autoren für die Fichtenharzsäuren finden, teilweise durch das Passieren von einem Teil des abgespaltenen (bekanntlich schwer verbrennlichen) Methans bei zu rasch geleiteter Verbrennung durch die Verbrennungsröhre verursacht sein könnten. Über eine andere Ursache der tiefen Kohlenstoffwerte vergl. Helv. **6**, 670, Anm. 2 (1923).

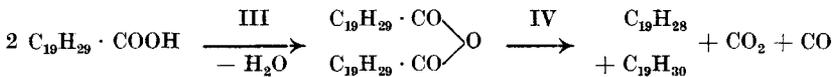
⁴⁾ B. **39**, 3043 (1906).

⁵⁾ A. **424**, 166 (1921).

⁶⁾ B. **55**, 2944 (1922).

⁷⁾ Z. ang. Ch. **18**, 1740 (1905).

nach *Aschan* auch auf die Abietinsäure¹⁾. Die Erklärung *Aschans* kann nun aber aus verschiedenen Gründen nicht richtig sein. Einmal deutet schon die von uns quantitativ bestimmte Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds (vergl. weiter oben), die mindestens das Dreifache der des Kohlenoxyds beträgt, darauf hin, dass die Zersetzungsgleichung I vorherrschen muss. Da ferner die Menge des abgespaltenen Wassers die des Kohlenoxyds gleichfalls um das Mehrfache überwiegt, kann auch die Gleichung II nicht den einzigen Weg für die ganze beobachtete Wasserabspaltung vorstellen, und scheint uns auch sonst unwahrscheinlich zu sein. Es muss sich vielmehr notwendigerweise zuerst unter Wasserabspaltung ein Zwischenprodukt bilden, das dann nur allmählich weiter zersetzt wird. Als solches kommt in erster Linie das Harzsäureanhydrid in Betracht (Gleichung III). Die Zersetzung des Anhydrids



wird wohl nach der Gleichung IV vor sich gehen. Auf Grund des Mengenverhältnisses des abgespaltenen Wassers, Kohlendioxyds und Kohlenoxyds ist es jedenfalls sicher, dass die Zersetzung der Abietinsäure nicht ausschliesslich in einer Richtung verlaufen kann. Die Zersetzungsgleichungen werden natürlich weiter noch dadurch komplizierter, dass in verschiedenen Stadien die Wasserstoff- und Methanabspaltung einsetzen kann.

Die Frage nach der Bildung eines Anhydrids beim Erhitzen der Harzsäuren kann danach folgenderweise beantwortet werden. Die Wasserabspaltung aus Abietinsäure findet erst oberhalb 250° in beträchtlicherem Umfange statt und die bei tieferer Temperatur gewonnenen Kolophonumsorten können entsprechend allen unseren Versuchsergebnissen keine wesentlichen Mengen eines Harzsäureanhydrids enthalten. Die Harzsäureanhydride sind jedenfalls nicht destillierbar, sondern bleiben im Destillationsrückstande und zersetzen sich allmählich bei weiterem Erhitzen. Das von *Bischoff* und *Nastvogel* (vergl. oben) analysierte Destillat bestand sicher aus einem Gemisch verschiedener Zersetzungsprodukte der Harzsäuren.

Auch über die Zusammensetzung des beim Erhitzen der Harzsäuren der Abietinsäuregruppe entstehenden Kohlenwasserstoffs findet man in der Literatur verschiedene Angaben, von denen die wichtigsten zusammen mit unseren Ergebnissen in einer Tabelle angeordnet sind.

¹⁾ Vergl. die Ausführungen *Aschan's*, B. 55, 2951 (1922).

Kohlenwasserstoffe:

Isoliert von:	Durch:	Sdp. (mm)	d	n _D	[α] _D	% C	% H
<i>Renard</i> ¹⁾	Dest. von franz. Kolophonium bei gewöhnlichem Druck	343—6° (760)	d ₁₈ = 0,9688	1,53	+ 60,9°	88,5	11,2
<i>Easterveld</i> und <i>Bagley</i> ²⁾	Dest. von Abietinsäure bei 12 mm	247—250° (82)	d ₁₈ = 0,9728	1,537	—	88,3	11,2
"	Dest. von amerik. Kolophonium bei 12 mm	—	d ₁₈ = 0,9727	1,538	+ 92,9°	—	—
<i>P. Levy</i> ³⁾	Dest. von amerik. Kolophonium bei 12 mm	210—211° (26)	d ₂₀ = 0,977	—	—	88,6	11,3
"	Dest. von Abietinsäurechlorid bei 12 mm	200—202° (17)	—	—	—	89,1	10,8
<i>Aschan</i> und <i>Virtanen</i> ⁴⁾	Dest. von Pinabietinsäure bei 12 mm	191—193° (10)	d ₄ ²⁰ = 0,9740	—	—	88,9	10,9
"	Dest. von Pinabietinsäurechlorid bei 12 mm	191—194° (10)	d ₄ ²⁰ = 0,9734	—	—	89,1	10,9
<i>Ruzicka</i> und <i>Schinz</i>	Dest. von amerik. Kolophonium bei 12 mm	142—144° (1/10)	d ₄ ¹⁹ = 0,9641	1,5326	+ 110,3°	88,6	11,5
"	Erhitzen der Abietinsäure auf 300°	143—145° (1/10)	d ₄ ¹⁹ = 0,9672	1,5318	+ 99,4°	88,7	11,4
"	Erhitzen von französ. Kolophonium auf 300°	190—191° (12)	d ₄ ¹⁹ = 0,9640	1,5323	+ 91,3°	88,2	11,3
<p>¹⁾ C. R. 104, 665 (1887). ²⁾ Soc. 85, 1246 (1904). ³⁾ B. 39, 3043 (1906). ⁴⁾ A. 424, 209 (1921).</p>							
						Ber. für C ₁₉ H ₂₈	11,00
						" " C ₁₉ H ₃₀	11,69
						" " C ₁₉ H ₂₆	10,81

Alle von amerikanischem Kolophonium ausgehend erhaltenen Produkte geben Analysenwerte, die im Einklang mit den Resultaten unserer quantitativen Untersuchung der Zersetzung darauf hindeuten, dass dem in der Hauptsache vorliegenden Abieten $C_{19}H_{30}$ etwas Abietin $C_{19}H_{28}$ und vielleicht auch Apo-abietin¹⁾ $C_{18}H_{26}$ beigemengt sind. Aus obigen Zersetzungsgleichungen I und IV der Abietinsäure folgt klar, dass das abgespaltene Kohlendioxyd ein Mass für die Bildung des Abietens und das Kohlenoxyd für die des Abietins darstellt. Und da die gemessene Menge des Kohlenoxyds etwa 22% von der Gesamtmenge der Kohlenstoffoxyde beträgt, so müssen auch im Kohlenwasserstoff mindestens 22% Abietin enthalten sein; dieser Prozentgehalt wird durch die beobachtete geringe Wasserstoffabspaltung wohl noch etwas erhöht.

Bei den durch Zersetzung der Harzsäurechloride erhaltenen Destillaten²⁾ fehlt entsprechend der Bildungsgleichung $C_{19}H_{29} \cdot COCl \rightarrow C_{19}H_{28} + CO + HCl$ das Abieten vollständig. Weiter bilden die von *Aschan* und *Virtanen* für den Kohlenwasserstoff aus Pinabietinsäure²⁾ erhaltenen Analysenwerte insofern eine Ausnahme, als danach in diesem Falle hauptsächlich Abietin entstanden sein müsste. Trotzdem die Pinabietinsäure zur Abietinsäuregruppe der Harzsäuren gehört, sollte sie sich also etwas abweichend von den Abietinsäuren des amerikanischen Kolophoniums verhalten. Umgekehrt besitzt der von uns aus dem französischen Kolophonium gewonnene Kohlenwasserstoff, in dem allerdings neben den Zersetzungsprodukten der Abietinsäuregruppe auch die der Dextropimarsäure enthalten sind, mehr die Zusammensetzung $C_{19}H_{30}$.

Spezieller Teil.

Destillation der Abietinsäure vom Smp. 158° im Hochvakuum.

Die Destillation wurde bei 0,3 mm und einer Ölbadtemperatur von ca. 260° durchgeführt. Von dem so bei etwa 205° siedenden kolophoniumähnlichen Destillat wurde eine Probe unter Feuchtigkeitsausschluss in Kügelchen abgefüllt und analysiert. Die Ausbeute am Destillat betrug mindestens 90% der angewandten Menge Abietinsäure.

0,1268 gr Subst. gaben	0,3690 gr CO_2 und	0,1124 gr H_2O
$C_{20}H_{30}O_2$	Ber. C 79,41	H 10,01%
$C_{40}H_{58}O_3$ (Anhydrid)	„ „ 81,83	„ 9,99%
	Gef. „ 79,38	„ 9,91%

¹⁾ Entstanden durch Methanabspaltung aus Abieten.

²⁾ Vergl. die Tabelle.

Erhitzen der Abietinsäure vom Smp. 158° auf ca. 300°.

A. Destillation des Reaktionsproduktes. Abietinsäure¹⁾ wurde im Metallbade während 35 Stunden in trockenem Kohlendioxidstrome auf 300—310° erhitzt. In einer vorgeschalteten Vorlage sammelt sich dabei eine relativ beträchtliche Menge des abgespaltenen Wassers an. Die nachfolgende Destillation bei 0,3 mm ergab, dass ca. 60% der Abietinsäure in Kohlenwasserstoffe vom Sdp. 140—150° umgewandelt waren und nur höchstens 10% Säure von unverändertem Sdp. 200—210° überdestillierten. Der Rückstand bestand aus einem im Hochvakuum nicht destillierbaren Produkt, das vielleicht teilweise noch unzersetztes Abietinsäure-anhydrid enthielt.

1. Untersuchung der überdestillierten Säure. Die so erhaltene Fraktion vom Sdp. 200—210°, die ein kolophoniumähnliches Aussehen besitzt, wurde nochmals im Hochvakuum destilliert und eine Mittelfraktion (Sdp. unverändert) unter Feuchtigkeitsausschluss in Kügelchen eingefüllt und analysiert.

0,1166 gr Subst.	gaben	0,3429 gr CO ₂	und	0,0937 gr H ₂ O
0,1137 gr Subst.	gaben	0,3331 gr CO ₂	und	0,0920 gr H ₂ O
C ₁₉ H ₂₆ O ₂	Ber.	79,66		H 9,15%
C ₂₀ H ₂₈ O ₂	„	79,95		„ 9,39%
	Gef.	80,17; 79,90		„ 8,99; 9,06%

2. Untersuchung der überdestillierten Kohlenwasserstoffe. Das oben gewonnene, bei 140—150° siedende Produkt wurde zweimal über Natrium destilliert. Die Hauptmenge des farblosen dickflüssigen Öls siedet bei 143—145° (¹/₁₀ mm) und verhält sich gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung sowie gegen Kaliumpermanganat in Aceton stark ungesättigt.

$$d_4^{19} = 0,9672 \quad n_D^{19} = 1,5318 \quad [\alpha]_D = + 99,4^\circ$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{28} \sqrt[3]{} = 81,93, \text{ gef. } 81,98$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{30} \sqrt[2]{} = 82,40, \text{ gef. } 82,62$$

$$0,1668 \text{ gr Subst. gaben } 0,5431 \text{ gr CO}_2 \text{ und } 0,1707 \text{ gr H}_2\text{O}$$

$$0,1160 \text{ gr Subst. gaben } 0,3775 \text{ gr CO}_2 \text{ und } 0,1183 \text{ gr H}_2\text{O}$$

$$0,1322 \text{ gr Subst. gaben } 0,4296 \text{ gr CO}_2 \text{ und } 0,1356 \text{ gr H}_2\text{O}$$

$$C_{19}H_{28} \text{ Ber. C } 89,00 \quad \text{H } 11,00\%$$

$$C_{19}H_{30} \text{ „ „ } 88,31 \quad \text{„ } 11,69\%$$

$$\text{Gef. „ } 88,80; 88,74; 88,64 \quad \text{„ } 11,45; 11,41; 11,48\%$$

Im Gegensatz dazu erwähnen *Aschan* und *Virtanen*²⁾, dass der durch Erhitzen der Pinabietinsäure gewonnene Kohlenwasserstoff Pinabietin gegen Brom und Kaliumpermanganat als gesättigt erscheint.

¹⁾ Die Säure war vorher im Vakuum bei 100° getrocknet.

²⁾ A. 424, 209 (1921).

B. Untersuchung der flüchtigen Zersetzungsprodukte. Zu diesem Zwecke wurden, wie schon im theoretischen Teile erwähnt, zwei Versuchsserien durchgeführt, von denen je ein Beispiel hier beschrieben sei.

1. Wasser und Kohlendioxyd. 5,921 gr Abietinsäure wurden im reinen Wasserstoffstrome 8 Stunden auf 300° (Metallbad) erhitzt und die Zersetzungsprodukte durch ein Calciumchloridröhrchen und einen Kaliapparat geleitet. Um ein teilweises Überdestillieren von Abieten und Abietin zu verhindern, muss das Erhitzen der Abietinsäure in einem Destillierkolben mit nicht zu tiefem Ansatzrohre durchgeführt werden. Die Wasserabspaltung setzt schon gleich beim Beginn des Erhitzens ziemlich kräftig ein. Gefunden wurden 0,182 gr CO₂ entsprechend 0,211 Mol., und 0,101 gr H₂O, entsprechend 0,283 Mol.

2. Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan. 1,682 gr Abietinsäure wurden 8 Stunden in luftfreiem Kohlendioxydstrome auf 300° (Metallbad) erhitzt und die Zersetzungsprodukte über 50-proz. Kalilauge aufgefangen. Die erhaltene Gasmenge betrug 16,8 cm³, entsprechend 0,126 Mol., und wurde der Gasanalyse im *Hempel'schen* Apparate unterzogen. Beim Behandeln mit alkalischer Pyrogallollösung fand keine Volumverminderung statt, wodurch die Abwesenheit von Sauerstoff bzw. Luft dargetan wurde. Bei dem nachfolgenden wiederholten Schütteln mit frischer ammoniakalischer Cuprochloridlösung wurden 7,5 cm³ des Gases absorbiert¹⁾ und bestanden demnach aus Kohlenoxyd (= 0,056 Mol.). Der Gasrest von 9,3 cm³ wurde mit 83,0 cm³ Sauerstoff gemischt und zur Explosion gebracht. Die Volumenverminderung betrug 16,7 cm³ und nach dem Schütteln mit 50-proz. Kalilauge wurden 6,6 cm³ Kohlendioxyd absorbiert, woraus sich die Anwesenheit von 6,6 cm³ Methan im Gasrest ergibt. Da bei der Verbrennung von 1 Vol. Methan 2 Vol. Gas verschwinden, so beträgt der durch die Verbrennung des Methans bedingte Anteil an der obigen Volumenverminderung 13,2 cm³. Der Rest von 3,5 cm³ entspricht der durch die Verbrennung des Wasserstoffs verursachten Volumenverminderung, wovon $\frac{2}{3}$ auf den vorhandenen Wasserstoff fallen, also 2,3 cm³. Zusammen wurden so durch die Analyse festgestellt: 7,5 + 6,6 + 2,3 = 16,4 cm³ Gas, wonach ein nicht näher bestimmter Anteil von 16,8—16,4 = 0,4 cm³ verbleibt.

Bei der Berechnung der Gasanalyse wurde vorausgesetzt, dass die Gesamtmenge des durch Verbrennung entstandenen Kohlendioxyds

¹⁾ Vor der Ablesung wurde das Gas noch mit verdünnter Salzsäure gewaschen.

von Methan herrührt und ein anderer gasförmiger Kohlenwasserstoff in nennenswerter Menge nicht vorhanden ist. Damit in Einklang steht auch die Tatsache, dass beim Erhitzen der Abietinsäure ein einheitlich siedender Kohlenwasserstoff entsteht (vergl. oben), was nicht der Fall sein könnte, wenn sich grössere Komplexe als Methan von der Molekel absondern würden.

Gewinnung der Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen des amerikanischen Kolophoniums.

Der durch Destillieren des amerikanischen Kolophoniums bei 12 mm (Ölbad ca. 300°) in einer Ausbeute von ca. 10% entsprechend den Angaben von *P. Levy*¹⁾ erhaltene, bei 190—200° siedende Vorlauf wurde zweimal im Hochvakuum über Natrium destilliert und eine bei 142—144° ($\frac{1}{10}$ mm) siedende Fraktion des dickflüssigen farblosen Öls untersucht.

$$d_4^{19} = 0,9641 \quad n_D^{19} = 1,5326 \quad [\alpha]_D = + 110,3^{\circ}$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{28} \sqrt[3]{\bar{}} = 81,93, \text{ gef. } 82,35$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{30} \sqrt[2]{\bar{}} = 82,40, \text{ gef. } 83,00$$

0,1616 gr Subst. gaben 0,5253 gr CO₂ und 0,1650 gr H₂O

0,1634 gr Subst. gaben 0,5306 gr CO₂ und 0,1689 gr H₂O

0,1768 gr Subst. gaben 0,5739 gr CO₂

C₁₈H₂₆ Ber. C 89,19 H 10,81%

C₁₈H₂₈ „ „ 89,00 „ 11,00%

C₁₉H₃₀ „ „ 88,31 „ 11,69%

Gef. „ 88,65; 88,57; 88,55 „ 11,43; 11,57%

Der Kohlenwasserstoff nimmt in Schwefelkohlenstofflösung momentan grössere Mengen Brom auf; ebenso wird auch Kaliumpermanganat in Acetonlösung rasch entfärbt.

Katalytische Reduktion. In Essigesterlösung nimmt der Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Platinmohr etwas mehr als 1 Mol. Wasserstoff auf. Bei weiterem Reduktionsversuch in auf ca. 70° erwärmter Eisessiglösung wird kein Wasserstoff mehr absorbiert. Die Hauptmenge des erhaltenen Produkts siedet als dickflüssiges, farbloses Öl bei 145—146° ($\frac{1}{10}$ mm).

$$d_4^{16} = 0,9470 \quad n_D^{16} = 1,5135$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{32} \sqrt[1]{\bar{}} = 82,87, \text{ gef. } 82,60$$

0,1543 gr Subst. gaben 0,4964 gr CO₂ und 0,1729 gr H₂O

0,1125 gr Subst. gaben 0,3617 gr CO₂ und 0,1272 gr H₂O

C₁₉H₃₂ Ber. C 87,62 H 12,38%

Gef. „ 87,75; 87,69 „ 12,54; 12,66%

¹⁾ Z. ang. Ch. 18, 1740 (1905).

Das so gewonnene Dihydroabieten ist gegen Brom und Kaliumpermanganat gesättigt und enthält ähnlich der Abietinsäure¹⁾ eine sehr reaktionsträge Doppelbindung. Der Kohlenwasserstoff unterscheidet sich in seinen physikalischen Konstanten etwas von der von *Easterfield*²⁾ durch Erhitzen der Abietinsäure mit Jodwasserstoff und Phosphor gewonnenen Verbindung der gleichen Zusammensetzung, die folgende Daten aufweist: $d = 0,933$ und $n_D = 1,522$. Es liegt in den beiden Produkten wohl ein Gemisch der verschiedenen möglichen Stereoisomeren vor³⁾.

Gewinnung der Kohlenwasserstoffe durch Erhitzen des französischen Kolophoniums.

Französisches Kolophonium wurde 24 Stunden im Kohlendioxydstrome auf 300° erhitzt und danach bei 12 mm destilliert. Der von 185 bis 200° siedende Anteil⁴⁾ wurde abgetrennt und zweimal über Natrium destilliert. Vom farblosen, dickflüssigen Öl, das in einer Ausbeute von etwa 20% des Kolophoniums erhalten wurde, gelangten 2 Fraktionen zur genaueren Untersuchung:

1. Fraktion vom Sdp. 186–187° (12 mm),

$$[\alpha]_D = + 86,7^0 \quad d_4^{10} = 0,9637 \quad n_D^{19} = 1,5318$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{28} \quad \overline{\overline{3}} = 81,93, \text{ gef. } 82,28$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{30} \quad \overline{\overline{2}} = 82,40, \text{ gef. } 82,92$$

0,1671 gr Subst. gaben 0,5401 gr CO₂ und 0,1692 gr H₂O

$$C_{19}H_{30} \quad \text{Ber. C } 88,31 \quad \text{H } 11,69\%$$

$$\text{Gef. ,, } 88,15 \quad \text{,, } 11,34\%$$

2. Fraktion vom Sdp. 190–191° (12 mm),

$$[\alpha]_D = + 91,24^0 \quad d_4^{19} = 0,9640 \quad n_D^{19} = 1,5332$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{28} \quad \overline{\overline{3}} = 81,93, \text{ gef. } 82,43$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{19}H_{30} \quad \overline{\overline{2}} = 82,40, \text{ gef. } 83,08$$

0,1335 gr Subst. gaben 0,4318 gr CO₂ und 0,1354 gr H₂O

$$C_{19}H_{30} \quad \text{Ber. C } 88,31 \quad \text{H } 11,69\%$$

$$\text{Gef. ,, } 88,20 \quad \text{,, } 11,36\%$$

¹⁾ Helv. **5**, 324 (1922).

²⁾ Soc. **85**, 1238 (1904).

³⁾ Vergl. dazu Helv. **6**, 696 (1923).

⁴⁾ Über die höhersiedende Hauptmenge, bestehend aus den Harzsäuren, vergl. Helv. **6**, 667 (1923). Diesem Kohlenwasserstoff sind in geringer Menge die im Galipot enthaltenen gleichsiedenden Produkte beigemischt.

Beide Fraktionen verhalten sich gegen Brom in Schwefelkohlenstoff sowie gegen Kaliumpermanganat in Aceton stark ungesättigt.

Erhitzen der Dextro-pimarsäure auf 300°.

Da im französischen Kolophonium neben den Säuren der Abietinsäuregruppe noch die Dextro-pimarsäure enthalten ist, die ein von den ersteren verschiedenes Kohlenstoffgerüst besitzt¹⁾, so besteht die Möglichkeit, dass in den im vorigen Abschnitt beschriebenen Kohlenwasserstoffen neben Abieten und Abietin (und der geringen Menge der natürlichen Kohlenwasserstoffe des Galipots) noch die entsprechenden Zersetzungsprodukte aus der Dextro-pimarsäure enthalten sind, die wir als Pimaren bezw. Pimarin bezeichnen möchten. Um diese Frage entscheiden zu können, untersuchten wir zunächst nur orientierend²⁾ die Zersetzung der Dextropimarsäure bei 300°. Dabei wurde in der Tat die Abspaltung von Kohlendioxyd, Wasser und Kohlenoxyd, sowie die Entstehung eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs beobachtet. Es folgt also daraus, dass bei der Zersetzung des französischen Kolophoniums ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe aus den beiden Harzsäuregruppen entsteht. Bei der Untersuchung wurde die oben im Falle der Abietinsäure befolgte Methodik eingehalten.

1. Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds und Wassers. 2,965 gr Dextro-pimarsäure³⁾ wurden in reinem Wasserstoffstrome 5½ Stunden auf 300—310° (Metallbad) erhitzt, wobei 0,025 gr CO₂ und 0,026 gr H₂O abgespalten wurden. Bei nochmaligem 7-stünd. Erhitzen wurden in der gleichen Weise 0,017 gr CO₂ und 0,010 gr H₂O erhalten, also insgesamt in 12½ Stunden 0,097 Mol. CO₂ und 0,203 Mol. H₂O.

2. Bestimmung des abgespaltenen Kohlenoxyds. 2,972 gr Dextro-pimarsäure³⁾ wurden 12½ Stunden in luftfreiem Kohlendioxydstrome auf 300—310° (Metallbad) erhitzt und das abgespaltene Gas über 50-proz. Kalilauge aufgefangen. Es wurden so 21,8 cm³ Gas (= 0,092 Mol.) erhalten. Durch Schütteln mit alkalischer Pyrogallollösung stellte man zunächst fest, dass dasselbe luftfrei war. Weiter wurden durch ammoniakalische Cuprochloridlösung 7,8 cm³ absorbiert (= 0,032 Mol.), die also aus Kohlenoxyd bestehen.

¹⁾ Vergl. darüber Helv. 6, 682 (1923).

²⁾ Die genauere Untersuchung wird in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

³⁾ Die Säure war vorher im Vakuum bei 100° getrocknet.

3. Der Erhitzungsrückstand von beiden obigen Versuchen wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Die Menge der letzteren beträgt etwas über 10%, entsprechend annähernd der Summe des abgespaltenen Kohlendioxyds und Kohlenoxyds (= 0,129 Mol.).

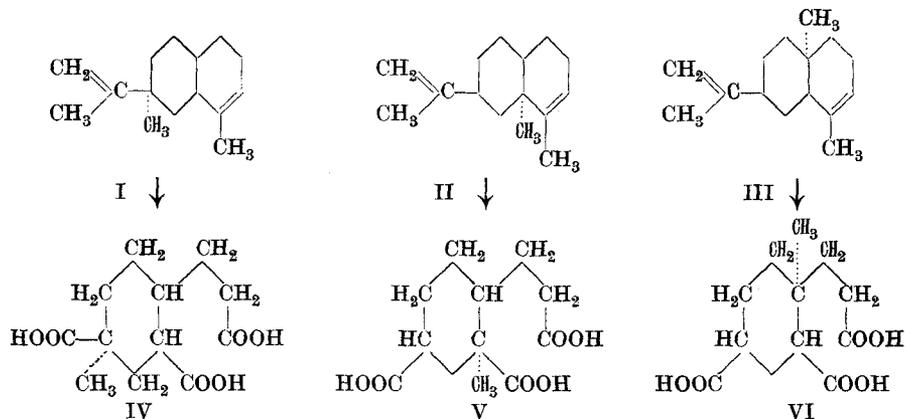
Zürich, Chem. Institut d. Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XIV¹⁾. Zur Kenntnis des Selinens und der Sesquiterpenalkohole des Selleriesamenöls

von
L. Ruzicka und M. Stoll.
(30. VIII. 23.)

1. Über das Kohlenstoffgerüst des Selinens.

In einer früheren Mitteilung²⁾ konnten wir die gegenseitige Lage und Bindungsart von vierzehn Kohlenstoffatomen des α - und β -Selinens festlegen. Für die Stellung des fünfzehnten bei der Dehydrierung abgespaltenen Kohlenstoffatoms bleiben unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass es an einen quaternären Ringkohlenstoff gebunden sein müsse, noch drei verschiedene Möglichkeiten offen, die durch die folgenden Formeln (I—III) des α -Selinens angedeutet seien³⁾:



¹⁾ XIII. Mitt. Helv. 6, 833 (1923).

²⁾ Helv. 5, 926 (1922).

³⁾ Die Bindung der unbestimmten Methylgruppe ist in den Formeln punktiert.

Wir hielten schon damals die Formel I für sehr unwahrscheinlich, weil beim Dehydrieren eines derartigen Kohlenwasserstoffs neben Eudalin noch 3,5-Dimethylnaphtalin zu erwarten wäre, dessen Bildung jedoch nicht beobachtet wurde. Beim Versuch, eine vorläufige Entscheidung zwischen den anderen beiden Formeln zu treffen, entschlossen wir uns für die Formel III, da von allen dreien nur diese aus Isoprenresten zusammengesetzt ist. Eine direkte experimentelle Stütze für unsere Annahme war aber bisher nicht bekannt.

Es wurde daher jetzt versucht, unabhängig von obigen Voraussetzungen auf experimenteller Grundlage zwischen den angeführten drei Formeln zu entscheiden. Als Ausgangspunkt wählten wir die von *F. W. Semmler* und *F. Risse*¹⁾ sowohl aus α - wie auch aus β -Selinen gewonnene Tricarbonsäure²⁾ $C_{12}H_{18}O_6$ vom Smp. 188°. Je nach den Formeln I—III für das α -Selinen müsste dieser Säure die Konstitution IV—VI zukommen. Es besteht nun eine charakteristische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den Formeln IV und V einerseits und VI andererseits, da nur die ersteren beiden je eine tertiär gebundene Carboxylgruppe aufweisen. Nach den Erfahrungen von *A. Haller*³⁾, *J. W. Brühl*⁴⁾ und *Ch. Friedel*⁵⁾ bei der analog gebauten Camphersäure und Homocamphersäure lässt sich die tertiär gebundene Carboxylgruppe mit alkoholischer Salzsäure viel schwerer verestern als die primär oder sekundär gebundene. Ebenso ist auch die tertiäre Carboxalkylgruppe bei den Camphersäureestern mit Alkali wesentlich schwerer verseifbar als die primäre und sekundäre. Weiter zeigte *J. W. Brühl*⁶⁾ am Beispiele des Brenzweinsäureesters, dass die Verseifungsgeschwindigkeiten der primären und sekundären Carboxalkylgruppe nicht merklich voneinander verschieden sind. Wenn also die von uns angenommene Formel VI für die Säure $C_{12}H_{18}O_6$ aus Selinen richtig war, so musste sich dieselbe leicht vollständig verestern und der neutrale Ester wieder leicht verseifen lassen. Besonders wichtig für die Entscheidung ist der Verseifungsversuch, da die Resultate dabei unter Einhaltung geeigneter Bedingungen schärfer ausgeprägte Unterschiede aufweisen als bei der Veresterung.

Zunächst wurde die Tricarbonsäure mit bei Zimmertemperatur gesättigter alkoholischer Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen und dann

¹⁾ B. 46, 599 (1913).

²⁾ Vergl. auch Helv. 5, 926 (1922).

³⁾ C. R. 109, 68, 112 (1888).

⁴⁾ B. 25, 1796 (1892).

⁵⁾ C. R. 113, 825 (1891).

⁶⁾ B. 26, 337 (1893).

ohne zu erwärmen in der üblichen Weise auf neutralen Ester aufgearbeitet, wobei man über $\frac{1}{3}$ der theoretischen Ausbeute an destilliertem Ester erhielt. Im Vergleich zu den Resultaten, die bei der analogen Veresterung der Camphersäure erhalten werden, wird schon dadurch das Vorhandensein einer tertiären Carboxylgruppe wenig wahrscheinlich. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird der Triäthylester in glatter Weise erhalten. Das dickflüssige farblose Öl siedet bei 170° ($\frac{1}{5}$ mm).

0,1102 gr Subst. gaben 0,2552 gr CO_2 und 0,0881 gr H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6$	Ber. C	63,13	H	8,82%
	Gef. „	63,17	„	8,94%

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde die Verseifung dieses Triäthylesters und des Camphersäure-diäthylesters unter den gleichen Bedingungen untersucht.

0,3952 gr Camphersäure-ester wurden in 50 cm^3 Alkohol gelöst, der das Doppelte der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge Kaliumhydroxyd (= 0,3458 gr = 4 Mol.) enthielt, und dann 5 Stunden gekocht. Durch Zurücktiteren mit 0,1-n. Salzsäure konnte dann festgestellt werden, dass der Ester dabei ziemlich genau die für die Verseifung einer Carboxäthylgruppe nötige Menge Kaliumhydroxyd verbraucht hatte. Da so die Bedingungen festgelegt wurden, unter denen die tertiäre Carboxäthylgruppe praktisch nicht angegriffen wird, wurde auch der oben beschriebene Triäthylester $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6$ der gleichen Prozedur unterzogen.

0,4002 gr des Esters wurden in 50 cm^3 Alkohol, enthaltend 0,3940 gr Kaliumhydroxyd (= doppelte theoretische Menge = 6 Mol.), 5 Stunden gekocht, wonach vollständige Verseifung eingetreten war. Zur Kontrolle wurde auch noch aus der neutralen Verseifungslösung die Tricarbonsäure isoliert. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit wenig Salzsäure angesäuert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt krystallisierte nach kurzem Stehen vollständig und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig einer Alkohol-Chloroform-Mischung durch den Smp. ca. 187° als die erwartete Tricarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$.

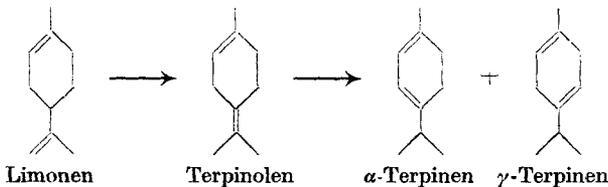
Die Formel III für α -Selinin und mithin auch indirekt das entsprechende Kohlenstoffgerüst für die Sesquiterpenverbindungen der Eudesmol-gruppe¹⁾ gewinnen dadurch eine wichtige Stütze.

¹⁾ Vergl. Helv. 5, 354, 928 (1922).

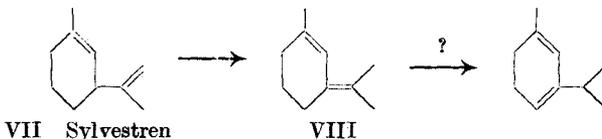
2. Isomerisierung des Selinens.

Da jetzt im Selinen das erste Sesquiterpen der Hydro-naphthalin-gruppe mit bekannter Konstitution vorliegt, untersuchten wir dessen Isomerisierung durch eine Mineralsäure. Das α -Selinen (III) ist in bezug auf die Lage der beiden Doppelbindungen mit dem Limonen vergleichbar und so ist als sicher anzunehmen, dass auch beim Selinen die Isomerisierung zunächst zur Verschiebung der Doppelbindung der Isopropenylgruppe in den Ring (analog der Bildung des α - und γ -Terpinens aus Limonen) führen wird.

Es ist eine, und zwar nach unserer Meinung nur scheinbare Ausnahme von dieser sonst allgemein gültigen Isomerisierungsregelmässigkeit — Wanderung extracyclischer Doppelbindungen in den Ring — bekannt. *O. Wallach*¹⁾ fand, dass das Sylvestren (VII) bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure nur polymerisiert, aber nicht isomerisiert wird, ohne eine Erklärung für diese bemerkenswerte Tatsache zu suchen. Wenn man die Zwischenprodukte bei der Isomerisierung des Limonens und des Sylvestrens vergleicht, wird der Unterschied ohne weiteres klar. Das Invertierungszwischenprodukt beim Limonen, das Terpinolen, besitzt zwei getrennt voneinander liegende Doppelbindungen und neigt



daher verhältnismässig wenig zur Polymerisation, die sich beim α -Terpinen²⁾ schon mehr bemerkbar macht. Während nun dieser Kohlenwasserstoff infolge der cyclischen Lage der konjugierten Doppelbindung immerhin noch relativ stabil ist, weist der Zwischenkörper (VIII) der Sylvestren-Invertierung eine semicyclische konjugierte Doppelbindung auf, die sich in ihren Eigenschaften naturgemäss den sehr unbeständigen

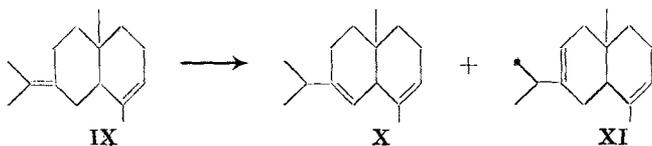


¹⁾ A. 239, 28 (1887).

²⁾ *O. Wallach*, A. 239, 39 (1887).

analogen, rein aliphatischen Verbindungen nähert und daher zur praktisch vollständigen Polymerisierung des Kohlenwasserstoffs VIII führt.

Das Isomerisierungsprodukt der Seline ne wird also wohl aus einem Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe X und XI bestehen, die wir als δ - und ϵ -Seline ne bezeichnen möchten (im Anschluss an das hypothetische Zwischenprodukt γ -Seline ne IX):



Als Ausgangsprodukt der Untersuchung diene uns ein Seline ne, das durch fraktionierte Destillation (zum Schluss über Natrium) von Selleriesamenöl der Firma *Schimmel & Co.* gewonnen wurde, und folgende Daten aufwies:

$$\text{Sdp. } 135^{\circ} \text{ (16 mm), } d_4^{20} = 0,9140, n_D^{20} = 1,5042, \alpha_D = + 34^{\circ}$$

20 gr des Kohlenwasserstoffs wurden mit 15 gr Schwefelsäure in 150 cm³ Alkohol mehrere Stunden gekocht und das regenerierte Produkt im Vakuum zweimal über Natrium destilliert. Im Rückstand blieben nur ganz geringfügige Mengen an Schmierem; das farblose Öl siedet bei 130^o (12 mm)

$$\alpha_D = + 194,3^{\circ}, d_4^{14} = 0,9234, n_D^{14} = 1,5167 \quad M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24}\sqrt{2} = 66,14, \text{gef.} = 66,8$$

0,1585 gr Subst. gaben 0,5102 gr CO₂ und 0,1677 gr H₂O

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{24} \quad \text{Ber. C } 88,23 \quad \text{H } 11,77\% \\ \text{Gef. } \text{ „ } 87,82 \quad \text{ „ } 11,83\% \end{array}$$

Dass in diesem Kohlenwasserstoff kein α -Seline ne mehr vorliegen kann, folgt ausser aus den abweichenden physikalischen Konstanten auch aus der Tatsache, dass daraus kein krystallisiertes Chlorhydrat mehr entsteht, während α - und β -Seline ne in guter Ausbeute ein bei 72^o schmelzendes Dichlorhydrat liefern¹⁾.

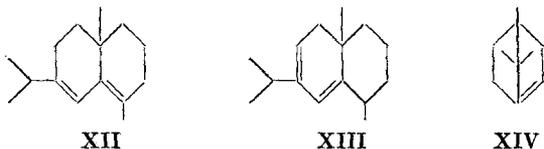
Aus dem Umstande, dass beim Dehydrieren von Terpinem mit Schwefel eine weit bessere Ausbeute an Cymol erhalten wurde als aus Limonen²⁾, war zu erwarten, dass man auch bei der analogen Behandlung des invertierten Seline ns (X und XI) mehr Eudalin gewinnen müsse als aus α - oder β -Seline ns. Es ist ja leicht begrifflich, dass die Verbindungen mit ausschliesslich cyclischen Doppelbindungen glatter in die

¹⁾ Ber. von *Schimmel & Co.*, 1910, I. 95 (C. 1910, I. 1719).

²⁾ Helv. 5, 356 (1922).

aromatischen Grundkörper übergehen können. 15,5 gr des invertierten Selinens wurden mit 7,5 gr Schwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung mehrere Stunden von 180° bis auf 250° erhitzt und dann im Vakuum destilliert. Die erhaltenen 8,2 gr Öl destillierte man nochmals über Natrium, wobei neben 1,6 gr Vorlauf 4,5 gr vom Sdp. 138°—145° (12 mm) erhalten wurden. Daraus wurde über das Pikrat in der üblichen Weise 3,0 gr Eudalin erhalten entsprechend einer Ausbeute von etwa 20%, also das Doppelte der früher aus α - oder β -Selinen gewonnenen Menge¹⁾.

Die auf Grund von Analogieschlüssen angenommene Konstitution X und XI für das invertierte Selinen durch Abbauprobieren prüfen zu wollen, wäre äusserst wenig aussichtsreich, wie auch unsere Erfahrungen beim ähnlich gebauten Cadinen²⁾ zeigen. Dagegen ist noch eine andere Frage zu erwägen: ob Doppelbindungen bei den Verbindungen X und XI nicht die Neigung besitzen, in Konjugation zu treten, entsprechend z. B. den Formeln XII und XIII. Wir halten es für unwahrscheinlich, dass derartige Verbindungen bei der Invertierung entstehen könnten und gegenüber der Einwirkung von Säuren beständig wären.



Bei den Verbindungen XII und XIII geht nämlich eine Doppelbindung von einem Kohlenstoffatom aus, das beiden Ringen gemeinsam ist. In der Campher- und der Pinenreihe haben sich analog gebaute Verbindungen (Typus XIV) als nicht existenzfähig erwiesen³⁾ und man darf wohl annehmen, dass auch in der hydrierten Naphtalinreihe eine solche Konfiguration mindestens unbeständig sein wird. Da cyclische konjugierte Doppelbindungen durch Natrium und Amylalkohol ein Mol. Wasserstoff aufnehmen, bestand die Möglichkeit, obige Frage experimentell zu prüfen. Wir behandelten daher das invertierte Selinen mit einem grossen Überschuss von Natrium in siedender Amylalkohollösung. Der regenerierte und zweimal über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff zeigte

$$d_4^{13} = 0,9187, n_D^{13} = 1,5093, M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 66,14, \text{ gef.} = 66,33$$

¹⁾ Helv. 5, 364 (1922).

²⁾ Vergl. eine spätere Abhandlung.

³⁾ Vergl. z. B. Ruzicka und Trebler, Helv. 4, 567 (1921).

Es liegt also noch immer ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff vor. Ein Dihydroselinen müsste übrigens eine Dichte von höchstens 0,905 aufweisen.

Im invertierten Seline kann danach keine wesentliche Menge eines Kohlenwasserstoffs mit konjugierter Doppelbindung enthalten sein, sondern es werden ihm sehr wahrscheinlich die Formeln X und XI zukommen.

3. Über die Sesquiterpenalkohole des Selleriesamenöls.

Ausser dem Seline ist aus den hochsiedenden Anteilen des genannten Öls nur noch das Sedanolid von *Ciamician* und *Silber*¹⁾ isoliert worden²⁾. Dieses Lacton besitzt den Sdp. 185° (17 mm) und da im Selleriesamenöl noch eine Fraktion zwischen Seline und Sedanolid enthalten ist, prüften wir diese auf ihren Gehalt an Sesquiterpenalkoholen.

Der Anteil vom Sdp. 140—170° (12 mm) aus 1,2 kg Selleriesamenöl der Firma *Schimmel & Co.* wurde zur Verseifung der meistens neben den Alkoholen vorhandenen Ester derselben mit alkoholischer Kalilauge gekocht und nach der Aufarbeitung das Öl in einem *Ladenburg*-Kolben im Vakuum mehrmals fraktioniert. Schliesslich wurde die 5 gr betragende Fraktion vom Sdp. 157—164° (12 mm) näher untersucht.

$n_D^{20} = + 4,7^\circ$, $d_4^{15} = 0,9618$. $n_D^{19} = 1,5049$, M_D ber. f. $C_{15}H_{26}O$ $[\bar{1}] = 68,12$, gef. = 68,45

0,1132 gr Subst. gaben 0,3374 gr CO_2 und 0,1199 gr H_2O

0,0959 gr Subst. gaben 0,2855 gr CO_2 und 0,1025 gr H_2O

$C_{15}H_{26}O$ Ber. C 81,08 H 11,71%

Gef. „ 81,28; 81,21 „ 11,85; 11,96%

Im Selleriesamenöl sind also in einer Menge von höchstens 1% Sesquiterpenalkohole, in der Hauptsache bicyclischer Natur und von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$, enthalten. Um zu sehen, ob sich die Alkohole vielleicht vom Seline ableiten, wurde ein Teil in absolut ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt; es konnte dabei aber kein krystallisiertes Chlorhydrat erhalten werden.

Weiter wurde die Umsetzung mit Phtalsäure-anhydrid untersucht und zu diesem Zwecke 3,5 gr der Alkohole mit der gleichen Gewichtsmenge Phtalsäure-anhydrid einige Stunden auf 140° erhitzt. In der üblichen Weise wurde aus der entstandenen Phtalestersäure etwa 1 gr eines bei

¹⁾ B. 30, 492, 1419 (1897).

²⁾ Das daneben noch wahrscheinlich vorkommende Sedanonsäure-anhydrid konnte nicht als solches isoliert werden.

158—163° (12 mm) siedenden zähflüssigen Öls erhalten, das also aus einem oder mehreren primären oder sekundären Alkoholen besteht und wegen der geringen Menge nicht genauer untersucht werden konnte. Der nicht mit Phtalsäure-anhydrid reagierende Anteil wurde nach vorhergehendem Kochen mit alkoholischer Kalilauge im Vakuum destilliert. Etwa 1 gr sott bei ca. 160° (12 mm) und bestand also aus tertiären Alkoholen, während der Vorlauf von etwa 1 gr (Sdp. 130 bis 135°, 12 mm) wohl Sesquiterpene enthielt, die aus den tertiären Alkoholen durch Wasserabspaltung mittels Phtalsäure-anhydrid entstanden sind.

Schliesslich wurde noch die Gesamtmenge der Alkohole mit Schwefel dehydriert, ohne dass jedoch dabei ein Naphtalinkohlenwasserstoff (über das Pikrat) isoliert werden konnte. Es ist danach möglich, dass sich die vorhandenen Sesquiterpenalkohole nicht vom Hydronaphtalinring ableiten. Auch die gefundene $d = 0,9618$ dürfte wohl für einen derartigen Alkohol zu tief sein, da z. B. Cadinol $d = 0,9720$ und Eudesmol $d = 0,9884$ aufweisen. Allerdings sind unsere Erfahrungen in dieser Richtung für eine sichere Schlussfolgerung noch zu gering.

Anhang.

Über Versuche zur Dehydrierung einiger Sesquiterpenverbindungen¹⁾.

(Mitarbeitet von *Fr. Liebl* und *S. Pontalti*.)

Im folgenden sei noch kurz die Dehydrierung solcher Substanzen beschrieben, bei denen auf Grund der physikalischen Konstanten und teilweise auch unserer Kenntnisse über die Konstitution (wie z. B. beim α -Santalen) die Entstehung von Naphtalinkohlenwasserstoffen nicht wahrscheinlich war. Diese Versuche wurden hauptsächlich in der Absicht unternommen, einen Beitrag zur Kenntnis der Dehydrierungsreaktion mit Schwefel zu gewinnen. Es gelangten jeweils auf 1 Mol. des Sesquiterpens 3 Atome Schwefel zur Anwendung; erhitzt wurde von 180—250° bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Die Destillate der Dehydrierungsprodukte wurden in verschiedene Fraktionen zerlegt und diese dann einzeln in heisser alkoholischer Lösung mit geringen Mengen Pikrinsäure versetzt und in Porzellanschalen verdunsten gelassen. Während sich beim Vorhandensein auch ganz geringer Mengen eines

¹⁾ Wir verdanken dieselben der Liebenswürdigkeit der Firma *Schimmel & Co.*

Naphtalinkohlenwasserstoffs entweder am Boden oder meistens am Rande der Schale das Pikrat in Nadelchen abscheidet, das schon am Aussehen nach dem Aufstreichen auf Ton (ohne die Krystallform zu zerstören!) von den glänzenden schwachgefärbten Blättchen der Pikrinsäure unterschieden werden kann, wurde bei diesen Versuchen immer nur unveränderte Pikrinsäure beobachtet, wonach also die Entstehung von Naphtalinkohlenwasserstoffen als ausgeschlossen erscheint. Zur Illustrierung der Empfindlichkeit der Methode sei noch erwähnt, dass wir so in anderen Fällen auch schon kaum 1-proz. Ausbeuten an einem Naphtalinkohlenwasserstoff glatt nachweisen konnten. Bei den hier angeführten Sesquiterpenen ist demnach das Vorliegen eines einfachen Hydronaphtalinringes unwahrscheinlich.

Caryophyllen. Aus 50 gr des aus dem Nelkenstielöl gewonnenen Kohlenwasserstoffs entstand ein Dehydrierungsprodukt, in der Hauptsache vom Sdp. 130—150° (12 mm), das nach einmaligem Destillieren über Natrium nur wenig gefärbt erscheint und kein Pikrat gibt. Auch nach der Untersuchung von *Semmler* und *Mayer*¹⁾ ist es ziemlich sicher, dass dem bicyclischen Caryophyllen kein Hydronaphtalinring zukommt.

*Santalen*²⁾. Die Sesquiterpene des ostindischen Sandelholzöls bestehen nach *Semmler*³⁾ aus dem tricyclischen α -Santalen, das entsprechend seiner Konstitution beim Dehydrieren keinen Naphtalinkohlenwasserstoff liefern kann, und dem bicyclischen β -Santalen unbekannter Konstitution, das eine ähnliche Dichte wie Caryophyllen besitzt, daher wohl auch keinen hydrierten Naphtalinring enthält. Es ist allerdings möglich, dass ausser diesen beiden auch noch andere Sesquiterpene im Sandelholzöl enthalten sind. Bei der Dehydrierung bildet sich ein von 130—180° (12 mm) siedendes Öl, aus dem kein Pikrat entsteht.

Weiter untersuchten wir mit negativem Erfolge zwei einheitlich tricyclische Sesquiterpene, bei denen also ein Naphtalinkohlenwasserstoff nur durch Sprengung einer Ringbindung hätte entstehen können. Es ist aber dennoch möglich, dass bei diesen Sesquiterpenen ein Hydronaphtalinring mit einer weiteren beständigen Ringbindung vorliegt.

Cedren. Der aus der entsprechenden Fraktion des Cedernholzöls durch Destillieren über Natrium gewonnene Kohlenwasserstoff gab

¹⁾ B. 44, 3657 (1911).

²⁾ Bearbeitet von *Fr. Liebl*.

³⁾ B. 43, 1893 (1910).

beim Dehydrieren in ca. 40-proz. Ausbeute ein Destillat, das nach den physikalischen Konstanten aus unverändertem Cedren zu bestehen scheint und kein Pikrat liefert.

*Patschuli-alkohol*¹⁾). Der bei 55° schmelzende Alkohol wurde durch Erhitzen mit Ameisensäure²⁾ ins Sesquiterpen übergeführt, das beim Dehydrieren ein im Vakuum nicht destillierbares Harz lieferte.

Zürich, Chem. Inst. der Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XV³⁾.

Über die Sesquiterpenfraktionen des Ysop-öls, des Eucalyptus globulus-öls, des Gurjunbalsams und über das Guajol

von

L. Ruzicka, S. Pontalti und Fr. Balas⁴⁾.

(30. VIII. 23.)

A. Über die Sesquiterpenverbindungen des Ysopöls.

Die Labiate *Hyssopus officinalis* wird sowohl in Südfrankreich wie auch in Deutschland zur fabrikmässigen Ölgewinnung angepflanzt. Bei unserer Untersuchung gelangte ein Öl letzterer Herkunft von den Pflanzungen der Firma *Schimmel & Co.* in Miltitz zur Verwendung. Durch die Untersuchungen im Laboratorium dieser Firma⁵⁾ wurde im Ysopöl die Anwesenheit von β -Pinen, l-Pinocamphon und eines nicht näher untersuchten Alkohols vom Sdp. 221—222° nachgewiesen; nebenbei wird dann noch erwähnt, dass die höhersiedenden Anteile des Öls aus Verbindungen der Sesquiterpenreihe zu bestehen scheinen.

¹⁾ Bearbeitet von *S. Pontalti*.

²⁾ *Schimmel*, Ber. **1904**, I. 74.

³⁾ XIV. Mitt. Helv. **5**, 846 (1923).

⁴⁾ Letzterer bearbeitete den Abschnitt D.

⁵⁾ Ber. von *Schimmel & Co.*, **1908**, I. 119; **1909**, II. 125; *Wallach-Festschrift*. Göttingen **1909**, 414.

Die von 110—180° (12 mm) siedenden Anteile aus 1 kg Ysopöl wurden zur Verseifung vielleicht vorhandener Ester und gleichzeitiger Entfernung saurer Bestandteile einige Stunden mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Das regenerierte neutrale Produkt wurde im *Ladenburg*-Kolben mehrmals bei 12 mm fraktioniert. Die dabei unter 140° siedenden Anteile lieferten nach einmaliger Destillation über Natrium etwa 30 gr des nicht ganz reinen Sesquiterpens vom Sdp. 120—130° (12 mm); die 25 gr betragende Sesquiterpenalkoholfraktion sott von 145—160° (12 mm).

Untersuchung des Sesquiterpens C₁₅H₂₄.

Zur Orientierung wurde zunächst eine Fraktion vom Sdp. 122 bis 123° (12 mm) analysiert und dabei im Mittel C 86,5% und H 11,8% gefunden. Da also das Öl noch 1,7% Sauerstoff enthielt, wurde es wiederholt über Natrium destilliert und die fortlaufende Prüfung zeigte, dass es so nur äusserst schwer vollständig von Sauerstoff zu befreien ist. Nach der sechsten Destillation zeigte das Produkt folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \text{C } 87,5\% \text{ und H } 11,5\% \quad d_4^{19} &= 0,9128 \quad n_D^{19} = 1,5032 \\ M_D \text{ ber. für C}_{15}\text{H}_{24} \sqrt{2} &= 66,14, \text{ gef.} = 66,09 \end{aligned}$$

Trotzdem die Molekularrefraktion auf ein bicyclisches Sesquiterpen stimmt, das in dem Öl auch tatsächlich vorliegt, enthält dieses immer noch etwa 1% Sauerstoff. *F. W. Semmler* zeigte, dass sich die manchen Sesquiterpenen beigemengten sauerstoffhaltigen Substanzen unbekannter Natur durch Behandlung des Öls mit einer kleinen Menge Kaliumpermanganat wesentlich leichter entfernen lassen als durch Destillation über Natrium¹⁾. Es wurden daher 23 gr der obigen Fraktion mit einer Lösung von 18 gr Kaliumpermanganat (= etwa 1½ Atom Sauerstoff) in 1 Liter Wasser bis zum Verschwinden der Violettfärbung geschüttelt und das in Äther aufgenommene neutrale Produkt über Natrium destilliert. Das farblose bei etwa 125° (12 mm) siedende Öl erwies sich jetzt als reiner Kohlenwasserstoff.

$$\begin{aligned} d_4^{17} &= 0,9116 \quad n_D^{17} = 1,5012 \quad M_D \text{ ber. für C}_{15}\text{H}_{24} \sqrt{2} = 66,14, \text{ gef.} = 66,01 \\ 0,1025 \text{ gr Subst. gaben } 0,3310 \text{ gr CO}_2 \text{ und } 0,1104 \text{ gr H}_2\text{O} \\ \text{C}_{15}\text{H}_{24} \text{ Ber. C } 88,23 \quad \text{H } 11,77\% \\ \text{Gef. „ } 88,10 \quad \text{„ } 12,05\% \end{aligned}$$

¹⁾ Vergl. z. B. *Semmler* und *Spornitz*, B. **46**, 3703 (1913).

Nach den physikalischen Daten liegt also in der Hauptsache ein bicyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vor, das wahrscheinlich der Untergruppe der hydrierten Naphtalinderivate angehört. Es wurde daher der Dehydrierung unterzogen. 5 gr des Sesquiterpens erhitzte man mit 2,5 gr Schwefel von 180—250° bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Das Vakuumdestillat des Reaktionsproduktes wurde nochmals über Natrium destilliert und die erhaltenen 1 gr des blauen von 130—160° (12 mm) siedenden Öls wurden zur Prüfung auf vorhandenen Naphtalin-kohlenwasserstoff mit einer alkoholischen Lösung von 0,3 gr Pikrin-säure versetzt und verdunsten lassen. Die abgeschiedenen Krystalle, denen keine Pikrinsäure beigemischt war, wurden zur Entfernung anhaf-tenden Öls auf Ton gestrichen und dann zweimal aus Alkohol umkrystal-lisiert. Die erhaltenen orangegelben Nadelchen schmelzen bei 115° und sind nach der Mischprobe mit Cadalin-pikrat identisch. Aus dem gesamten Pikrat wurde durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge der Kohlenwasserstoff regeneriert, durch Vakuumdestillation gereinigt und in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Trinitroresorcin versetzt. Die abgeschiedenen gelben Nadelchen bestehen nach dem Smp. und Mischprobe von 139° aus Cadalinstyphnat. Es sind also danach im Ysopöl etwa 2—3% eines¹⁾ bicyclischen Ses-quiterpens vom Cadinen-typus enthalten.

Untersuchung der Sesquiterpenalkohole.

Die oben erwähnten 25 gr der Sesquiterpenalkoholfraction vom Sdp. 145—160° (12 mm) wurden mehrmals im Vakuum fraktioniert und zwei verschiedene Anteile analysiert:

a) Sdp. 145—146° (12 mm), dickflüssiges schwach grünlich gefärbtes Öl.

0,1308 gr Subst. gaben 0,3929 gr CO_2 und 0,1339 gr H_2O

$C_{15}H_{24}O$ Ber. C 81,75 H 10,99%

$C_{15}H_{26}O$ „ „ 81,08 „ 11,71%

Gef. „ 81,94 „ 11,46%

b) Sdp. 155—156° (12 mm), dickflüssiges grünlich gefärbtes Öl.

0,1610 gr Subst. gaben 0,4812 gr CO_2 und 0,1673 gr H_2O

Ber. s. unter a.

Gef. C 81,55 H 11,62%

$d_4^{18} = 0,9705$ $n_D^{18} = 1,5059$

M_D ber. für $C_{15}H_{24}O \sqrt{2} = 67,66$, gef. = 67,39

M_D ber. für $C_{15}H_{26}O \sqrt{1} = 68,12$, gef. = 67,85

¹⁾ Es kann natürlich auch ein Gemisch mehrerer Sesquiterpene vorliegen.

Weder nach den Analysenwerten, noch nach der Molekularrefraktion lässt sich zuverlässig entscheiden, ob der Alkohol die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ besitzt oder zwei Atome Wasserstoff weniger enthält. Aus der unten mitgeteilten Untersuchung des aus dem Alkohol entstandenen Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ folgt jedoch, dass mindestens die Hauptmenge des Alkohols die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ aufweisen muss. Daneben dürfte dann noch ein unbekannter Begleitkörper vorhanden sein.

Behandlung der Sesquiterpenalkohole mit Phtalsäure-anhydrid.

Um zu sehen, ob in der Alkoholfraktion vom Sdp. 145—160° (12 mm) auch primäre oder sekundäre Alkohole enthalten seien, erhitzte man die ganze Menge mit dem gleichen Gewicht fein gepulverten Phtalsäure-anhydrids 12 Stunden auf 130°. Nach dem Aufnehmen in Äther und Trennen mit verdünnter Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile, wurden die beiden Anteile durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge verseift und die erhaltenen Produkte destilliert. Der aus der Phtal-estersäure gewonnene primäre oder sekundäre Alkohol (Sdp. ca. 150° bei 12 mm) wurde wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht. Die mit Phtalsäure-anhydrid nicht in Reaktion getretene Substanz erwies sich nach dem Sdp. als etwa zu gleichen Teilen aus einem Sesquiterpenalkohol und einem Sesquiterpen bestehend. Letzteres ist aus einem Teil des tertiären Sesquiterpenalkohols durch Wasser-erspaltung entstanden (vergl. darüber nächsten Abschnitt).

Der so zurückgewonnene Sesquiterpenalkohol, der tertiärer Natur sein muss, siedet in der Hauptsache bei 150—152° (12 mm) als grünliches dickflüssiges Öl.

0,1136 gr Subst. gaben 0,3392 gr CO_2 und 0,1141 gr H_2O

0,1168 gr Subst. gaben 0,3493 gr CO_2 und 0,1193 gr H_2O

$C_{15}H_{24}O$ Ber. C 81,75 H 10,99%

$C_{15}H_{26}O$ „ „ 81,08 „ 11,71%

Gef. „ 81,45; 81,58 „ 11,24; 11,43%

$d_4^{17} = 0,9784$ $n_D^{17} = 1,5096$

M_D ber. für $C_{15}H_{24}O \sqrt{2} = 67,66$, gef. = 67,26

M_D ber. für $C_{15}H_{26}O \sqrt{1} = 68,12$, gef. = 67,89

Auch hier wird dem Alkohol vielleicht die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ zukommen; bei der Beurteilung der Analysenresultate ist zu berücksichtigen, dass die vor der Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid im ursprünglichen Alkoholgemisch enthaltene Verunreinigung sich hier

infolge der Entfernung von etwa der Hälfte der Alkohole in doppeltem Prozentgehalte vorfinden kann.

Zur Dehydrierung wurde der Alkohol zunächst durch zweistündiges Kochen mit 85-proz. Ameisensäure ins Sesquiterpen übergeführt und dieses in der oben beschriebenen Weise mit Schwefel behandelt, wobei die Entstehung von Cadalin durch Smp. und Mischprobe des Pikrats (115°) und Styphnats (139°) nachgewiesen werden konnte.

Über das bei der Behandlung der Alkohole mit Phtalsäure-anhydrid gebildete Sesquiterpen.

Das Sesquiterpen, dessen Gewinnung im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, siedet nach dem Destillieren über Natrium bei 123—125° (12 mm) als farbloses Öl.

0,1113 gr Subst. gaben 0,3594 gr CO₂ und 0,1192 gr H₂O

0,1500 gr Subst. gaben 0,4856 gr CO₂ und 0,1564 gr H₂O

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 88,08; 88,31 „ 11,99; 11,67%

d₄¹⁶ = 0,9115 n_D¹⁶ = 1,5045 M_D ber. für C₁₅H₂₄ \bar{z} = 66,14, gef. = 66,33

Danach liegt also ein bicyclisches Sesquiterpen vor, das nach seiner Dichte wohl zu den Hydronaphtalinderivaten zu zählen ist. 4,7 gr des Kohlenwasserstoffs wurden daher in der beschriebenen Weise dehydriert und auch hier über das Pikrat und Styphnat (Smp. und Mischprobe) die reichliche Entstehung von Cadalin nachgewiesen. Sowohl daraus, wie aus der Bildung des Cadalins aus dem durch Phtalsäure-anhydrid nicht angegriffenen Anteil des Alkoholgemisches ist zu folgern, dass die in der Hauptsache tertiären Sesquiterpenalkohole C₁₅H₂₆O des Ysopöls bicyclische Verbindungen vom Cadinen-typus darstellen (Gehalt im Öl etwa 2%).

B. Über die Sesquiterpenverbindungen im Öl von *Eucalyptus globulus*.

Im Nachlauf der ätherischen Öle der verschiedenen *Eucalyptus*-arten ist hauptsächlich durch die zahlreichen Untersuchungen von *Baker* und *Smith* meistens der feste Sesquiterpenalkohol Eudesmol nachgewiesen worden. Daneben wird auch oft das Vorkommen von Sesquiterpenen in den gleichen Ölen erwähnt¹⁾. Nur im wichtigsten der

¹⁾ Proceed. Roy. Soc. **45**, 267 (1911).

Eucalyptusöle — in dem von *E. globulus* — fanden Schimmel & Co.¹⁾ einen isomeren Alkohol, das Globulol $C_{15}H_{26}O$ vom Smp. 88° auf. Baker und Smith²⁾ geben dann allerdings an, auch in diesem Öle Eudesmol neben einem Sesquiterpen nachgewiesen zu haben.

Den von uns untersuchten Nachlauf verdanken wir der Firma Schimmel & Co. Den von $115\text{--}140^{\circ}$ (12 mm) siedenden Anteil destillierten wir wiederholt über Natrium und Kalium, bis das Metall nicht mehr angegriffen wurde. Die Hauptmenge siedet jetzt von $122\text{--}131^{\circ}$ (12 mm) als farbloses vollständig aus Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ bestehendes Öl, wovon zwei verschiedene Fraktionen (*a* und *b*) näher untersucht wurden:

a) Sesquiterpen vom Sdp. $124\text{--}127^{\circ}$ (12 mm).

0,1053 gr Subst. gaben 0,3417 gr CO_2 und 0,1151 gr H_2O

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,23 H 11,77%
Gef. „ 88,53 „ 12,23%

$d_4^{20} = 0,9078$ $n_D^{20} = 1,4968$ $\alpha_D = -12,1^{\circ}$

M_D ber. für $C_{15}H_{24}$ $[\bar{1}] = 64,41$, für $C_{15}H_{24}$ $[\bar{2}] = 66,14$, gef. = 65,80

9,4 gr dieses in der Hauptsache anscheinend bicyclischen Sesquiterpens wurden mit 4,6 gr Schwefel in der üblichen Weise dehydriert und das Destillat mit Natrium erhitzt und fraktioniert. Es werden so 3 gr eines bei $130\text{--}145^{\circ}$ und 1,5 gr eines bei $145\text{--}160^{\circ}$ (12 mm) siedenden blauen Öls erhalten. Aus beiden Anteilen wurden durch Zusatz von etwas Pikrinsäure in alkoholischer Lösung geringe Mengen eines dunkelgefärbten Pikrats abgeschieden; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen die schwarzen glänzenden Nadelchen bei 122° und geben beim Erhitzen mit Ammoniak ein blaues Öl. Die erhaltene Menge war für eine weitere Untersuchung unzureichend³⁾.

¹⁾ Ber. Schimmel & Co., 1904, I. 45.

²⁾ A research on the eucalypts of Tasmania, Hobart 1912, 96; vergl. auch Gilde-meister, Äther. Öle, Leipzig 1916, III. 261, Anm. 1, wonach auf Grund der Angaben von A. F. Collins, Chemist and Drugist 67, 103 (1905), über die genaue botanische Herkunft der im Handel als Globulusöle bezeichneten Eucalyptusöle einiger Zweifel besteht.

³⁾ Nach A. E. Sherndal, Am. Soc. 37, 167, 1537 (1915), zeigt das schwarze Pikrat des blauen Sesquiterpenkohlenwasserstoffs Azulen den Smp. 118° ; ob hier Identität vorliegt, bleibt einer Untersuchung mit grösseren Materialmengen vorbehalten. Sherndal erwähnt übrigens (l. c.) durch Behandlung von Eucalyptusöl mit Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid ein grünblaues Öl erhalten zu haben.

b) Sesquiterpen vom Sdp. 127—131° (12 mm).

0,1240 gr Subst. gaben 0,4003 gr CO₂ und 0,1316 gr H₂O

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 88,08 „ 11,88%

$d_4^{20} = 0,9172$ $n_D^{20} = 1,5001$ $\alpha_D = - 4,3^{\circ}$

M_D ber. für C₁₅H₂₄ | $\bar{1}$ = 64,41, für C₁₅H₂₄ | $\bar{2}$ = 66,14, gef. = 65,46

Aus diesem Sesquiterpen¹⁾ konnte kein krystallisiertes Chlorhydrat erhalten werden. Da es seinen Daten nach wohl grösstenteils aus einem Hydronaphtalinderivat bestehen dürfte, wurde es der Dehydrierung mit Schwefel unterworfen. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitungsweise erhielt man dabei in etwa 10-proz. Ausbeute Cadalin, das durch Smp. und Mischprobe des Pikrats und Styphnats identifiziert wurde.

Der von 140—170° (12 mm) siedende Anteil des Eucalyptus globulus-öls, der die Sesquiterpenalkohole enthalten muss, wurde zunächst mit alkoholischer Kalilauge gekocht und dann der neutrale Anteil in mehrere Fraktionen zerlegt. Aus keiner schied sich jedoch das krystallisierte Globulol ab. Es wurde daher zur Orientierung der von 150—160° (12 mm) siedende ölige rohe Sesquiterpenalkohol ($d_4^{18} = 0,9879$) durch einstündiges Kochen mit 85-proz. Ameisensäure ins Sesquiterpen übergeführt und dieses dann mit Schwefel dehydriert. Auch hier konnte das in mindestens 10-proz. Ausbeute entstandene Cadalin über das Pikrat und Styphnat (Smp. und Mischprobe) identifiziert werden.

Es finden sich also danach bei den Sesquiterpenverbindungen des Eucalyptus globulus-öls bicyclische Vertreter des Cadinentypus vor, im Gegensatz zu den anderen Eucalyptus-ölen, die das Eudesmol (= Eudesmol-typus) enthalten.

C. Zur Kenntnis des Guajols.

Dieser bei 91° schmelzende linksdrehende Alkohol C₁₅H₂₆O gehört zu den verhältnismässig wenigen Sesquiterpenverbindungen, die in verschiedenen ätherischen Ölen vorkommen. Es wurde bisher nachgewiesen in den Ölen aus Guajak-harz²⁾, Balnesia sarmienti²⁾, Callitris³⁾

¹⁾ Die beiden Sesquiterpene *a* und *b* zeigen ähnliche Daten, wie die von Schimmel & Co. durch Behandeln des krystallisierten Globulols mit Ameisensäure gewonnenen Kohlenwasserstoffe, wobei zu berücksichtigen ist, dass unser Produkt nicht scharf in die Endfraktionen zerlegt wurde. Vergl. *Gildemeister*, Äther. Öle, Leipzig 1916, III. 266.

²⁾ *Semmler*, Äther. Öle, Leipzig 1906, III. 238.

³⁾ *Baker* und *Smith*, A research on the pines of Australia, Sydney 1910, 56 ff.; Ref. in *Schimmel* Ber., 1911, I. 26.

und wahrscheinlich auch im Ladanumöl¹⁾. Ob der aus Gonystylus Miquelianus²⁾ erhaltene Sesquiterpenalkohol tatsächlich das dem Guajol entsprechende rechtsdrehende Isomere vorstellt, bleibt noch ungewiss.

Das Guajol ist nach Untersuchungen von *Semmler* und *Mayer*³⁾ und *Semmler* und *Risse*⁴⁾ eine bicyclische Verbindung. Auf Grund der Bestimmung der Veresterungsgeschwindigkeit von *A. Gandurin*⁵⁾ scheint die Alkoholgruppe des Guajols tertiär gebunden zu sein. Im Einklang damit steht unsere Beobachtung, dass Guajol mit Phtalsäure-anhydrid auch bei 130° keine Phtalestersäure liefert. Uns interessierte dann die Frage, ob das Guajol zu den Hydronaphthalinderivaten gehört. Für die Dehydrierung wurde zunächst aus dem Alkohol das Sesquiterpen hergestellt. *O. Wallach*⁶⁾ erwähnt, dass das Guajol weniger zur Wasserabspaltung neigt als verschiedene andere Sesquiterpenalkohole und erhitzte es daher zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs mit Zinkchlorid. *Gadamer* und *Amenomija*⁷⁾ wandten für den gleichen Zweck Kaliumbisulfat an. Wir versuchten die Wasserabspaltung mit Ameisensäure durchzuführen, was auch bei Einhaltung bestimmter Bedingungen in befriedigender Weise gelingt.

18 gr Guajol vom Smp. 91° wurden mit 36 gr 85-proz. Ameisensäure $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Der schwach bläulich gefärbte Kohlenwasserstoff wurde durch zweimaliges Destillieren über Natrium gereinigt; man erhält so 11,5 gr eines farblosen Öls vom Sdp. 128—130° (12 mm). Bei längerem Erhitzen, besonders mit noch stärkerer Ameisensäure, ist die Ausbeute geringer und das Reaktionsprodukt tief blau gefärbt, ähnlich wie beim Arbeiten mit Zinkchlorid und Kaliumbisulfat.

0,0915 gr Subst. gaben 0,2953 gr CO₂ und 0,0955 gr H₂O

C₁₅H₂₄ Ber. C 88,23 H 11,77%

Gef. „ 88,04 „ 11,68%

$\alpha_D = -16,8^\circ$ $d_4^{19} = 0,9115$ $n_D^{19} = 1,5022$

M_D ber. für C₁₅H₂₄, $\sqrt{2} = 66,14$, gef. = 66,13.

¹⁾ *E. J. Emmanuel*, Arch. der Pharm. **250**, 111 (1912); vergl. auch *Schimmel* Ber. **1912**, II. 71.

²⁾ *Eyken*. R. **25**, 44 (1906).

³⁾ B. **45**, 1391 (1912).

⁴⁾ B. **46**, 2305 (1913).

⁵⁾ B. **41**, 4359 (1908).

⁶⁾ A. **279**, 395 (1894).

⁷⁾ Arch. der Pharm. **241**, 22 (1903).

Hauptsächlich auf Grund der Dichte wäre es nicht ausgeschlossen, dass das Guajen ein Hydronaphtalinderivat sein könnte. Es konnte jedoch daraus kein Naphtalinkohlenwasserstoff gewonnen werden. Bei der Dehydrierung mit Schwefel erhält man ein tief blau gefärbtes Öl vom Sdp. 130—160° (12 mm), das gleich dem oben aus dem Sesquiterpen des Eucalyptus globulus gewonnenen in geringer Menge ein in schwarzen Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Smp. ca. 115° lieferte¹⁾. Mit dem gleich schmelzenden Cadalinpikrat gibt das Produkt eine starke Schmelzpunktsdepression. Auch hier kann erst eine genauere Untersuchung mit grösseren Mengen weitere Aufklärung bringen. Dehydriert man das Globulol selbst mit 3 Atom Schwefel, so werden die gleichen Resultate erhalten. Da es unsicher ist, ob man aus dem Nichtauftreten eines Naphtalinkohlenwasserstoffs bei der Dehydrierung positive Schlüsse ziehen darf, bleibt die Frage nach dem Grundring des Guajols vorläufig ungelöst.

D. Zur Kenntnis der Gurjunene.

Die Sesquiterpene aus 250 gr Gurjunbalsam wurden durch Destillation über Natrium in folgende Fraktionen zerlegt:

Sdp. (12 mm)	gr	d_4^{15}	n_D^{15}	α_D	M_D
116—122	60	0,9281	1,5052	— 28,5°	65,21
122—126	100	0,9285	1,5047	— 14,8°	65,13
126—135	10	0,9372	1,5084	+ 17,2°	64,93

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{1} = 64,40$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 66,13$$

Nach *F. W. Semmler* und *W. Jakobowitz*²⁾ ist in den tiefersiedenden Anteilen hauptsächlich das tricyclische α -Gurjunen und in den höhersiedenden das gleichfalls tricyclische β -Gurjunen enthalten, wobei natürlich die Anwesenheit anderer Sesquiterpene nicht ausgeschlossen ist. Bei der Dehydrierung tricyclischer Sesquiterpene wurden bisher keine Naphtalinkohlenwasserstoffe erhalten³⁾. In Übereinstimmung

¹⁾ *A. E. Sherndal*, l. c., erhielt auch aus Guajakholzöl mit Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid eine Blaufärbung.

²⁾ *B.* **47**, 1141 (1914).

³⁾ Vergl. *Helv.* **6**, 853 (1923).

damit entstand auch beim Behandeln der obigen Mittelfraktion der Gurjunene mit Schwefel in 25-proz. Ausbeute ein von 120—150° (12 mm) siedendes blau¹⁾ gefärbtes Dehydrierungsprodukt, aus dem kein Pikrat gewonnen werden konnte.

Deussen und *Philipp*²⁾ zeigten, dass aus dem Chlorhydrat der Gurjunene beim Behandeln mit Natriumacetat ein Kohlenwasserstoff regeneriert wird, der nach seinen Daten in der Hauptsache aus einem Hydronaphtalinderivat bestehen könnte. Wir unterzogen daher dieses Produkt der Dehydrierung. Zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs benützten wir die Vorschrift von *Deussen* und *Philipp* mit der Abänderung, an Stelle von Natriumacetat mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge für die Chlorwasserstoffabspaltung anzuwenden. Der entstandene Kohlenwasserstoff wurde dann durch Destillation über Natrium in folgende Fraktionen zerlegt:

Sdp. (12 mm)	gr	d_4^{15}	n_D^{15}	α_D	M_D
118—123°	5	0,9193	1,5095	— 87,2	66,32
123—129°	40	0,9246	1,5101	— 38,1	66,00
129—134°	10	0,9283	1,5077	— 7,8	65,47

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 66,13$$

Es lag also auch hier in der Hauptsache ein bicyclisches Produkt mit der Dichte der Hydronaphtalinderivate vor. Um zu sehen, ob ein Endprodukt der Isomerisierung vorliegt, wurde der Kohlenwasserstoff einige Stunden mit der doppelten Gewichtsmenge 90-proz. Ameisensäure gekocht, wobei jedoch keine wesentliche Änderung der Eigenschaften eintrat. Die Daten der Mittelfraktion waren jetzt:

$$\text{Sdp. (12 mm) } 123\text{--}129^\circ \quad d_4^{15} = 0,9233 \quad n_D^{15} = 1,5105 \quad \alpha_D = - 39,0^\circ \quad M_D = 66,14$$

Durch katalytische Hydrierung wurde bestätigt, dass der Kohlenwasserstoff tatsächlich bicyclisch ist, da dabei ein Tetrahydro-sesquiterpen $C_{15}H_{28}$ entstand, während *Semmler* und *Jakubowitz* (l. c.) aus α - und β -Gurjunen nur Dihydroderivate erhielten. Die Hydrierung führten wir in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz aus. Das

¹⁾ Auch aus Gurjunbalsamöl entsteht nach *A. E. Sherndal* l. c. ein blaues Öl, das ein bei 122° schmelzendes schwarzes Pikrat liefert.

²⁾ A. 369, 56 (1909); 374, 105 (1910).

Produkt nahm dabei annähernd 2 Mol. Wasserstoff auf und war dann gegen Brom und Kaliumpermanganat gesättigt. Der Sdp. lag von 123—132° (12 mm). Eine Mittelfraktion (= $\frac{2}{3}$ der ganzen Menge) wurde näher untersucht:

Sdp. 125—130° (12 mm) $d_4^{15} = 0,9021$ $n_D^{15} = 1,4910$,

M_D ber. für $C_{15}H_{28} = 67,07$, gef. = 66,85

0,1076 gr Subst. gaben 0,3402 gr CO_2 und 0,1283 gr H_2O

0,1351 gr Subst. gaben 0,4283 gr CO_2 und 0,1621 gr H_2O

$C_{15}H_{28}$ Ber. C 86,55 H 13,45%

Gef. „ 86,23; 86,46 „ 13,34; 13,42%

Bei der Dehydrierung der isomerisierten Gurjunene mit Schwefel konnte weder aus den tiefer-, noch aus den höhersiedenden Anteilen ein Naphtalinkohlenwasserstoff gewonnen werden. Es folgt also daraus, dass entweder nicht alle bicyclischen Sesquiterpene, denen die Dichte von ca. 0,915—0,92 der Hydronaphtalinderivate zukommt, tatsächlich einen hydrierten Naphtalinring aufweisen müssen, oder aber es lassen sich nicht alle Hydronaphtalinderivate mit Schwefel in Naphtalinkohlenwasserstoffe überführen. Da sich bisher alle untersuchten bicyclischen Sesquiterpene von der angegebenen Dichte zu Naphtalinkohlenwasserstoffen dehydrieren liessen, bildet dieser Fall die erste Ausnahme.

Zürich, Chem. Inst. der Eidg. Techn. Hochschule.

Die katalytische Reduktion einiger Nitrile

von

H. Rupe und E. Hodel.

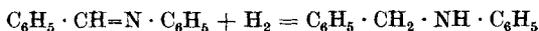
(31. VIII. 23.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ über die katalytische Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, unter gewöhnlichem Drucke und bei Zimmertemperatur, haben *K. Glenz* und der Eine von uns die Frage noch nicht beantworten können, welches der

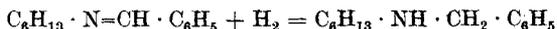
¹⁾ Helv. 5, 937 (1923).

Es hängt dann von verschiedenen Faktoren ab, ob sich mehr primäre Base bildet, oder ob mehr *Schiff'sche* Base und somit mehr sekundäre Base entsteht; das erstere wird der Fall sein, wenn das Aldim relativ beständig ist und sich leicht reduzieren lässt, das letztere, wenn das Aldim leicht zum Aldehyd hydrolysiert wird. Bei den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuchen ist die *Schiff'sche* Base stets gleich weiter reduziert worden, dagegen wird in der nächstfolgenden Abhandlung ein Fall beschrieben werden, wo ein solches Kondensationsprodukt in Mengen sich fassen liess, weil es wegen seiner eminenten Schwerlöslichkeit der weiteren Hydrierung sich entzog. Des weiteren wird gezeigt werden, an zwei Beispielen, wie leicht und vollständig sich *Schiff'sche* Basen zu sekundären Basen reduzieren lassen.

Wie der Versuch auf Seite 870 zeigt, liefert Benzonitril bei der Hydrierung verhältnismässig wenig Aldehyd und primäre Base neben viel sekundärer Base, die Reaktion verläuft also mehr nach dem zweiten Teile unserer Gleichung (VI, VII). Fängt man aber den Benzaldehyd mittelst Phenylhydrazin ab, dann kommt es nur in sehr untergeordneter Weise zur Bildung der *Schiff'schen* Base, neben viel mehr Aldehyd erhält man viel mehr primäre Base; rechnet man die Ausbeuten auf gleiche Mengen (25 gr) Ausgangsmaterial um, dann sind entstanden, ohne Phenylhydrazin: 3,2 gr Aldehyd, 4,6 gr primäre Base, 11,8 gr sekundäre Base. Dagegen mit Phenylhydrazin: 8,5 gr Aldehyd, 11 gr primäre und 1,8 gr sekundäre Base. Die grosse Menge primärer Base mag zum Teil auf die katalytische Reduktion des intermediär entstandenen Benzalphenylhydrazones zurückgeführt werden. Wie ein Versuch zeigt, verläuft indessen diese Hydrierung sehr langsam und nicht vollständig, so dass die Hauptmenge des Benzylamines durch direkte Reduktion des Aldimes entstanden ist. Es wird dann ferner gezeigt, dass *Schiff'sche* Basen leicht und fast quantitativ nach der von uns benützten Reduktionsmethode zu sekundären Basen hydriert werden, Benzyliden-anilin zu Phenylbenzylamin:



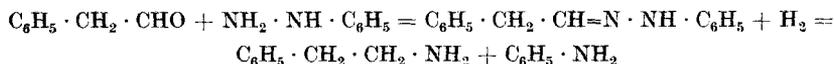
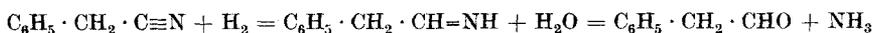
Benzyliden-hexylamin zu Benzylhexylamin:



bloss die Reduktion der *Schiff'schen* Base aus Phenylacetaldehyd und Phenyläthylamin gab kein klares Resultat, offenbar deshalb, weil dieses Kondensationsprodukt



gar nicht rein dargestellt werden konnte und leicht in die Komponenten gespalten wird, bevor sich Wasserstoff anlagern kann. Bei der Hydrierung des Benzylcyanides (und ganz analog scheinen sich andere fett-aromatische Nitrile, so wie die rein aliphatischen zu verhalten, wie aus unserer vorläufigen Mitteilung hervorgeht) verläuft die Reaktion ganz überwiegend nach der Seite der Bildung der *Schiff'schen* Base und der sekundären Amine. Man erhält hier sechsmals mehr sek. Diphenyläthylamin als primäres Phenyläthylamin; führt man aber die Reduktion in Gegenwart von Phenylhydrazin aus, dann überwiegt die Menge der primären Base, genau so, wie bei der Behandlung des Benzonitrils mit Wasserstoff und Phenylhydrazin. Es kommt in diesem Falle auch zur Bildung des Hydrazones, das dann wahrscheinlich gespalten wird zu Anilin und Phenäthylamin:



aber jedenfalls wird nur sehr wenig *Schiff'sche* Base gebildet, da der Phenäthylaldehyd vom Hydrazin abgefangen wurde.

Reduktion von Benzonitril.

25 gr reines Benzonitril wurden in einer Mischung von 125 cm³ Alkohol, 125 cm³ Wasser und 25 cm³ Essigester gelöst, mit 50 gr frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme verlief rasch. In 6 Stunden wurden 10,26 l verbraucht, was 89% der Theorie entspricht, indem sich für 2 H₂ 11,65 l berechnen. Bemerkenswert ist, dass die Wasserstoffaufnahme ganz gleichmässig verlief, d. h. es wurden während langen Perioden in gleichen Zeiten ungefähr gleiche Mengen Wasserstoff absorbiert.

Zeit in Std.	1	2	3	4	5	6
aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit. . . .	2 950	2 700	2 400	1 990	210	170
Total aufgenommen . .	2 950	5 650	8 050	10 040	10 250	10 420

Zur Aufarbeitung wurde die Reduktionsflüssigkeit, die stark nach Ammoniak roch, samt Nickelkatalysator der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem Alkohol und Essigester übergegangen waren,

destillierten reichliche Mengen Benzaldehyd, der sich deutlich am Geruch zu erkennen gab, über. Nach mehrstündigem Destillieren war die übergelassene Flüssigkeit immer noch trübe. Die Operation wurde deshalb unterbrochen, das Destillat mit verdünnter Salzsäure angesäuert (kongosauer) und ausgeäthert.

A. Ätherextrakt. Mit Magnesiumsulfat wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Zurück blieben 3,2 gr Benzaldehyd, der unter gewöhnlichem Druck bei 179—180° überging. Mit Phenylhydrazin lieferte er unter starker Erwärmung das Benzal-phenylhydrazon, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 155° krystallisierte.

B. Salzsäure Lösung. Es wurde nun so weiter gearbeitet, dass die von der Ätherlösung abgetrennte salzsäure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Das feste Gemisch von Salmiak und den Chlorhydraten der übergangenen Basen wurde dann im Trockenschrank bei 110° von den letzten Anteilen Feuchtigkeit befreit. Nachher wurde am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol behandelt, in welchem der Salmiak unlöslich, die Chlorhydrate der Basen hingegen löslich sind. Dieses Verfahren wurde später aufgegeben, da das Destillat auch das Chlorhydrat der mit Wasserdampf schwer flüchtigen Base, die zum grössten Teil im Destillationskolben zurückblieb, enthielt.

Zweckmässig wird die salzsäure Lösung mit Soda und wenig Natronlauge alkalisch gemacht und mit dem Kolbenrückstand vereinigt. Die gesamte Flüssigkeit wurde samt Nickelkatalysator im Extraktionsapparat ausgeäthert, eine Operation, die 3 Tage in Anspruch nahm. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass der Nickelkatalysator wegen seiner grossen Oberfläche die Basen ungemein stark adsorbiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Lösungsmittels blieben 16,4 gr flüssiges Basengemisch zurück. Zur Trennung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Bei 73—77° gingen unter einem Druck von 10 mm 4,6 gr einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit über, von stark basischem Geruch und der Eigenschaft, an der Luft rasch Kohlendioxyd anzuziehen und in ein krystallines Carbonat überzugehen. Es handelte sich um reines Benzylamin¹⁾. Zur näheren Charakterisierung wurde sein Thioharnstoffderivat dargestellt. Man vermischte unter Umrühren äquivalente Mengen von Benzylamin und Phenylsenföhl, wobei sich die Mischung stark erwärmte, um beim Abkühlen zu einer festen gelblichen Masse zu erstarren. Aus

¹⁾ Sdp.: 183° (korr.), A. 144, 305 (1867); 185° Rudolph, B. 12, 1297 (1879).

verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurde der Phenyl-benzylthioharnstoff in kurzen Prismen vom Smp. 152—153⁰¹⁾ erhalten.

Nach dem Abdestillieren der primären Base hinterblieb ein dunkelbrauner, flüssiger Rückstand im Gewichte von 11,8 gr. Man versetzte mit verdünnter Salzsäure, wobei ein dicker Brei eines weissen Chlorhydrates ausfiel. (Wenn nicht vorsichtig, langsam gearbeitet wird, verharzt sogleich ein Teil.) Das Salz wurde abgenutscht und in viel heissem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Allerdings gelang die Lösung nie vollständig, da infolge von Hydrolyse stets kleine Mengen verharzen, die nicht gelöst werden. Zweckmässig war ein Zusatz von etwas Tierkohle. Beim Erkalten krystallisierten glänzende, kleine Blättchen, oft auch grosse perlmutterglänzende Blätter aus vom Smp. 256⁰. Wie die Analyse zeigte, war es das Chlorhydrat des Dibenzylamins²⁾.

0,1469 gr Subst. gaben 0,0908 gr Ag Cl,
 $C_{14}H_{16}NCl$ Ber. Cl 15,20% Gef. 15,28%.

Das Dibenzylamin ist eine sekundäre Base und liefert als solche ein Nitrosamin. Das Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, durch Soda und wenig Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, die in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Base in Eisessig gelöst, mit zwei Tropfen Salzsäure und unter Eiskühlung bis zur bleibenden Reaktion auf Kaliumjodid-Stärkekleisterpapier mit doppeltnormaler Natriumnitritlösung versetzt. Das Nitrosamin war zuerst ölig, erstarrte aber bald beim Reiben mit einem Glasstabe. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde es in kleinen Blättchen vom Smp. 60—61^{0 3)} erhalten.

Aus 25 gr Benzonnitril wurden somit erhalten:

3,2 gr Benzaldehyd
4,6 gr Benzylamin
11,8 gr Dibenzylamin
<u>19,6 gr</u>

Reduktion von Benzonnitril in Gegenwart von Phenylhydrazin.

Ansatz: 20 gr Benzonnitril, 20 gr Phenylhydrazin, 100 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser, 20 cm³ Essigester, 40 gr frischer Nickelkatalysator. Die

¹⁾ Smp.: 153—154⁰ (*Dixon*).

²⁾ *Limpricht*, A. **144**, 313 (1867).

³⁾ Smp. 61⁰. *Walder*, B. **19**, 3288 (1886).

Wasserstoffaufnahme verlief wieder sehr gleichmässig und ziemlich rasch. Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden waren 1570 cm^3 verbraucht, und es konnte die Abscheidung von festem Benzal-phenylhydrazon beobachtet werden. Trotzdem ging die Wasserstoffaufnahme regelmässig weiter. Für 2 H_2 verlangt die Theorie $9,32\text{ l}$. Nach weitem $6\frac{1}{2}$ Stunden waren $10,08\text{ l}$ zugeführt, und es wurde nun die Hydrierung unterbrochen, da der Wasserstoffverbrauch stark abnahm. (In 5 Minuten 20 cm^3 .) Aus den Ablesungen ging hervor, dass nicht viel mehr als 4 H_2 angelagert worden sind.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	6	7	8
aufgenommen $\text{cm}^3\text{ H}_2$ in der Zeiteinheit .	2210	1750	1670	660 ¹⁾	1320 ²⁾	1450	810	160
Total aufgenommen .	2210	3960	5630	6290	7610	9060	9870	10030

Die Reduktionsflüssigkeit war von Nadelchen des Benzal-phenylhydrazons erfüllt. Der Geruch nach Ammoniak war sehr stark, und durch die Chlorkalkreaktion liess sich Anilin feststellen.

Nach mehrmaligem Ausäthern wurde eine rotgefärbte Lösung erhalten, die zwecks Trennung der nicht basischen Körper von den basischen mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) unter Eiskühlung tüchtig durchgeschüttelt wurde.

A. Ätherextrakt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der grösste Teil des Äthers verdunstet, wobei das Benzal-phenylhydrazon auskristallisierte. Aus Alkohol wurde es in gelben Nadeln vom Smp. 155° erhalten. Das Gewicht betrug 12 gr , was $6,8\text{ gr}$ Benzaldehyd entspricht.

B. Salzsäure Lösung. Diese wurde alkalisch gemacht, mit der Nickelsuspension vereinigt und im Extraktionsapparat ausgeäthert. Diese Operation dauerte wieder zwei Tage. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieben $21,0\text{ gr}$ Basengemisch zurück. Die Trennung gelang durch Destillation unter vermindertem Druck. Es destillierten bei $77\text{--}83^\circ$ unter 13 mm Druck $19,4\text{ gr}$ eines farblosen, flüssigen Gemisches von Anilin und primärer Base über. Da Benzylamin und seine Homologen bei guter Kühlung von salpetriger Säure nicht

¹⁾ Schüttelmaschine stehen geblieben.

²⁾ Unregelmässigkeiten mit dem Widerstand des Motors.

angegriffen werden, so gelingt es, diese Basen vom Anilin zu trennen¹⁾. In sehr starker Eiskühlung wurde zu den Chlorhydraten der Basen solange 2-n. Natriumnitritlösung aus einer Bürette zugetropft, bis alles Anilin in Diazosalz verwandelt war. Eine Probe, alkalisch gemacht, ergab keine Färbung mehr beim Versetzen mit Chlorkalk. Verbraucht wurden 49,4 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung, was 6,81 gr Natriumnitrit entspricht. Somit wurden 9,1 gr Anilin diazotiert. Die Lösung wurde sodann mit starkem Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Auszuäthern erwies sich als nicht vorteilhaft, da die Ätherschicht nur schwer von der stark alkalischen Lösung abgetrennt werden konnte. Dem Wasserdampfdestillat wurde durch Äther die primäre Base, Benzylamin, entzogen. Ihr Gewicht betrug 8,8 gr. Unter gewöhnlichem Druck destillierte sie bei 183—184° über.

Der Smp. des Thioharnstoffderivates lag bei 153°.

Aus dem Destillationskölbchen liessen sich noch 1,5 gr sekundäre Base gewinnen, die in ihr Chlorhydrat übergeführt wurde und den Smp. 256° zeigte.

Aus 20 gr Benzonitril (in Gegenwart von 20 gr Phenylhydrazin) wurden erhalten:

6,8 gr Benzaldehyd (aus Benzal-phenylhydrazon)
8,8 gr Benzylamin
9,1 gr Anilin
<u>1,5 gr</u> Dibenzylamin
<u>26,2 gr</u>

Reduktion von Benzal-phenylhydrazon.

Ansatz: 10 gr Benzal-phenylhydrazon, 300 cm³ Alkohol, 130 cm³ Wasser, 200 cm³ Essigester, 20 gr Nickelkatalysator.

Die Aufnahme des Wasserstoffs war nur anfangs eine rasche, liess dann bald sehr stark nach. Für 2 H₂ lassen sich 2,4 l berechnen. Nach 5 Stunden ging die Reduktion nur noch langsam, es wurde deshalb 10 Minuten lang aktiviert, ferner frischer Katalysator 10 gr, zugegeben, worauf die Absorption wieder rascher verlief, um dann nach weitem 10 Stunden ganz aufzuhören. Am Schlusse waren 2,57 l verbraucht, etwas mehr, als was die Theorie verlangt. Weder am Geruch noch mit Lackmus liess sich Ammoniak nachweisen, hingegen war die Chlorkalkreaktion auf Anilin sehr deutlich. Der Inhalt der Schüttelflasche wurde wie gewohnt mit Alkohol und Wasser ausgespült und hierauf Wasserdampf

¹⁾ *Tafel*, B. 19, 1929 (1886).

hindurchgeleitet. Als die grossen Mengen Alkohol und Essigester überdestilliert waren, trieb der Wasserdampf das Anilin und die primäre Base erst nach mehreren Stunden vollständig in die Vorlage hinüber. Im Kolben hinterblieb nichts Ätherlösliches mehr. Das Destillat wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus dem über Magnesiumsulfat getrockneten Ätherextrakt liess sich Benzaldehyd gewinnen; weniger als 1 gr.

Die salzsaure Lösung wurde sodaalkalisch gemacht und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende flüssige und braungefärbte Rückstand wog 7,5 gr. Wie bei der Hydrierung des Benzonnitrils in Gegenwart von Phenylhydrazin, so gelang auch hier die Trennung der primären Base vom Anilin dadurch, dass man unter sehr starker Kühlung die Lösung der Chlorhydrate mit 2-n. Natriumnitritlösung titrierte.

Der Verbrauch von 24,0 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung = 3,3 gr Natriumnitrit entspricht 4,4 gr Anilin. Aus dem Destillat der durch Wasserdampf behandelten stark alkalischen Flüssigkeit gewann man 2,6 gr primäre Base, die das erwartete Benzylamin war, was der Smp. des Thioharnstoffderivates bestätigte.

Das Benzal-phenylhydrazon hat sich mit 2 Atomen Wasserstoff verbunden. Der dabei entstandene hydrierte Körper muss unter dem Einfluss des Wasserstoffs 1 Mol. Anilin plus 1 Mol. primäre Base gebildet haben. Es darf deshalb angenommen werden, dass die primäre Base bei der Reduktion des Benzonnitrils in Gegenwart von Phenylhydrazin zum Teil von der Spaltung des entstandenen Benzal-phenylhydrazons her stammt.

Die Schwerlöslichkeit des letzteren in verdünntem Alkohol bewahrte es vor der vollständigen Spaltung, weil es in ungelöstem Zustand der reduzierenden Wirkung entzogen wird.

Aus 10 gr Benzal-phenylhydrazon waren entstanden:

weniger als 1 gr Benzaldehyd
4,4 gr Anilin
2,6 gr Benzylamin
<u>7,0 gr</u>

Reduktion von Phenylhydrazin.

Ansatz: 10 gr Phenylhydrazin (frisch destilliert), 50 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser, 10 cm³ Essigester, 20 gr Nickelkatalysator.

Phenylhydrazin ist schon in 50-proz. Alkohol löslich, der Zusatz von Essigester diente nur dazu, um möglichst gleiche Bedingungen zu

erhalten. Die Hydrierung verlief gleichmässig und ungemein rasch. In 2 Stunden 5 Minuten waren 2,18 l. H_2 verbraucht = 98,2% der Theorie. Berechnet waren für 2 H:2,22 l. Starker Ammoniakgeruch. Das gesamte Reaktionsprodukt war mit Wasserdampf flüchtig und wurde aus dem Destillat ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Lösungsmittels resultierte ein flüssiger Rückstand von 7,5 gr. Der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, ging er glatt unter 12 mm Druck bei 75—76^o 1) über. Es war reines Anilin, das in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Phenylhydrazin, obwohl selbst Reduktionsmittel, lässt sich durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickelkatalysator weiter reduzieren zu Anilin und Ammoniak. Man sieht daraus, dass durch Nickel aktivierter Wasserstoff in gewissen Fällen ungemein reaktionsfähig ist, da Phenylhydrazin nur durch anhaltendes Behandeln mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Anilin und Ammoniak zerlegt werden kann²⁾.

Reduktion von Benzal-anilin.

Ansatz: 20 gr Benzal-anilin (*Schiff'sche* Base), 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Wasser, 100 cm³ Essigester, 40 gr Nickelkatalysator.

Die Reduktion verlief anfangs rasch und gleichmässig. Nach 2 Stunden 15 Minuten waren 2,2 l aufgenommen worden, von da an liess sie merklich nach, indem in den nächsten 75 Minuten nur noch 0,7 l verbraucht wurden. Im ganzen wurden 2,9 l absorbiert, während sich nach der Theorie nur 2,4 l berechnen.

Wie üblich, wurde der Inhalt der Schüttelflasche mit Wasserdampf destilliert. Die Operation dauerte 1½ Tage. Das übergehende Öl erstarrte zum Teil krystallinisch im Kühlrohr. Das Destillat wurde angesäuert (kongosauer) und ausgeäthert, die Ätherlösung lieferte aber keinen Rückstand. Die Lösung des Chlorhydrates wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, Gewicht = 20,8 gr entspricht 17,9 gr freier Base = 89,5%.

Wie erwartet, hatte sich aus der *Schiff'schen* Base das Benzylanilin³⁾ oder Phenyl-benzylamin gebildet.

Das Chlorhydrat zeigte den richtigen Smp. 197^o und krystallisierte aus heissem Wasser in mattglänzenden, kleinen Blättchen aus.

1) Unter 9 mm Sdp. 71^o, *G. W. A. Kahlbaum*, Siedepunkt und Temperatur.

2) *E. Fischer*, A. 239, 248 (1887).

3) *O. Fischer*, A. 241, 230 (1887).

Um die freie Base zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Soda versetzt und die Base, die in Flocken ausfiel, in Äther aufgenommen. Sie krystallisierte in farblosen Prismen vom Smp. 33°.

Aus der Base wurde in üblicher Weise ihr Nitrosamin dargestellt. Das Phenyl-benzylnitrosamin¹⁾ krystallisierte aus wässrigem Alkohol in langen gelben Nadeln vom Smp. 58°. Die *Liebermann'sche* Reaktion fiel stark positiv aus.

Aus 20 gr Benzal-anilin wurden somit 17,9 gr Phenyl-benzylamin erhalten; die Reduktion war ganz nach der Bildung der sekundären Base hin verlaufen.

Bemerkenswert ist, dass, wie schon früher beobachtet wurde, die gemischt aliphatisch-aromatischen sekundären Amine mit Wasserdampf flüchtig sind.

Reduktion von Benzylcyanid²⁾.

Ansatz: 40 gr Benzylcyanid, 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Wasser, 45 cm³ Essigester, 80 gr Nickelkatalysator.

Von den berechneten 16409 cm³ H₂ wurden in 9½ Stunden 14110 cm³ aufgenommen, somit 86% der Theorie.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	6	7	8 u. 9	10
aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit .	4200	2960	1950	1480	1250	910	520	550	280
Total aufgenommen .	4200	7160	9110	10590	11840	12750	13270	13820	14110

Die stark nach Ammoniak riechende Reduktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Übergehen des Alkohols und Esters liess sich deutlich ein Geruch nach Rosenblättern feststellen; nachher trat ein eigentümlich toluolartiger Geruch auf.

Das Destillat I wurde, nachdem längere Zeit nur noch wenig trübe Flüssigkeit übergegangen war, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und nochmals der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei

¹⁾ *Antrick*, A. **227**, 360 (1884).

²⁾ Wurde schon in der vorläufigen Mitteilung von *Rupe* und *Glenz* beschrieben, die Reaktion konnte aber erst jetzt genau studiert werden.

der Aldehyd übergehen konnte, II, während die Basen in Form ihrer wasserlöslichen Chlorhydrate zurückblieben.

Das Destillat II wurde mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt und einige Tage stehen gelassen. Durch Ausziehen mit Äther konnte nur eine geringe Menge eines weisslichen Körpers erhalten werden. Die einzelnen Proben ergaben keine übereinstimmenden sichern Schmelzpunkte. Die Lösung der Chlorhydrate wurde sodaalkalisch gemacht, mit dem Kolbeninhalt von der Wasserdampfdestillation vereinigt und das Ganze im Extraktionsapparat ausgeäthert. Die Trennung der Basen durch Wasserdampfdestillation war auch hier keine vollständige, da stets erhebliche Mengen sekundärer Base übergingen, um dann beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure flockig auszufallen. Erst beim Erwärmen trat jeweilige vollständige Lösung ein.

Der aus dem getrockneten Äther gewonnene flüssige und braungefärbte Rückstand wog 32 gr. Die Destillation unter vermindertem Druck bewährte sich auch hier, um die primäre von der sekundären Base zu trennen. Bei 84—89° gingen unter 10 mm Druck 4,8 gr einer leichtbeweglichen, farblosen Flüssigkeit von stark basischem Geruch über. An der Luft zog sie leicht Kohlendioxyd an. Es war Phenyl-äthylamin¹⁾.

Dargestellt wurde, durch Vermischen äquivalenter Mengen Base und Phenylsenföls, der Phenyl-phenyläthyl-thioharnstoff²⁾, der, aus Alkohol umkrystallisiert, in farblosen Säulen vom Smp. 106° erhalten wurde.

0,2300 gr Subst. gaben 23,40 cm³ N₂ (18°, 739 mm)
 C₁₅H₁₆N₂S Ber. N 10,81% Gef. 11,01%

Das Chlorhydrat wurde durch Versetzen der Base mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus heissem Wasser gewonnen. Es krystallisierte in grossen, farblosen Tafeln vom Smp. 217°.

Der Rückstand (27,2 gr) von der Destillation unter vermindertem Druck wurde unter Umrühren in verdünnte Salzsäure gegossen, und der entstandene Krystallbrei in viel heissem Wasser gelöst und umkrystallisiert. Es war das schon von *Rupe* und *Glenz*³⁾ beschriebene Di(phenyläthyl)-amin, Smp. 265°.

Beim Auflösen des Krystallbreis blieben ca. 3 gr in Form eines braunen Harzes ungelöst, das sich aber in warmem Alkohol auflösen

¹⁾ *Hofmann*. B. **13**, 2740 (1885).

²⁾ *Michaelis, Linow*. B. **26**, 2167 (1893).

³⁾ *Helv.* **5**, 940 (1922).

liess, um beim Erkalten krystallinisch auszufallen. Einmal aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, war der Körper rein und erwies sich als das Chlorhydrat des Di(phenyläthyl)-amins, was der Smp. 265° und die Analyse bestätigten.

0,1604 gr Subst. gaben 0,0881 gr AgCl
 $C_{16}H_{20}NCl$ Ber. Cl 13,56% Gef. 13,59%

40 gr Benzylcyanid lieferten also:

4,8 gr Phenyl-äthylamin
 27,2 gr Di(phenyläthyl)-amin
32,0 gr

Reduktion von Benzylcyanid in Gegenwart von Phenylhydrazin.

Ansatz: 20 gr Benzylcyanid, 100 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser, 20 cm³ Essigester, 20 gr Phenylhydrazin (frisch destilliert), 40 gr Nickelkatalysator.

Die Reduktion verlief gut und wurde unterbrochen, als nach 6 Stunden 8500 cm³ Wasserstoff aufgenommen waren. Für 2 H₂ berechnen sich 8205 cm³.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5 und 6	7
aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit. . . .	2840	2130	970	930	1430	100
Total aufgenommen . .	2840	4970	5940	6970	8400	8500

Während der Hydrierung konnte keine Abscheidung von Hydrazon beobachtet werden. Der Geruch nach Ammoniak war sehr stark, während sich noch schwach der Geruch des Benzylcyanides wahrnehmen liess. Die Chlorkalkreaktion auf Anilin war sehr deutlich.

Der Inhalt der Schüttelflasche wurde mehrmals ausgeäthert, und die rote Ätherlösung unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) tüchtig durchgeschüttelt.

Aus dem mit Magnesiumsulfat getrockneten Äther gewann man 8 gr eines flüssigen, braungefärbten Produktes, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Es wurde deshalb unter vermindertem Druck destilliert und ging unter 14 mm Druck bei 108—110° als farblose Flüssigkeit über. Es war unverbrauchtes Benzylcyanid.

Die wässrige Lösung der Chlorhydrate wurde sodaalkalisch gemacht, und zusammen mit der Nickelsuspension ausgeäthert. Man erhielt 22,4 gr flüssiges Basengemisch.

Zur Trennung wurde wiederum unter vermindertem Druck destilliert. Bei 85—92° gingen unter dem Druck von 11 mm 20 gr eines Gemisches von Anilin und primärer Base über.

Die Lösung ihrer Chlorhydrate wurde mit 2-n. Natriumnitritlösung titriert, wobei 76,8 cm³ verbraucht wurden. Somit waren 14,2 gr Anilin vorhanden.

Die primäre Base wurde durch Destillation der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf erhalten und wog 5,8 gr. Durch ihr Thioharnstoffderivat vom Smp. 106° konnte sie als Phenyläthylamin identifiziert werden.

Der Rückstand von der Destillation unter vermindertem Druck betrug 2,4 gr und erwies sich als sekundäre Base. Das Chlorhydrat des Di(phenyläthyl)-amins zeigte den richtigen Smp. 265°.

Aus 20 gr Benzylcyanid in Gegenwart von 20 gr Phenylhydrazin wurden somit erhalten:

8 gr Benzylcyanid
5,8 gr Phenyl-äthylamin
2,4 gr Di(phenyläthyl)-amin
<u>14,2 gr Anilin</u>
<u>23,2 gr</u>

Reduktion von Phenyläthylen-phenyläthylamin. (Schiff'sche Base.)

15 gr Phenylacetaldehyd¹⁾ wurden zu 15 gr Phenyläthylamin (dargestellt aus reinem Benzylcyanid durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol) und 10 cm³ Alkohol unter Eiskühlung langsam zugegeben. Unter starker Erwärmung und Wasserbildung färbte sich die Reaktionsflüssigkeit intensiv gelb. Nach langem Stehen scheidet sich die *Schiff'sche* Base aus, ist aber dann bereits in ein Polymeres übergegangen²⁾. Deswegen wurde der Reaktionskörper, ohne ihn erst fest werden zu lassen, in einem Gemisch von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser und 175 cm³ Essigester gelöst, mit ca. 35 gr Nickelkatalysator versetzt, und sofort der Reduktion unterworfen. Um die *Schiff'sche* Base vollständig zum sekundären Di(phenyläthyl)-amin zu reduzieren, wären 3,01 l H₂ erforderlich gewesen.

¹⁾ Polymerisiert sich sehr leicht. Um ihn zu entpolymerisieren, wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 194°.

²⁾ *Miller und Plöchl*, B. 25, 2020 (1892).

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte nur anfangs gut und liess dann sehr stark nach. In 3 Stunden 20 Minuten wurden 780 cm^3 , in den nächsten 8 Stunden noch $970 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ verbraucht, total also 1750 cm^3 , was 58,2% der Theorie entspricht.

Bei der Destillation mit Wasserdampf machte sich der Geruch des Phenylacetaldehydes deutlich bemerkbar. Nach dem Übertreiben von Alkohol, Essigester und Aldehyd wurde unterbrochen. Das salzsaure Destillat wurde ausgeäthert, und aus der Ätherlösung konnten 5,4 gr Phenylacetaldehyd zurückgewonnen werden. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, mit dem Kolbenrückstand vereinigt, und durch Ätherextraktion erhielt man ein Basengemisch im Gewichte von 17,8 gr. Wie früher bei der Reduktion des Benzylcyanides, so wurde auch diesmal die primäre von der sekundären Base durch Destillation unter vermindertem Druck getrennt. Das Phenyl-äthylamin destillierte unter dem Druck von 11 mm bei $84\text{--}88^\circ$. Sein Gewicht betrug 8,4 gr. Sein Thioharnstoffderivat zeigte den richtigen Smp. 106° .

Der Kolbenrückstand wurde sorgfältig in verdünnte Salzsäure gegossen und das entstandene Chlorhydrat zur Trockne eingedampft. Das Gewicht von 6,7 gr entspricht 5,5 gr freier Base. Wir haben es hier mit dem sek. Di(phenyläthyl)-amin zu tun, das die gleichen Eigenschaften wie die bei der Reduktion des Benzylcyanides entstandene sekundäre Base besass.

Wäre die Schiff'sche Base mit 100% Ausbeute entstanden, so hätte deren Menge 27,9 gr betragen müssen. Es wurden aber nur ca. $\frac{2}{3}$ der angewandten Ausgangsmaterialien zur Bildung verbraucht.

Zusammenstellung:

5,4 gr	Phenylacetaldehyd
8,4 gr	Phenyl-äthylamin
5,5 gr	Di(phenyläthyl)-amin
<u>19,3 gr</u>	

Reduktion des Benzyliden-hexylamins.

(Bearbeitet von K. Glenz.)

7 gr Benzyliden-hexylamin wurden in 200 cm^3 Alkohol, 200 cm^3 Wasser und 120 cm^3 Essigsäure-äthylester gelöst. Nach Zugabe von 20 gr Nickelkatalysator wurden beim Schütteln mit Wasserstoff in einer Stunde 990 cm^3 aufgenommen. Für H_2 berechnen sich 888 cm^3 . Beim Destillieren mit Wasserdampf ging nach dem Verjagen des Alkohols und des Essigesters das neue Reduktionsprodukt langsam über. Das

Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Es waren 7,5 gr Chlorhydrat entstanden. Zur Gewinnung der freien Base erwärmt man das Salz mit verdünnter Sodalösung bis zur vollständigen Zersetzung, äthert aus und trocknet über Pottasche.

Das Benzyl-hexylamin siedet unter 12 mm Druck bei 128° bis 130°. Ziemlich dünnflüssiges Öl von starkem, basischem Geruch.

Das Chlorhydrat bildet aus heissem Wasser umkrystallisiert silberglänzende Blättchen, aus verdünnter Lösung häufig auch lange dünne Nadeln.

0,0508 gr Subst. gaben 0,0314 gr AgCl

$C_{13}H_{22}NCl$ Ber. Cl 15,58%
Gef. „ 15,29%

Das Nitrosamin der sekundären Base ist ein gelbes Öl, das auch im Eiskochsalzgemisch nicht fest wird, und die *Liebermann'sche* Nitrosoreaktion sehr deutlich gibt.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die katalytische Reduktion des α - und β -Naphthonitriles

von

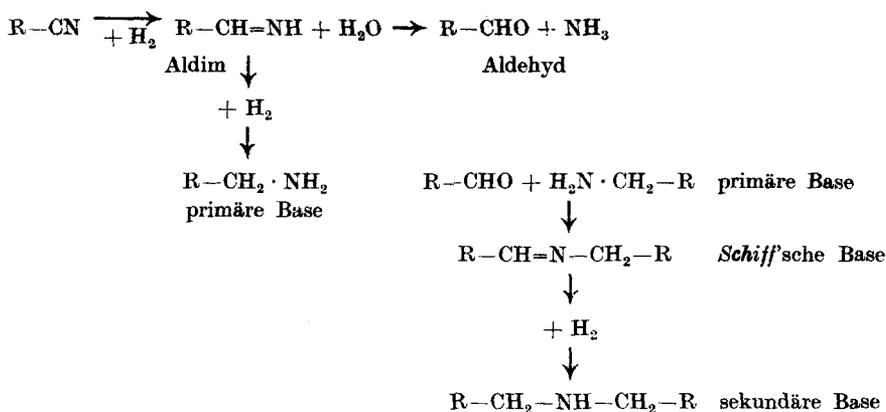
H. Rupe und F. Becherer.

(31. VIII. 23.)

Theoretisches.

Die Reduktion der beiden Naphthonitrile verläuft sehr ähnlich wie die des Benzonnitrils, hier wie dort wird zuerst ein Aldim gebildet, das sodann zum Teil zu primärem Amin weiter reduziert, zum Teil zu Naphthaldehyd und Ammoniak hydrolysiert wird. Der grösste Teil des primären Amines vereinigt sich mit dem Aldehyd zu einer Schiff'-

schen Base, und diese lagert 2 Atome Wasserstoff an, was zur Bildung eines sekundären Amines führt.



Die Schiff'sche Base aus α -Naphthaldehyd und α -Naphthomethylamin ist offenbar leicht löslich und wird deshalb glatt bis zur sekundären Base, dem Di(naphthomethyl)amin reduziert, die analoge Verbindung der β -Reihe dagegen ist in Alkohol und Essigester so schwer löslich, dass sie nicht weiter, oder nur zu einem sehr kleinen Teile hydriert wird, so dass bei der Reduktion des β -Nitrils viel weniger sekundäre Base erhalten wird als aus dem α -Nitril. Ein Wechsel der Versuchsbedingungen, besonders der Menge des Lösungsmittels, blieb nicht ohne Einfluss auf die Menge und die Art der Reduktionsprodukte. So konnte einmal, als bei grösserer Verdünnung gearbeitet wurde, aus dem α -Cyanid neben dem Naphthaldehyd auch der α -Naphthomethylalkohol erhalten werden. Ebenso gelang es auch, die entsprechende β -Verbindung zu gewinnen. Man sieht, dass die Art und Weise, wie die Reduktion der beiden Naphthonitrile verläuft, vollkommen vergleichbar ist mit der katalytischen Hydrierung der aliphatisch-aromatischen Nitrile vom Typus des Benzylcyanides¹⁾ und der von dem Einen von uns und E. Hodel in der vorstehend mitgeteilten Untersuchung beschriebenen Cyanide; immerhin verdient hervorgehoben zu werden, dass Benzonnitril sich insofern ein wenig von den übrigen bisher untersuchten Cyaniden absondert, als bei seiner Reduktion verhältnismässig viel primäre Base gebildet wird. Der Umstand, dass bei der Reduktion des β -Naphthonitrils die Schiff'sche Base in grösserer Menge erhalten werden konnte, dürfte wohl besonders für den von uns angenommenen Verlauf der Hydrierung sprechen.

¹⁾ Rupe und Glenz, Helv. 5, 937 (1922).

Experimentelles.

Versuche, die als Ausgangsmaterial verwandten Naphtonitrile nach der Methode von *T. Sandmeyer* darzustellen, gaben trotz mannigfaltiger Variation der Arbeitsmethoden und der Versuchsbedingungen keine befriedigenden Ausbeuten.

Es wurden aus 100 gr Naphtylamin bestenfalls 18 gr Cyanid erhalten. Diese Menge entspricht nur ca. 11% der Theorie.

Die Nitrile wurden dann nach den alten Vorschriften von *Merz* und *Mühlhauser*¹⁾ durch Destillation eines Gemisches von naphthalin-sulfosaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz dargestellt. Die nicht besonders gute Ausbeute konnte durch Verwendung von Kaliumcyanid an Stelle von Kaliumferrocyanid und durch 24-stündiges Mischen der Komponenten in der Kugelmühle bedeutend verbessert werden. Die Rohausbeute konnte durch diese unscheinbare Abänderung der Arbeitsweise von 45% auf 60% des angewandten sulfosauren Salzes gebracht werden. Das Destillationsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt und das übergegangene Nitril durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Das α -Naphtonitril ging bei einem Druck von 12 mm bei 148°—149° über, das β -Naphtonitril bei demselben Druck bei 156°—158°.

Reduktion von α -Naphtonitril.

30 gr α -Naphtonitril wurden in 150 cm³ Alkohol, 130 cm³ Wasser und 90 cm³ Essigester gelöst und nach Zusatz von 65 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Aufgenommen wurden in 19 Stunden und 5 Minuten 8665 cm³ Wasserstoff. Die berechnete Menge für 2 H₂ wäre 9410 cm³, angelagert wurden somit 92,5%.

Folgende Tabelle möge den Gang der Hydrierung veranschaulichen:

Zeit	2 ^h	4 ^h	6 ^h	8 ^h	10 ^h	12 ^h	14 ^h	16 ^h	18 ^h	19 ^h
Aufgenommen cm ³ H ₂ in Zeiteinheit . .	1880	1030	1035	790	500	420	360	1300	880	465
Total aufgenommen cm ³ H ₂	1880	2910	3945	4730	5230	5660	6020	7320	8200	8665

¹⁾ B. 3, 709 (1870).

Der Katalysator musste mehreremale durch Einleiten von Luft aktiviert werden, um die Hydrierung zu Ende führen zu können.

Trägt man die aufgenommenen cm^3 Wasserstoff auf der Ordinate, die Zeiteinheit auf der Abscisse eines Koordinatensystems auf, so erhält man folgendes Kurvenbild.

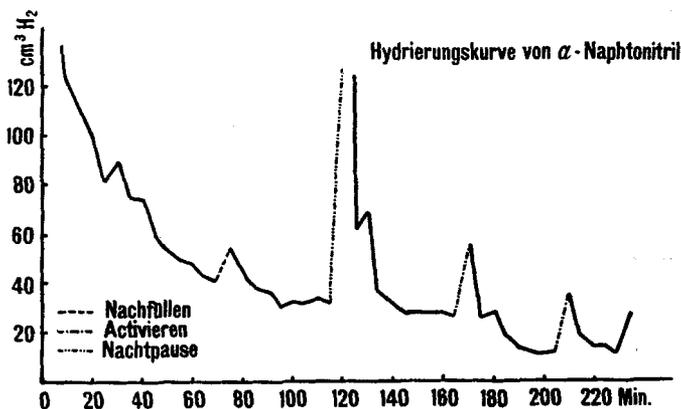


Fig. 1.

Nachfüllen, d. h. Nachfüllen des Wasserstoff-Messapparates.

Aktivieren, d. h. durch Einleiten von Luft.

Durch das Reaktionsgemisch wurde solange Wasserdampf geleitet, bis kein Öl mehr überging.

A. *Wasserdampfdestillat*: Riecht stark nach Ammoniak. Das mit Salzsäure angesäuerte Produkt wurde erschöpfend ausgeäthert.

a) Ätherlösung: Da die Vermutung nahelag, dass der Ätherextrakt den eventuell bei der Reduktion gebildeten Aldehyd enthalte, wurde er 36 Stunden mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es gelang jedoch nicht, einen festen Körper, die gesuchte Bisulfitverbindung, zu isolieren. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Zwischen 152° und 154° ging ein hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl über. Nochmals destilliert zeigt es einen Sdp. 152° (12 mm). Ausbeute 4,5 gr.

Die Bildung eines Semicarbazons und die Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung liessen trotz Ausbleibens der Bisulfitverbindung auf den α -Naphthaldehyd schliessen. Zu seiner Identifizierung

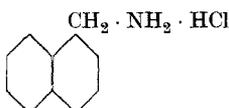
wurde auf übliche Weise sein Semicarbazon dargestellt und analysiert. Das Semicarbazon des α -Naphthaldehyds zeigt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit einem geringen Zusatz von Wasser den Smp. 219°. Es bildet blassgelbe, sehr feine, verfilzte Nadelchen, schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,2153 gr Subst. gaben 47,7 cm³ N₂ (12°, 735 mm)

C₁₂H₁₁N₃O Ber. N 19,62%

Gef. „ 19,52%

b) Wässerig-salzsaurer Lösung: Durch Eindampfen wurde das salzsaurer Salz der gebildeten primären Base verunreinigt mit Salmiak gewonnen. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol gelingt es leicht, das Chlorhydrat der Base vom Salmiak, der darin unlöslich ist, zu trennen. Zur Reinigung wurde es aus wenig Wasser umkrystallisiert. Es bildet farblose, federfahnenartig vereinigte, nadelförmige Blättchen. Die Analyse stimmt auf salzsaures primäres Naphtomethylamin:



0,2588 gr Subst. gaben 16,5 cm³ N₂ (11°, 743 mm)

0,4340 gr Subst. gaben 0,1803 gr AgCl

0,1945 gr Subst. gaben 0,1427 gr AgCl

C₁₁H₁₂NCl Ber. N 7,31% Cl 18,34%

Gef. „ 7,39% „ 18,16; 18,33%

Der Vorrat an Chlorhydrat der primären Base wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt und dadurch die Base in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers zeigte sie bei einem Druck von 12 mm einen Siedepunkt von 162°—164°. Schwachgelbes, an der Luft rauchendes Öl. Eine Spur davon mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt tiefblaue Färbung.

B. Mit Wasserdampf nicht flüchtig: Der gesamte Kolbenrückstand wurde im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung getrocknet und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Das Chlorhydrat der sekundären Base, des sekundären Di(naphtomethyl)amines, fällt als blassgelbes Pulver aus. Es ist ziemlich schwer löslich auch in

heissem Wasser, lässt sich aber daraus umkrystallisieren und bildet dann farblose, verfilzte Nadeln. Ausbeute ca. 15 gr.

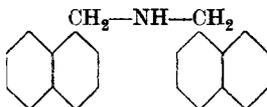
0,1567 gr Subst. gaben 0,4551 gr CO₂ und 0,0832 gr H₂O

0,3101 gr Subst. gaben 11,1 cm³ N₂ (11°, 745 mm)

0,2626 gr Subst. gaben 0,0614 gr AgCl

C₂₂H₂₀NCl Ber. C 79,14 H 6,04 N 4,20 Cl 10,62%

Gef. „ 79,23 „ 5,94 „ 4,16 „ 10,58%



Die freie Base lässt sich leicht darstellen aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Äther. Die Ätherlösung wird, nachdem die Krystalle des salzsauren Salzes verschwunden sind, abgehebert, verdampft, und zur vollständigen Entfernung des Äthers evakuiert. Das Di(naphtomethyl)amin bleibt als blassgelbe krümelige Masse zurück. Durch öfteres Umkrystallisieren aus heissem Benzin bekommt man die Base in blassgelben, kugeligen Krystallaggregaten vom Smp. 62°. Sie ist nicht destillierbar.

Mit den meisten anorganischen Säuren bildet das Di(naphtomethyl)amin recht schwer lösliche Salze. Dargestellt wurden: Chlorid, Chlorat, Perchlorat, Jodid, Jodat, Bromid und Bromat. Das Nitrat zeichnet sich durch eine solch' ausserordentliche Schwerlöslichkeit aus, dass es zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure benützt werden kann¹⁾. Die Analyse des salpetersauren Salzes gab folgende Resultate:

0,3906 gr Subst. gaben 25,3 cm³ N₂ (12°, 740 mm)

C₂₂H₂₀N₂O₃ Ber. N 7,49%

Gef. „ 7,43%

Relativ leicht löslich sind nur das phosphorsaure, das schwefelsaure und das essigsäure Salz. Versuche, ein Nitrosamin darzustellen, scheiterten an der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates, da es schon beim Hinzufügen eines Tropfens Salzsäure zur essigsäuren Lösung der Base ausfiel.

Bei einem zweiten Reduktionsversuch hat es sich gezeigt, dass sowohl die Menge der Substanz wie auch die Menge des Lösungsmittels eine nicht zu unterschätzende Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit sowohl als des Reaktionsverlaufes bewirken.

¹⁾ Helv. 6, 674 (1923).

60 gr α -Naphtonitril, gelöst in 1300 cm³ 50-proz. Alkohol und 300 cm³ Essigester, wurden mit 120 gr Katalysator der Hydrierung unterworfen.

Nachfolgend der Hydrierungsverlauf:

Zeit	2 ^h	4 ^h	6 ^h	8 ^h	10 ^h	12 ^h
Aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit	3610	2730	2130	3100	2500	660
Total aufgenommen cm ³ H ₂ . .	3610	6340	8470	11570	14070	14730

Zeit	14 ^h	16 ^h	18 ^h	20 ^h	22 ^h	24 ^h
Aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit	1220	740	730	810	190	280
Total aufgenommen cm ³ H ₂ . .	15940	16690	17420	18230	18420	18700

Die Summe der in der Zeiteinheit aufgenommenen cm³ Wasserstoff, als Funktion der Zeit aufgetragen, gibt folgendes graphisches Bild:

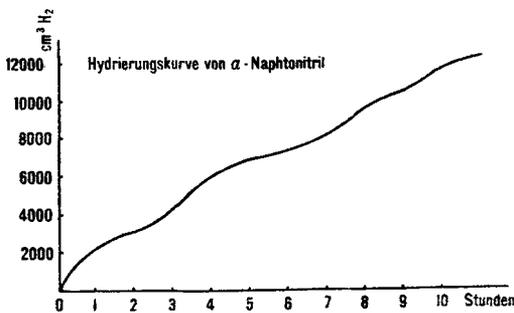


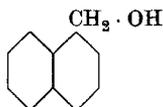
Fig. 2.

Berechnete Menge Wasserstoff für 2 H₂ 18 820 cm³
 Aufgenommene Menge „ 18 700 „

Die Aufarbeitung in derselben Weise wie bei Versuch 1 durchgeführt, ergab:

2,5 gr salzsaures Salz der primären Base,
26 „ „ „ „ sekundären Base,

keinen Aldehyd, dafür aber 8 gr eines festen Körpers, der zum Teil mit Wasserdampf übergegangen war, teilweise aber auch aus dem Kolbenrückstand ausgeäthert wurde. Von der beigemengten sekundären Base konnte er leicht dadurch getrennt werden, dass die Base durch Einleiten von Salzsäure-Gas als Chlorhydrat gefällt wurde, während er in der Ätherlösung zurückblieb. Die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung wurde mit dem Extrakt des Wasserdampfdestillats vereinigt, der Äther verdampft und der Rückstand der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei einer Temperatur von 163° und einem Druck von 12 mm geht der Körper als farblose, in der Vorlage bald erstarrende Flüssigkeit über. Sein Smp. ist nach zweimaliger Destillation 60°. Wir vermuteten in ihm den durch Reduktion des Aldehydes entstandenen Alkohol. In der Tat liess er sich mit Chromsäure in den Aldehyd vom Sdp. 152° (12 mm) überführen. Der Körper ist demnach der schon von *Bamberger* und *Lodter*¹⁾ aus Naphtobenzylamin mit Natriumnitrit dargestellte „Naphtobenzylalkohol“ = α -Naphtylcarbinol



0,1642 gr Subst. gaben 0,5021 gr CO₂ und 0,0917 gr H₂O

C₁₁H₁₀O Ber. C 83,54 H 6,33%
Gef. „ 83,44 „ 6,25%

Bei jeder Reduktion entstehen nicht unbedeutende Mengen brauner Harze, ca. 12 gr aus 60 gr Nitril, vermutlich Kondensationsprodukte des Aldehydes.

Hydrierung von β -Naphtonitril.

Die Reduktion des β -Naphtonitrils wurde in derselben Weise und unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die des α -Nitrils. Ganz

¹⁾ B. 21, 258 (1889).

unerwarteterweise ist die Reduktionsdauer in diesem Falle viel kürzer, während man dies viel eher von dem α -Naphtonitril erwarten sollte. Es hat sich allerdings gezeigt, dass der Reaktionsverlauf ein etwas anderer ist und es ist auch dieser Tatsache zuzuschreiben, dass die aufgenommene Menge Wasserstoff 70% der theoretischen Menge kaum überstieg.

Folgendes sind die Verhältnisse, wie sie für eine erste Hydrierung angewandt wurden.

10 gr β -Naphtonitril, gelöst in 150 cm³ 50-proz. Alkohol und 90 cm³ Essigester = 240 cm³ Lösungsmittel wurden in üblicher Weise im Kohlendioxydstrom mit 25 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Von den berechneten 3130 cm³ wurden nur 2230 cm³ aufgenommen, entsprechend 71,2%.

Folgende Tabelle zeigt in Intervallen von je 15 Minuten den Hydrierungsverlauf, der 2 Stunden 15 Minuten in Anspruch nahm:

Zeit	15'	30'	45'	1h	1h 15'	1h 30'	1h 45'	2h	2h 15'
Aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit .	360	325	290	240	175	370	230	170	60
Total aufgenommen cm ³ H ₂	360	695	985	1225	1400	1770	2000	2170	2230

Nachstehende Kurve ergibt sich, wenn die Summe der aufgenommenen cm³ Wasserstoff als Funktion der Zeit in einem Koordinatensystem aufgetragen wird:

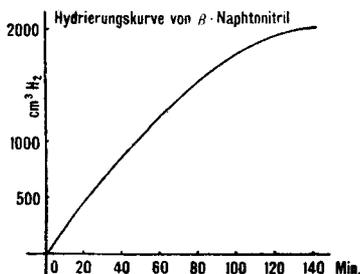


Fig. 3.

Trägt man hingegen die in der Zeiteinheit aufgenommenen cm^3 als Funktion der Zeit auf, so bekommt die Kurve folgende Form:

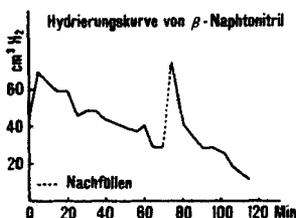


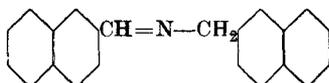
Fig. 4.

Das Reduktionsgemisch wurde in genau derselben Weise, wie beim α -Naphtonitril beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Wasserdampfdestillation, bei der auch viel Ammoniak überging, schäumte die Flüssigkeit stark auf und es erweckte den Anschein, als ob sich das Tonpulver vom Nickel getrennt hätte. Diese Mutmassung erwies sich später allerdings als falsch.

Im Wasserdampfdestillat war keine primäre Base und nur eine Spur des β -Naphthaldehydes, die eben reichte zur Bestimmung des Smp. 58° und zur Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung. Auch aus dem Kolbenrückstand liess sich durch Ätherextraktion eine sekundäre Base extrahieren, deren salzsaures Salz nur 3 gr betrug. Der Rest musste also in Äther unlöslich irgendwie im Rückstand stecken.

Der Katalysator, der seine schwarze Farbe mit einer erdgrauen vertauscht hatte (diese Erscheinung wurde bei der Reduktion des α -Naphtonitrils nie beobachtet), wurde abgenutzt und mit heissem Alkohol behandelt, in der Hoffnung, irgend etwas isolieren zu können. Aber es löste sich nichts. Erst durch Auskochen mit Benzol gelang es, einen in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisierenden Körper in einer Ausbeute von 7 gr zu isolieren. Smp. des reinen Körpers 175° .

Die Analyse stimmt auf die Schiff'sche Base folgender Konstitution:



0,1642 gr Subst. gaben 0,5384 gr CO_2 und 0,0850 gr H_2O

0,1789 gr Subst. gaben 0,5856 gr CO_2 und 0,0936 gr H_2O

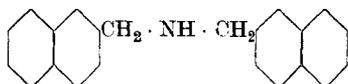
0,4330 gr Subst. gaben 18,3 cm^3 N_2 (11° , 738 mm)

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$ Ber. C 89,45 H 5,80 N 4,75%

Gef. „ 89,29; 89,32 „ 5,79; 5,85 „ 4,86%

Während bei der Reduktion des α -Naphtonitrils dieses, sicher als Zwischenprodukt auftretende Kondensationsprodukt von Aldehyd mit primärer Base, nicht gefasst werden kann, sondern direkt weiter hydriert wird zur sekundären Base, entzieht sich beim β -Naphtonitril die Schiff'sche Base infolge ihrer Schwerlöslichkeit der weiteren Hydrierung.

Die freie sekundäre Base β -Di(naphtomethyl)amin



(siehe oben) wurde analog der α -Base aus ihrem salzsauren Salz durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge dargestellt. Sie krystallisiert aus Benzin leichter und in erkennbaren kugelig vereinigten Nadelbüscheln. Smp. 80°.

Ihre Salze zeichnen sich auch durch relative Schwerlöslichkeit aus, die aber lange nicht zu vergleichen ist mit der der Salze der α -Base. Sie lässt sich aus diesem Grunde auch nicht zu Nitratbestimmungen verwenden.

0,3140 gr Subst. gaben 11,5 cm³ N₂ (11°, 742 mm)

0,2072 gr Subst. gaben 0,0488 gr AgCl

C₂₂H₂₀NCl Ber. N 4,20 Cl 10,62%

Gef. „ 4,24 „ 10,50%

Eine zweite Reduktion zeitigte folgende Resultate:

50 gr β -Naphtonitril, gelöst in 1200 cm³ 50-proz. Alkohol und 200 cm³ Essigester, wurden mit 100 gr Katalysator und Wasserstoff geschüttelt. Aufgenommen wurden 11 160 cm³ Wasserstoff. Berechnete Menge H₂ = 15 680 cm³, mithin aufgenommen 71,1% in 6 Stunden, 30 Minuten.

Zeit	30'	1h	1h 30'	2h	2h 30'	3h	3h 30'
Aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit	2270	1470	1740	1780	1430	690	630
Total aufgenommen cm ³ H ₂ . .	2270	3740	5480	7260	8690	9380	10010

Zeit	4 ^h	4 ^h 30'	5 ^h	5 ^h 30'	6 ^h	6 ^h 30'
Aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit	500	210	150	140	130	20
Total aufgenommen cm ³ H ₂	10510	10720	10870	11010	11140	11160

Die in der Zeiteinheit aufgenommenen cm³ Wasserstoff als Funktion der Zeit graphisch dargestellt, zeigt folgenden Kurvenverlauf:

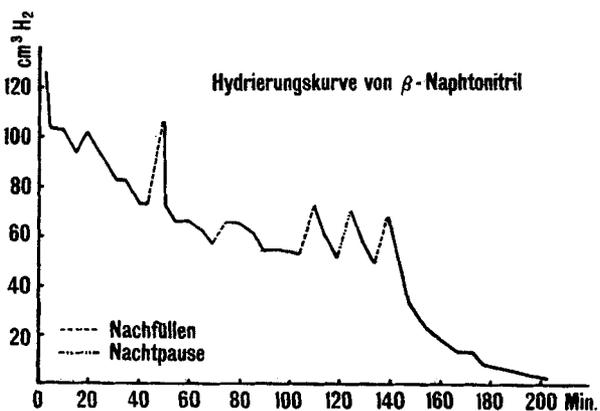
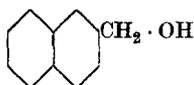


Fig. 5.

Die Aufarbeitung wurde diesmal insofern abgeändert, als versucht wurde, die sekundäre Base mit alkoholischer Oxalsäurelösung als Oxalat zu isolieren. Es gelingt wohl, das Oxalat schneeweiss auszufällen, aber seine Alkohollöslichkeit verhindert vollständige Ausfällung, und Wasserzusatz scheidet die Verunreinigungen mit aus, so dass diese Methode wieder aufgegeben wurde zugunsten der Reinigung über das Chlorhydrat.

Die Menge des gewonnenen salzsauren Salzes betrug 6 gr, die der Schiff'schen Base 25 gr, ausserdem konnte diesmal noch ein Körper vom Smp. 80° isoliert werden. Es war das nächstliegende, in ihm einen Alkohol, β -Naphthylcarbinol,



wie ein solcher bei der Reduktion des α -Naphthonitrils erhalten wurde, zu suchen. In der Tat stimmen seine Eigenschaften, Smp. 80°, Sdp.

178°, 12 mm, mit denen dieses Körpers überein¹⁾. Oxydation gibt den β -Naphthaldehyd, Smp. 59°.

0,1531 gr Subst. gaben 0,4690 gr CO₂ und 0,0848 gr H₂O

C₁₁H₁₀O Ber. C 83,54 H 6,33%
 Gef. „ 83,61 „ 6,19%

Zum Schlusse mögen die Gesamtergebnisse, wie sie die vorstehend beschriebenen Hydrierungen ergaben, zusammengestellt werden:

30 gr α -Naphthonitril gaben		60 gr α -Naphthonitril gaben	
Aldehyd	4,5 gr	Alkohol	8,0 gr
primäre Base	1,2 „	primäre Base	2,0 „
sekundäre Base	13,0 „	sekundäre Base	23,0 „
10 gr β -Naphthonitril gaben		50 gr β -Naphthonitril gaben	
Aldehyd	Spuren	Alkohol	7,5 gr
sekundäre Base	2,6 gr	sekundäre Base	5,4 „
<i>Schiff'sche</i> Base	7,0 „	<i>Schiff'sche</i> Base	25,0 „

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ *Bamberger und Böckmann, B. 20, 1118 (1888).*

Die Methylalkoholextraktion bei Mineralölen

von

Hans Stäger.

(3. IX. 23.)

Der Vorgang der Schlamm- bildung bei Mineralölen oder, wie er auch bezeichnet wird, die Verteerung oder Asphaltierung, ist bis heute noch sehr schlecht bekannt. Bei der Verwendung solcher Öle im Transformator- bau ist aber gerade diese unangenehme Nebenerscheinung von grosser Bedeutung. Es wurden daher schon von verschiedenen Seiten Erklärungen versucht und man wollte die Körper isolieren, die als Ursache für die Schlamm- bildung anzusehen sind. Diese Untersuchungen können von zwei Standpunkten angefasst werden: einerseits von demjenigen des Verbrauchers, der eine Prüfmethode ausfindig machen muss, mittelst welcher er Auskunft erhält, wie sich das Öl in Zukunft im Betrieb verhalten wird, und andererseits vom Standpunkte des Ölfabrikanten, der seine Raffination so leiten muss, dass die schädlich wirkenden Körperklassen in seinen Ölen nicht enthalten sind. Da die Mineralöle keine einheitlichen Individuen sind, sondern Gemische der verschiedensten chemischen Gebilde, so ist die Frage nicht sehr einfach zu lösen.

Die letzten Arbeiten, die sich mit sogenanntem Transformator- ölschlamm beschäftigen, sind von *Brauen*¹⁾, *Rodmann*²⁾ und *Stäger*³⁾. Vom ersten Autor wurde hauptsächlich auf den sauren Charakter der Reaktionsprodukte aufmerksam gemacht. Der zweite unterscheidet verschiedene Schlammbestandteile: Den verseifbaren, den asphaltischen, und den kohligen (dieser letztere kommt nur dann in Betracht, wenn im Öl ein Durchschlag erfolgt ist). Der Verfasser hat dann auf die verschiedenen möglichen Schlammanteile aufmerksam gemacht und unterscheidet einen löslichen und einen unlöslichen Schlamm (je nach dem

¹⁾ Chem. Umsch. 21, 138, 170 (1914).

²⁾ Electrical World 1271 (1922); Trans. Am. El. Soc. 40, 99 (1922).

³⁾ Helv. 6, 62, 386 (1923).

Verhalten gegenüber 80° C warmem Transformatorenöl). In beiden Teilen sind saure und asphalten-ähnliche Produkte enthalten, daneben enthält das Öl als Reaktionsprodukte noch Säuren und ungesättigte cyclische Verbindungen. Es soll hier noch betont werden, dass die letztgenannten Versuche unter Verhältnissen durchgeführt wurden, wie sie dem Betriebe ungefähr entsprechen. Zur Charakterisierung von Transformatorenölen war speziell in Deutschland die Teerzahl eingeführt worden. Es hat sich aber gerade im Verlaufe der letztgenannten Arbeiten gezeigt, dass diese nicht ausreicht. Um die ganze Frage auf eine neue Grundlage zu stellen, sollte es erstmals möglich sein, die Schlammbildner eindeutig isolieren zu können. *Schwarz*¹⁾ hat auf Grund der Teerzahl behauptet, dass jene durch Aceton aus den Mineralölen herausgelöst werden können und als Träger der Verharzung bei Turbinenölen angesehen werden müssten. Für Transformatorenöle sollen die gleichen Körperklassen in Betracht kommen. Im Acetonextrakt sind hauptsächlich angereichert die ungesättigten cyclischen Verbindungen, die terpenartigen. Es konnte vom Verfasser nachgewiesen werden²⁾, dass das Aceton die Schlammbildner nicht herauslöst; d. h. dass sich auch andere Körper an derselben beteiligen, die acetonlöslichen dagegen stark zur Säurebildung neigen. Um das Problem von einer andern Seite anzugreifen, scheint es ratsam, dass bei Mineralölen Verfahren angewendet werden, wie sie auf andern Gebieten mit Erfolg gebraucht wurden: es sollen Extraktionsmittel gesucht werden, um gewisse Körperklassen aus den Ölen herauszulösen und auf diesem Wege die im Transformatorenöl schädlichen Verbindungen ermittelt werden.

Mit Vorteil ist diese „fraktionierte Extraktion“, wenn man sie so bezeichnen will, in der Braunkohlen- und Vergaserteeruntersuchung angewendet worden³⁾. *Ruhemann* befasst sich in seiner Arbeit mit der Untersuchung des Neutralöles. Als Extraktionsmittel wendet er Methylalkohol an, nachdem festgestellt worden war, dass durch höhere Alkohole sämtliche Fraktionen leicht und vollständig gelöst werden. Bei diesen Versuchen löste er die sauerstoff- und schwefelhaltigen und die ungesättigten Verbindungen heraus. *Hoffmann* und *Damm*⁴⁾ eliminierten aus den Pyridinextrakten der oberschlesischen Steinkohle die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der einzelnen 10⁰-Fraktionen ebenfalls mit Methylalkohol. Prof. *Frank* vom Institut für Braunkohlen- und Mineralöl-

¹⁾ Z. ang. Ch. **26**, 385 (1913).

²⁾ Helv. **6**, 386 (1923).

³⁾ *Ruhemann*, B. **54**, 2565 (1922).

⁴⁾ Brennstoffchemie **4**, 65 (1923).

Forschung in Charlottenburg machte die Anregung, diese Arbeitsweise auch bei Transformatorenölen anzuwenden. Diese entsprechen im Prinzip dem Neutralöl der *Ruhemann'schen* Untersuchung, da die Raffination die kolloidgelösten Asphaltteile, sowie die sauren Produkte bereits aus dem Öl entfernt hat. Es konnten also die zur vorliegenden Untersuchung angewendeten Öle direkt der Behandlung mit Methylalkohol unterworfen werden.

Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung wurden 6 beliebige im Handel befindliche Transformatorenöle verwendet¹⁾. Diese wurden bis zur Erschöpfung mit Methylalkohol ausgeschüttelt, vom Extrakt der Grossteil des letztern abdestilliert und endlich im Vakuum (10 mm) die letzten Reste entfernt. Mit dem rückständigen Öl (im folgenden als Raffinat bezeichnet) wurde auf gleiche Weise verfahren. Extrakte und Raffinate wurden gesondert auf ihre Eigenschaften geprüft und die Raffinate 1000 Stunden im Kupfergefäss bei 112° C mit Baumwollgarn 90/2 ausgekocht. Es wurde dabei nicht Wert darauf gelegt, einzelne Körper zu isolieren, sondern ganz allgemein zu verfolgen, welche Ölbestandteile die Hauptursache der Verschlammung sind. Erst wenn diese Frage eindeutig gelöst ist, kann dazu übergegangen werden, einzelne Reaktionsprodukte zu isolieren. Dementsprechend wurden Extrakte und Raffinate nur durch chemische und physikalische Konstanten bestimmt, nicht nach ihrer elementaren Zusammensetzung.

Es waren folgende Prozentsätze in Methylalkohol löslich:

Nr. 1	1,22%	Nr. 4	3,08%
„ 2	23,4%	„ 5	12,16%
„ 3	2,89%	„ 6	1,11%

Tabelle 1 enthält die chemischen und physikalischen Daten der Extrakte und Raffinate.

Die Extrakte enthalten die spezifisch schwereren Ölanteile, die ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen und eine grössere optische Aktivität aufweisen. Die Formolitzahl ist ebenfalls wesentlich höher als im Raffinat, ebenso die Säurezahl. Es darf wohl angenommen werden, dass die Extrakte, hauptsächlich die ungesättigten cyclischen, terpenartigen Bestandteile nebst Säuren enthalten, was auch beim Acetonextrakt zum Teil der Fall war, nur mit dem Unterschiede, dass der Methylalkohol viel spezifischer wirkt.

¹⁾ a. a. O.

Tabella 1.

	Nr. 1		Nr. 2		Nr. 3		Nr. 4		Nr. 5		Nr. 6	
	Extr.	Raff.	Extr.	Raff.	Extr.	Raff.	Extr.	Raff.	Extr.	Raff.	Extr.	Raff.
Säurezahl	0,109	0,029	4,76	0,073	—	0,051	0,38	0,048	0,152	0,039	0,166	0,028
Teerzahl	0,24	0,019	5,1	0,068	—	0,048	—	0,031	1,61	0,079	—	0,069
Brech.-Index bei 20° C	1,5157	1,4947	1,5310	1,4964	—	1,4861	1,5427	1,5030	1,5429	1,5020	1,5329	1,4865
Spez. Gewicht bei 20° C	0,9420	0,9045	0,9518	0,9046	—	0,8745	0,9633	0,9142	0,9649	0,9132	0,9454	0,8785
Spez. Brech.-Ver- mögen	0,5475	0,5469	0,5579	0,5488	—	0,5559	0,5634	0,5502	0,5734	0,5497	0,5655	0,5538
Spez. Drehgs.-Ver- mögen [α] _D . . .			+1,35	+0,33				+0,92	+0,44			
Formolizahl . . .	0,3		13,6	5,4				19,3	3,4			0,6

Bei der Bestimmung der Teerzahl wurde mit Natriumsuperoxyd oxydiert. Dieser Wert ist bei den Extrakten ebenfalls sehr stark angestiegen. Die früher geäußerte Behauptung, dass diese Körperklasse stark zur Säurebildung neigt, scheint dadurch bestätigt.

Wenn nun wirklich diese ungesättigten Verbindungen die Hauptursache der Schlammbildung bei der Oxydation von Mineralölen bei höheren Temperaturen wären, dann sollten die Öle bei längerem Auskochen unter Luftzutritt nur geringe Veränderung aufweisen. Um das verfolgen zu können, wurden die Raffinate genau so behandelt wie früher beschrieben wurde: je ein Öl wurde in einem Kupfergefäß auf 112° C erhitzt während 1000 Stunden. Es wurden bei 300, 500 und 1000 Stunden Proben gezogen. Nach 1000 Stunden wurde der Schlamm durch Dampftrichterfiltration in löslichen und unlöslichen getrennt und in beiden wurden die Asphaltogensäuren bestimmt. Ebenso wurde der Angriff auf Baumwolle geprüft, indem wie bei den frühern Versuchen 90/2 Baumwollgarn, auf Kupfer aufgewickelt, mitausgekocht und an der Abnahme der Zerreißfestigkeit die Einwirkung festgestellt wurde. In Tabelle 2 sind die so erhaltenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 2.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
<i>Säurebildung:</i>						
Raffinate	0,029	0,073	0,051	0,048	0,039	0,028
Nach 300 Std.	0,064	0,337	0,191	0,196	0,134	0,098
„ 500 „	0,206	0,462	0,234	0,280	0,280	0,213
„ 1000 „	0,209	0,696	0,321	0,432	0,421	0,253
<i>Gesamtschlamm:</i>						
Nach 300 Std.	Spuren	0,147%	0,094%	0,073%	0,034%	Spuren
„ 500 „	Spuren	0,46%	0,28%	0,225%	0,212%	0,032%
„ 1000 „ } lösl.	0,06%	1,63%	0,21%	0,198%	0,213%	0,082%
„ 1000 „ } unlösl.	0,17%	1,04%	0,267%	0,567%	0,312%	0,062%
Schlamm angeliefert nach 1000 Std.	0,11%	7,54%	1,48%	0,62%	2,12%	0,64%
<i>Asphaltogensäuren:</i>						
Nach 1000 Std. im löslichen	30,4%	38,2%	33,2%	30,8%	49,1%	41,4%
„ unlöslichen	6,4%	22,3%	16,8%	13,9%	17,6%	29,9%
Säurezahlen: 70—102.						

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Raffinate bei längerem Auskochen noch Schlamm als Oxydationsprodukt bilden. Nr. 1 und Nr. 4 weisen sogar höhere Werte auf, als im Anlieferungszustand (es ist dabei allerdings ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen, dass bei diesen kleinen Werten solche Differenzen möglich sind). Bei den übrigen ist zum Teil ein merklicher Rückgang zu beobachten. Auch die Bildung der öllöslichen Säuren ist wesentlich zurückgeblieben; dagegen haben sich verhältnismässig grosse Mengen Asphaltogensäuren gebildet.

Aus Tabelle 1 sind die Teerzahlen der Raffinate ersichtlich. Öle, die so kleine Teerzahlen aufweisen, sollten nach 1000 Stunden fast gar keinen Schlamm bilden. Im vorliegenden Fall haben sich aber in der Beziehung grosse Differenzen gezeigt. Bei Probe 5 hat das Raffinat eine höhere Teerzahl als bei Probe 2. Letztere bildet aber bedeutend mehr Schlamm als 5. Durch die obige Zusammenstellung dürfte eindeutig dargelegt sein, dass die Teerzahl keinen genügenden Anhaltspunkt gibt für die zukünftige Schlammbildung eines Transformatorenöles. So würde man z. B. bei Ölen, die mit Methylalkohol behandelt sind, kleine Teerzahlen finden; im Betriebe könnten sie sich aber trotzdem schlecht verhalten.

Schon die Säurezahl der Extrakte zeigt, dass durch Methylalkohol die Säuren ausgezogen werden, und dementsprechend sind die Säurezahlen der Raffinate sehr klein. Die Bildung solcher öllöslicher Säuren während des Auskochens ist ebenfalls stark vermindert, so dass die Behauptung der starken Säurebildung durch die extrahierten ungesättigten cyclischen Verbindungen eine weitere Bestätigung findet. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass auch die Paraffinkohlenwasserstoffe bei der Oxydation mit Luft in Säuren übergehen können, bei Gegenwart von Metalloxyden, wie *Kelber*¹⁾ nachgewiesen hat, oder dass solche auch entstehen können beim Durchleiten von Luft und höheren Temperaturen, wie *Grün* und *Ulbrich*²⁾ gezeigt haben. Diese Autoren haben auch auf den grossen Einfluss der Luftgeschwindigkeit und Luftmenge aufmerksam gemacht. Prozentual erhielt man bei den Methylalkoholraffinaten mehr Säuren im Schlamm als im Anlieferungszustande. Die Asphaltogensäuren gehen leicht in Anhydride über, als Oxysäuren können sie innere Ester bilden, die unter sich wiederum lactidartig gebunden sein können und höher molekulare Verbin-

¹⁾ B. 53, 66 (1920).

²⁾ Z. ang. Ch. 36, 125 (1923).

dungen ergeben, die zum Teil schwer verseifbar sind. Es ist somit wohl möglich, dass diese Werte nicht ganz eindeutig sind.

Die terpenartigen Verbindungen polymerisieren sich durch Autoxydation, wobei die Autoxydationsprodukte als Katalysatoren wirken können¹⁾. Bei diesen Autoxydationsprozessen bilden sich aber auch weitere ungesättigte Verbindungen; solche können sich auch bei heftiger Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen bilden. Es wurde früher beobachtet, dass bei längerem Auskochen von Transformatorenölen in Gegenwart von Kupfer als Katalysator die Formolitzahl angestiegen war. Bei den vorliegenden Raffinaten war das nicht wesentlich der Fall. Es zeigten sich nach 1000 Stunden folgende Formolitzahlen:

Nr. 1 1,09	Nr. 4 3,01
„ 2 7,25	„ 5 5,42
„ 3 6,04	„ 6 2,80

Wenn wir noch den Angriff auf Baumwolle verfolgen, so sehen wir gegenüber dem Anlieferungszustand ebenfalls einen grossen Unterschied:

Festigkeitsabnahme	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Anlieferungszustand . .	52,4%	57,10%	53,2%	60,8%	65,6%	58,3%
Methylalkoholraffinat . .	37,0%	32,9%	29,2%	38,8%	33,0%	35,4%

Damit wäre eine neue Bestätigung der oben angeführten Behauptung gegeben: die terpenartigen Verbindungen oder, weiter gefasst, die ungesättigten cyclischen Verbindungen, die durch Methylalkohol herausgelöst werden, sind infolge der starken Autoxydation wesentlich an der Verschlammung beteiligt, dabei bilden sich in erster Stufe wohl Moloxyde, bei deren Zerfall atomarer Sauerstoff frei wird, der dann die Cellulose angreift. Es können auch in diesem Fall wiederum nicht die gebildeten Säuren sein, die die Faserschwächung verursachen, denn wenn wir den Säuregehalt der Raffinate vergleichen mit demjenigen der angelieferten Öle, so sehen wir, dass es Proben gibt, die gleichen oder ähnlichen Säuregehalt haben; trotzdem ist aber die Festigkeit der Baumwolle, die im Raffinatöl gelegen hat, besser und der Säuregehalt im Schlamm ist prozentual sogar grösser als vorher. Unter der oben gemachten Annahme ist diese Erscheinung jedoch verständlich.

¹⁾ Engler und Weissberg, Vorgänge der Autoxydation (1904), 178.

Zusammenfassung.

Durch Methylalkohol werden aus Mineralölen die ungesättigten cyclischen (terpenartigen) Kohlenwasserstoffe herausgelöst. Die Extrakte zeigen eine starke Säurebildung bei der Oxydation mit Natriumsuperoxyd, hohe Teerzahlen.

Die Raffinate haben alle sehr kleine Teerzahlen, aber ganz verschiedene Prozentgehalte an Schlamm nach 1000-stündigem Auskochen im Kupfergefäß bei Luftzutritt und einer Temperatur von 112° C. Damit ist ein neuer Beweis erbracht, dass die Teerzahl nicht genügt zur Qualifizierung eines Transformatorenöles hinsichtlich seiner Temperatur- und Oxydationsbeständigkeit.

Die durch Methylalkohol extrahierbaren Ölanteile sind nicht allein die Ursache der Schlammbildung; dagegen sind sie zum grossen Teil wohl infolge autoxydativer Vorgänge die Ursache der Faserschwächung.

Herrn Prof. Frank in Berlin möchte ich an dieser Stelle meinen Dank sagen für seine Anregung zu dieser Arbeit.

Das Verfahren ist schon vor längerer Zeit von Prof. Frank unter Aktenzeichen F. 53 489 IV 23c mit Priorität für das Ausland zum D. R. P. angemeldet worden.

Baden, Organisches Laboratorium der *A.-G. Brown, Boveri & Co.*

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1923.

Février.

20. *Bakke (A.)*. Détermination du poids spécifique du lait frais. Vevey. Usines Nestlé. — Le lait **3**, 3.
21. *Baragiola (W. I.)*. Verhalten des Platins bei starker Erhitzung. Zürich. — Ch. Z. **46**, 1116.
22. *Crasemann (E.)*. Bestimmung der Säuren im Sauerfutter. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Ch. Z. **47**, 134.
23. *Ephraïm (Fritz)* und *Aellig (Clara)*. Über Komplexe mit Schwefeldioxyd. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 37.
24. *Fichter (Fr.)* und *Jenny (Ernst)*. Über Perchlorate von Wismut und Antimon. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **6**, 225.
25. *Gelder (R. H. van)*. Vergleichende Untersuchungen einiger Methoden zur Bestimmung des Chlorgehaltes der Milch auf titrimetrischem Wege. Davos. Labor. der allg. Davoser Kontroll- und Zentral-Molkerei. — Zeitschr. Fleisch- und Milchhygiene **33**, 73, 84.
26. *Hotz (Herm.)*. Bestimmungsmethoden einiger stickstoffhaltiger Körper im Urin. Zürich. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule. — Schw. Ap. Z. **61**, 77, 95.
27. *Karrer (P.)*. Berichtigung über die Zusammensetzung der Chelalbine. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 232.
28. *Karrer (P.)*, *Salomon (Harry R.)* und *Peyer (J.)*. Das chinesische Tannin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 3.
29. *Montmollin (Guillaume et Marcel de)*. De l'action du nitrobenzène sur les dérivés sodique et potassique du carbazol. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **6**, 94.
30. *Pictet (Amé)* et *Marfort (André)*. Sur la maltosane. Genève. Lal. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 120.
31. *Preiswerk (E.)*. Über Isopropyl-malonsäurederivate und sterische Hinderung. Basel. Wissenschaftl. Lab. der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G. — Helv. **6**, 192.
32. *Reverdin (Frédéric)*. Sur la chloracétyl-p-anisidine et ses dérivés nitrés. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 87.
33. *Rius Miro (A.)*. Die Einreihung der Radikale in das periodische System. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **6**, 186.
34. *Rupe (H.)* und *Grünholz (J.)*. Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen. Oxymethylenphenylessigsäure-ester und Oxymethylen-benzyleyanid und Phenylhydroxylamin. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **6**, 102.

35. *Spohr (J. L. P.)*. Über bisher unbekannte Fermentwirkung und Assimilation. Lugano. — Schw. Ap. Z. **61**, 55.
36. *Stüger (Hans)*. Die Charakterisierung der Transformatorenöle. Baden. Org. Lab. der A. G. Brown, Boveri & Co. — Helv. **6**, 62.
37. *Stettbacher (Alfred)*. Zur Verpuffungs- und Detonationstemperatur des Nitroglycerins. Schwamendingen. — Z. ang. Ch. **36**, 60.
38. *Tschirch (A.)*. Über den Bernstein. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Helv. **6**, 214.
39. *Tschirch (A.)*. Die Wachs-, Harz- und Farbstoffbildung bei den Cocciden. Aufbau und Abbau des Stocklacks. Bern. — Technik u. Industrie **1923**, 48.
40. *Waser (E.)*. Über die Rotationsdispersion des Tyrosins und einiger seiner Derivate. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 206.
41. *Waser (E.)* und *Brauchli (E.)*. Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe. Hydrierung des Tyrosins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 199.
42. *Waser (E.)* und *Sommer (H.)*. Synthese des 3,4-Dioxy-phenyläthylamins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 54.

Mars.

43. *Arbenz (E.)*. Eine Farbenreaktion des Cholesterins mit Arsentrichlorid. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 100.
44. *Baragiola (W. I.)*. Kaffee mit entgiftetem Koffein. Zürich. Lab. des Kantonschemikers. — Schw. Ap. Z. **61**, 150.
45. *Baur (Emil)*. Über die Elektrolyse der Essigsäure mit kommutiertem Gleichstrom. Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. El. Ch. **29**, 105.
46. *Berthoud (A.)*. Etude sur le trioxyde de soufre. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. Ch. phys. **20**, 77.
47. *Billeter (O.)*. Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **6**, 258.
48. *Blankart (A.)*. Untersuchungen über die qualitative Bestimmung der Peroxyde und Persalze. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 233.
49. *Cherbuliez (Emile)*. Les propriétés basiques du groupe nitro. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 281.
50. *Cherbuliez (E.)* et *Schnauder (O.)*. Recherches sur l'action des sels organo-magnésiens sur le chlorure de sulfuryle. Préparation des chlorures et bromures sulfoniques aliphatiques. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 249.
51. *Fichter (Fr.)* und *Fritsch (Albert)*. Über die Zersetzung der Peroxyde der Bernsteinsäure, Fumarsäure und Benzoesäure in der Wärme und ihre Beziehung zum Verhalten der entsprechenden Salze bei der Elektrolyse. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **6**, 329.
52. *Fichter (Fr.)* und *Jenny (Ernst)*. Versuche zur Darstellung von Ceriperchlorat. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **6**, 326.
53. *Guye (C. E.)*. Interprétation cinétique de la règle de van't Hoff. Genève. — C. R. **176**, 835.
54. *Hässig (Max)*. Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Aarau. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 101.
55. *Henri (Victor)* et *Walter (E.)*. Loi de distribution des bandes dans le spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur de toluène. Zürich. — C. R. **176**, 746.
56. *Kägi (Hans)*. Beitrag zur rhythmischen Krystallisation. Basel. Anstalten für org. und für anorg. Ch. — Helv. **6**, 264.

57. *Kehrmann (F.)*. Gesammelte Abhandlungen. Untersuchungen über Hydrochinon und Chinon. Untersuchungen über Azine und Azoniumverbindungen. (Leipzig) Lausanne.
58. *Kehrmann (F.)*, *Gressly (Alfred)*, *Chiffère (Wladimir)* und *Ramm (Marie)*. Über Azthionium-Salze der Naphthalin-Reihe. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. 56, 649.
59. *Kehrmann (F.)* und *Leuzinger (Peter)*. Über Fluorindinium-Salze. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — Helv. 5, 239.
60. *Kreis (H.)* und *Wermuth (P.)*. Zur Untersuchung von Formaldehydseifenlösungen. Basel. Lab. des Kantonschemikers. — Schw. Ap. Z. 61, 145.
61. *Müller (Wilhelm)*. Aldehydbestimmung im Branntwein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. 14, 1.
62. *Rosenthaler (L.)*. Neue mikrochemische Alkaloid-Reaktionen. Bern. — Schw. Ap. Z. 61, 117.
63. *Rupe (H.)*. Le pouvoir rotatoire des corps organiques. Bâle. — J. Ch. phys. 20, 87.
64. *Rupe (H.)* und *Sulger (A.)*. Ein Übergang von der Campholsäure zum Campher. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. 6, 259.
65. *Ruzicka (L.)* und *Liebl (Fr.)*. Zur Kenntnis der Wagner'schen Umlagerung. Über die Bildung des Santens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 6, 267.
66. *Schaffer (F.)*. Zum Nachweis von Obstwein im Traubenwein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. 14, 15.
67. *Staudinger (H.)* und *Kreis (W.)*. Versuche zur Darstellung von Diketenen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 6, 321.
68. *Staudinger (H.)* und *Müller (Fritz)*. Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Pfeffergeschmack. Über fett-aromatische Säure-piperidide. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. 56, 711.
69. *Staudinger (H.)*, *Schlubach (H.)* und *Schneider (H.)*. Über die Darstellung von Ketenen aus Malonsäure-anhydriden. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 6, 287.
70. *Staudinger (H.)* und *Schneider (H.)*. Über anorganisch substituierte Ketene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 6, 304.
71. *Staudinger (H.)* und *Schneider (H.)*. Versuche zur Darstellung von Allenketen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 6, 316.
72. *Staudinger (H.)* und *Schneider (Hermann)*. Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Pfeffergeschmack. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — B. 56, 699.
73. *Staudinger (H.)*, *Schneider (H.)*, *Schoetz (P.)* und *Strong (P. M.)*. Über alkyl- und aryl-substituierte Ketoketene. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 6, 291. A. P.
-

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:
Livres reçus par la Rédaction:

- Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstitut, von Prof. Dr. *Fritz Hofmann*, I. Bd. Gebr. *Borntraeger*, Berlin 1922.
- Catalysis with special reference to newer theories of Chemical Action. A general discussion held by the *Faraday Society*. London, 1922.
- Colour Index, edited by *F. M. Rowe*, D.Sc., F.I.C., Society of Dyers and Colourists, Bradford (Yorkshire), 1922.
- Untersuchungen an einzelligen Lebewesen, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. *E. Abderhalden*, Lieferung 86, *Urban & Schwarzenberg*, Berlin und Wien 1922.
- Einführung in die Chemie, von *Wilhelm Ostwald*, II. Aufl., *Dieck & Co.*, Stuttgart 1922.
- The Phase Rule, by *A. C. D. Rivett*, M.A., B.Sc., D.Sc., *The Clarendon Press*, Oxford 1923.
- Chemie-Büchlein, von Prof. Dr. *K. Bauer*, *Franckh'sche Verlagsbuchhandlung*, Stuttgart 1923.
- Der Mensch und die Hefe, von Prof. Dr. *W. Küster*, *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.*, Stuttgart 1923.
- Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. VIII. Physikalische Chemie, von Prof. Dr. *Alfred Benrath*, Verlag von *Theodor Steinkopff*, Dresden und Leipzig 1923.
-

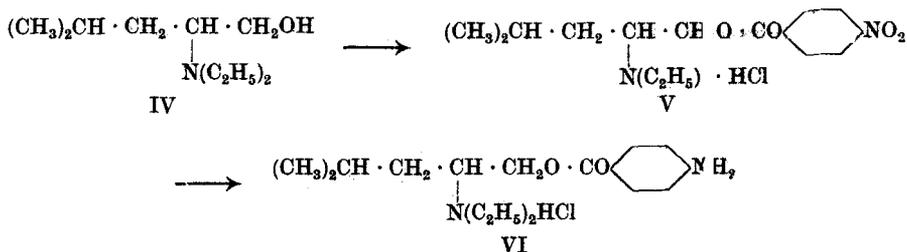
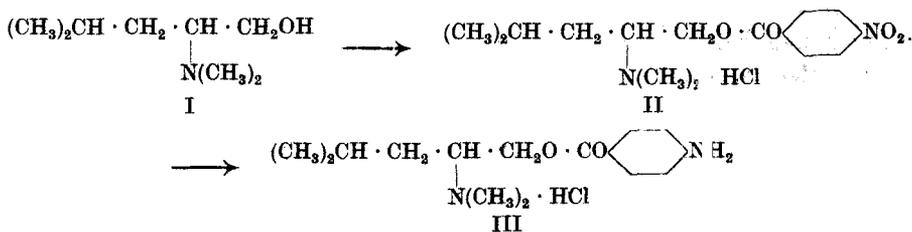
Über proteinogene Amino-alkohole und Choline III¹⁾

von

P. Karrer, E. Horlacher, F. Locher und M. Giesler.

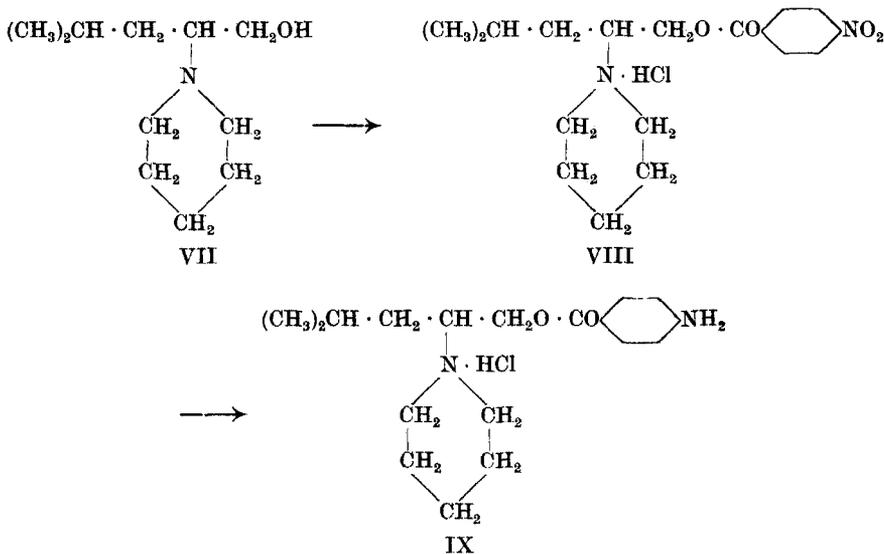
(5. IX. 23.)

Die N-Dialkyl-leucinole, die sich nach früher²⁾ für ein Beispiel gegebener Vorschrift herstellen lassen, haben wir zur Synthese einiger neuer Anästhetika benutzt. So wurde aus dem N-Dimethyl-leucinol (I) über das p-Nitrobenzoyl-N-dimethyl-leucinol-chlorhydrat (II) das p-Aminobenzoyl-N-dimethyl-leucinol-chlorhydrat (III) hergestellt, aus N-Diäthyl-leucinol (IV) das p-Nitrobenzoyl-N-diäthyl-leucinol-chlorhydrat (V) und die entsprechende Aminoverbindung, das p-Aminobenzoyl-N-diäthyl-leucinol-chlorhydrat (VI); aus N-Pentamethylen-leucinol (VII) gewann man die entsprechenden p-Nitrobenzoyl- (VIII) und p-Aminobenzoyl-verbindingen (IX).



¹⁾ II. Mitteilung Helv. 5, 469 (1922).

²⁾ Helv. 4, 76 (1921).



Die Verbindungen III, VI und IX wirken anästhesierend, am stärksten das p-Aminobenzoyl-N-diäthyl-leucinol-chlorhydrat VI¹⁾. Dieses wurde eingehend von Hr. Prof. Cloetta, Zürich, und auf dessen Veranlassung auch von Herrn Tierarzt Graf pharmakologisch geprüft, wofür wir beiden Herren bestens danken. Die anästhesierende Wirkung des neuen Körpers ist besonders mit denen von Novocain und Cocain verglichen worden. Über das Ergebnis der Prüfung ist uns folgender Bericht zugekommen:

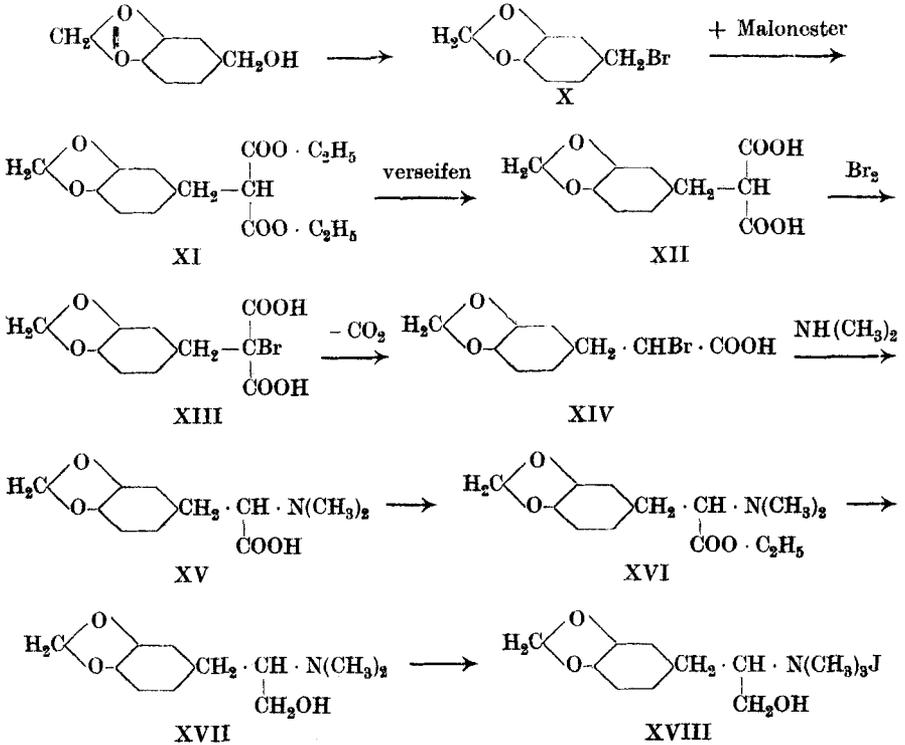
Die lokalanästhesierenden Eigenschaften des N-Dimethyl-, N-Diäthyl-, N-Di-propyl- und des Piperidyl-leucinolester-chlorhydrats der p-Aminobenzoesäure sind zum Teil ganz bedeutende und stärkere als beim Novocain. An der Cornea wirken sowohl das Methyl- als auch das Piperidyl-derivat etwa doppelt so lang, jedoch tiefer als Novocain, am leitenden Nerven sind beide wirksamer als dieses. Das ziemlich wenig giftige, letztgenannte Präparat reizt etwas. Die Propylverbindung dagegen ist auffallend wenig aktiv. Besondere Beachtung verdient das Chlorhydrat des p-Aminobenzoyl-N-diäthyl-leucinols, dessen anästhesierende Kraft eine ganz ausserordentliche ist. Die rein dargestellte Verbindung erwies sich in zahlreichen Versuchen als reizlos, mindestens ebenso rasch und tief wirkend wie Cocain, ca. achtmal stärker als Novocain. Die Lösungen sind halt- und sterilisierbar. Die Giftigkeit für das Kaninchen ist nur ca. halb so gross wie diejenige des Cocains. Die Substanz entspricht vom praktischen Standpunkt aus allen Anforderungen, die man an ein Lokalanästhetikum stellt.

Die eingehendere Publikation der Versuchsergebnisse wird nächstens im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie erscheinen.

¹⁾ Für die Verbindung ist Patentschutz nachgesucht.

Einige Novocain-homologe, die z. T. mit unseren Substanzen nahe verwandt oder isomer sind, haben kürzlich *E. Fourneau* und *J. Puyal*¹⁾ beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese des 3,4-Methylen-dioxyphenyl-alanin-cholinjodids XVIII, das wir, ausgehend von Piperonylalkohol, auf folgendem Wege erhalten haben:



Das Piperonylbromid, das wir aus Piperonylalkohol und Bromwasserstoff gewonnen haben, ist neu und entsteht auf diese Weise glatt. Es ist viel leichter und in besserer Ausbeute als das schon bekannte Piperonylchlorid darstellbar, und ist auch etwa beständiger als dieses.

Der weitere Verlauf der Synthese gibt zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass. Das 3,4-Methylen-dioxyphenyl-alanin-cholin-jodid, das zur Synthese des 3,4-Dioxyphenyl-alanin-cholinjodids das geeignete Ausgangsmaterial darstellt, krystallisiert gut. Smp. 184°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

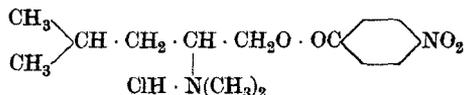
¹⁾ Bl. [4] 31, 289, 424 (1922)

Schliesslich sind noch einige Palmitin- und Stearinsäure-ester früher beschriebener proteinogener Choline hergestellt worden, die sich an die früher¹⁾ beschriebenen Palmitin- und Stearinsäure-ester von Leucin-cholin und Phenyl-alanin-cholin anschliessen. Wir beschreiben im experimentellen Teil die folgenden Verbindungen:

- p-Methoxy-phenyl-alanin-cholinjodid-stearinsäure-ester.
- p-Methoxy-phenyl-alanin-cholinjodid-palmitinsäure-ester.
- Alanin-cholinjodid-stearinsäure-ester.
- Alanin-cholinchlorid-stearinsäure-ester.
- Alanin-cholinjodid-palmitinsäure-ester.
- Alanin-cholinchlorid-palmitinsäure-ester.

Experimenteller Teil.

Darstellung von p-Nitrobenzoyl-N-dimethyl-leucinol-chlorhydrat.



12 gr N-Dimethyl-leucinol²⁾ werden in 60 gr trockenem Chloroform gelöst und 12 gr p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben. Dann wird eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, in einer Kältemischung abgekühlt, und etwas Äther zugefügt. Es scheidet sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Das Präparat wird in etwas Alkohol und Chloroform gelöst und durch Ätherzusatz zur Krystallisation gebracht. Das p-Nitrobenzoyl-N-dimethyl-leucinol-chlorhydrat bildet schwach gelblich gefärbte Nadelchen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in absol. Äther. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmilzt die Substanz bei 149,5⁰ 3). Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60⁰ wurde analysiert.

0,00788 gr Subst. gaben 0,01563 gr CO₂ und 0,00464 gr H₂O

0,00833 gr Subst. gaben 0,637 cm³ N₂ (18⁰, 728 mm)

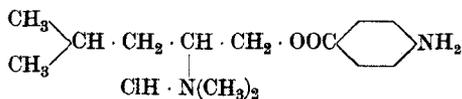
C ₁₅ H ₂₃ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C 54,45	H 7,96	N 8,47%
	Gef. „ 54,10	„ 6,58	„ 8,59%

¹⁾ Helv. 5, 474 (1922).

²⁾ Helv. 4, 76 (1921).

³⁾ Die Schmelzpunkte der im folgenden beschriebenen Chlorhydrate sind etwas abhängig von der Schnelligkeit, mit der die Temperatur bei der Schmelzpunktsbestimmung gesteigert wird.

Darstellung von p-Aminobenzoyl-N-dimethyl-leucinol-chlorhydrat.



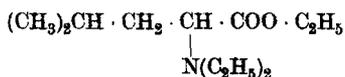
11 gr p-Nitrobenzoyl-N-dimethyl-leucinol-chlorhydrat wurden in 100 cm³ Wasser gelöst, zusammen mit Platinmoor in eine Schüttelente gebracht, und unter Schütteln mit Wasserstoff reduziert, wobei zu Anfang pro Minute 10 cm³ Wasserstoff absorbiert wurden. Die Reduktion war nach 30 Stunden beendet. Die farblose Lösung wurde bei 40° im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand zweimal aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Dabei erhielten wir schöne hellgelbe Nadelchen des p-Aminobenzoyl-N-dimethyl-leucinol-chlorhydrats vom Smp. 196°. Diese sind leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in absol. Äther. Ausbeute 10 gr. Nach zweistündigem Trocknen im Vakuum bei 100° wurde analysiert.

0,01553 gr Subst. gaben 0,03385 gr CO₂ und 0,01117 gr H₂O

0,00942 gr Subst. gaben 0,786 cm³ N₂ (17°, 731 mm)

C ₁₅ H ₂₅ O ₂ N ₂ Cl	Ber. C 59,89	H 8,36	N 9,31%
	Gef. „ 59,48	„ 8,05	„ 9,28%

Darstellung von N-Diäthyl-leucinester.



130 gr stark racemisierte α-Bromisocaprönsäure werden mit einer Lösung von 305 gr Diäthylamin in 380 cm³ absolutem Alkohol unter Eiskühlung übergossen und in einer gut verschlossenen Flasche 14 Tage sich selbst überlassen. Dann wird 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, und darauf der Alkohol bei einer Temperatur unterhalb 60° im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand übergießen wir nochmals mit Alkohol und dampfen ihn in derselben Weise wieder ab. Zu der braunen, gelatineartigen Masse fügt man 1100 cm³ absol. Alkohol und leitet ungefähr 10 Stunden lang einen kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein; während der letzten 4 Stunden wird dabei zum Sieden erhitzt. Der Alkohol wird in einem Bade von 40—45° im Vakuum abdestilliert und der Rückstand nochmals in derselben Art mit etwas Alkohol zur Trockene verdampft. In einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt wird nun das Esterchlorhydrat in möglichst wenig

kaltem Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Abkühlung in einer Kältemischung und bei gutem Umschütteln portionsweise konzentrierte Natronlauge zugefügt. Der Äther wird von Zeit zu Zeit abgegossen, durch frischen ersetzt und die Operation so lange wiederholt, bis die ätherische Schicht nicht mehr braun wird. Sollte sich eine Emulsion bilden, so wird dieselbe durch weiteren Zusatz von Natronlauge oder etwas Alkohol behoben. Die ätherischen Auszüge werden filtriert, vereinigt, und der Äther nach zwölfstündigem Trocknen über geschmolzenem Natriumsulfat abdestilliert. Den Rückstand destilliert man zuerst bei vermindertem Druck und nachher unter Atmosphärendruck. Im Vakuum (12 mm) wurde die Fraktion von 92—100°, bei gewöhnlichem Druck (720 mm) von 204—208° aufgefangen. Die Ausbeute betrug 60 gr Ester. N-Diäthyl-leucinester ist ein schwach gelbliches Öl, das in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist.

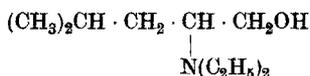
0,013326 gr Subst. gaben 0,032545 gr CO₂ und 0,014439 gr H₂O

0,016849 gr Subst. gaben 0,943 cm³ N₂ (19°, 728 mm).

C₁₂H₂₅O₂N Ber. C 66,92 H 11,71 N 6,51%

Gef. „ 66,63 „ 12,12 „ 6,27%

Darstellung von N-Diäthyl-leucinol.



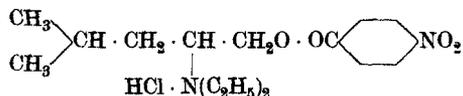
20 gr Ester werden in 70 gr absol. Alkohol gelöst und auf 20 gr Natrium in 0,5 cm langen Stücken so schnell wie möglich zugegossen. Der Kolben muss mit einem guten Rückflusskühler versehen sein, da der Alkohol in sehr lebhaftes Sieden gerät. Der Kolbeninhalt wird schliesslich fest und bläht sich auf; dabei ist durch kräftiges Umschütteln dafür zu sorgen, dass das Natrium mit dem Alkohol fortwährend in Berührung bleibt. Nachdem die Reaktion etwas nachgelassen hat, wird im Ölbad erhitzt und durch allmähliches Zugeben von Alkohol das Natrium vollständig gelöst. Nach dessen Verschwinden werden 50 cm³ Wasser zugesetzt und der Alkohol wird bei vermindertem Drucke verjagt. Das mitdestillierte Wasser ist von Zeit zu Zeit durch frisches zu ersetzen. Den Kolbeninhalt verdünnen wir nun mit so viel Wasser, dass eine klare Lösung entsteht, und ziehen diese mit 3—4 Liter Äther aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Hierbei geht die Hauptmenge zwischen 208—211° über;

sie besteht aus dem reinen Aminoalkohol. Die Ausbeute betrug im besten Fall 8 gr. Farbloses Öl, löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

0,010577 gr Subst. gaben 0,026818 gr CO₂ und 0,01267 gr H₂O
 0,015885 gr Subst. gaben 1,152 cm³ N₂ (19°, 728 mm)

C ₁₀ H ₂₃ ON	Ber. C 69,30	H 13,38	N 8,09%
	Gef. „ 69,17	„ 13,40	„ 8,12%

Darstellung von p-Nitrobenzoyl-N-diäthyl-leucinol-chlorhydrat.



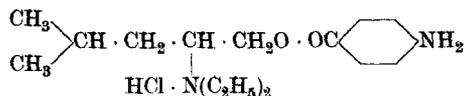
5 gr Aminoalkohol werden in 20 gr über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform gelöst und 5 gr p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben. Das Gemisch wird eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, in einer Kältemischung abgekühlt und etwas Äther zugesetzt. Dabei scheidet sich ein Öl ab, das nach einigen Stunden zu einer krystallinen Masse erstarrt. Das Produkt wird aus einer Mischung von Alkohol, Äther und Chloroform umkrystallisiert und stellt dann schwach gelbliche Nadeln vom Smp. 163° dar. (Dieser variiert etwas mit der Schnelligkeit des Erhitzens.) Es ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht löslich, dagegen in Äther unlöslich.

Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

0,009928 gr Subst. gaben 0,020706 gr CO₂ und 0,007024 gr H₂O
 0,014224 gr Subst. gaben 0,999 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

C ₁₇ H ₂₇ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C 56,88	H 7,59	N 7,81%
	Gef. „ 56,90	„ 7,90	„ 7,80%

Darstellung von p-Aminobenzoyl-N-diäthyl-leucinol-chlorhydrat.



Um aus der Nitrobenzoylverbindung den Aminobenzoessäure-ester direkt in reiner Form zu erhalten, reduzierten wir mit Platin und Wasserstoff.

Das hiebei verwendete Platinschwarz wurde nach der Methode von Willstätter gewonnen¹⁾ und während der Reduktion einige Male durch Schütteln mit Luft aktiviert.

¹⁾ B. 45, 1472 (1912).

Die nun farblose Lösung, welche vor der Reduktion schwach gelblich war, wird unter vermindertem Druck bei 40° eingedampft. Der syrupartige Rückstand wird 3—4mal mit je 50 cm³ absol. Alkohol in derselben Weise eingedampft. Schliesslich scheidet sich das Amin in schneeweissen Blättchen aus, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, löst sich dagegen leicht in Wasser. Smp. 191°.

Zur Analyse wurde 2 Stunden bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

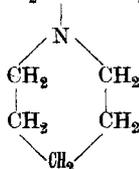
0,010887 gr Subst. gaben 0,024898 gr CO₂ und 0,008661 gr H₂O

0,016498 gr Subst. gaben 1,258 cm³ N₂ (19°, 728 mm)

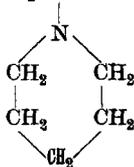
C₁₇H₂₉O₂N₂Cl Ber. C 62,07 H 8,89 N 8,52%

Gef. „ 62,39 „ 8,90 „ 8,54%

Darstellung von N-Pentamethylen-leucinol.



39 gr α -Bromisocaprinsäure werden mit einer Lösung von 50 gr Piperidin in 100 cm³ absol. Alkohol unter Kühlung gemischt; hierauf wird die Flüssigkeit 3 Stunden im Autoklaven auf 100—110° erhitzt. Nach dem Erkalten des Autoklaveninhaltes saugt man das auskrystallisierte bromwasserstoffsäure Piperidin ab, verdampft das Filtrat im Vakuum, nimmt den Rückstand in 700 cm³ absol. Alkohol auf und sättigt zur Veresterung diese Lösung bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoffgas. Zum Schluss erhitzt man sie unter ständiger Chlorwasserstoffgaszufuhr auf dem Wasserbad. Hierauf destilliert man den Alkohol im Vakuum auf dem siedenden Wasserbad ab, nimmt die zurückbleibende, halb feste Masse in Eiswasser auf, überschichtet mit Äther und setzt nun unter guter Kühlung so viel 50-proz. Kalilauge zu, bis die wässrige Schicht stark alkalisch reagiert. Der N-Pentamethylen-leucinester



wird hierbei vom Äther aufgenommen. Nach dem Abtrennen der Ätherschicht wird die wässerig-alkalische Flüssigkeit noch zweimal ausgeäthert; die Ätherauszüge liefern nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei der fraktionierten Destillation im Vakuum bei 20 mm eine zwischen 135—145° übergehende Hauptfraktion, die bei der Rektifikation unter gewöhnlichem Druck (726 mm) bei 248—255° siedete. Ausbeute 20 gr. Diese Fraktion besteht aus ziemlich reinem N-Pentamethylen-leucinester.

Um die Verbindung zum Alkohol zu reduzieren, wurden die 20 gr in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung auf 30 gr in Stücke geschnittenes Natrium rasch fließen gelassen. Ist die Hauptreaktion vorüber, so erhitzt man die Masse unter allmählicher Zugabe von weiteren 100 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad, bis alles Natrium aufgelöst ist. Nach dem Erkalten gibt man etwas Wasser hinzu, destilliert den Alkohol ab und schüttelt den mit Wasser zur Lösung gebrachten Rückstand wiederholt mit Äther aus. Die Ätherauszüge werden nach dem Trocknen rektifiziert. Das N-Pentamethylen-leucinol ging bei Atmosphärendruck zwischen 250—252° über. Ausbeute 6 gr. Es ist in Wasser und Äther löslich und besitzt basischen Geruch.

p-Nitrobenzoyl-N-pentamethylen-leucinol-chlorhydrat.

6 gr N-Pentamethylen-leucinol werden nach und nach mit einer Lösung von 6 gr p-Nitrobenzoylchlorid in 20 cm³ Chloroform versetzt und hernach $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf kühlt man die braun gewordene Flüssigkeit auf —10° ab und giesst sie unter Umrühren in 60 cm³ abgekühlten Äther, wobei ein zähes Öl ausfällt. Der Äther wird davon abgegossen, und das Öl mehrmals mit frischem Äther ausgewaschen, wobei es fast vollständig erstarrt. Wir lösten es in 15 cm³ Alkohol, kühlten auf —10° ab und setzten hierauf Äther bis zur schwachen Trübung hinzu. Nach kurzer Zeit begann die Krystallisation, die durch Reiben mit dem Glasstab befördert wurde. In dem Masse wie die Krystallisation fortschritt, wurden neue, kleine Äthermengen zugegeben, so dass zuletzt 75 cm³ zugefügt waren. Dann werden die Krystalle abgesaugt; Ausbeute 11 gr. Die Verbindung wird aus Alkohol unter allmählichem Ätherzusatz nochmals umkrystallisiert und so in warzenförmigen Drusen erhalten, die aus dünnen Prismen bestehen. Sie sind das reine p-Nitrobenzoyl-N-pentamethylen-leucinol-chlorhydrat. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° liegt der Smp. bei 156°, schon von 141° an tritt Sinterung ein.

0,00595 gr Subst. gaben 0,01273 gr CO₂ und 0,00377 gr H₂O

0,00900 gr Subst. gaben 0,607 cm³ N₂ (20°, 723 mm)

C ₁₈ H ₂₇ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C 58,28	H 7,34	N 7,55%
	Gef. „ 58,37	„ 7,09	„ 7,48%

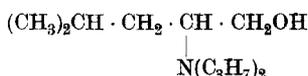
p-Aminobenzoyl-*N*-pentamethylen-leucinol-chlorhydrat.

Die Reduktion des *p*-Nitrobenzoyl-*N*-pentamethylen-leucinol-chlorhydrates führten wir mit Platin und Wasserstoff durch. 8,5 gr Nitroverbindung wurden in 85 cm³ Wasser gelöst, 1,2 gr Platinschwarz zugefügt und die Lösung bei 50—70° mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 4 Stunden war die Reduktion beendet. Das von Platin befreite Filtrat brachten wir im Vakuum zur Trockene. Den Trockenrückstand dampft man nochmals mit etwas Alkohol ab und löst ihn hernach in wenig heissem Alkohol auf; nach Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung liess man im Eisschrank stehen, wobei sich im Verlauf einiger Tage das *p*-Aminobenzoyl-*N*-pentamethylen-leucinol-chlorhydrat in dicken, runden warzenförmigen Krystallaggregaten ausschied.

0,00869 gr Subst. gaben 0,647 cm³ N₂ (18°, 736 mm)

C ₁₈ H ₂₉ O ₂ N ₂ Cl	Ber N 8,22%
	Gef. „ 8,44%

N-Di-*n*-propyl-leucinol.



Diese Substanz wurde aus α -Bromisocaprönsäure (40 gr) und Dipropylamin (61 gr) über den *N*-Di-*n*-propyl-leucinäthylester nach derselben Vorschrift dargestellt, die eben für das *N*-Pentamethylen-leucinol gegeben worden ist.

Das *p*-Nitrobenzoyl-*N*-di-*n*-propyl-leucinol-chlorhydrat, aus *p*-Nitrobenzoylchlorid und *N*-Di-*n*-propyl-leucinol auf bekanntem Wege hergestellt, konnte — allerdings in schlechter Ausbeute — in Prismen krystallisiert gewonnen werden. Die Reduktion führte zur entsprechenden Aminoverbindung, die indessen aus Materialmangel nicht näher untersucht wurde.

Piperonylbromid. (Formel X, S. 907.)

Piperonylalkohol wurde in Benzol gelöst und bei 0° der Einwirkung gasförmiger trockener Bromwasserstoffsäure ausgesetzt. Durch das beim Umsatz entstehende Wasser trübt sich die Lösung. Nach einiger Zeit wird die Lösung durch Absitzen der in ihr suspendierten Wassertröpfchen

wieder klar. Die Bromierung ist dann beendet, man kann die Lösung vom Wasser abheben und im Vakuum abdampfen. Der krystallisierte Rückstand wird aus Petroläther umkrystallisiert und in schönen Nadelchen erhalten. Piperonylbromid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln spielend löslich.

Magnesium in ätherischer Lösung geht mit Piperonylbromid selbst bei tagelangem Kochen keine Verbindung ein. Beim längerem Stehen zersetzt sich Piperonylbromid mit stechendem, die Augen reizendem Geruch.



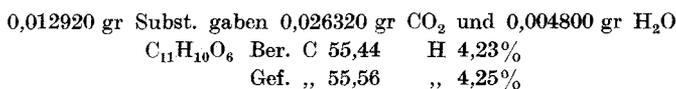
Piperonyl-malonsäure-ester. (Formel XI.)

7,2 gr Natrium wurden in 150 cm³ absolutem Alkohol gelöst und in die heisse Lösung erst 50 gr Malonsäure-ester, dann 50 gr Piperonylbromid eingetragen. Augenblicklich trat unter Trübung des Kolbeninhaltes starke Erwärmung auf (Ausscheidung von Natriumbromid).

Der Alkohol wurde nach beendeter Reaktion auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand zum Lösen des Natriumbromids mit wenig Wasser versetzt; das dabei abgeschiedene schwere Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Äthers im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 15 mm zwischen 200—220° als ein dickflüssiges, leicht gelbliches Öl über. Ausbeute ca. 25 gr. Ohne weitere Reinigung kann diese Fraktion zur Weiterverarbeitung benützt werden.

Piperonyl-malonsäure. (Formel XII.)

Zur Verseifung des Piperonyl-malonsäure-esters wurde dieser mit dem gleichen Gewicht konz. Kalilauge (spez. Gew. 1,32) auf der Maschine geschüttelt. Für die Einleitung der Reaktion wurden einige Tropfen Alkohol zugesetzt. Unter Erwärmung tritt auf einmal Lösung der Emulsion ein. Um unverseiften Ester zu entfernen, wurde alkalisch ausgeäthert, dann verdünnt und unter Kühlung angesäuert. Die Säure fällt hierbei fest aus und kann aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. In Äther und Alkohol ist sie ziemlich leicht, in Benzol wenig löslich. Smp. 156°¹⁾.



¹⁾ Wir finden den Schmelzpunkt also etwas höher, als ihn Piccinini (C. 1904, I, 879) für die auf anderem Wege erhaltene Verbindung angibt.

Brompiperonyl-malonsäure. (Formel XIII.)

50 gr Piperonyl-malonsäure wurden in der nötigen Menge absolutem Äther gelöst und bei Tageslicht mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom unter stetem Umschwenken des Kolbens versetzt. Das Halogen, das anfangs rasch aufgenommen wird, färbt zum Schluss den Äther bräunlich. Es wird mit schwefliger Säure entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 80 gr eines dicken bräunlichen Öles, das gewöhnlich nicht krystallisiert. Wir konnten jedoch einen kleinen Teil durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Benzol krystallisieren. Smp. 147° bis 148° unter starker Gasentwicklung.

0,018790 gr Subst.	gaben	0,011090 gr AgBr		
0,015770 gr Subst.	gaben	0,024000 gr CO ₂	und	0,004060 gr H ₂ O
C ₁₁ H ₉ O ₆ Br	Ber.	C 41,64	H 2,83	Br 25,21%
	Gef.	„ 41,50	„ 2,87	„ 25,20%

Für die weitere Synthese wurden 70 gr des nicht krystallisierten Öles verwendet und im Kolben im Ölbad auf ca. 120—130° erhitzt.

Dabei spaltet sich reichlich Kohlendioxyd ab und die Dicarbonsäure geht in eine Brom-piperonyl-essigsäure über, die wir nicht analysiert haben, sondern im Rohr mit 250 gr 33-proz. alkoholischer Dimethylaminlösung bei etwa 100° umsetzten.

Das überschüssige Dimethylamin haben wir im Vakuum abgedampft und das entstandene N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alanin, ohne es zu isolieren, der Veresterung mit absolutem Alkohol und Salzsäure unterworfen. Das dabei entstehende Esterchlorhydrat wurde, in wenig Eiswasser gelöst, mit Kalilauge und Äther im Scheidetrichter geschüttelt, der Äther, nachdem er mit Natriumsulfat entwässert war, abgedunstet und der Rückstand fraktioniert. Der entstandene N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alanin-äthylester ist ein viskoses gelbes Öl vom Sdp. 200° (bei 14 mm).

N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alaninol und *N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alaninol-chlorhydrat.* (Formel XVII.)

10 gr des oben erwähnten Esters wurden in der doppelten Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und auf einmal auf 10 gr in kleine Stücke zerschnittenes Natrium gegeben. Der im Ölbad stehende Reaktionskolben wird beim Nachlassen der Reaktion noch während 2 Stunden auf 150° gehalten und das noch vorhandene Natrium durch Zusatz von

absolutem Alkohol in Lösung gebracht. Das Reaktionsgemisch haben wir mit so viel Wasser versetzt, dass das gebildete Natriumalkoholat gelöst war. Der Äthylalkohol wurde im Vakuum bei gelinder Temperatur abgesaugt und die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit, nach dem Abkühlen mit Eis, mit Äther erschöpft. Die vereinigten Ätherauszüge destilliert man nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers im Vakuum. Neben einer geringen Menge Vorlauf ging die Hauptmenge des neuen Alkohols bei 14 mm konstant bei 180° über. Ausbeute ca. 1,5 gr.

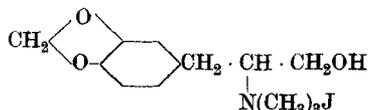
Zur weiteren Reinigung führten wir einen kleinen Teil des N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alaninols in sein Chlorhydrat über, indem wir ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol aufnahmen und mit starker alkoholischer Salzsäure versetzten. Beim Überschichten mit Äther entstand eine weisse Trübung, die beim Stehen in Eiswasser zur Krystallisation des Chlorhydrates auswuchs. Dieses krystallisiert in weissen Blättchen und ist im Wasser sehr leicht löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol (unter Ätherzusatz) zeigte es den Smp. 165°.

0,004950 gr Subst. gaben 0,01006 gr CO₂ und 0,003117 gr H₂O

0,007350 gr Subst. gaben 0,352 cm³ N₂ (17°, 727 mm)

C ₁₂ H ₁₈ O ₃ NCl	Ber. C	55,47	H	6,98	N	5,39%
	Gef. „	55,43	„	7,04	„	5,39%

Jodmethylat des N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alanin-cholins.
(Formel XVIII.)



Das Jodmethylat des N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alanin-cholins entsteht leicht und in guter Ausbeute beim Versetzen einer Mischung gleicher Teile Äthylalkohol und N-Dimethyl-methylen-dioxyphenyl-alaninol mit überschüssigem Methyljodid. Beim Reiben der Glaswände mit einem Glasstab und Einstellen des Gefäßes in eine Kältemischung scheidet sich bald eine reichliche Krystallmenge ab. Nach kurzem Stehen wird abgenutscht, mit absolutem Äther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Jodid kann leicht aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert werden und schmilzt bei 184°.

0,007650 gr Subst. gaben 0,011940 gr CO₂ und 0,003770 gr H₂O

0,019290 gr Subst. gaben 0,662 cm³ N₂ (16°, 726 mm)

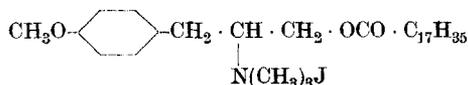
0,011240 gr Subst. gaben 0,00724 gr AgJ

Ber. C 42,73 H 5,52 N 3,84 J 34,76%

Gef. „ 42,57 „ 5,5 „ 3,87 „ 34,81%

Zur Analyse wurde die Substanz längere Zeit bei 130° im Vakuum getrocknet.

p-Methoxy-phenyl-alanin-cholinjodid-stearinsäure-ester.



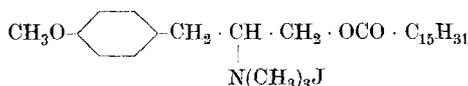
3 gr des d,l-Methyläther-tyrosin-cholinjodids wurden mit wenig Überschuss an Stearinsäurechlorid unter Feuchtigkeitsausschluss vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das dunkelbraune, feste Reaktionsgemisch wurde mit absolutem Äther digeriert, wodurch man den unlöslichen Ester vom überschüssigen Säurechlorid trennen konnte. In absolutem Alkohol gelöst und stehen gelassen, krystallisiert er in blumenkohlartig zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol. Smp. unscharf; fängt von 98° zu sintern an, Tropfenbildung bei 105—110°, und fließt erst bei 195° zusammen.

0,00917 gr Subst. gaben 0,02010 gr CO₂ und 0,00737 gr H₂O

C₃₁H₅₆NO₃J Ber. C 60,25 H 9,14%

Gef. „ 59,78 „ 9,00%

p-Methoxy-phenyl-alanin-cholinjodid-palmitinsäure-ester.



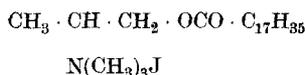
Dieselbe Methode ist zur Veresterung von d,l-Methyläther-tyrosin-cholinjodid mit Palmitinsäurechlorid angewendet worden. Der Krystalltypus ist ganz ähnlich dem des Stearinesters; Smp. 138—141°.

0,00577 gr Subst. gaben 0,01246 gr CO₂ und 0,00449 gr H₂O

C₂₉H₅₂NO₃J Ber. C 59,06 H 8,89%

Gef. „ 58,89 „ 8,70%

Alanin-cholinjodid-stearinsäure-ester.



3 gr Alanin-cholinjodid wurden mit einem geringen Überschuss an Stearinsäurechlorid unter Feuchtigkeitsausschluss drei Stunden auf dem

Wasserbad erhitzt. Die braunrot gewordene Reaktionsmasse haben wir nach dem Erkalten mit absolutem Äther behandelt, in dem sich der entstandene Ester unlöslich erwies. Umkrystallisiert aus absolutem Alkohol, bildet er feine seidenglänzende Blättchen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind analoge wie bei den früher beschriebenen Estern; Smp. 210—212°.

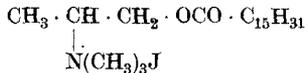
0,01683 gr Subst. gaben 0,03492 gr CO₂ und 0,01444 gr H₂O
 $C_{24}H_{50}O_2NJ$ Ber. C 56,34 H 9,85%
 Gef. „ 56,61 „ 9,57%

Alanin-cholinchlorid-stearinsäure-ester.

Durch Schütteln des Alanin-cholinjodid-stearinsäure-esters mit frisch gefälltem Silberchlorid in alkoholischer Lösung wurde das entsprechende Chlorid erhalten. Umkrystallisiert aus absolutem Alkohol und mit absolutem Äther überschichtet, bildet es nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank Nadeln. Sehr hygroskopisch. Erweicht bei 202°, Smp. 205°.

0,01705 gr Subst. gaben 0,04287 gr CO₂ und 0,01813 gr H₂O
 $C_{24}H_{50}O_2NCl$ Ber. C 68,60 H 12,00%
 Gef. „ 68,59 „ 11,90%

Alanin-cholinjodid-palmitinsäure-ester



3 gr Alanin-cholinjodid wurden wie in den oben angeführten Beispielen mit Palmitinsäurechlorid verestert. Dieser Ester liefert Krystalle in Form von weissen Nadeln. Erweicht bei ca. 203°, Tropfenbildung bei 206°, fließt bei ca. 210° zusammen.

0,02259 gr Subst. gaben 0,04509 gr CO₂ und 0,01940 gr H₂O
 0,02785 gr Subst. gaben 0,746 cm³ N₂ (16°, 718 mm)
 $C_{22}H_{46}O_2NJ$ Ber. C 54,03 H 9,59 N 2,89%
 Gef. „ 54,44 „ 9,60 „ 2,97%

Alanin-cholinchlorid-palmitinsäure-ester.

Wurde durch Schütteln der entsprechenden Jodverbindung mit Silberchlorid erhalten. Erweicht bei 202°, Smp. 205°.

0,01450 gr Subst. gaben 0,03576 gr CO₂ und 0,01540 gr H₂O
 $C_{22}H_{46}O_2NCl$ Ber. C 67,38 H 11,83%
 Gef. „ 67,28 „ 11,90%

Zur Kenntnis der Tripelsalze

27. Mitteilung über Nebenvalenz-Verbindungen ¹⁾

von

Fritz Ephraim.

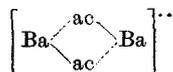
(10. IX. 23.)

In einer Reihe von Abhandlungen konnte gezeigt werden, dass die Existenzmöglichkeit zahlreicher Verbindungen, wie Ammoniakate, Hydrate, Perhalogenide, Peroxyde, sogar gewisser Salze, wie Carbonate, Nitrate u. a. zu einem ganz wesentlichen Teil von den *relativen Raumgrößen der Einzelbestandteile* dieser Verbindungen abhängt. Besitzen die Bausteine einer heteropolaren Verbindung *verschiedene* Grösse, so suchen sich die kleineren den grösseren dadurch *anzugleichen*, dass sie ihr Volumen durch Anlagerung von Neutralteilen vermehren und diese Neutralteile sitzen um so fester, je grösser die Volumdifferenz ist. In den betrachteten Fällen ist das Bestreben zur Verbindungsbildung symbar dem Bestreben zu symmetrischer Raumauffüllung, im Krystall dem zur Ausfüllung bestehender Körperlücken.

Ein Schritt weiter führt nun zur Betrachtung der *Existenzfähigkeit von Doppelsalzen oder Komplexsalzen*, wie Doppelchloriden, -sulfaten u. a. Hier sind es nicht „Neutralteile“, die zur Auffüllung des Molekelbaues dienen, sondern *Radikale*, wie Cl, J, SO₄. Da aber in der räumlichen Anordnung ein Radikal wie [Co(CN)₆] einem System wie [Co(NH₃)₆] weitgehend ähnelt, so ist auch hier die Auswirkung der Platzfrage wohl ähnlich, wie bei den früher untersuchten Verbindungen. Die Untersuchung ist aber dadurch bedeutend erschwert, dass als Masstab der Stabilität nicht wie bei den früher untersuchten Klassen der *thermische Zerfall* herangezogen werden kann, weil er sehr schwer dem Experiment zugänglich ist; in *Lösung* aber treten Komplikationen ein, die das Bild verschleiern. Dazu kommt, dass die Molekel solcher Salze oft noch komplizierter ist, als die Bruttoformel erwarten lässt. Sind doch selbst scheinbar einfache Salze oft schon Komplexverbindungen, wie erst

¹⁾ 26. Mitteilung, Helv. 6, 37 (1923).

kürzlich *Weinland* und *Stroh*¹⁾ gezeigt haben, die z. B. im Bariumacetat das komplexe Kation



feststellen konnten. Auch habe ich kürzlich²⁾ darauf hingewiesen und werde demnächst noch näher ausführen, dass in Kobaltiakten oft, im Gegensatz zu der *Werner'schen* Formulierung, ein Teil der als Anion in der äusseren Sphäre stehenden Säurereste wesentlich stärker gebunden ist, als der andere Teil.

Um die Schwierigkeiten, die sich so aus der noch recht unaufgeklärten Selbstkomplexbildung der Salze und der daraus folgenden Unsicherheit in der Beurteilung ihres Baues ergeben, nach Möglichkeit auszuschalten, betrachtete ich eine Salzklasse, in der diese Unsicherheit dadurch einigermaßen ausgeschaltet war, dass von vornherein eine so mannigfaltige Anzahl *verschiedenartiger* Bausteine in ihnen enthalten war, dass die Autokomplexbildung der *gleichartigen* Bestandteile jedenfalls erschwert ist: die *Tripelsalze*. Bei Verbindungen wie $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ oder $\text{K}_2\text{Ca}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_4]$ ist wohl mit einer noch weitergehenden Komplexbildung (Polymerisation) als derjenigen, die schon aus der Formel ersichtlich ist, nicht zu rechnen, es sei denn mit derjenigen, die zum Kristallaufbau führt.

In der Tat lässt sich nun bei den Tripelnitriten in sehr schöner Weise zeigen, wie sehr die Existenzfähigkeit von der Grösse der Komponenten abhängt, und es gelang dies um so leichter, als die Darstellungsmöglichkeit solcher Tripelnitrite schon von früheren Autoren³⁾ systematisch untersucht worden ist. Kürzlich hat auch *Cuttica*⁴⁾ bereits bemerkt, dass das Volumen der Komponenten für die Herstellungsmöglichkeit von Einfluss ist, doch ist eine nähere Ausführung dieser Verhältnisse, die sicherlich über den Rahmen der Tripelsalze hinaus Bedeutung haben, notwendig.

Das bekannteste Tripelnitrit ist das wegen seiner Schwerlöslichkeit analytisch verwendbare Kalium-Blei-Kupferninitrit, dem die Formel $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ zuzuerteilen ist. In ihm ist leicht ersetzbar:

1. Das Kupfer durch die Metalle Eisen, Kobalt und Nickel.
2. Das Blei durch die Metalle Calcium, Strontium und Barium.
3. Das Kalium durch Ammonium, Rubidium und Caesium.

¹⁾ B. 55, 2219 (1922).

²⁾ B. 56, 1537 (1923).

³⁾ Besonders: *Przbylla*, Z. anorg. Ch. 15, 428 (1897); 18, 448 (1898).

⁴⁾ Gazz. 52, I, 210 (1922); 53, I, 185 (1923).

Diese Vertretbarkeit gewinnt besonderes Interesse bei Berücksichtigung des Atomvolumens der Metalle. Die Atomvolumina der in Frage kommenden Elemente sind:

Ni	Co	Fe	Cu	Mn	Zn	U	Cd	Mg	Hg
6,6	6,8	7,1	7,1	7,4	9,2	12,8	13,0	14,0	14,1
Pb	Ca	Sr	Ba	Tl	Na	K	Rb	Cs	
18,2	25,2	32,6	36,3	17,2	22,9	45,3	56,2	70,4	

Man sieht nun, dass diejenigen Elemente, die einander vertreten können, in der Reihe der Atomgrössen die direkten Nachbarn sind: es sind nur die ersten vier, Nickel bis Kupfer, die das *Zentrum* des Komplexes bilden können. Ferner können nur die letzten drei, Kalium bis Caesium und das dem Volumen nach zwischen Kalium und Rubidium stehende Ammonium das *einwertige Metall* vertreten und schliesslich stellen nur die vier Nachbarn Blei bis Barium das *zweiwertige kationische Metall* dar.

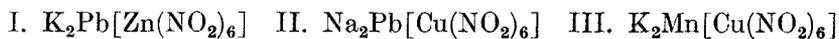
Dagegen kann das Kupfer durch keines der Metalle ersetzt werden, die *grösser* sind, als es selbst, z. B. nicht durch Mangan, Zink oder Cadmium. Nur in isomorpher Mischung können noch kleine Mengen von Mangan, also vom nächstgrösseren Metall, an seine Stelle treten. Andererseits ist an Stelle der Reihe Ba-Pb, deren Glieder sich vertreten können, keines der Metalle mit *kleinerem* Atomvolumen, z. B. Quecksilber oder Magnesium, *ohne weiteres* zum Eintritt an ihrer Stelle befähigt. Schliesslich können sich nur die grösstvolumigen Alkalimetalle, K bis Cs, auch das grossvolumige NH_4 , gegenseitig ersetzen, nicht aber können sie durch Natrium oder Thallium ersetzt werden. Zwar gibt es auch thalliumhaltige Tripelnitrite, diese gehören aber ganz anderen Typen an, z. B. $\text{Tl}_2[\text{Ni}(\text{NO}_2)_4]$, $\text{Tl}_2[\text{Cd}(\text{NO}_2)_4]$.

Besonders interessant ist nun, dass es kürzlich *Cuttica*¹⁾ gelungen ist, durch einen Kunstgriff auch Quecksilber oder Cadmium an die Stelle der Reihe Ba-Pb zu setzen. Es gelingt dies, wenn durch grosse Überschüsse von Alkalinitrit die Auskrystallisation der Salze befördert wird. In wässriger Lösung sind diese Verbindungen aber nicht beständig, also sind sie weniger fest, als die der Reihe Pb-Ba. Immerhin haben Quecksilber und Cadmium noch grosse Atomvolumina, grössere als z. B. das Zink oder Mangan, deren Einführung auch bei Gegenwart von Nitrit nicht mehr gelingt. Übrigens kann das Cadmium auch in isomorpher Mischung noch einen Teil des Erdalkalis ersetzen. Aber die Einführung dieser Elemente von weniger günstiger Raumverdrängung gelingt auch

¹⁾ l. c.

nur dann, wenn die übrigen Bestandteile des Komplexes denkbar günstig gewählt werden, d. h. wenn das Kernatom denkbar klein ist: sie gelingt nur bei den Verbindungen, die Nickel als Kernatom haben, nicht aber z. B. bei den Kupfersalzen. *Verkleinerung des Kernatoms gestattet gerade noch Verkleinerung der kationischen Atome.* In Übereinstimmung damit ist die isomorphe Vertretung des Nickels durch Mangan auch etwas leichter möglich (zu 0,9%), als die des Kupfers durch Mangan (zu 0,43%)¹⁾.

Es ist nunmehr ersichtlich, warum die Darstellung von Verbindungen wie



nicht gelingt. In I. ist das Zentralatom Zn grösser als zulässig, in II. bzw. III. sind die Kationen Na bzw. Mn zu klein. Bei Verwendung dieser Bausteine würde der zur Stabilität erforderliche Raumausgleich nicht geschaffen werden.

Eine noch ungeklärte Frage ist, warum gerade die Nitrite besonders zur Bildung von Tripelsalzen befähigt sind. Diese Tendenz ist nur bei den Salzen weniger Säuren ausgeprägt, am meisten wohl bei den Cyaniden. Aber ein Salz wie $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kann in Anbetracht der Festigkeit des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Komplexes eigentlich nicht ohne weiteres den Tripelsalzen beigezählt werden. Es ist eher als gemischtes Salz der mehrbasischen Säure $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aufzufassen, in dem die Wasserstoffatome durch *verschiedene* Metalle ersetzt sind, und ist somit etwa der Verbindung $\text{KNa}[\text{SO}_4]$ vergleichbar. Der Unterschied ist allerdings nur graduell. — Eine andere, reiche Gruppe von Tripelsalzen bilden die Rhodanide²⁾, z. B. $\text{Cs}_2\text{Ca}[\text{Ag}_2(\text{CNS})_6]$, aber deren Zusammensetzung ist so mannigfaltig (z. B. $\text{Cs}_4\text{Cd}_5\text{Ag}_{10}(\text{CNS})_{20}, 6\text{H}_2\text{O}$), dass man nicht mit Sicherheit feststellen kann, welche dieser Substanzen einfache Verbindungen und welches feste Lösungen mehrerer ineinander sind. — Als eine Art von Tripelsalzen betrachtet *A. Werner*³⁾ ferner die Sulfitosalze, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_2[\text{Ni}(\text{SO}_3)_4]$, doch bildet in diesen das gleiche Element (Ni) das Zentralatom und eines der kationischen Atome.

Es könnte nach den angeführten Beispielen scheinen, als ob gerade die *schwächeren* Säuren zur Bildung von Tripelsalzen besonders befähigt sind, aber das ist auch nicht ganz richtig. Gibt es doch vereinzelt auch Tripelsalze *starker* Säuren, z. B. das Sulfat Polyhalit, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Dieser besitzt allerdings nur ein sehr kleines Existenzgebiet.

¹⁾ *Przibylla*, l. c.

²⁾ *Wells*, Am. **28**, 245 (1902); **29**, 470 (1903); **30**, 144 (1903).

³⁾ Neuere Anschauungen, 3. Aufl., S. 134.

Überhaupt darf wohl der Mangel an Tripelsalzen darauf zurückgeführt werden, dass aus ihnen eine so grosse Anzahl von Spaltungsprodukten entstehen können, dass irgendeines derselben das Tripelsalz an Schwerlöslichkeit übertrifft und dadurch beim Auskrystallisieren aus Lösung das Tripelsalz nicht zur Geltung kommen lässt. — Auch ein Tripelchlorid ist beschrieben¹⁾, nämlich das Salz $6\text{KCl}, \text{CuCl}_2, 3\text{HgCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; *dies aber existiert nicht*. Auf der Suche nach ihm (vgl. experimenteller Teil) stiess ich dagegen auf ein *anderes Tripelchlorid*, $8\text{KCl}, \text{CuCl}_2, 4\text{HgCl}_2$, d. i. wohl $\text{CuCl}_2, 4\text{K}_2\text{HgCl}_4$, das ganz andere Eigenschaften hat und dessen Existenzgebiet bei Gegenwart von Wasser nur bei höheren Temperaturen erreichbar ist. Dieses Salz steht recht isoliert, Analoga zu ihm konnte ich nicht darstellen, indem weder das Kupfer durch Nickel oder Magnesium zu ersetzen war, noch das Chlor durch Brom. Dagegen gelang die Auffindung einer Verbindung $\text{KCuCl}_3, 2\text{KPbCl}_3$, möglicherweise $\text{K}_3\text{Pb}_2[\text{CuCl}_9]$, die nur aus stark salzsaurer Lösung erhältlich ist und in der man ebenfalls weder Kupfer durch Nickel, noch Blei durch Barium oder Calcium, noch schliesslich Chlor durch Brom ersetzen konnte. Immerhin zeigt die Darstellung dieser beiden Tripelchloride, dass auch die Salzsäure zur Tripelsalz-Bildung befähigt ist.

Eine weitere Klasse chlorhaltiger Salze, die *drei* verschiedene Metalle enthalten, fand ich beim Zusammenkrystallisierenlassen von Quecksilberchlorid, Kupferchlorid und Kaliumnitrit. Hier wurde ein schön krystallisierter Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4\text{H}_2\text{O}] + 2\text{K}_2[\text{HgCl}_4\text{H}_2\text{O}]$ nahe kam. Ich möchte denselben jedoch vorläufig nicht als wahres Tripelsalz betrachten, vielmehr als eine Art von Mischung (fester Lösung?) der beiden Komponenten. Doch bleibt bemerkenswert, dass eine solche Mischung von Chlorid und Nitrit stattfinden kann. Als Mischungen in diesem Sinne sind zweifellos auch die kürzlich von *Cuttica* und *Paoletti*²⁾ hergestellten, von ihnen als Tripelsalze betrachteten Nitrite anzusehen, denen nicht die oben besprochene, gewöhnliche Formel zukommt, sondern viel kompliziertere, z. B. $6\text{KNO}_2, \text{Zn}(\text{NO}_2)_2, 2\text{Co}(\text{NO}_2)_2$, d. h. also wohl $x\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NO}_2)_4] + y\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_4]$.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass für das gewöhnliche Kaliumkupfernitrit, dem bisher die Formel $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5]$ zuerteilt wurde, die Formel $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{NO}_2)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ festgestellt werden konnte, dass also auch in dieser Verbindung die Koordinationszahl sechs eine Rolle spielt.

¹⁾ v. *Bonsdorff*, *Pogg.* **33**, 81 (1834).

²⁾ *Gazz.* **52**, II, 279 (1923).

Experimentelles.

Tripelchloride.

Kalium-kupfer-blei-tripelchlorid. $\text{KCuCl}_3, 2\text{KPbCl}_3$.

Diese Verbindung entsteht nicht in wässriger Lösung, sondern nur in starker Salzsäure; auch in verdünnter Salzsäure wird sie zersetzt. Man kann sie durch andauerndes Digerieren von der Formel entsprechenden Mengen von Kaliumchlorid, Kupferchlorid und Bleichlorid in konz. Salzsäure erhalten, doch bleibt hierbei sehr lange unverbrauchtes Bleichlorid sichtbar und es ist vorzuziehen, mit einer unzureichenden Menge von Bleichlorid zu arbeiten. Es scheidet sich dann zwar neben der gewünschten Verbindung auch ein Kaliumkupferchlorid ab, aber diese beiden Salze sind sehr leicht durch Schlämmen zu trennen, indem das bleifreie Salz dicke Krystalle, das bleihaltige aber ein feines Pulver bildet. Vorteilhaft verwendet man auf ein Mol. Bleichlorid zwei Mol. Kupferchlorid und vier Mol. Kaliumchlorid.

5 gr KCl und 5,7 gr $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ werden mit 50 cm³ HCl, d. 1,19, digeriert. Als bald wird das bekannte rote Kaliumkupferchlorid ausgeschieden. Nunmehr werden 4,65 gr feingepulvertes PbCl_2 eingetragen und während zwei Tagen häufig umgerührt. Die Mischung befand sich in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas, so dass während der Digestion etwas Salzsäure entwich; diese allmähliche Verdünnung erwies sich als vorteilhaft, da sie die Löslichkeitsverhältnisse günstig beeinflusst. Man darf sie aber nicht allzu weit treiben, da sonst wieder eine Zersetzung des Tripelsalzes eintritt, indem sich Kaliumbleichlorid, KPbCl_3 , abscheidet. Nach zwei Tagen war die Flüssigkeit gelbbraun.

Das sattgelbe, etwas bräunliche Tripelsalz, welches unter dem Mikroskop kleine Prismen zeigt, konnte durch Aufschlämmen leicht isoliert werden und wurde auf Ton getrocknet. An der Luft ist es vollkommen beständig.

0,6330 gr Subst.: 0,8975 gr AgCl. — 0,4675 gr Subst.: 0,5206 gr AgCl. — 1,2400 gr Subst.: 0,8144 gr PbSO_4 , 0,0810 gr Cu, 0,3544 gr K_2SO_4 . — 0,5479 gr Subst.: 0,3376 gr PbSO_4 .

$\text{KCuCl}_3, 2\text{KPbCl}_3$	Ber. K 12,80	Cu 6,95	Pb 45,29	Cl 34,96%
	Gef. „ 12,74	„ 6,53; 7,01	„ 44,90	„ 35,07; 35,0%

Als die Substanz in der Mutterlauge einige Tage im offenen Glase gestanden hatte, wobei sich die Salzsäure merklich verdünnt hatte, hatten sich kompakte, grüne Krystalle eines bleifreien Kaliumkupferchlorids abgeschieden. Daneben befand sich ein abschlämmbarer, gelber Krystallschlamm, der nur 1,22% Co, aber 59,05% Pb, 30,05% Cl und 8,45% K enthielt. Die Verbindung KPbCl_3 beansprucht 58,72% Pb, 30,20% Cl und 11,09% K. Bemerkenswert ist, dass dieses nur noch wenig Kupfer enthaltende Salz noch recht stark gelb gefärbt war, wenn auch etwas heller als das Tripelsalz; dies besitzt also grosse Färbekraft.

Es wurde versucht, in ganz gleicher Weise ein Ammonium-tripelsalz darzustellen. Die Gelbfärbung des Bodensatzes war aber nur sehr gering und derselbe erwies sich als fast kupferfrei. Auch ein Tripelsalz, welches Nickel statt des Kupfers enthielt, konnte bei Anwendung von 3 Mol. KCl, 1 Mol. NiCl₂ und 2 Mol. PbCl₂ nicht erhalten werden; der Niederschlag blieb weiss; einzelne gelbe Krystallklumpen, die anfangs entstanden, lösten sich beim Umrühren. Ebenso wenig führte eine Synthese aus 4 Mol. KCl, 2 Mol. NiCl₂ und 2 Mol. PbCl₂ zum Ziel. Ferner kann auch das Blei nicht durch Calcium ersetzt werden, wenn man von je 1 Mol CuCl₂ und CaCl₂ und 2 Mol. KCl ausgeht. Schliesslich erwies es sich als unmöglich, ein Kalium-Kupferblei-bromid zu erhalten. Digeriert man 3 Mol. KBr, 2 Mol. CuBr₂ und 1 Mol. PbBr₂ mit rauchender Bromwasserstoffsäure, wie beim Tripelchlorid beschrieben, so erhält man nur ein Kaliumbleibromid, das durch sehr kleine Mengen von Kupferbromid schwarz angefärbt ist.

Kalium-kupfer-quecksilber-tripelchlorid. CuCl₂, 4K₂HgCl₄.

*v. Bonsdorff*¹⁾ beschreibt ein Kalium-kupfer-quecksilber-tripelchlorid von der Formel 6KCl, CuCl₂, 3HgCl₂, 2H₂O. Er will dasselbe durch Krystallisierenlassen der Komponenten in fast beliebigem Verhältnis erhalten haben und es soll sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren lassen. Seine Krystalle werden als smaragd- bis grasgrün beschrieben und wurden auch der krystallographischen Messung unterworfen.

Dieses angeblich so leicht herstellbare Salz konnte ich unter keinen Bedingungen erhalten, weder bei Variation der Menge der Einzelbestandteile, noch bei Variation der Krystallisationstemperatur. Statt des *Bonsdorff*'schen Salzes wurde vielmehr stets eines der schon bekannten, kupferfreien Kalium-quecksilber-chloride erhalten.

Bei den zahlreichen hierüber angestellten Versuchen gelang jedoch die Darstellung eines anderen, bisher nicht beschriebenen Tripelchlorides von der Formel 8KCl, CuCl₂, 4HgCl₂, das mit dem *v. Bonsdorff*'schen Salze gar keine Ähnlichkeit besitzt. Es ist vielmehr bronzeglänzend und krystallisiert in gelbbraunen Nadelchen. Zu seiner Herstellung wurde z. B. eine Lösung von 6 Mol. KCl, 1 Mol. CuCl₂ und 3 Mol. HgCl₂ in Wasser auf dem siedenden Wasserbade eingedampft, bis Krystallisation einsetzte. Dann wurde etwas abgekühlt, um die Krystallisation zu vergrössern, jedoch noch ziemlich heiss auf einem Heisswassertrichter abgesaugt. In der Kälte ist nämlich das Salz in der Mutterlauge nicht beständig, ausserhalb derselben jedoch vollkommen.

0,6894 gr Subst.: 0,3531 gr HgCl. — 0,8251 gr Subst.: 0,4330 gr HgS, 0,3202 gr K₂SO₄, 0,0329 gr Cu₂S. — 0,9214 gr Subst.: 0,3556 gr K₂SO₄, 0,0355 gr Cu₂S. — 0,4298 gr Subst.: 0,5960 gr AgCl. — 0,8738 gr Subst.: 0,0308 gr Cu, 0,3218 gr K₂SO₄. — 0,3234 gr Subst.: 0,4491 gr AgCl. — 0,8103 gr Subst.: 0,3201 gr K₂SO₄.
CuCl₂, 4K₂HgCl₄:

Ber. K 17,19	Hg 44,09	Cu 3,50	Cl 35,22%
Gef. „ 17,40; 17,29; 16,53; 17,17	„ 43,50; 45,24	„ 3,17; 3,19; 3,25	„ 34,53; 34,35%

¹⁾ Pogg. 33, 81 (1834).

Da die Formel dieser Verbindung recht eigentümlich ist, so muss immerhin erwogen werden, ob es sich nicht um eine feste Lösung von CuCl_2 in K_2HgCl_4 handelt. In Anbetracht der Gleichmässigkeit der Analysenzahlen, auch bei verschiedenen zusammengesetzter Ausgangslösung, scheint dies aber nicht wahrscheinlich.

Nichtexistenz der Verbindung $\text{CaCl}_2, 5\text{HgCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

Bei dieser Gelegenheit muss auch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in der Überschrift genannte Verbindung nicht existiert. Auch sie ist von *v. Bonsdorff*¹⁾ beschrieben worden und später von *Strömholm* als $\text{CaCl}_2, 6\text{HgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ angesehen worden. Letzterer²⁾ hat gefunden, dass eine ganze Reihe organischer Basenchloride (Alkylsulfinchloride) mit einer ähnlich hohen Zahl von Quecksilberchlorid-Molekeln krystallisiert und er hat wohl mit Recht angenommen, dass in diesen Verbindungen das HgCl_2 eine ähnliche Rolle spielt, wie in anderen Salzen das Krystallwasser. Auch die schwereren Alkalihalogenide nehmen grössere Mengen von Quecksilberhalogeniden auf³⁾. Um so interessanter wäre es gewesen, wenn allgemein anorganische Chloride das Quecksilberchlorid in dieser Weise zu binden vermöchten. Ich glaube jedoch mit Sicherheit sagen zu können, dass es sich bei der „Verbindung“ mit Calciumchlorid nur um Quecksilberchlorid handelt, dem eine syrupöse Mutterlauge von Calciumchlorid anhaftet. Bei einer analogen *Calciumjodid-Verbindung* ist es wohl das gleiche. Das Doppelchlorid soll entstehen, wenn man eine konz. Lösung von Calciumchlorid warm mit Sublimat sättigt und dann erkalten lässt. Die sich bildenden, oktaederähnlichen Krystalle werden nach *Strömholm* „möglichst gut“ von der anhaftenden Mutterlauge getrennt, die beim Calciumchlorid bekanntlich sehr syrupös ist. Die vollkommene Trennung ist bei der kleinen Form der Krystalle *ganz unmöglich*. Nach *Strömholm* soll das Salz beim Liegen auf Ton an der Luft beständig feucht werden; die endlich rückständige Masse soll reines Sublimat sein. Er schliesst, dass das Doppelsalz an der Luft völlig zersetzt wird. Betrachtet man aber den Prozess des Feuchtwerdens auf einem Uhrglase unter dem Mikroskop, so sieht man, dass die gut ausgebildeten Oktaeder ganz intakt bleiben, dass dagegen die geringe anhaftende Mutterlauge ihr Volumen beträchtlich vermehrt. *Nur sie* zieht Feuchtigkeit an: die Lösung des Calciumchlorids ist eben hygroskopisch. Das Doppelsalz soll 2,16% Ca enthalten, *Strömholm* fand darin 2,36%; es ist aber ganz unwahrscheinlich, dass die deutlich sichtbare Mutterlauge nur 0,2% Ca entsprechen soll. Wahrscheinlich ist sie für den *gesamten* Calciumgehalt verantwortlich und das feste Salz ist nur Sublimat.

Es könnte die leichte Löslichkeit des Sublimats in der konzentrierten Calciumchlorid-Lösung auffallen. Diese muss nicht auf Verbindungsbildung zurückgeführt werden, sondern sie kann auf der Ähnlichkeit des Lösungsmittels mit dem zu Lösenden beruhen. In der Tat sinkt der Schmelzpunkt von $\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ auf Zusatz von HgCl_2 so stark, dass es bei Zimmertemperatur flüssig bleibt, was gegen Verbindungsbildung und für Lösung spricht. Übrigens beobachteten *Schreinemakers* und *Thonus*⁴⁾, dass Sublimat sich auch in *Kupferchlorid-Lösung* bei 35° zu 52% auflöst, und zwar, wie sie ausdrücklich feststellen, ohne eine Verbindung zu bilden.

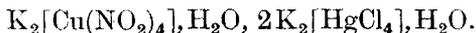
¹⁾ Pogg. **17**, 130 (1829).

²⁾ J. pr. [2] **66**, 521 (1902); Z. an. Ch. **126**, 129 (1923).

³⁾ Vgl. z. B. *Foote*, Am. **30**, 339 (1903); **35**, 246 (1906).

⁴⁾ Akad. Amsterdam **1912**, 472.

v. *Bonsdorff* gibt ferner an¹⁾, dass ein, seinem Calciumdoppelsalz entsprechendes Nickel-quecksilber-doppelchlorid in kleinen, hellgrünen Tetraedern erhalten wird, wenn man eine mit Sublimat gesättigte Lösung von Nickelchlorid verdunstet. Auch dies konnte bei Nacharbeitung nicht bestätigt werden, vielmehr krystallisierte nur Sublimat aus, auch bei Krystallisation in der Wärme.



1 Mol. HgCl_2 und 6 Mol. KNO_2 werden mit ihrem Eigengewicht Wasser verrieben. Ohne das ausfallende Quecksilberoxyd abzufiltrieren, wird dann 1 Mol. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Unter Entwicklung geringer Mengen von nitrosen Gasen entsteht dabei eine dunkelgrüne Flüssigkeit. Das sich aus dieser langsam abscheidende, grüne, basische Kupfersalz wird nach einigen Stunden abfiltriert. Die so erhaltene Flüssigkeit krystallisiert von selbst bei längerem Stehen, stärker beim Verdunsten. Die Krystalle erschienen unter dem Mikroskop als besonders schön ausgebildete Quadrate, von denen je zwei in gleicher Ebene so miteinander verwachsen waren, dass sie gegeneinander einen Winkel von 45° bildeten. Sie sind schwarz, in sehr dünner Schicht im durchfallenden Lichte grün, im reflektierten violett. Kleine amorphe Beimengungen konnten durch Schlämmen leicht getrennt werden, doch zeigten sich auch unter dem Mikroskop sehr geringe Aufwachsungen grüner Kryställchen, die nicht entfernbar waren und wohl den in der Analyse etwas zu hoch gefundenen Kupfergehalt bedingten. Ein zweiter Anschuss bildete anthrazitglänzende, schwarze, dicke Prismen, die in dünner Schicht bei durchfallendem Lichte gleichfalls grün erschienen. Die Zusammensetzung der beiden Anschüsse differierte nicht sehr wesentlich. Das Salz ist in wenig Wasser mit gelbgrüner Farbe löslich; mit viel Wasser tritt leichte Trübung von basischem Salz auf, die auf Säurezusatz sofort verschwindet.

Erster Anschuss: 0,9900 gr Subst.: 0,0569 gr Cu, 0,3837 gr K_2SO_4 . — 0,4764 gr Subst.: 0,4352 gr AgCl. — 0,3605 gr Subst.: 16,0 cm^3 N_2 (22°, 717 mm).

Zweiter Anschuss: 0,5453 gr Subst.: 0,4865 gr AgCl. — 0,9327 gr Subst.: 0,3472 gr HgS, 0,0592 gr Cu, 0,3813 gr K_2SO_4 . — 0,5050 gr Subst.: 24 cm^3 N_2 (20°, 715 mm).

$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4], \text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2[\text{HgCl}_4], \text{H}_2\text{O}$	Ber. Cu 5,21	Hg 32,81	K 19,19 %
$7\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4], \text{H}_2\text{O} + 12\text{K}_2[\text{HgCl}_4], \text{H}_2\text{O}$	„ „ 5,80	„ 31,33	„ 19,34 %
	Gef. „ 5,75;	6,35	„ 32,08 „ 17,39; 18,34%
Ber. Cl 23,26	NO_2 15,09	H_2O 4,43%	
„ „ 22,24	„ 16,68	„ 4,46%	
Gef. „ 22,60; 22,07	„ 15,55; 16,69	„ 4,44 (Diff.) %	

¹⁾ Pogg. 27, 429 (1829).

Wendet man die vierfache Menge des in obiger Vorschrift angegebenen Kaliumnitrits an, um etwa die Chlorreste noch durch Nitritreste zu ersetzen, so kommt die Flüssigkeit beim Stehen an der Luft nicht mehr zur Krystallisation. Versucht man, durch Anwendung berechneter Mengen von Kaliumquecksilbernitrit und Kaliumkupfernitrir ein Kalium-kupfer-quecksilbernitrit zu synthetisieren, so krystallisieren die Doppelnitrite beim Verdunsten an der Luft wieder *einzelu* aus. Lässt man 3 Mol. K_2HgCl_4 mit je 1 Mol. $NiCl_2$ oder $MgCl_2$ krystallisieren, so bildet sich kein Tripelsalz, sondern das Nickel- bezw. Magnesiumchlorid bleibt bis zuletzt in der Lösung. Aus Kaliumbromid, Kupferbromid und Quecksilberbromid konnte ebenfalls kein Tripelsalz erhalten werden, weder in der Kälte, noch in der Wärme.

Zusammensetzung des Kaliumkupfernitrirites.

Diese Verbindung wird in der Literatur als $3KNO_2, Cu(NO_2)_2$ geführt. Verschiedene Überlegungen und Analogieschlüsse machten es aber wahrscheinlich, dass sie wasserhaltig ist und dass ihr die Formel $K_3[Cu(NO_2)_5 \cdot H_2O]$ zukommt. Die Vermutung wurde durch die Analyse bestätigt.

0,7184 gr Subst.: 0,4407 gr K_2SO_4 . — 0,1900 gr Subst.: 28,5 cm³ N₂ (19°, 712 mm).

$K_3[Cu(NO_2)_5]$	Ber. K	28,50	NO ₂	56,03%
$K_3[Cu(NO_2)_5 \cdot H_2O]$	„ „	27,30	„	53,68%
	Gef. „	27,53	„	52,83%

Caesium-barium-nickelnitrit. $Cs_2Ba[Ni(NO_2)_6]$.

Dieses Salz wurde hergestellt, weil nach den in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkten seine Existenzfähigkeit die denkbar günstigste ist. In der Tat entsteht es mit grösster Leichtigkeit und ist sehr schwer löslich, jedoch nicht so schwer, dass es ohne weiteres für quantitative Bestimmungen Verwendung finden könnte. Es fällt aus, wenn man zu der sich aus der Formel ergebenden Menge der wässrigen Lösung von Nickelchlorid, Baryumchlorid und Natriumnitrit eine Lösung ebenfalls berechneter Mengen von Caesiumchlorid setzt. Der sofort erscheinende, orangebräunliche Niederschlag ist vielleicht zuerst ölig, er wird dann grob pulverig, ohne bestimmte Krystallform erkennen zu lassen. Nach Waschen mit etwas Wasser wurde er auf Ton getrocknet. Fügt man zu seiner Mutterlauge noch etwas Natriumnitrit, so scheidet sich noch eine kleine Menge des Salzes aus.

0,5125 gr Subst.: 0,1622 gr $BaSO_4$, 0,1893 gr Ni-Dimethylglyoxim, 0,2543 gr Cs_2SO_4 .

$[Ni(NO_2)_6]BaCs_2$	Ber. Ba	18,64	Cs	36,04	Ni	7,97	NO ₂	37,45%
	Gef. „	18,62	„	36,42	„	7,50	„	37,42 (Diff.)%

Caesium-blei-kupferninitrit. $\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Man fügt zu einer Lösung von je 1 Mol. Kupfer- und Bleinitrat und 6 Mol., oder besser noch etwas mehr, Natriumnitrit eine solche von 2 Mol. Caesiumnitrat. Die Verdünnung ist, falls nicht übermässig, gleichgültig. Sofort entsteht ein Niederschlag schwerer, schwarzer Kryställchen, die aus mikroskopischen, vierästigen Kreuzchen bestehen, deren Äste meist gleich lang sind und rechte Winkel miteinander bilden. Das Salz ist sehr wenig in der Mutterlauge löslich; während die Kupfernitrillösung tief grünschwarz ist, hinterbleibt die Mutterlauge des Tripelsalzes nur ganz hellgrün. Auf Ton getrocknet, erscheint der Körper russschwarz. Es ist bemerkenswert, dass die Farbe der Tripelnitrite des Kupfers sehr viel intensiver ist, als die der Tripelnitrite anderer Metalle.

0,5453 gr Subst.: 0,2047 gr PbSO_4 , 0,0507 gr Cu, O, 2421 gr Cs_2SO_4 .
 $\text{Cs}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ Ber. Cu 7,81 Pb 25,55 Cs 32,70 NO_2 33,97%
 Gef. „ 8,37 „ 25,70 „ 32,59 „ 33,34 (Diff.)%

Versuche, Kupfer-blei-tripelnitrite herzustellen, bei denen das Alkali durch ein Kobaltiak ersetzt war, blieben erfolglos. Es wurden Synthesen mit Flavosalz und mit Roseosalz angesetzt; das erstere blieb unverändert, das letztere ging allmählich in Xanthosalz über, ohne in einen Komplex einzutreten.

Ammonium-mangancarbonat. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{MnCO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$.

Bei den vergeblichen Versuchen, ein Tripelcarbonat zu gewinnen, wurde gelegentlich dieses bisher noch nicht beschriebene Doppelcarbonat erhalten. Zu seiner Darstellung werden 10 gr Ammoniumcarbonat in 75 cm^3 Ammoniak von ca. 15% gelöst und zur Lösung eine konzentrierte Lösung von 5 gr krystallisiertem Manganchlorid gesetzt. Der anfangs ausfallende, amorphe Niederschlag löst sich leicht beim Umschütteln, wobei jedoch, um Oxydation zu vermeiden, Luftzutritt auszuschliessen ist. Bald krystallisieren aus der Lösung weisse Körner, die unter dem Mikroskop als Prismen mit Domenflächen erscheinen. Diese Krystallisation setzt sich während 24 Stunden fort. Das Salz wird mit zehnpromentigem Ammoniak abgeschwemmt und über Kalk getrocknet. Es ist in Wasser sehr wenig löslich.

1,2274 gr Subst.: 0,3797 gr CO_2 , 0,3354 gr Mn_3O_4 , 42,0 cm^3 0,1-n. H_2SO_4 .
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{MnCO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ Ber. Mn 19,43 NH_3 12,10 CO_2 31,10%
 Gef. „ 19,68 „ 11,64 „ 30,71%

Über den Einfluss der Sulfogruppe auf die Farbe von Azofarbstoffen

von

Walter Meuly.

(15. IX. 23.)

Die vorliegende Untersuchung bezieht sich auf die Verschiebung des Farbtones in Azofarbstoffen, wenn diese Farbstoffe in bezug auf die Zahl und die Stellung der Sulfogruppen systematisch variiert werden. Die Verschiebungen, obschon auch durch blossen Augenschein leicht erkennbar, wurden messbar festgestellt durch die Aufnahme der qualitativen Absorptionsspektren in mehreren Lösungsmitteln. Diese Methode zur Bestimmung von Farbstoffen wurde besonders durch *Formánek*¹⁾ ausgebildet für den Zweck der Identifizierung von Farbstoffen. Sie besteht bekanntlich darin, von der betreffenden Farbstofflösung im Spektroskop ein qualitatives Absorptionsspektrum zu erzeugen und durch passende Wahl von Konzentration, Schichtdicke und Spaltöffnung das Dunkelheitsmaximum des Absorptionsstreifens (oder der Absorptionsstreifen) festzustellen und seine Lage im Spektrum in Millimikron auszudrücken. In den meisten Fällen ist die Lage des Maximums der Absorption ein guter Ausdruck für den betreffenden Farbton. Die erreichbare Genauigkeit in der Ablesung des Maximums ist ausser von der Konstitution des Farbstoffes auch vom gewählten Lösungsmittel stark abhängig und daneben von der Leistungsfähigkeit des Spektralapparates und schliesslich von der Farbe des gemessenen Farbstoffes. Dieser letzte Umstand ist von grosser Wichtigkeit für die Auswahl der Farbstoffe. Gelbe und orange Farbstoffe liefern meist Absorptionsstreifen, welche nicht messbar sind, da sie in den violetten Spektralbereich fallen, der vom Auge als dunkel empfunden wird. Rote Azofarbstoffe eignen sich meist wenig zur Beobachtung und absorbieren im blaugrünen Gebiet.

Die von uns untersuchten Farbstoffe waren violettrot, violett und blau, für welche Farben das Optimum von Genauigkeit bei der Ablesung erreicht wird, da ihre Absorptionsstreifen in den hellen grüngelben,

¹⁾ *J. Formánek*, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege.

gelben und orange Teilen des Spektrums liegen (ca. 530—620 $\mu\mu$). Mit dem uns zur Verfügung stehenden Instrument (Spektroskop von *Hilger* mit Wellenlängentrommel) erreichten wir bei den meisten Farbstoffen in wässriger Lösung eine Genauigkeit von 1—2 $\mu\mu$ in der Einstellung auf das Absorptionsmaximum. Bei einer verschiebenden Wirkung der Sulfogruppe von durchschnittlich 10—20 $\mu\mu$ sind die möglichen Beobachtungsfehler durchschnittlich höchstens 10% der Gesamtänderung, meist weniger, und bei Schwefelsäure oder Ameisensäure als Lösungsmittel bloss halb so gross wie bei wässrigen Lösungen. Dementsprechend sind die Ungenauigkeiten bei der Angabe von Farbverschiebungen auf 5—10% zu veranschlagen.

Unsere Untersuchung bezog sich zumeist auf sekundäre Disazofarbstoffe, doch wurden auch einige Monoazofarbstoffe, sowie eine Anzahl Trisazofarbstoffe einbezogen. Bei der Wahl der Farbstoffe wurde nicht auf technische Verwendbarkeit gesehen, sondern als Gesichtspunkte dienten: Erzielung von Nuancen, die sich leicht spektroskopisch messen liessen, Anwendung solcher Komponenten, die nach Zahl und Stellung der Sulfogruppen bequem zu variieren waren und schliesslich nicht zu schwierige oder langwierige Herstellung.

Monoazofarbstoffe sind meist von gelber oder roter Farbe und daher schwer zu messen. Trisazofarbstoffe bieten einheitlicher Darstellung oft Schwierigkeiten. Sekundäre Disazofarbstoffe, welche lauter Naphtalinkerne enthalten, sind meist schwarz; auch solche mit 2 Naphtalinkernen hintereinander liefern häufig stumpfe Farbtöne, die schlecht messbar sind. Wir führten als Mittelkomponente in unsere sekundären Disazofarbstoffe das Kresidin (1-Methyl-3-amido-4-kresoläther) ein, welches den Farbton hell erhält und ihn gegen das gut messbare blaue Gebiet verschiebt. Als Anfangskomponenten dienten Anilinmonosulfosäuren (1,3; 1,4), Anilindisulfosäure (1,2,4), ferner Mono-, Di- und Trisulfosäuren der beiden Naphtylamine (2,6; 2,3,6; 2,3,6,8; 1,7; 1,3,6). Endkomponenten waren die beiden Naphtole und viele ihrer Mono-, Di- und Trisulfosäuren (1,4; 1,5; 1,7; 1,8; 1,3,6; 1,3,8; 1,3,6,8; 2,6; 2,8; 2,3,6; 2,6,8; 2,3,6,8), ferner Amidonaphtolsulfosäuren (J-Säure und Derivate, H-Säure, Chromotropsäure). Als Endkomponenten kommen praktisch ausser den genannten (Naphtol- und Amidonaphtolderivate) noch Naphtylaminderivate in Betracht. Für diese Kategorie liegen einige Beispiele vor in Farbstoffen vom Typus Amidoazobenzolsulfosäuren-Naphtylamin und Naphtylaminsulfosäure. Die genannten Anfangs- und Endkomponenten wurden vielfach miteinander kombiniert, wobei das mittelständige Kresidin unveränderlich eingefügt blieb.

Die Komponenten wurden zum Teil selber hergestellt, zum Teil waren es Handelsprodukte. In allen Fällen wurden durch Reinigungsverfahren die Anwesenheit von Isomeren tunlichst verunmöglicht und durch Titration (Sulfogruppe mit NaOH, Aminogruppen mit HNO₂) auf den Reingehalt geprüft. Die Farbstoffe wurden während der Herstellung gereinigt, indem die Monoazofarbstoffe isoliert und aus warmem Wasser umkrystallisiert wurden, bis die Farbe der Mutterlauge von einer Lösung des Farbstoffes nicht mehr unterschieden werden konnte. Nach der Diazotierung des Monoazofarbstoffes wurde der meist schwerlösliche und sehr beständige Diazokörper abgeschieden und gewaschen. Nach der Schlusskuppelung wurde wiederum mehrmals umkrystallisiert (oder ausgesalzen), bis Auslauf und Farbe des abgeschiedenen Farbstoffes genau übereinstimmten. Durch mehrmaliges Decken mit Wasser wurden salzfreie Produkte erhalten. Ein weiteres Kriterium für die Einbeitlichkeit der Produkte bestand darin, dass Ausfärbungen und Nachzüge gemacht wurden und dass das erschöpfte Färbebad mit einer verdünnten Lösung des Farbstoffes verglichen wurde. In fast allen Fällen war kein Unterschied zu bemerken, es sei denn, dass die Zusätze zum Färbebad oder das Kochen die Farbe etwas geändert hatten, was sich mit den frischen Lösungen auch erzielen liess.

Unsere Versuchsreihen ergaben für die Natriumsalze der Farbstoffe in wässriger Lösung folgende Resultate:

1. Wenn in den Kuppelungskomponenten der Farbstoffe die Zahl der Sulfogruppen vergrössert wurde, so fand in allen Fällen eine positive Farbänderung statt¹⁾, dabei war es gleichgültig, ob die Kuppelungskomponente ein Naphtol oder ein Naphtylamin war, oder selbst schon ein Sulfoderivat. Ferner war es nicht von Belang, welche Anfangskomponenten verwendet wurden.

2. Die Grösse der Farbvertiefung dagegen zeigte sich im allgemeinen von der schon vorhandenen Zahl von Sulfogruppen abhängig in dem Sinn, dass die Wirkung einer neuen Sulfogruppe um so kleiner ausfiel, je mehr solcher in der Molekel schon enthalten waren. Der Einfluss der Isomerie bei den Naphtolsulfosäuren erwies sich in keinem Fall so gross wie der Einfluss der Zahl der Sulfogruppen. Keine Monosulfosäure des α - resp. β -Naphtols verschob so kräftig, wie irgend eine Disulfosäure des einen oder anderen Naphtols.

3. Wenn in den Anfangskomponenten der Farbstoffe die Zahl der Sulfogruppen erhöht wurde, trat gleichfalls stets eine Farbver-

¹⁾ Farbänderung im Sinne gelb — rot — blau, auch Farbvertiefung.

tiefung ein. Dabei war es gleichgültig, ob die Diazokomponente ein Derivat des Anilins oder der Naphtylamine war. Ebenso war die Art der Kupplungskomponente ohne Einfluss auf die Richtung der Verschiebung.

4. Die vorstehenden Resultate über die Wirkungsweise der Sulfo-Gruppe in sekundären Disazofarbstoffen mit mittelständigem Kresidin wurden durch einige Reihen von Mono- und Trisazofarbstoffen bestätigt. Bei den letztern ergab sich, dass auch die Einführung von Sulfo-Gruppen in die Mittelkomponenten die Farbe positiv verschiebt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in über 80 untersuchten Beispielen die Einführung neuer Sulfo-Gruppen in die Farbstoffmolekel eine positive Farbverschiebung hervorbrachte, gleichgültig, an welcher Stelle die Sulfo-Gruppe eingeführt wurde.

Eine Vorstellung von der Grösse der auftretenden Farbverschiebungen geben folgende Beispiele: Der Farbstoff Sulfanilsäure-Kresidin ist gelb, der Farbstoff Anilindisulfosäure-Kresidin ist orange. Die Verbindung 2,6-Naphtylaminsulfosäure-Kresidin ist gelb, die analoge 2,3,6,8-Naphtylamintrisulfosäure-Kresidin ist rot-orange. Sulfanilsäure-Kresidin-1,4-Naphtolsulfosäure ist weinrot. Sulfanilsäure-Kresidin-1,3,6,8-Naphtoltrisulfosäure ist violett.

Die Grösse der Wirkung der Sulfo-Gruppe auf den Farbton wurde mit der Grösse der Wirkung von Auxochromen verglichen. Wird in einen Farbstoff eine weitere OH- oder NH₂-Gruppe eingeführt, so wird das Maximum der Absorption in positiver Richtung um 30—40 $\mu\mu$ verschoben (oft weniger). Die Einführung zweier neuer Sulfo-Gruppen kann um 30 $\mu\mu$ verschieben, eine einzelne Sulfo-Gruppe verschiebt bis um 20 $\mu\mu$, meist etwa 10 $\mu\mu$ und auch noch weniger. Die Einführung von Sulfo-Gruppen in die Kupplungskomponenten (Naphtole) pflegt eine grössere Wirkung auszuüben als die Einführung in die Diazokomponenten (Amine).

Die Resultate an Farbstoffen in wässriger Lösung lassen sich nicht ohne weiteres auf solche in andern Lösungsmitteln übertragen. Für 90-proz. Alkohol gelten allerdings meist ähnliche Beziehungen, doch ist das Spektrum komplizierter gebaut und der Vergleich schwieriger. Für Schwefelsäurelösung dagegen wurde eine direkte Umkehrung der Wirkung beobachtet, indem dort die Sulfo-Gruppe farberhöhend wirkt. Das gleiche gilt oft auch für Ameisensäurelösungen.

Die Farbstoffe wurden durch Ausfärbungen und vergleichende Belichtungsproben daraufhin untersucht, ob sich für die Änderung der Lichteinheit der Produkte eine ähnliche einfache Parallelität feststellen liesse, wie für die Farbverschiebung. Doch gestalten sich hier die Ver-

hältnisse komplizierter. Bei sulfurierten Naphtolen als Endkomponenten zeigte sich mit zunehmender Sulfogruppenzahl eine Abnahme der Lichtechtheit. Bei den Aminen (Anfangs- und Mittelkomponenten) hatte dagegen die Einführung von Sulfogruppen erhöhte Lichtechtheit zur Folge. Die Regelmässigkeiten sind hier weniger ausgeprägt. Die Stellung der Sulfogruppen ist hier wichtiger als ihre Zahl. Der Vergleich von je 20 Farbstoffen mit Sulfanilsäure resp. Metanilsäure erster Stelle ergab ausnahmslos, dass die Farbstoffe der Sulfanilsäurereihe merklich lichtechter sind. Ebenso regelmässig bewirkt die Anilindisulfosäure-1,2,4 eine Erhöhung der Lichtechtheit.

Diese Mitteilung ist ein kurzer Auszug aus meiner Dissertation, welche unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz am chemisch-technischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt wurde.

Studien über Arylazide.

(Erste Mitteilung¹⁾).

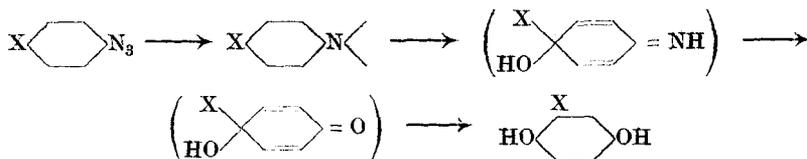
Umwandlung p-methylierter Arylazide in Homologe des Hydrochinons bei Ab- und Anwesenheit von Phenol

von

Eug. Bamberger und Jos. Brun.

(28. VII. 23.)

Die Theorie des Gegenstandes ist früher²⁾ behandelt:



¹⁾ Einzelne, längst veröffentlichte Versuche über o-Azidobenzaldehyd und sein Oxim (B. 34, 1309, 2292, 3874, 4018 (1901); 35, 1885, 3893, 3897 (1902); 36, 371 (1903)) stehen in keinem Zusammenhang mit den folgenden, unter ganz andern Gesichtspunkten unternommenen Versuchen.

²⁾ B. 33, 3600 (1900); 34, 61 (1901). A. 424, 233 ff. (1921); s. a. A. 390, 163, 179 (1912) und B. 28, 247 (1895). Obige Gleichungen gelten sowohl für Ar.NH(OH) als für

Die Zwischenstufen der Iminochinole und Chinole, in der Formelreihe umklammert, werden unter den nachfolgend beschriebenen Konzentrations- und Temperaturbedingungen übersprungen, so dass zu ihrem Nachweis¹⁾ besondere Versuche nötig waren, die den Gegenstand der folgenden Mitteilung bilden.

p-Tolylazid



5 gr Azid werden 2 Stunden der Einwirkung kochender, aus 25 cm³ „konz.“ Säure und 75 cm³ Wasser hergestellter Schwefelsäure überlassen. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich orange, braunrot, schwarzbraun, bleibt aber klar, wird undurchsichtig, nimmt starken Kresolgeruch³⁾ an und setzt Harzklumpen ab, ohne dass das Azid ganz in Lösung geht. Man entfernt es mit strömendem Dampf, filtriert erst in der Hitze, dann — nach Abscheidung weiterer Harzmassen — in der Kälte und äthert aus, bis eine Probe Silbernitrat nicht mehr reduziert. Der Rückstand enthält einen festen, gelben, wegen Substanzmangel nicht untersuchten Stoff. Das aus dem Ätherauszug unmittelbar in ziemlich reinem Zustand erhaltene Toluhydrochinon ($\text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$) [1 gr] ist nach der Krystallisation aus siedendem Xylol (Tierkohle) weiss und schmilzt wie ein Sammlungspräparat und die Mischung konstant bei 124—125°.

Ar. N₃; vgl. A. 424, 234, Note 3. Diese und die folgenden Mitteilungen über Arylazide enthalten die experimentellen Belege zu Tabelle B der Abhandlung A. 424, 233—296 (1921); diejenigen, die die Arylhydroxylamine betreffen (l. c. 297—321) folgen später. Aus diesen Annalenabhandlungen ergibt sich, dass aus Ar. NH(OH) und Ar. N₃ zur Hauptsache die gleichen Reaktionsprodukte hervorgehen; bezüglich der Theorie genügt der Hinweis auf die Zitate dieser Note. In den gleichen Abhandlungen (A. 424, 233—296 und 297—321) findet man auch Theoretisches über Nebenprodukte, über die daher in dieser und in den folgenden „Studien“ über Arylazide nur tatsächliche Angaben zu finden sind.

¹⁾ Beim Tolylazidversuch (der ausgeführt wurde, bevor die Umwandlung von Ar · NH(OH) und Ar · N₃ in Chinole entdeckt war) ist er übrigens gar nicht versucht worden; nach den inzwischen gesammelten Erfahrungen wäre er unter den vorliegenden Bedingungen auch schwer zu erbringen.

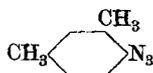
²⁾ Versuch vom Juni 1898 von E. Bamberger. Exp. Beleg zu A. 424, 264. Tabelle B sub XIV, 1a. Parallelversuch zu XIV, 1 (1921).

³⁾ Bei grösserem Versuchsmaßstab wäre das Kresol sicher isolierbar. Vgl. den nachfolgenden Versuch.

Die wässrige Lösung enthält Ammoniak und p-Toluidin¹⁾, das nach dem Alkalisieren mit Äther ausgeschüttelt und durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde. Aus der wässrigen Schicht wird nach folgeweistem Zusatz von Salzsäure und Pottasche äusserst wenig eines rotbraunen, nur teilweise in Äther löslichen Firnisses erhalten, in dem sich kein Aminokresol ($\text{CH}_3 \cdot \overset{2}{\text{OH}} \cdot \overset{5}{\text{NH}_2}$) nachweisen liess.

Zwecks Einschränkung der starken Verharzung wiederholte Herr Horber²⁾ den Versuch (5 gr Azid, 25 cm³ konz. Schwefelsäure und 100 gr Wasser) unter Verwendung einer Turbine und erhielt, neben Ammoniak, 1,59 gr Toluhydrochinon und 1,37 gr p-Toluidin — beide in ziemlich reinem Zustand. Die Harzbildung war auch so erheblich.

as. *m*-Xylylazid



Das zum folgenden Versuch³⁾ benützte Xylylazid haben wir aus einem über die Acetylverbindung von uns gereinigten Xylidin ($\text{CH}_3 \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{NH}_2}$) bereitet.

Es wurde zweimal im Vakuum fraktioniert, das zweite Mal unter einem Druck von 3 mm. Die aus 125 cm³ „konz.“ Säure und 500 cm³ Wasser dargestellte Schwefelsäure, in der 25 gr Xylylazid suspendiert waren, wurde so lange unter Rückflusskühlung und lebhaftem Turbinieren gekocht, bis sich im Kühlrohr keine Öltropfen mehr verdichteten (9 Stunden). In der inzwischen dunkelbraun gewordenen, nach Phenol und Chinon riechenden Flüssigkeit waren grosse Mengen schwarzer, fadenziehender Harze zusammengeballt (etwa 15 gr), aus denen kein 1,3-Azoxy-1',3'-xylol mit Gasolin ausgezogen werden konnte. Sie bestanden — abgesehen von Spuren von Xylohydrochinon — aus einer restlos in verdünnter Natronlauge löslichen Säure und fielen beim Ansäuern der alkalischen Lösung in voluminösen, amorphen, dunkelbraunen Flocken wieder aus.

Das erkaltete Harzfiltrat wird nach reichlichem Zusatz von Ammoniumsulfat erst 5mal mit der Hand, dann mit dem Extraktions-

¹⁾ Menge wegen Kolbenbruchs nicht bestimmt. Über Bildung von Arylaminen und von Phenolen aus $\text{Ar} \cdot \text{NH}(\text{OH})$ oder $\text{Ar} \cdot \text{N}_2$ s. A. 424, 290–294; auch 282, Gleichung 1; 235, Gleichung 2 (1921).

²⁾ Diss. Zürich, 1906, p. 38.

³⁾ Experimenteller Beleg zu A. 424, 270; Note 3 Korrekturnachtrag. Tabelle B. XIX, 1a. Parallelversuch zu XIX, 1 (1921).

apparat ausgeschüttelt, bis eine verdampfte Probe nur noch äusserst schwache Xylohydrochinon-Reaktion gibt (10 Stunden; Extrakt A, etwa 1 Liter), mit überschüssiger Ätzlauge versetzt und 5mal mit der Hand, dann 4 Stunden mit dem Apparat (Extrakt B, etwa 1 Liter) und schliesslich, nachdem die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Soda wieder alkalisiert ist, 10 Stunden mit dem Apparat ausgeäthert (Extrakt C; 1,5 Liter). Der fast unwägbare Rückstand von C, harzig und von gelbroter Farbe, ist nur teilweise in Lauge (mit schmutzviolettroter Farbe) löslich, wird durch α -Naphtholat und Luft nicht gefärbt und entwickelt mit Ferrichlorid keinen Chinongeruch, enthält also kein Aminoxylenol ($\text{CH}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \overset{5}{\text{O}}\text{H}$).

A (2,9 gr) — rotbraun, fast ganz krystallinisch, nach Phenol und Chinon riechend — wird mit schwefeldioxydhaltigem Wasser erwärmt und mit Dampf destilliert, wobei wenige, gelbe Öltröpfchen und einige Milligramm ziegelroter Krystalle übergehen, die sich in Natronlauge mit violetter Farbe lösen und mit Eisenchlorid keinen Chinongeruch entwickeln. An Gasolin geben sie etwas Kresol ab (Geruch). Zur Untersuchung blieb fast nichts übrig.

Das wässrige, mit Öltröpfen durchsetzte, gelbrote Destillat gibt an Äther 0,4 gr eines Gemisches von Krystallen und Öl ab; letzteres ist leicht durch Gasolin abtrennbar. Die Krystalle (0,2 gr) zeigen alle Reaktionen des Xylohydrochinons (s. unten); sie gingen durch einen Unfall verloren. Das aus dem Gasolin wieder gewonnene Öl (0,1 gr) ist fast restlos in Ätzlauge löslich, fällt milchig beim Ansäuern wieder aus, riecht stark nach Xylenol, färbt sich mit wenig Eisenchlorid schwach (grünlich) blau und verwandelt sich beim Nitrieren in eisessigsaurer Lösung in das bekannte Nitroxilenol vom konstanten Smp. 71—72°, ist also Xylenol ($\text{CH}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$)¹).

Der Destillationsrückstand von A wird unter Einleiten von Schwefeldioxyd zum Sieden erhitzt und von einigen Harzflocken filtriert. Beim Erkalten krystallisieren schwach gefärbte Nadeln (2 gr), die nach zweimaligem Umlösen aus heissem Wasser konstant bei 212—213° schmelzen und sich durch sämtliche Reaktionen als reines Xylohydrochinon ($\text{CH}_3 \cdot \overset{3}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{6}{\text{O}}\text{H}$) [1,2 gr] kennzeichnen. Analyse von O. Horber:

0,1243 gr Subst. gaben 0,3159 CO₂ und 0,0826 H₂O

C ₈ H ₁₀ O ₂	Ber. C	69,57	H	7,25%
	Gef. „	69,35	„	7,40%

¹) Lako, A. 182, 32 (1876); s. a. B. 33, 3655 (1900).

Smp. des daraus dargestellten Xylochinons 123°. In der Mutterlauge des Xylohydrochinons ist kein Xylochinol nachweisbar. B (7,6 gr) ist nach Ausweis der Reaktionen frei von Iminoxylochinol und Xylochinol. Bei abgestufter Dampfdestillation liefert es neben wenigen Milligramm eines in verdünnter Salzsäure unlöslichen, roten Öls 4,2 gr Xylidin ($\text{CH}_3 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$). Smp. der Acetylverbindung nach der Krystallisation aus Xylol 129—130°.

Der mit Dampf unflüchtige Rückstand wird von sehr verdünnter Salzsäure beim Erwärmen bis auf schwarze, in Ätzlauge lösliche Harzmassen aufgenommen. Beim Alkalisieren fallen tief dunkle, allen Krystallisationsversuchen trotzen Flocken aus, die nach der Diazotierung (in salzsaurer Lösung) mit α -Naphtolat rot „kuppeln“ und vielleicht in die Klasse der Homologen des „Benzylenimids“ oder dessen Hydrat gehören.

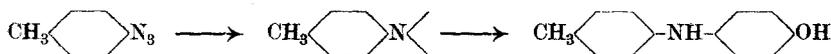
Resultat: Aus 25 gr Xylylazid ($\text{CH}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}$) und mässig verdünnter Schwefelsäure wurden erhalten:

1,8 gr Xylohydrochinon (1,4 gr rein) — 0,2 gr as-m-Xylenol (z. rein) — 4,2 gr as-m-Xylidin (z. rein). Amorphe Säuren (sehr viel) — Amorphe Basen — Harz usw.

Ich (E. B.) habe diesen Versuch 1894 mit meinem damaligen Privatassistenten Dr. *Meimberg* ausgeführt und zwar mit einem aus „techn.“ Xylidin hergestellten Azid; das Ergebnis ist in *Liebig's Annalen*¹⁾ kurz erwähnt.

Da der damalige Befund an Aminoxylenol ($\text{CH}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{5}{\text{N}}\text{H}_2$)²⁾ möglicherweise auf einen Gehalt des „techn.“ Xylidins ($\text{CH}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$) an p-Xylidin ($\text{CH}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{5}{\text{N}}\text{H}_2$) zurückzuführen war, wiederholte Herr Dr. *Brun* den Versuch mit dem oben angeführten Erfolg und bestätigte meine Vermutung³⁾.

*p-Tolylazid und verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von Phenol*⁴⁾ reagieren unter Bildung von p-Oxyphenyl-p-tolylamin⁵⁾



1) A. 424, 270 (1921). Tabelle B sub XIX, 1a.

2) Das übrigens nicht, wie *H. Goldschmidt* u. *Schmid* (B. 18, 570 [1885]) angeben, bei 180°, sondern bei 240° schmilzt. Den Smp. habe ich schon 1896 in der Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. in Zürich, Bd. 41, 180 Note 1 (1896) korrigiert. *Bamberger*.

3) A. 424, 270, Note 3 Korrekturnachtrag (1921).

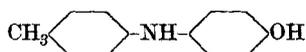
4) Den Versuch habe ich Juni 1898 mit meinem Privatassistenten Dr. *Jens Müller* ausgeführt. Er ist der experimentelle Beleg zu A. 424, 267. Tabelle B. XVII, 1a. Parallelversuch zu XVII, 1 (1921) *Bamberger*.

5) Theoretisches s. B. 34, 62 (1901).

Die Mischung von 6 gr p-Tolylazid (1 Mol.), 17 gr Phenol (4 Mol.), 90 gr Wasser + 30 cm³ konz. Schwefelsäure wird 2 Stunden gekocht. Anfangs färbt sich die wässrige Flüssigkeit grünlich, die ölige dunkel, bis nach etwa 10 Minuten völlige Vermischung (Emulsionierung) beider Schichten und tintenartige Färbung eintritt. Als der Azidgeruch verschwunden war, wurde das überschüssige Phenol (bis zum Ausbleiben der Eisenreaktion¹⁾ mit Wasserdampf entfernt. Der Destillationsrückstand blieb bis zu völliger Klärung einige Stunden stehen, dann wurde er von dunklem, halbfesten Harz *H* abfiltriert (Filtrat = *F*).

H verwandelte sich, mit etwas Wasser gedeckt und unter zeitweiligem Umschütteln sich selbst überlassen, unter teilweiser Entharzung in helle Krystalle. Nachdem es 3mal mit Wasser ausgekocht war, schied sich im erkaltenden Filtrat ein Teil des

p-Oxyphenyl-*p*-tolylamins



(1,13 gr) ab. Das nunmehr in der Kälte ziemlich feste Harz wurde unter Zusatz von Natriumacetat (Zerlegung allfällig vorhandenen Sulfats) in Äther aufgenommen und so oft mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis das Extrakt mit Acetat keine Fällung mehr gab. Essigsaures Kalium schied aus der salzsauren Lösung²⁾ reichlich 1 gr fast reines *p*-Oxyphenyl-tolylamin ab.

Lässt man das weingelbe Filtrat *F* mehrere Tage an einem kühlen Ort stehen, so krystallisiert das Sulfat des *p*-Oxyphenyl-tolylamins in glasglänzenden, farblosen Würfeln aus; mit reinem Wasser übergossen, werden sie infolge von Dissoziation trüb; beim Umkrystallisieren aus kochendem Wasser erhält man die freie Base. Das mit Kaliumacetat zerlegte Salz ergab 1,12 gr reines Oxyphenyl-tolylamin. Als die Mutterlauge des Sulfats durch Zusatz gepulverter Soda von der Hauptmenge der freien Säure befreit wurde, fielen weitere Mengen des Salzes aus — anfangs harzig und erst allmählich fest werdend, später direkt körnig krystallinisch; sie lieferten insgesamt 0,6 gr freier Base. Der Rest (0,4 gr) wurde durch Kaliumacetat abgeschieden. Filtrat = *C*.

Das gesamte Oxyphenyl-tolylamin (4,27 gr) liess sich durch Krystallisation aus siedendem Benzol (Tierkohle) in die Form weisser,

¹⁾ Nicht länger, da auch Oxyphenyl-tolylamin etwas dampfflüchtig zu sein scheint.

²⁾ Dieselbe wurde zunächst zur Entfernung gelösten Äthers erwärmt und von wenig dabei ausfallendem Harz filtriert.

silberglänzender Blättchen vom konstanten Smp. 121—121,5° bringen, die sich durch ihre Löslichkeit in Ätzlaugen und Mineralsäuren, durch die charakteristischen Farbreaktionen sowie durch alle übrigen Eigenschaften mit dem p-Oxyphenyl-tolylamin (aus Hydrochinon und p-Toluidin¹), sowie dem aus p-Tolyhydroxylamin²) bei direktem Vergleich identisch erwiesen.

C, zunächst durch Wasserdampf von etwas p-Toluidin befreit, wird mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt, um etwa vorhandenes Aminokresol zu binden und dann im Extraktionsapparat tagelang mit Äther ausgeschüttelt. Dieser nimmt 0,32 gr Toluhydrochinon ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$) auf — ein Beweis, dass die kochende verdünnte Schwefelsäure auch ohne Beteiligung des Phenols auf das Tolylazid einwirkt (s. oben).

p-Tolylazid und schmelzendes Phenol

kondensieren sich ebenfalls unter Stickstoffentwicklung zum p-Oxyphenyl-tolylamin, das in reiner Form isoliert wurde. Die Ausbeute³) ist winzig; sehr viel Harz. Ansatz: 2 gr Azid, 4,2 gr Phenol (etwa 10 Minuten im Ölbad auf 160°, dann 40 Minuten auf 180—185° erhitzt; Geruch nach Indol).

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

¹) *Hatschek und Zega*, J. pr. [2] **33**, 224 (1886).

²) *E. Bamberger*, A. **390**, 188 (1912).

³) Es wäre übrigens nicht undenkbar, dass diese äusserst geringe Menge erst beim Aufarbeiten entstand (als die Schmelze mit verdünnter Salzsäure längere Zeit ausgekocht wurde).

Studien über Arylazide

(Zweite Mitteilung)

Umwandlung p-methylierter Arylazide¹⁾ in Iminochinole und Chinole

von

Eug. Bamberger und Jos. Brun.

Zur Verwirklichung der Reaktion²⁾ wurde eine mässig verdünnte Schwefelsäure von 60—70° verwendet, nachdem sich eine wesentlich verdünntere oder konzentriertere als minder geeignet erwiesen hatte.

Umwandlung von p-Tolylazid in Iminotoluchinol, Toluchinol und Toluhydrochinon³⁾.

22 gr p-Tolylazid werden mit Quarzsand und dem fünffachen Gewicht einer durch Vermischen von 1 Vol. konz. Schwefelsäure mit 1,75 Vol. Wasser hergestellten Säure in einer mit Hahnöhre und Thermometer versehenen Flasche 11 Stunden mit der Hand geschüttelt. Temperatur 50—60°, dann 55—65°, zum Schluss 65—70°. Der Azidgeruch ist durch einen teerartigen ersetzt. Unter Vermeidung von Selbsterwärmung giesst man das Reaktionsgemisch allmählich in 200 cm³ Wasser, in dem grössere Mengen Ammoniumsulfat gelöst sind, spült mit kaltem Wasser nach und wäscht das Ungelöste (Sand, schwarzes Harz) so oft mit Äther, bis es farblos abfließt; der Waschäther wird zu der nun folgenden, 27maligen Extraktion mitbenützt. (Extrakt A, 2¼ Liter.) Die wässrige Schicht wird mit festem Ammoniumcarbonat abgestumpft und unter Kühlung mit Wasser durch

¹⁾ Ausgeführt von Dr. Brun im Laboratorium des kantonalen Lehrerseminars in Hitzkirch bei Luzern — als Fortsetzung früherer gemeinsamer Untersuchungen über den gleichen Gegenstand; s. Diss. von J. Brun, Zürich 1902. Der Versuch ist eine Ergänzung desjenigen der voranstehenden Mitteilung.

²⁾ Vgl. Note 2 am Anfang der voranstehenden Mitteilung. B. 33, 3600 (1900); 34, 61 (1901); A. 424, 233 (1921). Die Iminochinole wurden als solche nachgewiesen und in Form der Chinole isoliert. Vgl. den Anfang der voranstehenden Mitteilung.

³⁾ Experimenteller Beleg zu A 424, 265, Tabelle B. XIV a, 1a. Parallelversuch zu XIV a, 1 (1921).

tropfenweisen Zusatz von Natronlauge schwach alkalisiert, wobei ein violettrotes Öl ausfällt. Man schüttelt sofort und rasch 3mal und nach Zugabe überschüssiger Lauge 7mal mit Äther aus. (Extrakt B, 1 Liter.) Die wässrige Schicht — mit konz. Salzsäure unter Kühlung neutralisiert und dann mit Soda carbalkalisiert — ergibt bei 8maliger Extraktion mit Äther ($\frac{1}{2}$ Liter) nur 0,1 gr harziges Öl, in dem Amino-kresol ($\text{CH}_3 \cdot \overset{1}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{5}{\text{N}}\text{H}_2$) nicht mit Sicherheit nachzuweisen war.

Der Rückstand von A (3,2 gr) gibt an strömenden Dampf gelbrote, nach Kresol riechende Öltröpfchen ab (Rückstand A₁). Sie werden dem Kondensat (400 cm³) mit Äther entzogen, der Extraktionsrückstand (0,4 gr) mit verdünnter Natronlauge verrieben und ohne Rücksicht auf ganz wenige, sich dabei absondernde Flocken mit etwas Äther durchgeschüttelt. Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern etwa 0,1 gr nach p-Kresol riechendes Öl aus, das durch die Eisenreaktion (Bläuung) und als Benzoyl-kresol identifiziert wurde; es schmolz nach der Krystallisation aus verdünntem Alkohol wie ein Sammlungspräparat und wie die Mischung beider bei 72—73⁰¹).

Der in Lauge unlösliche Teil des Kondensats bildet nach Entfernung des Äthers 0,3 gr eines braunroten, nach Kresol riechenden, mit einer dünnen Krystallhaut bedeckten Öles, das — auf Ton gegossen — wenige, gegen 56^o schmelzende Krystalle hinterlässt. Man entzieht dem Ton das Öl mit Äther, schüttelt zur Entfernung von Kresol nochmals mit Ätzlauge, sammelt das Öl wieder und unterwirft es der abgestuften Dampfdestillation (0,2 gr). Von den reichlich übergehenden Tröpfchen erstarren die letzten zu glänzenden, (nach Streichen auf Ton) fast farblosen Nadeln, deren Smp. leider nicht bestimmt wurde. Das Öl riecht wie p-Nitrotoluol; leider ging es durch einen Unfall verloren, so dass die Identifikation nicht möglich war. p-Nitrotoluol schmilzt bei 54^o.

Der Kolbenrückstand A₁ (s. oben) wird nach dem Erkalten von reichlichen schwarzen Harzklumpen filtriert und diese mit siedendem Benzin ausgezogen, ohne dass merkbare Mengen p-Azoxytoluol aufgenommen werden. (Dass dieses entstanden, aber durch die Schwefelsäure [1 : 1,75] wieder zerstört ist, ist sehr unwahrscheinlich, da 2 gr nach 14stündiger Digestion mit dem fünffachen Gewicht der nämlichen Säure bei 75—80^o unverändert blieben².) Das Benzin löst nur

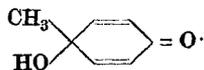
¹) Literaturangabe 71,5^o. Es stand kein geprüfter Thermometer zur Verfügung.

²) Abgesehen davon, dass der nach dem Verdünnen mit Wasser und Extraktion mit Äther erhaltene Rückstand (2 gr von unverändertem Schmelzpunkt) schwach nach Chinon roch. Nebenbei bemerkt, ist p-Azoxytoluol ein wenig unzersetzt mit Dampf flüchtig; das gleiche gilt für Azoxyxyloxy ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$)₂ · N₂O.

0,05 gr einer zum kleinen Teil aus einer Säure, zum grössten Teil aus rotbraunen, amorphen Flocken bestehenden Substanz. Das Filtrat der Harzklumpen gibt bei erschöpfendem Ausschütteln mit Äther an diesen 1 gr schwarze Krystalle ab, die sich durch kochendes Wasser und Tierkohle reinigen lassen. Ihre weinrote, wässrige Lösung scheidet nach sehr starkem Eindampfen beim Erkalten braunrote, kurze Nadeln ab, aus denen durch Extraktion mit kochendem Schwefelkohlenstoff ganz wenig rötlichweisse Krystalle vom Smp. 118° (nicht auf Konstanz geprüft) erhältlich sind. Der in Schwefelkohlenstoff nicht gelöste Teil enthält zur Hauptsache Toluhydrochinon ($\text{CH}_3 \cdot \overset{1}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{5}{\text{O}}\text{H}$), das ihm durch siedendes Xylol entzogen werden kann. Es wurde in reinem Zustand isoliert (Smp. 125—126°). Winzige Mengen von Toluchinol (s. unten), an der Zink-Salmiak-Reaktion (Kresolgeruch) erkennbar, begleiten es, offenbar während der Verarbeitung durch die hydrolytische Wirkung der Schwefelsäure aus Iminotoluchinol



entstanden. Letzteres befindet sich im Extrakt B (s. oben) — ein Beweis für die verhältnismässig starke Basizität des Imins — und kann daraus als Toluchinol isoliert werden, indem man durch den Ätherrückstand so lange Dampf sendet, bis das reichlich übergehende Ammoniak nicht mehr nachweisbar ist. Im Kühlrohr und der Vorlage sammeln sich weisse Blättchen, die — mit dem Ätherrückstand des Kondenswassers vereinigt — 5,4 gr wiegen und reines p-Toluidin sind. (Smp. 45—46°; Benzoylverbindung 158—159°.) Nachdem etwa 500 cm³ überdestilliert sind, wird der Kolbeninhalt filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert¹⁾ und mit Äther ausgezogen. Dieser nimmt 0,7 gr eines schwach nach p-Toluidin riechenden Öles auf, das nach Einsaat eines Splitters von Toluchinol grösstenteils krystallinisch erstarrt. Auf Ton entölt und zweimal aus kochendem Ligroin umkrystallisiert, stellen die glänzend weissen Nadeln reines Toluchinol



dar. Es schmilzt wie ein Sammlungspräparat und wie die Mischung konstant bei 75—76° und zeigt die bekannten Reaktionen (Ätzlauge und Luft, Zink und Salmiak) in typischer Weise. In andern

¹⁾ Damit etwaiges Aminokresol $\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OH}$ nicht in die ätherische Schicht übergeht.

Versuchen wurde es auch (mittels p-Nitrophenylhydrazin) als p-Tolyl-azo-p-nitrophenyl¹⁾ und (mittels Semicarbazid) als p-Tolyl-azocarbonamid²⁾ identifiziert. Ausbeute an (entöltem) Rohprodukt 0,6 gr.

Die Dampfdestillation wird fortgesetzt und nochmals 400 cm³ aufgefangen; darin sind ganz wenig weisse, in verdünnter Salzsäure nicht lösliche Krystallflocken vom Smp. 79—80° (p,p'-Ditolylamin??; Smp. 79°) suspendiert, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner (vielleicht von Spuren von Fremdkörpern herrührender) Farbe lösen und zur Untersuchung nicht ausreichen³⁾. Der nach beiden Dampfdestillationen hinterbleibende, wässrige Kolbeninhalt wird filtriert, angesäuert und systematisch (in salzsaurer, ätzalkalischer und carbalkalischer Lösung) ausgeäthert. Rückstände *a*, *b*, *c*.

a enthält (neben Spuren p-Toluidin und vielleicht noch andern Basen) sehr wenig Toluchinol. *b* — ein stark nach p-Toluidin riechendes Öl (0,2 gr) — wird mit verdünnter Salzsäure verrieben, von wenig Ungelöstem filtriert, die Base mit Lauge wieder gefällt und abgesaugt (0,1 gr; amorph, dunkelrot). Den Reaktionen nach (HCl und Nitrit: grünlichbraune Flocken, die typisch Liebermann's Reaktion zeigen und deren Filtrat mit α -Naphtolat rot „kuppelt“) liegt vielleicht eine zur Klasse der polymeren „Benzylenimide“ gehörende Base vor (?), wie sie auch aus p-Tolylhydroxylamin und konz. Schwefelsäure⁴⁾ erhalten wird.

Die wässrige Lösung von *c*, eines kaum wägbaren, rotvioletten Harzes, riecht beim Erwärmen nach Chinon und färbt sich beim Schütteln mit Ätzlauge und α -Naphtol blau, könnte daher Spuren des Aminokresols ($\text{CH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{NH}_2$) enthalten.

Der nach der Dampfdestillation hinterbleibende, in Wasser nicht lösliche Teil gibt an verdünnte Salzsäure 0,5 gr einer amorphen Base ab, die sich gegen salpetrige Säure ähnlich wie *b* (s. oben) verhält.

Resultat: Aus 22 gr p-Tolylazid und mässig verdünnter Schwefelsäure wurden erhalten:

1 gr Tolhydrochinon (z. rein) — 0,6 gr Toluchinol (z. rein), während der Verarbeitung aus Iminotoluchinol entstanden. — 5,4 gr p-Toluidin

¹⁾ B. 35, 1427 (1902).

²⁾ l. c. 1428.

³⁾ Dass Ditolylamin vorlag, ist auch deshalb ziemlich wahrscheinlich, da aus $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{N}_3}$, Alkohol und konz. H_2SO_4 Dixylamin erhalten wurde. Vgl. die bald folgende Mitteilung „Chinoläther aus Arylaziden“.

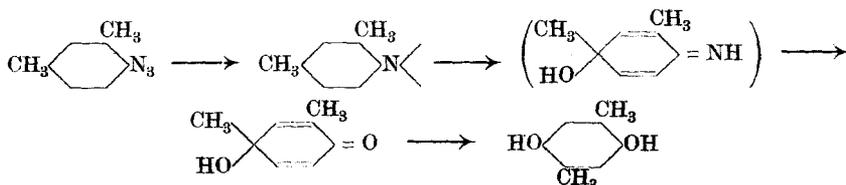
⁴⁾ A. 390, 183 (1912); s. a. B. 35, 3892 (1902).

(rein) — 0,1 gr p-Kresol (z. rein) — Spuren von Aminokresol (?) und von p-p'-Ditolylamin (?) — Amorphe Basen und Säuren — Neutrales Öl — Sehr viel Harz — p-Azoxytoluol nicht auffindbar.

Der Versuch bezweckte lediglich den Nachweis, dass aus p-Tolylazid und Schwefelsäure Iminotoluchinol bzw. Toluchinol entstehen; auf sonstige Reaktionsprodukte kam es nicht an. Die entsprechende Bemerkung¹⁾ gilt auch für den folgenden Versuch.

Bezüglich der Bildung von p-Toluidin und p-Kresol sei verwiesen auf „Arylhydroxylamine und Arylazide — eine Parallele“²⁾.

Umwandlung von 2,4-Dimethyl-1-phenylazid in Iminoxylochinol, Xylochinol und Xylohydrochinon³⁾.



10 gr Xylylazid⁴⁾ wurden in 50 gr Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure und 2 Vol. Wasser) suspendiert und in einem mit durchlochtem Karton lose bedeckten Pulverglas 11 Stunden heftig mit der Turbine gerührt — bei 65°, da erst dann merkliche Gasentwicklung eintritt. Als sich gegen Ende starker Chinongeruch bemerkbar machte, wurde abgebrochen. Bei der Flüchtigkeit des Azids sind erhebliche Verluste unvermeidlich. Einmal stieg die Temperatur vorübergehend auf 75°.

Die zähe, braunrote Flüssigkeit wird auf 100 gr Schnee gegossen und möglichst rasch 10—12 Male mit einem halben Liter Äther (Extrakt A), dann nach Zusatz überschüssigen Ammoniumcarbonats (das die Ausscheidung erheblicher, die Extraktion sehr verlangsamender Harzmengen zur Folge hat) abermals mit Äther ausgeschüttelt (Extrakt B).

A hinterlässt 3,3 gr rotbraunes, stark nach Chinon riechendes Öl, von dem an strömenden Dampf 1,9 gr abgegeben und mit Äther gesammelt werden. Ein beträchtlicher Teil erstarrt nach Entfernung

¹⁾ S. A. 424, 265 Mitte und Note 2, und Anfang 266 (1921).

²⁾ A. 424, 290—294; s. a. 235, Gleichung 2; 282, Gleichung 1 (1921).

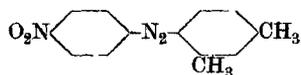
³⁾ Experimenteller Beleg zu A. 424, 274. Tabelle B. XIXa, 1a, Parallelversuch zu XIXa, 1 (1921).

⁴⁾ Darstellung und Siedepunkte des Methyl-Homologen des Phenylazids sind in der Diss. von J. Brun angegeben. Zürich 1902.

des Äthers im Vakuumexsiccator ziemlich bald zu gelben Krystallen, die — auf Ton gestrichen und mit Gasolin gewaschen — sich als reines, konstant bei 123—124° schmelzendes Xylochinon ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{O}} \cdot \overset{5}{\text{O}}$) erweisen (0,3 gr). Es ist zur Hauptsache wohl im Lauf der Verarbeitung durch Selbstoxydation aus Xylohydrochinon entstanden¹⁾. Das nicht Erstarrte dürfte zum grossen Teil aus unangegriffenem Xylylazid bestehen (Geruch). Verdünnte Natronlauge, die zugleich den Chinongeruch zerstört, entzieht ihm ganz wenig einer phenolartig riechenden Säure, deren wässrige Lösung auf Zusatz von Ferrichlorid bläulichgrün und trüb wird. Vielleicht *as.*-Xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{6}{\text{O}}\text{H}$).

Die nicht mit Dampf flüchtigen Teile von *A* werden heiss filtriert (Filtrat *F*). Aus dem Filterinhalt und den am Kolben haftenden Harzmassen lässt sich mit Gasolin kein Azoxyxylozol isolieren. Beide werden mehrmals mit Äther ausgezogen, der 1 gr einer fadenziehenden, grösstenteils in verdünnter Natronlauge löslichen amorphen Substanz aufnimmt.

F liefert bei der Extraktion mit Äther 0,2 gr teilweise krystallisierendes Öl, in dem sich die Anwesenheit des aus Imino-xylochinol während der Verarbeitung entstandenen Xylochinols (s. unten) durch seine Reaktionen verrät. Zum Zweck sicheren Nachweises wurde der Ätherrückstand, der vielleicht auch etwas unbeachtet gebliebenes *p*-Xylohydrochinon enthält, mit wenig warmem Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit 0,2 gr salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt. Die alsbald ausfallenden Flocken stellen nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol reines, konstant bei 127° schmelzendes *p*-Nitrophenyl-azoxylozol



dar²⁾. Die Menge des Xylochinols ist äusserst spärlich, da der Hauptanteil des Iminoxylochinols der Hydrolyse entgeht. Dieses findet sich im Rückstand von *B* (3,8 gr), der zum Zweck der Zerlegung des Imins in Ammoniak und Xylochinol unter Rückflusskühlung einige Stunden mit siedendem Wasser behandelt und dann so lange der langsamen Dampfdestillation unterworfen wird, bis das Destillat klar und ammoniakfrei ist. Aus dem Kondensat lassen sich mit Äther 0,7 gr hellrotes, nach Xylidin riechendes Öl gewinnen, das sich bei der Ace-

¹⁾ B. 33, 3646 (1900).

²⁾ B. 33, 3656 (1900); zur Formel B. 35, 1425 (1902).

tylierung mit Essigsäure-anhydrid in reines, nach der Krystallisation konstant bei 129—130° schmelzendes Acetylidid ($\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{6}{\text{NH}} \cdot \text{Ac}$)¹⁾ verwandelt.

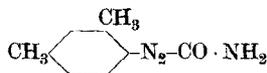
Der dampfunflüchtige Teil von *B* wird noch heiss filtriert. Auf dem Filter und im Kolben bleiben Harzmassen *H* (reichlich 1 gr).

Das Filtrat wird auf dem Dampfbad eingeengt, wiederholt von harzigen und öligen Ausscheidungen, aus denen sich mittels Ligroin gegen 0,1 gr ziemlich reines Xylochinol gewinnen lässt, abfiltriert und, wenn es nur noch wenige cm³ beträgt, in Eiswasser gestellt.

Nach mehrstündigem Stehen und häufigem Reiben mit dem Glasstab krystallisieren gelblichweisse, nach dem Umlösen aus Ligroin rein weisse Nadeln von 2,4-Xylochinol



identisch mit einem Sammlungspräparat. Ausbeute — einschliesslich der beim Einengen der wässrigen Mutterlauge erhaltenen Anteile — etwa 1 gr (z. rein). Zum Überfluss wurde noch mit Semicarbazid das Xylyl-azo-carbonamid



(Smp. 135°) dargestellt³⁾.

Resultat: Aus 10 gr Xylylazid ($\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{N}_2}$) und mässig verdünnter Schwefelsäure erhielt man:

1,2 gr 2,4-Xylochinol (fast rein), während der Verarbeitung aus Imino-xylochinol entstanden — 0,7 gr Xylydin ($\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{NH}_2}$) (rein) — 0,3 gr Xylochinon ($\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{5}{\text{O}} \cdot \overset{5}{\text{O}}$) (rein) — 0,4 gr amorphe Base (Homologes von „Benzylenimid“?) — Ganz wenig Xylenol ($\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{OH}}$) — Sehr wenig amorphe Säure — Viel Harz. Der Versuch diente lediglich dem Nachweis der Bildung von Imino-xylochinol und Xylochinol⁴⁾.

Die Versuche zeigen, dass die Hydrolyse des Tolu- und Xyloimino-chinols (in Ammoniak und die entsprechenden Chinole), die

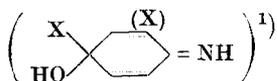
¹⁾ Bezüglich der Bildung von Xylydin s. A. **424**, 290—294; 282, Gleichung 1; 235, Gleichung 2 (1921).

²⁾ Nomenklatur B. **33**, 3624 (1900).

³⁾ Ibid. 3657. Zur Formel B. **35**, 1425 (1902).

⁴⁾ Vgl. A. **424**, 274; XIX a, 1 a; auch Note daselbst.

unter der Einwirkung von Wasser so leicht erfolgt, durch mässig konz. Schwefelsäure ganz oder fast ganz verhindert werden kann — ein Zeichen für die Beständigkeit des Kations



Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

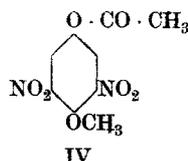
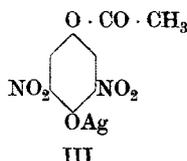
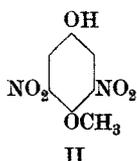
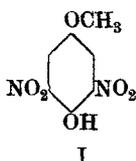
Constitution de l'éther monométhyle de la dinitro-hydroquinone de Weselsky et Benedict

par

F. Kehrman et Gérald Jequier ²⁾.

(19. IX. 23.)

F. Reverdin et *Armand de Luc*³⁾ ont conclu, en 1911, que l'éther monométhyle ci-dessus correspond à la formule suivante (I):



*G. Walther*⁴⁾ avait déjà, en 1904, rendu cette constitution probable en préparant l'éther en question, en méthylant la dinitro-hydroquinone au moyen de sulfate de méthyle en présence de lessive de potasse. Nous avons récemment pu confirmer les conclusions des

¹⁾ Das 2,4-Imino-xylochinol ist bisher nicht ganz rein erhalten worden. (B. 35, 3888, 3892 [1902]). Mit Hilfe der damals noch nicht üblichen Destillation im Hochvakuum wäre dies wohl zu erreichen.

²⁾ *G. Jequier*, travail de diplôme de chimiste, Ecole d'ingénieurs, Lausanne 1922.

³⁾ Arch. Gen. [4] 32, 343 (1911).

⁴⁾ Diss. Basel 1904.

auteurs précités par la préparation de l'éther isomère (f. II) complètement différent de celui de *Weselsky* et *Benedict*¹⁾.

Le sel d'argent de la mono-acétyl-dinitro-hydroquinone (f. III), traité par l'iodure de méthyle fournit l'éther méthylique (f. IV) qui, saponifié, donne l'éther f. II. Ce dernier fond à 149° et se dissout dans la soude en jaune citron, tandis que l'éther de *Weselsky* et *Benedict*, qui fond à 102°, donne un sel sodique rouge orange. Celui-ci se comporte alors vis-à-vis des alcalis comme un *ortho*-nitrophénol, l'autre en revanche comme un *méta*-nitrophénol, ce que font en effet prévoir les formules de constitution respectives qui doivent leur être attribuées. La mono-acétyl-dinitro-hydroquinone nécessaire à cette synthèse s'obtient facilement, ainsi que l'un de nous l'avait récemment trouvé, en opérant la nitration de la diacétyl-hydroquinone dans des conditions qu'il a déterminées en collaboration avec M. *Klopfenstein* et qui seront indiquées dans une communication ultérieure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Monométhyl-dinitro-hydroquinone fondant à 102° (f. I).

Nous l'avons obtenue en agitant énergiquement durant quelques heures la solution rouge-orange du sel monosodique de la dinitro-hydroquinone²⁾ avec un grand excès de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, en neutralisant de temps à autre l'acide mis en liberté par quelques gouttes de soude caustique, de façon à avoir constamment en solution le monosel rouge. Lorsqu'un échantillon prélevé ne produit plus la couleur violette du disel de la dinitro-hydroquinone avec un excès de carbonate de soude, la transformation est terminée. L'on acidule alors avec quelques gouttes d'acide minéral, laisse reposer le tout, 12 heures durant, filtre le dépôt cristallin jaune clair et cristallise dans l'alcool méthylique. Cristaux jaune clair, peu solubles dans l'eau, facilement dans les principaux solvants organiques, p. f. 102°. Les solutions aqueuses des sels alcalins possèdent une couleur rouge tirant sur l'orange.

Sel d'argent de la mono-acétyl-dinitro-hydroquinone (f. III).

Ether méthylique de la mono-acétyl-dinitro-hydroquinone (f. IV).

Lorsqu'on chauffe à 80° une suspension aqueuse du dit dérivé avec un léger excès de AgOH fraîchement préparé, l'on obtient au

¹⁾ M. 2, 369 (1881).

²⁾ R. *Nietzki*, A. 215, 143 (1882).

bout de peu de temps une solution rouge orange du sel d'argent, qui filtrée abandonne, par refroidissement, de longues aiguilles rouge écarlate du sel d'argent. On filtre, sèche et chauffe ensuite sous faible pression avec une quantité suffisante d'iodure de méthyle. Quand, après quelques heures, le produit de réaction rouge au début est devenu jaune clair, on extrait par du benzène bouillant, évapore l'extrait à sec et fait ensuite cristalliser dans l'alcool méthylique. Petits cristaux jaune clair, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les dissolvants organiques usuels, insolubles à froid dans les solutions alcalines diluées. P. f. 63°.

L'analyse a fourni les chiffres suivants :

$C_9H_8O_7N_2$	Calculé C 42,19	H 3,12%
	Trouvé „ 42,24	„ 3,32%

Monométhyl-dinitro-hydroquinone fondant à 149° (f. II).

En chauffant légèrement la substance précédente avec une lessive de soude très diluée, elle entre bientôt en solution avec une couleur jaune citron; après acidulation il se dépose de petits cristaux jaune clair, qui sont filtrés, lavés avec de l'eau froide et séchés.

L'analyse a démontré qu'il s'agit en effet d'un isomère de l'éther de *Weselsky* et *Benedict*.

$C_7H_6O_6N_2$	Calculé C 39,25	H 2,80	N 13,08%
	Trouvé „ 40,01	„ 3,03	„ 13,07%

Cristaux jaune clair, peu solubles dans l'eau, facilement dans les lessives alcalines avec une couleur jaune citron, facilement solubles en outre sans altération dans l'alcool, l'éther, le benzène etc. P. f. 149°.

Lausanne, Labor. org. de l'Université.
Septembre 1923.

Quelques remarques sur l'action de l'acide nitrique sur le dérivé diacétylé de l'hydroquinone

par

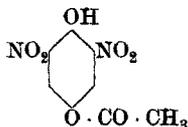
F. Kehrmann et Werner Klopfenstein ¹⁾.

(19. IX. 23.)

Dans une communication précédente²⁾ l'un de nous avait cru pouvoir confirmer l'indication de *Nietzki* et *Preusser*³⁾ qu'en nitrant la diacétyl-hydroquinone, l'on ne pouvait pas limiter la réaction à l'introduction d'un seul groupe nitro et qu'il se formait toujours un dérivé dinitré.

En préparant dernièrement, selon les données des auteurs précités, la méta-dinitro-hydroquinone, nous avons été surpris de constater que la soi-disant dinitro-diacétyl-hydroquinone, décrite par ces chimistes sous forme de cristaux jaunes fondant à 94°, est en vérité un dérivé mono-acétylé. Le véritable dérivé diacétylé que nous avons alors préparé nous mêmes, en traitant le corps de *Nietzki* et *Preusser* par l'anhydride acétique, a des propriétés toutes différentes. Il n'est pas jaune, mais incolore et fond à 134°. En cherchant à améliorer le rendement du dit dérivé en refroidissant à 0° l'acide nitrique, nous avons eu une autre surprise. En étudiant de plus près le produit obtenu, il s'est trouvé être en majeure partie le dérivé mono-acétylé et mononitré inconnu jusqu'ici, constatation qui nous a obligés à reconnaître l'erreur que l'un de nous avait faite en affirmant l'exactitude de l'indication de *Nietzki* et *Preusser*. Ces constatations nous ont alors engagés à fixer exactement les conditions, dans lesquelles les deux produits de nitration se forment. Voici comment nous avons finalement opéré:

Dinitro-monoacétyl-hydroquinone



On introduit graduellement la diacétyl-hydroquinone par petites quantités dans six fois son poids d'acide nitrique fumant de densité 1,5 refroidi au-dessous de 10°. On agite constamment et surveille la

¹⁾ *Werner Klopfenstein*, thèse de doctorat, Lausanne 1923.

²⁾ *Helv.* 4, 941 (1921).

³⁾ *J. Preusser*, Diss. Bâle 1887 p. 19.

température qui ne doit, en tout cas, pas dépasser 10°; nous l'avons maintenue durant toute l'opération entre 5 et 8°, une température basse étant favorable à la formation du mononitrodérivé.

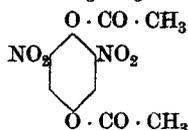
Lorsque toute la diacétyl-hydroquinone a été introduite, ce qui nécessite pour une cinquantaine de gr. $\frac{3}{4}$ d'heure environ, on continue à agiter pendant 1 heure et demie, on verse ensuite le liquide sur de la glace pilée; on filtre, lave à l'eau et extrait le produit par une solution tiède d'acétate de soude à 5% environ, qui dissout aisément le dérivé dinitré en le transformant en sel sodique coloré en rouge orange, tandis que de petites quantités de dérivé mononitré restent insolubles. La solution rouge orange est acidulée par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique dilué, qui précipite le produit sous forme de petits cristaux jaune clair. On filtre, lave à l'eau et cristallise dans l'alcool. Tables jaunes fondant à 94°. Rendement 96% de la théorie.

L'analyse de la substance, séchée à 50° environ, a donné les résultats suivants:

$C_8H_6O_7N_2$	Calculé C 39,67	H 2,48	N 11,57%
	Trouvé „ 39,80	„ 2,74	„ 11,61%

Peu soluble dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acide acétique, moins dans la ligroïne, le produit se dissout très facilement dans une solution aqueuse diluée d'acétate de soude avec formation d'un sel sodique coloré en rouge orange, qui cristallise facilement au sein de cette solution. Déjà le carbonate de soude en léger excès, la soude caustique encore plus complètement, le saponifient en donnant la solution violette du disel de la dinitro-hydroquinone.

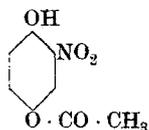
Dinitro-diacétyl-hydroquinone



On chauffe légèrement le dérivé monoacétylé avec 5 fois son poids d'anhydride acétique en présence d'une parcelle de chlorure de zinc. La solution se décolore rapidement. On ajoute de l'eau, chauffe pour détruire l'anhydride acétique, filtre le précipité blanc après refroidissement et recristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne. Aiguilles incolores, fusibles à 134°, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans les dissolvants ordinaires. Pour l'analyse on le sèche à 80°.

$C_{10}H_6O_8N_2$	Calculé C 42,25	H 2,82	N 9,86%
	Trouvé „ 42,22	„ 3,23	„ 9,89%

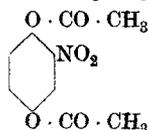
Mononitro-monoacétyl-hydroquinone



On refroidit 5 parties d'acide nitrique de la densité 1,45 à 0° et ajoute par petites quantités 1 partie de diacétyl-hydroquinone en agitant et en maintenant constamment la température indiquée. On verse alors sans tarder la solution sur de la glace pilée, filtre le précipité jaune clair, lave à l'eau et extrait tout d'abord avec une solution diluée d'acétate de soude, afin d'éliminer le dérivé dinitré. Le résidu est ensuite épuisé par traitements réitérés avec une solution aqueuse diluée de carbonate de soude à froid, en évitant soigneusement un excès. Les extraits réunis sont acidulés avec de l'acide acétique et le précipité cristallin jaune clair recristallisé dans de l'alcool. Belles aiguilles jaune citron dans l'alcool à 60%, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, peu solubles dans l'eau. P. d. f. 84°. Séchée à 50° environ, la substance fournit à l'analyse les chiffres suivants :

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$	Calculé	C 48,73	H 3,55	N 7,11%
	Trouvé	„ 48,77	„ 3,78	„ 7,25%

Mononitro-diacétyl-hydroquinone



Préparée de la même façon que le dérivé dinitré déjà décrit. Petites aiguilles incolores, qui fondent à 80° et sont insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, le benzène et l'éther.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$	Calculé	C 50,21	H 3,76	N 5,85%
	Trouvé	„ 50,36	„ 3,87	„ 5,95%

En résumé, nous pouvons dire, que la diacétyl-hydroquinone se comporte à la nitration de la même manière que la diacétyl-toluhydroquinone.¹⁾ Là aussi la nitration ne peut se faire sans que l'un des deux groupes acétyles soit préalablement éliminé; là aussi, il se forme tout d'abord le dérivé mononitré, ainsi que cela avait été constaté il y a fort longtemps par l'un de nous en collaboration avec *Brasch* et *Tickvinsky*.

Lausanne, Labor. org. de l'Université, Septembre 1923.

¹⁾ J. pr. [2] 39, 377 (1889); B. 28, 1542 (1895).

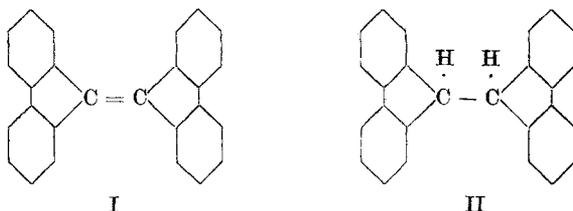
Note sur quelques matières colorantes dérivées du dibiphénylène-éthène

par

F. Kehrmann et Charles Buffat¹⁾.

(19. IX. 23.)

La grande ressemblance que montrent ce carbure rouge, découvert par *De la Harpe et van Dorp*²⁾ et étudié de plus près par *Graebe* et ses élèves³⁾ d'une part, et son leuco-dérivé, le dibiphénylène-éthane d'autre part, avec l'azobenzène et l'hydrazobenzène, nous a engagés à faire quelques essais pour transformer ce chromogène en matières colorantes susceptibles d'être utilisés, en y introduisant des groupes salifiables.



En effet, déjà à la température du bain-marie, l'acide sulfurique concentré le transforme facilement en acide sulfonique très soluble dans l'eau et intensément rouge orange, teignant la laine et la soie à la manière des colorants acides avec une nuance rappelant beaucoup celle que l'on obtient avec l'orange de β -naphthol (orange II).

Nous avons fait en outre quelques essais de nitration, qui ont prouvé l'existence de dérivés nitrés, doués de couleurs considérablement plus profondes que celle du carbure. Ceux-ci, réduits, fournissent des amines également rouges.

Si l'on ajoute goutte à goutte à une suspension du carbure finement pulvérisé dans l'acide acétique glacial de l'acide nitrique con-

¹⁾ *Charles Buffat*, Thèse de doctorat, Lausanne 1923.

²⁾ *B.* **8**, 1048 (1875).

³⁾ *A.* **290**, 238 (1896); *A.* **291**, 1 (1896); *B.* **25**, 3146 (1892).

centré, il entre rapidement en solution avec une couleur jaune. L'eau précipite ensuite un produit floconneux, mélange de plusieurs dérivés nitrés ayant pris naissance à la suite d'une addition de groupes NO_2 à la double liaison, accompagnée d'une nitration partielle des noyaux benzéniques.

En faisant bouillir ce mélange pendant quelque temps avec de l'alcool, l'on obtient, par suite d'élimination des groupes NO_2 additionnés, une solution rouge écarlate, contenant, en dehors d'une petite quantité de carbure régénéré, deux dérivés dinitrés. L'un d'eux, qui fond à 171° , forme de petits grains rouge foncé, difficilement solubles dans l'alcool, l'autre, fondant à 170° , se présente sous forme de prismes rouge orange plus aisément solubles dans le même dissolvant.

Séchés à 110° , les deux substances ont fourni à l'analyse les chiffres suivants:

$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$	Calculé N 6,70%
Corps diff. soluble	Trouvé „ 6,80%
Corps fac. soluble	Trouvé „ 6,85%

En traitant ces dérivés nitrés avec du chlorure d'étain en solution chlorhydrique et en présence d'une assez forte proportion d'alcool, nous avons obtenu les amines correspondantes, qui, colorées en rouge à l'état de bases libres, fournissent des chlorhydrates oranges, solubles dans l'eau avec forte hydrolyse.

Nous nous proposons de compléter ultérieurement ces résultats préliminaires.

Lausanne, Labor. org. de l'Université
Septembre 1923.

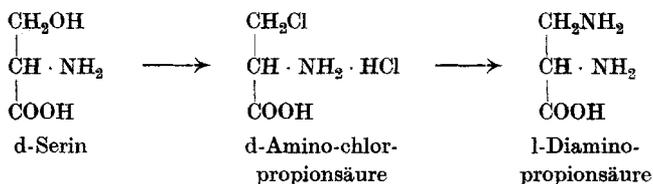
Über die Konfiguration von Aminosäuren II¹⁾

von

P. Karrer.

(23. IX. 23.)

Zusammen mit *A. Schlosser* habe ich kürzlich¹⁾ das natürliche l-Asparagin zur d-Diamino-propionsäure abgebaut und so für diese beiden Aminosäuren identische Konfiguration nachgewiesen. Jetzt ist es gelungen, d-Serin über die aktive 2-Amino-3-chlorpropionsäure in l-Diamino-propionsäure zu verwandeln. Der Umsatz erfolgt mit flüssigem Ammoniak. Da bei der Reaktion kein Eingriff am asymmetrischen Kohlenstoff stattfindet, so ist durch die Überführung von d-Serin in l-Diamino-propionsäure für diese beiden Körper die gleiche Konfiguration bewiesen:



Dieselbe Konfiguration wie das natürlich vorkommende l-Serin²⁾ hat somit die d-Diamino-propionsäure; da diese konfiguratv dem natürlichen l-Asparagin und der natürlichen l-Asparaginsäure entspricht¹⁾, andererseits *E. Fischer* und *Raske*³⁾ zeigen konnten, dass natürliches d-Alanin und natürliches l-Cystin dieselbe Konfiguration wie l-Serin haben, so ist nunmehr für die folgenden, im Eiweiss natürlich vorkommenden Aminosäuren dieselbe Konfiguration sichergestellt:

d-Alanin, l-Serin, l-Cystin, l-Asparagin und l-Asparaginsäure. Andererseits haben *E. Waser* und *M. Lewandowsky*⁴⁾ durch Umwandlung des natürlichen l-Tyrosins in natürliches l-Dioxy-phenylalanin

¹⁾ Helv. **6**, 411 (1923).

²⁾ B. **40**, 1501 (1907).

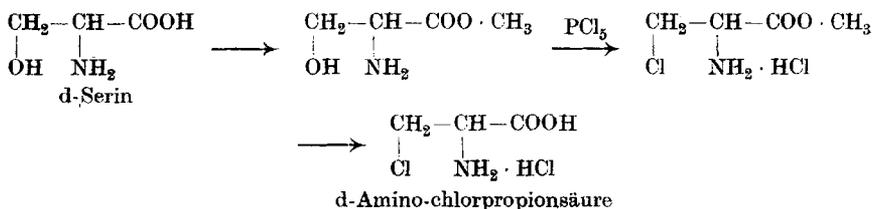
³⁾ B. **40**, 3717 (1907); **41**, 893 (1908).

⁴⁾ Helv. **4**, 657 (1921).

diese beiden Aminosäuren konfiguratив verknüpft. Es gewinnt daher immer mehr den Anschein, als ob allgemein den natürlichen Aminosäuren gleiche Konfiguration zukommt¹⁾; wenigstens ist bisher keine Ausnahme beobachtet worden.

Experimentelles.

Aus d-Serin²⁾ wurden d-Serin-methylester-chlorhydrat, d-2-Amino-3-chlorpropionsäure-methylester-chlorhydrat und d-2-Amino-3-chlorpropionsäure-chlorhydrat in derselben Weise hergestellt, wie dies von *E. Fischer* und *Raske* für die entsprechenden l-Verbindungen beschrieben worden ist³⁾.



An den Körpern der d-Reihe beobachteten wir dieselben Eigenschaften, die für die l-Verbindungen angegeben sind, natürlich entgegengesetzte Drehung.

1 gr der d-2-Amino-3-chlorpropionsäure wurde in trockenem Zustand in einer Bombenröhre mit 5 gr flüssigem Ammoniak eingeschmolzen und die Röhre 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach dem Öffnen liess man das Ammoniak verdunsten, spülte den Röhreninhalt mit 4 cm³ Wasser aus, machte mit einigen Tropfen konz. Salzsäure kongosauer und setzte hierauf das fünffache Volumen absoluten Alkohol zu. Nach wenigen Augenblicken begann das l-Di-amino-propionsäure-chlorhydrat auszukristallisieren.

Ausbeute 0,15 gr. Es zeigte sogleich den richtigen Smp. von 243—245° (unter Zersetzung) und die übrigen charakteristischen Eigenschaften dieses Salzes. Die Polarisation ergab $[\alpha]_D^{18} = -18,1^\circ$ (Wasser).

¹⁾ Das d-Asparagin, das in Wicken aufgefunden wurde, tritt bekanntlich seiner Menge und Bedeutung nach hinter dem l-Asparagin stark zurück.

²⁾ Inaktives Serin haben wir nach der Vorschrift von *Leuchs* und *Geiger*, *B. 39*, 2645 (1906), bereitet, doch ist es uns nicht möglich, die Angaben über die Ausbeuten die in unseren Versuchen immer klein waren, zu bestätigen.

³⁾ *B. 40*, 3717 (1907).

Die Verbindung enthält also eine geringe Beimengung des Racemates, denn die optisch reine l-Form hat die spez. Drehung $-24,9^{\circ}$.

0,00283 gr Subst. gaben $0,495 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (17° , 728 mm)

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ Ber. N 19,85% Gef. N 19,72%

Die unter der Einwirkung des Ammoniaks eingetretene geringe Racemisierung ist natürlich für die Ermittlung der konfigurativen Beziehung ohne Belang. Die Ausbeute an Diamino-propionsäure liesse sich wahrscheinlich bei längerer Ammoniakwirkung verbessern; doch haben wir, gerade im Hinblick auf die mögliche Racemisierung, auf Kosten der Ausbeute einer kürzeren Reaktionsdauer den Vorzug gegeben.

Herrn Dr. M. Staub bin ich für geschickte Hilfe zu Dank verpflichtet.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Versuche zur Photolyse der Kohlensäure

von

Emil Baur und P. Büchi.

(1. X. 23.)

Die gegenwärtige Mitteilung schliesst sich an die gleichbetitelt von E. Baur und A. Rebmann an, die vor einem Jahr in diesen Akten¹⁾ erschienen ist. Es ist dort die von englischen Autoren behauptete Reduktion der Kohlensäure durch die Sole des Uranoxyds und Eisenoxyds mit negativem Erfolge nachgeprüft worden, und es wurde auch Bezug genommen auf den Befund von E. C. C. Baly, Heilbron und Barker²⁾, wonach das sichtbare Licht diese Reduktion vermittelt wässriger Lösungen von Malachitgrün und anderen Farbstoffen hervorbringe. Auf diese Angaben, auf die inzwischen von Baly³⁾ mehrfach besonderes Gewicht gelegt wurde, kommen wir jetzt zurück.

Zwar ist die Darstellung am angegebenen Orte nur eine summarische; sie vermeidet eine ins Einzelne gehende Versuchsbeschreibung.

¹⁾ Helv. 5, 828 (1922). ²⁾ Soc. 119, 1025–1035 (1921).

³⁾ Siehe Réunion Internat. de chim., Utrecht, Juni 1922. — R. 41, 528 (1922). — Nature, 129, 344 (1922). — Journ. Soc. Dyers and Col. 38, 4 (1922). — Ch. Z. 46, 567 (1922), schreibt: „Englische Tageszeitungen sprechen bereits in starker Übertreibung von einer vollständigen Umwälzung in der Nahrungsmittelherstellung und von einer Ausschaltung der Landwirtschaft“.

Trotzdem konnten wir nicht umhin, *Baly's* Befunde nachzuprüfen, da wir selbst schon geraume Zeit dem Problem der durch photodynamische Farbstoffe zu sensibilisierenden Reduktion der Kohlensäure nachgehen. Nachdem wir schon früher, wie in der angeführten Arbeit von *Baur* und *Rebmann* erwähnt, zu der Überzeugung gelangt waren, dass mit gewöhnlichen wässrigen Farbstofflösungen keine positive Wirkung zu erzielen sei, verwendeten wir neuerdings die Sensibilatoren in nichtwässriger Phase; allerdings bisher auch ohne Erfolg. Hierüber und über den *Baly's*chen Versuch mit Malachitgrün wollen wir also in Kürze berichten. Es ist wahr, dass man bei diesem Versuch tatsächlich Formaldehyd bekommt; aber wir werden nachweisen, dass derselbe nicht aus der Kohlensäure stammt.

1. Malachitgrün und Kohlensäure.

Spuren von Formaldehyd haben *Baly* und Mitarbeiter mit Malachitgrün, mit p-Nitrosodimethyl-anilin und mit Methylorange erhalten, und zwar „on exposure to light behind a thick plate-glass screen“¹⁾. Es ist nicht ganz klar, ob das Licht von einer Quecksilberlampe oder von der Sonne kam. Dagegen heisst es in *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 41, 528 (1922)* deutlich: „Formaldehyde is produced in sunlight“. Nur dieses interessierte uns; wir haben deshalb nur mit Sonnenlicht gearbeitet und uns im übrigen auf die Untersuchung der Wirkung des Malachitgrüns beschränkt.

Als Belichtungsgefässe dienten uns dünnwandige Flachkolben (Inhalt 160 cm³), später dickwandigere, flache Medizinalflaschen (Inhalt 250 cm³). Belichtet wird im klaren Sonnenschein im Mittel 7 Stunden. Zur Belichtung kommen Lösungen, hergestellt durch Zusatz einer Stammlösung von Malachitgrün zu a) reinem Wasser, b) kohlen-säuregesättigtem Wasser, beides meistens zuvor durch Auskochen von Luft befreit. Der Versuch fällt wesentlich gleich aus, ob die Luft ausgekocht wird oder nicht. Wir verwendeten drei verschiedene Lösungen von Malachitgrün, um vor Zufälligkeiten des Präparates sicher zu sein, nämlich:

1-proz. Lösung des Oxalats, Präp. *Kahlbaum*.

0,5-proz. Lösung des Chlorids, Präp. *Siegfried*.

0,5-proz. Lösung des Chlorids, aus dem Institut.

Indessen sind im Verhalten der drei Präparate keine Unterschiede hervorgetreten, daher die Lösungen nachfolgend nicht gesondert be-

¹⁾ l. c. S. 1022.

zeichnet werden. Einige cm³ der Stammlösung kommen auf 160 bzw. 250 cm³ der zu belichtenden Lösung. Dieselben genügen, um an der Stelle des Absorptionsbandes des Farbstoffes alles einfallende Licht zu absorbieren. Veränderung der Farbstoffkonzentration im Verhältnis von 1:8 ändert den Ausfall der Reaktion nicht wesentlich. Nach Schluss der Belichtung wird mit wenig Tierkohle entfärbt (Lösungen mit 1—2 mgr Formaldehyd im Liter erleiden beim Schütteln mit wenig Tierkohle keinen Verlust an Formaldehyd, wenn die Lösung neutral ist). Im klaren Filtrat wird mit fuchsinschwefliger Säure Formaldehyd kolorimetrisch bestimmt (Standzylinder. Stets gleiche Mengen der zu untersuchenden Lösung und des zugefügten Reagens von konstanter Beschaffenheit, zuvor auf richtige Empfindlichkeit, die von der Azidität abhängt, eingestellt). Es wurde auch mit *Schryver's* Reagens geprüft, dessen Empfindlichkeit, wenn es so verwendet wird, wie *Willstätter* und *Stoll*¹⁾ vorschreiben, noch etwas grösser ist, aber das sich wegen der Vergänglichkeit der Farbe zur kolorimetrischen Bestimmung weniger eignet. In den folgenden Tabellen wird die mit der fuchsinschwefligen Säure ermittelte Konzentration des Formaldehyds in mgr im Liter aufgeführt (die nach *Schryver* ermittelten Gehalte lassen wir zur Platzersparnis weg. Sie stimmten mit den anderen in der Grössenordnung stets überein).

Tabelle 1.

Datum	Stunden Exposition	cm ³ 1-proz. Stammlösung des Malachitgrün	Formaldehyd		Gefäss
			mit CO ₂	ohne CO ₂	
3. 5. 23	7	2	0,7	1,1	160 cm ³ dünn- wandig
4. 5. 23	8	0,25	0,3	1,8	
		1,0	0,3	0,3	
7. 5. 23	8	0,25	—	1,0	
		1,0	—	0,6	
8. 5. 23	6	0,25	—	1,2	
		1,0	—	1,0	
1. 6. 23	8½	2	0,8	0,8	
5. 7. 23	9	1	0,3	0,2	
		1	0,3	0,2	
		2	0,1	0,7	
6. 7. 23	8	1	0,3	0,3	

¹⁾ Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin, *Springer* 1918, S. 390.

Man sieht, dass ohne Kohlensäure gleichviel oder mehr Formaldehyd entsteht. In den dünnwandigen Flaschen ist die Ausbeute merklich höher als in den dickwandigen, was dafür spricht, dass das nahe Ultraviolett an dem Effekt beteiligt ist.

Tabelle 2.

Starkwandige, flache Medizinalflaschen. — Lösungen mit 8% Natriumbicarbonat, vor der Belichtung CO₂ eingeleitet. — 1 bis 2 cm³ 1-proz. Malachitgrün.

Datum	Stunden Exposition	Formaldehyd	Bemerkung
8. 6. 23	8	1,4	entfärbt, alkalisch
		1,6	
4. 7. 23	8	2,0	fast entfärbt schwach alkalisch
		2,1	
5. 7. 23	9	1,9	Farbe hell
		2,0	
6. 7. 23	8	2,5	hell blaugrün
		2,0	

Die Entfärbung hängt mit der Alkaleszenz der Lösung zusammen. Der Farbstoff bleicht aber auch im Licht und zwar gerade dann, wenn mehr Formaldehyd gefunden wird, denn nach der Exposition kann durch Neutralisieren die anfängliche Farbtiefe nicht wieder hergestellt werden. Die Ausbeuten an Formaldehyd sind hier deutlich grösser als in Tabelle 1. Man könnte versucht sein, dies auf das Hydrocarbonation zurückzuführen. In Wirklichkeit hängt die Wirkung aber vom Hydroxylion ab, wie die folgende Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3.

An Stelle von Bicarbonat wird Barytlauge (ungefähr gesättigt) zugesetzt. Sonst wie Tabelle 2. — 8 Stunden Exposition am 20. 7. 23.

cm ³ zugesetzte Barytlauge	Formaldehyd		Farbe der belichteten Lösung
	entlüftete Lösung	nicht entlüf- tete Lösung	
20	3,0	3,0	farblos
5	—	4,0	hellgrün
2	2,5	3,0	hellgrün
1	—	1,4	grünblau
0	0,5	1,0	normal farbig
mit CO ₂	0,3	—	
mit CO ₂	0,5	—	

Die Barytlauge gewährleistet völlige Abwesenheit von Kohlensäure in der Lösung (auch beseitigt sie das Oxalation, vom Farbstoff herührend). Trotzdem werden hier die höchsten Ausbeuten an Formaldehyd gewonnen. Sie wachsen gerade dann, wenn der Farbstoff in der nun leicht getrühten Lösung durch die Alkaleszenz fast ganz in die kolloid gelöste Leukobase übergegangen ist. Auch tritt ein leicht beförderlicher Einfluss gelöster Luft hervor. Der Befund der Tabelle 3 macht klar, dass die Bildung des Formaldehyds nicht von Kohlensäure herrührt, sondern vom Farbstoff, insbesondere von dessen Leukobase, wobei vorwiegend kurzwelligeres Licht, als das zum Absorptionsgebiet des Farbstoffes gehörige, in Wirkung treten dürfte.

Bemerkt sei, dass wenn man zur Herstellung abgestufter Alkalinität statt Barytwasser Dinatriumphosphat plus Natronlauge zusetzt, die Ausbeuten an Formaldehyd stark heruntergehen. Das Phosphat scheint eine Art Schutzwirkung auszuüben.

Wir haben insgesamt 70 Belichtungen durchgeführt. Die vorstehende Wiedergabe enthält eine charakteristische Auswahl. Sie dürfte wohl zu dem Nachweis genügen, dass die von *E. C. C. Baly* angezeigte Reduktion der Kohlensäure unter dem Einfluss von Malachitgrün als photochemischem Sensibilisator für das sichtbare Licht durchaus nicht als gesichert gelten kann.

2. Photodynamische Farbstoffe in nichtwässriger Phase.

Bekanntlich verlieren die Blattfarbstoffe ihre Fähigkeit, die photochemische Reduktion der Kohlensäure für das sichtbare Licht zu sensibilisieren, sobald sie den Chloroplasten entzogen werden¹⁾. In den Chloroplasten befindet sich das Chlorophyll in Lipöidlösung, und zwar nach *K. Stern*²⁾ in fluorescentem Zustand. Aus der Lähmung der Assimilation durch Narkotika und ihrer Vergiftung durch Blausäure hat *O. Warburg*³⁾ geschlossen, dass der Sitz der Photolyse gerade die Phasengrenze sei und dass unter den zusätzlichen Bedingungen die Gegenwart von Eisen in irgend einer Form eine Rolle spielt. Was des weiteren noch unerlässlich ist, wissen wir nicht; aber vor allem scheint es nötig zu sein, dass der Farbstoff in einer geeigneten dispersen, nichtwässrigen Phase vorliege. Beobachten wir dies beim Chlorophyll, so

¹⁾ Vergl. *R. Willstätter* und *A. Stoll*, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin, *Springer* 1918, S. 395.

²⁾ Zeitschrift für Botanik **13**, 193 (1921).

³⁾ Naturwissenschaften **9**, 354 (1921)

werden wir erwarten dürfen, dass andere photodynamische Farbstoffe demselben Bedingnis unterworfen sind. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir versucht, einige photodynamische Farbstoffe in geeignet erscheinende, nichtwässrige Phasen zu bringen. Wir arbeiteten mit Rhodamin, Eosin, Phosphin und Malachitgrün. Der letztere Farbstoff fluoresciert zwar nicht — wenigstens nicht sichtbar —, gibt aber nach *A. Goldmann*¹⁾ den Becquerel-Effekt. Diese Farbstoffe haben wir auf dreierlei Weise für unseren Zweck zubereitet, wie folgt:

a) Xylole Farbstofflösungen nach *R. Haller*²⁾. Man kann Farbstoffe in Xylol oder andere organische Lösungsmittel einführen, wenn man Lecithin oder Walrat und Seife als Lösungsvermittler zusetzt. Die Xylophase enthält dann Micellen, beispielsweise aus den Bestandteilen: Walrat, Seife, Wasser aufgebaut, an denen Farbstoffe adsorbiert werden. Die Fluoreszenz bleibt erhalten; auch sind diese merkwürdigen Lösungen klar durchsichtig.

Wir bekamen solche Lösungen mit Rhodamin und Phosphin, indem wir die Lösung von 10% Walrat (oder Lecithin) in Xylol versetzten mit der wässrigen Lösung von Rhodamin (oder Phosphin), die 1—2% stearinsaures Kalium und 5% Kaliumbicarbonat enthielt.

b) Färbungen auf Baumwolle (Watte) und Seide (Kammzug), beide eisengebeizt. Die Baumwolle in üblicher Weise mit Tannin oder Türkischrotöl gebeizt. Ausfärbungen mit Eosin, Rhodamin, Phosphin und Malachitgrün.

c) Resinatfarben nach *A. Müller-Jacobs*³⁾. Wenn man eine wässrige Lösung von Harzseife mit basischen Farbstoffen versetzt und darauf mit Magnesiumsulfat fällt, so erhält man Farbstoff-Magnesium-Resinate, die in Wasser völlig unlöslich, aber leicht löslich in Benzol sind. Wir bereiteten diese interessanten Resinatfarben mit Rhodamin, Phosphin und Malachitgrün nach der Vorschrift von *Müller-Jacobs* und verwendeten sowohl ihre benzolischen Lösungen, als auch Filme, die man erhält, wenn jene auf Wasser zur Verdunstung gebracht werden.

Zahlreiche Präparate nach a), b) und c) haben wir nun an der Sonne belichtet, b) und c) unter ausgekochtem reinen oder unter

¹⁾ W. [4] 27, 494 (1908).

²⁾ Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen, Z. Koll. 22, 113—133 (1918). — Weitere einschlägige Literatur siehe *H. Freundlich*, Kapillarchemie 2. Aufl. (1922) S. 901—902.

³⁾ Z. ang. Ch. 2, 432 (1889); 3, 451 (1890).

kohlensäuregesättigtem Wasser in flachen, dünnwandigen Glasflaschen, die benzolischen Lösungen c) auf der Schüttelmaschine, a) auch in Büretten zur Beobachtung allfälliger Gasentwicklung. Nach der Exposition wurden die wässrigen Phasen nach Entfärbung durch Tierkohle ausführlich auf Formaldehyd geprüft, dann und wann auch auf Oxalsäure und Ameisensäure. Das Ergebnis war leider stets negativ. Reaktion auf Formaldehyd erhält man zwar häufig (namentlich mit Malachitgrün, stets auch bei den ölgebeizten Ausfärbungen), aber die Reaktion erscheint ohne Rücksicht auf An- oder Abwesenheit von Kohlensäure.

Schluss.

Es zeigt sich also, dass die Einverleibung photodynamischer Farbstoffe in nichtwässrige Phasen für sich noch nicht genügt, um sie zur Photolyse der Kohlensäure zu befähigen. Dieser Misserfolg darf aber die Überzeugung nicht erschüttern, dass diese Farbstoffe bei Einhaltung der richtigen, offenbar strukturellen Bedingungen doch sämtlich dazu gebracht werden könnten, wie schon früher von uns behauptet und kürzlich auch von *P. Metzner*¹⁾ geltend gemacht wurde.

Zürich, Physikal.-chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule
Oktober 1923.

¹⁾ Physikalisch-chemische Probleme der Botanik. Antrittsvorlesung Berlin-Dahlem, 24. 4. 1923. Naturwissensch. Rundschau der Ch. Z. 12, 53 (1923).

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

III. Mitteilung.

Synthese des Frangula-Emodins

von

R. Eder und C. Widmer.

(25. IX. 23.)

Emodin ist eine Bezeichnung für eine Anzahl isomerer Substanzen, die als Trioxyderivate des Methylanthrachinons zu betrachten sind, und die in verschiedenen abführend wirkenden Arzneidrogen teils als solche, teils auch als Reduktionsprodukte, frei oder in Form von Methyläthern und Glukosiden vorkommen und zu den wirksamsten Stoffen dieser Drogen gehören. Genauer bekannt sind zurzeit zwei Emodine: das Frangula-Emodin (auch Rheum- oder Cascara-Emodin genannt) und das Aloë- (oder Senna-) Emodin, deren Verschiedenheit zuerst von *Oesterle*¹⁾ erkannt wurde.

Für das Aloë-Emodin ist die Konstitution eines [Oxymethyl]-3-dioxy-1,8-anthrachinons erwiesen²⁾. Die Konstitution des Frangula-Emodins war bis jetzt nicht endgültig festgestellt. Doch ist es nach den bisherigen Untersuchungen wahrscheinlich zu betrachten als ein 1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinon.

Das Frangula-Emodin ist als solches oder in Form der oben erwähnten Derivate bis jetzt besonders nachgewiesen worden in Rheum-Arten (besonders im chinesischen Rhabarber), in Rumex- und Polygonum-Arten, in Rhamnus Frangula (Faulbaumrinde), Rhamnus Purshiana (Cascara Sagrada-Rinde), Rhamnus cathartica (Kreuzdornbeeren), in Ventilago Madraspatana, in Cassia Tora, in der gelben Wandflechte (*Parmelia parietina*) und im Chrysarobin.

Das Frangula-Emodin wurde zuerst 1857 aufgefunden von *Warren de la Rue* und *Hugo Müller*³⁾ im Rhabarber. Sie gaben der Substanz den Namen Emodin. Warum, ist nicht sicher bekannt. *Flückiger*⁴⁾ bemerkt dazu: „Nach Rheum Emodi Wallich.

¹⁾ Arch. d. Pharm. **237**, 699 (1899); Schw. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **38**, 45 (1900).

²⁾ *Léger*, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **4**, 241 (1911); *Oesterle*, Arch. d. Pharm. **250**, 301 (1912).

³⁾ Soc. **10**, 298 (1857) und J. pr. **73**, 441 (1857).

⁴⁾ *Flückiger*, Pharmakognosie, III, p. 404.

Emodus, ein dem Himalaya beigelegter Name.“ *De la Rue* und *Müller* verwendeten aber zur Darstellung von Emodin nicht Rhizome von Rheum Emodi, sondern Chinesischen Rhabarber.

Im gleichen Jahre veröffentlichte *Casselmann*¹⁾ eine Studie über einen aus der Frangularinde isolierten Stoff, den er Frangulin benannte. *Kubly*²⁾ und *Faust*³⁾ gewannen den gleichen Körper durch Spaltung eines aus Frangularinde isolierten Glucosids und nannten ihn Avorninsäure bzw. Frangulinsäure. Doch zeigten erst *Liebermann* und *Waldstein*⁴⁾ 1876, dass in der Frangularinde ein Emodin vorkommt, das identisch ist mit dem Rheum-Emodin von *de la Rue* und *Müller*. *Schwabe*⁵⁾ stellte die Identität der Frangulinsäure mit dem Emodin fest, welche von *Liebermann* und *Waldstein* noch bezweifelt worden war und isolierte Emodin auch aus der Cascara Sagrada-Rinde. Seither ist das Frangula-Emodin, wie oben erwähnt, noch in vielen anderen Pflanzen gefunden worden, welche verschiedenen, zum Teil weit auseinanderstehenden Familien angehören. Bemerkenswert ist, dass das Frangula-Emodin in den Pflanzen meist begleitet ist von anderen Oxy-methylanthrachinonen; insbesondere findet man den Frangula-Emodin-Monomethyläther sehr häufig in Gesellschaft von Chrysophansäure (1,8-Dioxy-3-methylanthrachinon).

Die Zusammensetzung des Frangula-Emodins wurde erst nach geraumer Zeit sicher festgestellt. *De la Rue* und *Müller*⁶⁾ berechneten aus ihren Analysen die Formel $C_{40}H_{30}O_{13}$, ohne sie indes für den wahren Ausdruck der Molekulargröße zu halten. *Rochleder*⁷⁾ nahm die gleiche Formel an. *Skraup*⁸⁾ begnügte sich mit $C_{32}H_{24}O_{11}$, *Casselmann*⁹⁾ sogar mit $C_6H_6O_3$. Näher der Wahrheit kam *Faust*¹⁰⁾ mit $C_{14}H_{10}O_5$ bzw. $C_{14}H_8O_4$. Erst *Liebermann*¹¹⁾ ermittelte 1875 als richtigen Ausdruck für die Zusammensetzung des Frangula-Emodins die Formel $C_{15}H_{10}O_5$.

Die bisherigen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des Frangula-Emodins lassen sich wie folgt resumieren: *Faust* hat 1873 als erster den Körper als ein Anthrachinonderivat aufgefasst, und zwar als ein Dioxy-anthrachinon, ein isomeres Alizarin. *Liebermann*¹²⁾ bestätigte 1876, dass das Frangula-Emodin seinem ganzen chemischen Verhalten nach ein Anthrachinonderivat sei.

Um den der Emodinmolekel zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zu erhalten, verwendeten verschiedene Bearbeiter (*Faust*¹³⁾, *Liebermann*¹⁴⁾, *Liebermann* und *Waldstein*¹⁵⁾, *Perkin* und *Hummel*¹⁶⁾, *Oesterle* und *Tisza*¹⁷⁾, *Krassowski*¹⁸⁾ die Zinkstaubdestillation. *Faust* wollte dabei Anthracen erhalten haben, *Liebermann* und die späteren Forscher hingegen konstatierten die Bildung von Methylanthracen. Grosse Unsicherheit bestand aber darüber, ob es sich um α -Methylanthracen (*Perkin*) oder

1) A. 104, 77 (1857).

2) Pharm. Ztschr. f. Russland 5, 160 (1867) und Jahresber. d. Pharm. 1867, p. 120.

3) Arch. Pharm. 137, 8 (1869) und A. 165, 229 (1873).

4) B. 9, 1775 (1876).

11) B. 8, 971 (1875).

5) Arch. d. Pharm. 26, 569 (1888).

12) A. 183, 161 (1876).

6) l. c.

13) A. 165, 229 (1873).

7) B. 2, 373 (1869).

14) B. 8, 970 (1875).

8) Wiener Akad. Ber. 70, 238 (1874).

15) B. 9, 1775 (1876).

9) l. c.

16) Soc. 65, 925 (1894).

10) l. c.

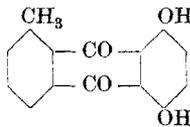
17) Arch. d. Pharm. 246, 432 (1908).

18) JK 40, 1502 (1908) u. 46, 1067 (1914) (C. 1909, I, 1, 772 resp. 1915, I, 2, 999).

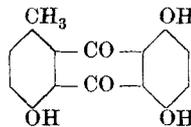
um β -Methylantracen (*Liebermann, Oesterle, Krassowski*) handle. Erst durch die Arbeiten von *Oesterle* und *Tisza*¹⁾ und entscheidend durch jene von *O. Fischer*²⁾ und *O. Fischer* mit *Sapper*³⁾ gelang der Beweis, dass hier β -Methylantracen vorliege, und 1911 konnten *O. Fischer, Falco* und *Gross*⁴⁾ Chrysophansäure, Frangula-Emodin, Aloë-Emodin, Barbaloin und Chrysarobin bestimmt als Derivate des β -Methylantracens ansprechen. Damit fielen die bisher für das Emodin aufgestellten Formeln, soweit sie die Methylgruppe in einer α -Stellung enthielten, ausser Betracht.

Inzwischen war auch die Frage nach Zahl und Stellung der Hydroxylgruppen in der Emodinmolekel mehrfach bearbeitet worden. Schon 1873 hatte *Faust*⁵⁾ ein Acetylderivat hergestellt, welches er als Diacetylkörper ansprach. *Liebermann*⁶⁾ erhielt ein Mono- und ein Triacetylderivat. Weitere Arbeiten über Acylierung und Alkylierung des Emodins von *Schwabe*⁷⁾, *Tschirch* und *Heuberger*⁸⁾, *Tschirch* und *Edner*⁹⁾, *Tschirch* und *Pool*¹⁰⁾, *Krassowski*¹¹⁾, *Oesterle* und *Johann*¹²⁾, *Jowett* und *Potter*¹³⁾, *Oesterle* und *Tisza*¹⁴⁾ liessen sicher erkennen, dass sich im Frangula-Emodin drei Hydroxylgruppen vorfinden.

Zur Frage der Stellung der Hydroxylgruppen im Emodin äusserten zuerst *Liebermann* und *Kostanecki*¹⁵⁾ die Ansicht, dass im Emodin die Konstitution der Chrysophansäure enthalten sei, da beide Substanzen nebeneinander in Pflanzen vorkommen und in ihrem chemischen Verhalten und in den Spektren nahezu übereinstimmen. Diese Ansicht wurde dann von den nachfolgenden Forschern ebenfalls übernommen. Da aber um jene Zeit die Konstitution der Chrysophansäure durchaus noch nicht erwiesen war, wichen die von verschiedenen Forschern aufgestellten Konstitutionsformeln erheblich voneinander ab. *O. Hesse*¹⁶⁾ äusserte zuerst bestimmte Ansichten über die Konstitution der Chrysophansäure und des Emodins und stellte für die Substanzen die Formeln



Chrysophansäure (n. Hesse)



Emodin (n. Hesse)

auf, ohne dieselben durch Tatsachen begründen zu können. Gegen die *Hesse*'schen Formeln erhob *Liebermann*¹⁷⁾ gewichtige Einwände und verurteilte in scharfen Worten

1) Arch. d. Pharm. **246**, 432 (1908).

2) J. pr. [2] **79**, 555 (1909).

3) J. pr. [2] **83**, 201 (1911).

4) J. pr. [2] **83**, 208 (1911).

5) A. **165**, 235 (1873).

6) B. **8**, 970 (1875). A. **183**, 161 (1876).

7) Arch. d. Pharm. **226**, 569 (1888).

8) Arch. d. Pharm. **240**, 569 (1902).

9) Arch. d. Pharm. **245**, 139 (1907).

10) Arch. d. Pharm. **246**, 315 (1908).

11) l. c.

12) Arch. d. Pharm. **248**, 476, 492 (1910).

13) Soc. **83**, 1329 (1903).

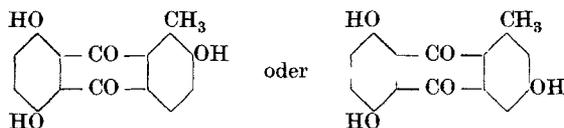
14) Arch. d. Pharm. **246**, 112, (1908).

15) B. **19**, 2327 (1886).

16) A. **309**, 73 (1899). Die von *O. Hesse* an anderen Stellen (J. pr. [2] **57**, 439 (1898), A. **309**, 72 (1899) und *Abderhaldens Biochem. Handlexikon* Bd. VII, 1, 139) für den Emodin-monomethyläther (= „Physcion“) bzw. das Entmethylierungsprodukt aufgestellten ebenfalls schlecht fundierten Formeln seien hier übergangen.

17) A. **310**, 364 (1900).

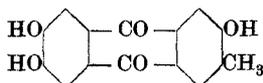
eine „Formelspielerei“ und eine „Spekulation“, welche sich „nicht entsprechend den experimentellen Grundlagen bescheidet“. Nach *Hesse* haben dann *Jowett* und *Potter*¹⁾ die Konstitution des Emodins diskutiert. Sie nehmen ebenfalls an, dass im Emodin die Konstitution der Chrysophansäure enthalten sei und geben für diese Ansicht drei Gründe: Da beide Substanzen in gewissen Pflanzen (speziell im Rhabarber) vergesellschaftet vorkommen, sei es sehr wahrscheinlich, dass beide dieselbe Molekel enthalten, und sich nur durch die Anwesenheit einer weiteren Hydroxylgruppe im Emodin unterscheiden. Beide Verbindungen verhalten sich ferner ähnlich gegenüber Kaliumschmelze und Oxydation mit Permanganat (man erhält kein Benzoësäurederivat); schliesslich geben beide bei der Zinkstaubdestillation dasselbe Methylantracen. Obwohl *Jowett* und *Potter* das Emodin als Derivat des α -Methylantracens betrachteten, möge hier die von ihnen aufgestellte Formel noch etwas näher betrachtet werden. Gestützt auf irrige Voraussetzungen kommen sie zur gleichen Chrysophansäureformel wie *Hesse*, verwerfen jedoch die *Hesse*'sche Emodinformel, weil Emodin einen Monomethyläther gebe, während die Chrysophansäure sich (mit Methyljodid) nicht methylieren lasse. Die Nicht-Methylierbarkeit nehmen sie, gestützt wohl auf die Erfahrungen von *Kostanecki* und *Dreher*, als Beweis für die α -Ständigkeit der Chrysophansäure-Hydroxyle an. Das im Emodin neu auftretende dritte Hydroxyl kann nach ihnen nicht in Orthostellung zu einem α -ständigen Hydroxyl stehen, weil die Alizarin gruppierung dem Emodin färberische Eigenschaften verleihen müsste, die ihm fehlen. So bleiben nach *Jowett* und *Potter* für die Konstitution des Emodins nur folgende zwei Möglichkeiten:



Emodin (nach *Jowett* und *Potter*)

Versuche dieser Forscher, Verbindungen von solcher Konstitution synthetisch durch Kondensation von Oxysalicylsäure mit Oxytoluylsäuren herzustellen, schlugen aber fehl.

Im Gegensatz zu *Jowett* und *Potter* gelang es *Oesterle*²⁾ und *Oesterle* und *Tisza*³⁾, mit Dimethylsulfat ohne Schwierigkeit die Chrysophansäure in einen Dimethyläther und das Emodin in einen Trimethyläther überzuführen. Nun hatten *Kostanecki* und *Dreher*⁴⁾ im Jahre 1893 dargelegt, dass Hydroxylgruppen sich der Alkylierung entzogen, wenn sie in Orthostellung zu einem Carbonyl ständen. 1906 hatte *Graebe*⁵⁾ in der Reihe der Oxyanthrachinone ebenfalls die Erfahrung gemacht, dass α -ständige Hydroxylgruppen nicht oder nur schwer alkylierbar seien. Gestützt auf diese Angaben glaubten *Oesterle* und *Tisza* annehmen zu müssen, dass im Frangula-Emodin nur β -ständige Hydroxyle vorhanden seien und stellten vorübergehend die Formel auf:



¹⁾ Soc. **83**, 1329 (1903).

²⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 438 (1905).

³⁾ Arch. d. Pharm. **246**, 114 (1908) und **248**, 480 (1910).

⁴⁾ B. **26**, 78 (1893).

⁵⁾ A. **349**, 201 (1906).

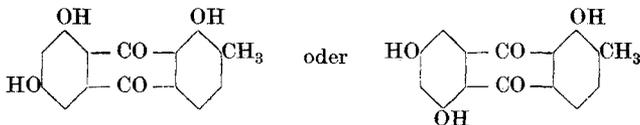
Auf Grund neuer Untersuchungen von *Tambor*¹⁾ und von *Oesterle* musste aber diese Formel bald wieder verlassen werden. *Tambor* zeigte, dass die sogenannte Regel von *Kostanecki* und *Dreher* keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann, und dass folglich aus der Methylierbarkeit keine zwingenden Folgerungen in bezug auf die Stellung der Hydroxyle gezogen werden können. Es erschien ferner auch fraglich, ob mit der Emodinformel von *Oesterle* und *Tisza*, nach welcher das Emodin ein homologes Oxystazarin wäre, die kirschrote Farbe der alkalischen Emodinlösung in Einklang zu bringen sei.

Oesterle und *Sypkens-Toxopéus*²⁾ studierten nun weiter die Reaktion zwischen Emodin und Chloressigester. Letzterer reagiert nach dem D.R.P. 158277 der Höchster Farbwerke besonders leicht mit β -ständigen Hydroxylgruppen. Sie erhielten in weit aus überwiegender Menge ein Mono-glykolsäurederivat, nur sehr wenig Di-glykolsäureprodukt, und schlossen daraus, dass nur einer einzigen Hydroxylgruppe des Frangula-Emodins die β -Stellung zuzuweisen sei. Sie konstatierten ferner, dass die beiden anderen, vermutlich α -ständigen Hydroxyle, nicht gleichwertig sind, indem das eine, wenn auch sehr unvollkommen, mit Chloressigester noch reagiert, während das andere überhaupt nicht in Reaktion tritt³⁾.

Oesterle und *Sypkens-Toxopéus* suchten ferner noch Aufschluss über die Stellung der Hydroxyle zu erhalten, indem sie die Zahl der α -ständigen Nitrogruppen im Tetranitro-emodin bestimmten. Nach den bisherigen Erfahrungen treten nur α -ständige Nitrogruppen mit Anilin in Reaktion. *Oesterle* und *Sypkens-Toxopéus* konnten nun nachweisen, dass zwei Nitrogruppen reagieren, also α -ständig anzunehmen wären, während den zwei nicht in Reaktion tretenden Nitrogruppen β -Stellungen zugewiesen werden müssten. Da ferner auch für die Methylgruppe die β -Stellung erwiesen ist, so würden für die drei Hydroxylgruppen im Tetranitro-emodin zwei α -Stellungen und eine β -Stellung verfügbar sein.

Ausser den zwei α -ständigen Nitrogruppen reagieren beim Tetranitro-emodin auch alle drei Hydroxyle mit Anilin. Nach dem D.R.P. 89090 der Elberfelder Farbfabriken erfolgt die Substitution von Hydroxylgruppen durch $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ besonders leicht, wenn in den nitrierten Oxy-anthrachinonen Hydroxyle zu Nitrogruppen in p -Stellung stehen. Daraus schliessen *Oesterle* und *Sypkens-Toxopéus*, dass zwei Hydroxylgruppen α -ständig seien, und zwar in verschiedenen Kernen stehen müssen, die von *Hesse* sowie von *Jovett* und *Potter* angenommene Chinizarin-Stellung demnach im Emodin nicht vorhanden sein kann.

Da ferner die β -ständige Hydroxylgruppe nicht in einer Alizarinstellung angenommen werden kann und im Tetranitro-emodin ein Hydroxyl besonders stark sauer ist, was durch Nachbarstellung zweier Nitrogruppen erklärlich erscheint, so kommt nach *Oesterle* und *Sypkens-Toxopéus* für das Emodin eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln in Betracht:

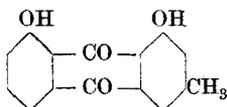


¹⁾ B. 43, 1882 (1910).

²⁾ Arch. d. Pharm. 249, 311 (1911).

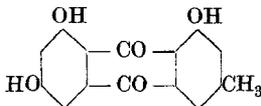
³⁾ Vergl. bezüglich der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Chryszin-hydroxyle auch *Oesterle* und *Johann*, Arch. d. Pharm. 248, 493—496 (1910) und *Oesterle* und *Haugseth*, Arch. d. Pharm. 253, 335 (1912).

Die Annahme von *Liebermann* und *Kostanecki* und von *Jowett* und *Potter*, dass im Emodin die Konstitution der Chrysophansäure enthalten sei, wurde auch von *Oesterle*¹⁾ als richtig weiterhin aufrecht erhalten. 1912 konnte nun für die Chrysophansäure durch *Léger*²⁾ und durch *Oesterle*³⁾ die Formel



bis auf die fehlende Synthese bewiesen werden. *Oesterle*⁴⁾ hält es nun für wahrscheinlich, dass auch das Frangula-Emodin ein Chrysazinderivat sei, also die zwei α -ständigen Hydroxyle in der 1,8-Stellung enthalte. Da ferner in der Chrysophansäure für die Methylgruppe die Stellung 3 erwiesen war, und durch *O. Fischer* und *Gross*⁵⁾ gezeigt wurde, dass in der Emodinsäure (der durch Oxydation des Frangula-Emodins erhaltlichen Carbonsäure) wie im Rhein (1,8-Dioxy-3-carbonsäure) die Carboxylgruppe gegen CO_2 -absplattend Eingriffe sehr beständig ist, so musste wohl auch im Emodin die Methylgruppe nicht in 2, sondern in 3 stehen. Die dritte Hydroxylgruppe des Emodins ist nach den Untersuchungen von *Oesterle* und *Sypkens-Toxopéus* β -ständig anzunehmen; sie kann nicht in Orthostellung zu einem α -ständigen Hydroxyl stehen, weil sonst die Verbindung ein homologes 1,2,8-Trioxo-anthrachinon darstellen würde, was nach der Lösungsfarbe in Alkali nicht anzunehmen ist. Es bleibt daher für die dritte Hydroxylgruppe nur die Stelle 6 übrig.

Die wahrscheinlichste Formel für die Konstitution des Emodins ist daher die folgende:



Dass im Emodin im Gegensatz zur Chrysophansäure eine β -ständiges Hydroxyl anzunehmen ist, wird weiter noch wahrscheinlich gemacht durch die Untersuchungen von *Oesterle* und *Haugseth*⁶⁾, nach welchen nur das Emodin, nicht aber die Chrysophansäure, ein Pyridinsalz bildet. Nach den Beobachtungen von *Pfeiffer*⁷⁾ sind zu solcher Salzbildung nur Oxy-anthrachinone mit β -ständigen Hydroxylgruppen befähigt.

Fassen wir die Ergebnisse der mühsamen bisherigen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung des Emodins zusammen, so ergibt sich folgendes:

Als *sicher erwiesen* können gelten: die Anthrachinonnatur des Frangula-Emodins, die β -Stellung der Methylgruppe, und die Anwesenheit von drei kernständigen Hydroxylgruppen. Als *sehr wahrscheinlich* können gelten:

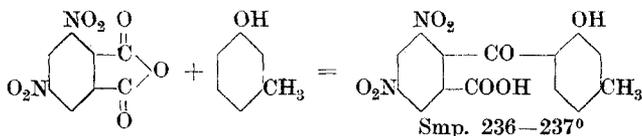
- 1) Arch. d. Pharm. **249**, 448 (1911).
- 2) C. R. **153**, 114 (1911); **154**, 281 (1912).
- 3) Arch. d. Pharm. **250**, 301 (1912).
- 4) Arch. d. Pharm. **250**, 305 (1912).
- 5) J. pr. [2] **84**, 369 (1911).
- 6) Arch d. Pharm. **253**, 327 (1915).
- 7) B. **47**, 1570 (1914).

1. dass zwei Hydroxyle in Chrysazinstellung (1,8) und die Methylgruppe in 3 stehen, wie in der Chrysophansäure;
2. dass das dritte Hydroxyl in β , und zwar nicht benachbart zu einem α -ständigen Hydroxyl steht.

Gestützt auf diese Arbeiten über die wahrscheinlichste Konstitutionsformel des Frangula-Emodins, haben wir nun die Synthese des Körpers versucht, um damit zugleich die Frage der Konstitution endgültig aufzuklären.

Verschiedene Versuche Frangula-Emodin künstlich herzustellen sind bereits in der Literatur beschrieben. Während *Jowett* und *Potter*, wie oben erwähnt, eine Totalsynthese des Körpers erstrebten, versuchten verschiedene andere Forscher (*Liebermann*¹⁾, *Tschirch* und *Heuberger*²⁾, *Oesterle* und *Johann*³⁾ denselben durch Oxydation von Chrysophansäure unter verschiedenen Bedingungen zu gewinnen. *Oesterle* und *Johann* erhielten bei derartigen Versuchen mehrmals Produkte, die um 250° schmolzen und in Soda löslich waren, doch in so geringen Mengen, dass eine eventuelle Identifizierung mit Emodin nicht möglich war.

Bei unseren synthetischen Versuche, der zum erwünschten Ergebnis geführt hat, gingen wir im Prinzip analog vor wie bei der von uns bereits beschriebenen Synthese der Chrysophansäure⁴⁾. Wir kondensierten in erster Stufe 3,5-Dinitrophthalsäure und m-Kresol mittels Aluminiumchlorid. Die Reaktion wird ebenso vorteilhaft wie bei der Chrysophansäure mit einem grossen Überschuss von m-Kresol ohne weiteres Verdünnungsmittel ausgeführt⁵⁾. Man erhält neben geringen Mengen harziger Produkte die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoesäure:



Dass das erhaltene Kondensationsprodukt vorstehender Konstitution entspricht, schliessen wir einerseits aus den bei der Chrysophansäuresynthese⁶⁾ bereits erwähnten Erfahrungen von *Ullmann* und *Schmidt* und von uns selbst, nach welchen bei der Kondensation von Phenolen und Phthalsäure mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel der Eingriff in Orthostellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgt,

¹⁾ A. 183, 173 (1876).

²⁾ Arch. d. Pharm. 240, 607 (1902).

³⁾ Diss. Bern 1910.

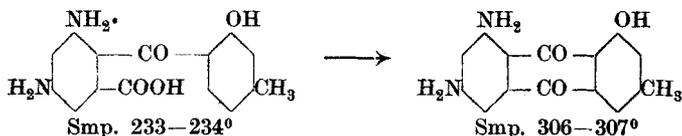
⁴⁾ Helv. 5, 3 (1922).

⁵⁾ Helv. 6, 420 (1923).

⁶⁾ Helv. 5, 8 (1922).

und andererseits aus der Tatsache, dass die entstandene Benzoylbenzoëssäure durch Ringschluss und Ersatz der Nitrogruppen durch Hydroxyle Frangula-Emodin liefert, für welches die 1,6,8-Stellung der Hydroxyle nachstehend endgültig bewiesen wird.

Ebensowenig, wie es nun früher¹⁾ gelungen war, die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-nitrobenzoëssäure und die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoëssäure nach den gebräuchlichen Methoden direkt zu einem Nitro-oxy-methylanthrachinon zu kondensieren, war der direkte Ringschluss zum Anthrachinon bei der oben erhaltenen Benzoyl-dinitrobenzoëssäure durchzuführen. Hingegen konnte die durch Reduktion erhaltene 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-diaminobenzoëssäure nun in zweiter Stufe mit Schwefelsäure zum 1-Oxy-3-methyl-6,8-diamino-anthrachinon kondensiert werden.



Die Metastellung der Aminogruppen in der Benzoyl-diaminobenzoëssäure verunmöglichte die Überführung dieser Säure in die Benzoyl-dioxybenzoëssäure. Versuche, durch partielle Reduktion der Benzoyl-dinitrobenzoëssäure und Diazotierung und Verkochung zu einer Benzoyl-nitrooxybenzoëssäure und durch Wiederholung dieser Reaktionen zur Benzoyl-dioxybenzoëssäure zu gelangen, scheiterten an dem Umstande der ausserordentlichen Alkaliempfindlichkeit der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoëssäure.

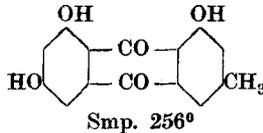
Wir erwähnten früher²⁾ bei der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-nitrobenzoëssäure die Erscheinung, dass durch Kochen mit Soda- oder Alkalilösungen ein stickstoff-freier, Alkalisalze bildender, aber nicht acetylierbarer und nicht zu einem Anthrachinon kondensierbarer, weisser Körper entsteht, über dessen Konstitution wir vorläufig noch nicht näher orientiert sind. Ganz analoge Verhältnisse treffen wir auch hier an, nur ist die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoëssäure noch viel alkaliempfindlicher als das Mononitroderivat, indem sogar Ammoniak eine Zersetzung hervorruft. Dabei wird sicher *eine* Nitrogruppe (offenbar die zum Carbonyl benachbarte) abgespalten, und nebenbei erfolgen wohl noch andere Veränderungen in der Molekel. Es entsteht ein in gelblich-weissen Nadeln krystallisierender Körper unbekannter Konsti-

¹⁾ Helv. 5, 9 (1922).

²⁾ Helv. 5, 11 (1922) und Helv. 6, 419 (1923).

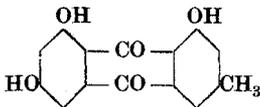
tution, der bei 251^o—252^o schmilzt. Die Analyse stimmt auf eine Oxy-methyl-benzoyl-mononitrobenzoësäure, aber der Körper konnte nicht mit einer durch Kondensation von α - oder β -Nitrophthalsäure-anhydrid mit m-Kresol erhaltenen Benzoyl-nitrobenzoësäure indentifiziert werden.

Das durch die zweite Kondensation erhaltene 1-Oxy-3-methyl-6,8-diamino-anthrachinon wurde durch Diazotieren und Verkochen übergeführt in das 1,6,8-Trioxy-3-methylanthrachinon:

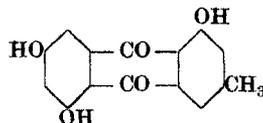


Es wäre interessant gewesen, analoge Variationen wie bei der Chryso-phansäuresynthese auszuführen und die Kondensation des m-Kresols mit Diamino- und Dioxyphthalsäure vorzunehmen. Die 3,5-Dinitrophthalsäure spaltet jedoch bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Kohlendioxyd ab, um in 3,5-Diaminobenzoësäure überzugehen. Somit waren Diamino- und Dioxyphthalsäure auf diesem Wege nicht zugänglich. Es sind jedoch Untersuchungen im Gange, die bezwecken, diese Körper auf andere Weise darzustellen.

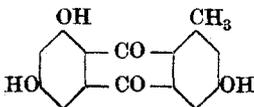
An dieser Stelle seien nun noch kurz die Schlüsse erörtert, die sich aus der beschriebenen Synthese des Frangula-Emodins für die Konstitution des Körpers ziehen lassen. Wenn m-Kresol mit 3,5-Dinitrophthalsäure kondensiert und das Reaktionsprodukt unter Ersatz der beiden Nitrogruppen durch Hydroxyle in ein Trioxy-methylanthrachinon verwandelt wird, so sind theoretisch vier Reaktionsprodukte möglich, welche durch nachstehende Formeln veranschaulicht werden:



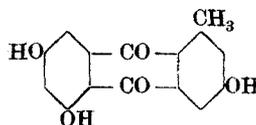
I



II



III



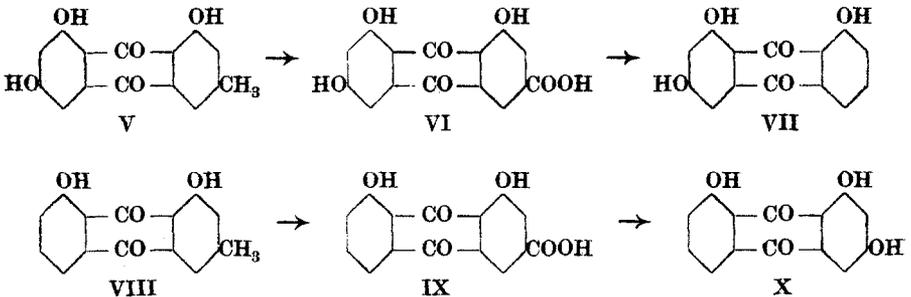
IV

Die Formeln III und IV fallen für das einzige, bei der vorstehend beschriebenen Kondensation erhaltene Trioxy-methylanthrachinon ausser Betracht, und zwar aus zwei Gründen:

1. weil das erhaltene Trioxy-methylantrachinon identisch ist mit dem natürlichen Frangula-Emodin, welches mit Sicherheit als ein Derivat des β -Methylantrachinons erwiesen wurde;

2. weil nach den Erfahrungen von *Ullmann* und *Schmidt* und unseren eigenen bei der Aluminiumchlorid-Kondensation von Phthalsäure mit Phenolen der Angriff in der Hauptsache resp. ausschliesslich in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgt.

Formel II fällt für das erhaltene Trioxy-methylantrachinon und damit für das Frangula-Emodin ebenfalls ausser Betracht. Schon S. 972 wurde auf Grund der bisherigen Arbeiten über die Konstitution des Emodins der Schluss gezogen, dass in diesem Körper sehr wahrscheinlich zwei Hydroxyle in Chrysazinstellung (1,8) stehen müssten wie in der Chrysophansäure. Um jedoch diese Frage sicher zu entscheiden, hat der eine von uns in Gemeinschaft mit *F. Hauser* in einer noch zu veröffentlichenden Arbeit die Methylgruppe des Emodins eliminiert durch Umwandlung in die Carboxylgruppe und *Hoffmann'schen* Abbau (Formeln V, VI, VII). Dabei wurde das nämliche 1,3,8-Trioxy-antrachinon erhalten, das *Oesterle*¹⁾ aus Chrysophansäure durch Überführung in Rhein und Ersatz der Carboxylgruppe durch Hydroxyl gewonnen hat (Formeln VIII, IX, X):



Damit ist erwiesen: 1. dass im Frangula-Emodin zwei Hydroxylgruppen in Chrysazinstellung stehen und 2. dass die dritte Hydroxylgruppe des Frangula-Emodins in Metastellung zu einem dieser Hydroxyle steht wie die Methylgruppe in der Chrysophansäure.

Da das eine Ausgangsmaterial bei der Synthese des Frangula-Emodins m-Kresol ist, ergibt sich ferner eindeutig, dass die Methylgruppe des Emodins ebenfalls in m-Stellung zu einer α -ständigen Hydroxylgruppe und zwar im anderen Kern steht wie das β -ständige Hydroxyl.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 250, 301 (1912).

Damit ist die Konstitution des Frangula-Emodins entsprechend obiger Formel V sicher erwiesen und durch die Synthese des Körpers bestätigt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von 3,5-Dinitrophthalsäure.

Es sind verschiedene Darstellungsmethoden für 3,5-Dinitrophthalsäure bekannt. Durch Oxydation der 4,6-Dinitro-*o*-toluylsäure erhielten wir die gewünschte Phthalsäure rein und in guter Ausbeute.



Da wir bei der *Darstellung der 4,6-Dinitro-*o*-toluylsäure* von den Angaben von *Jakobsen* und *Wiers*¹⁾, die den Körper durch Nitrieren von 4- oder 6-Nitro-*o*-toluylsäure erhielten, abwichen, möge unsere Methode angegeben werden.

In ein unter 0° abgekühltes Gemisch von 250 cm³ konz. Schwefelsäure und 250 cm³ konz. Salpetersäure (d = 1,52) werden 50 gr *o*-Toluylsäure in kleinen Portionen so eingetragen, dass die Temperatur nicht über 30° steigt, da sonst die Reaktion leicht zu weit geht. Man lässt die Temperatur immer wieder unter 0° sinken, bevor man weitere Portionen zugibt. Nachdem alles eingetragen ist, wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann auf Eis gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert, die Mineralsäure mit wenig Wasser ausgewaschen und das Produkt getrocknet. Es stellt reine 4,6-Dinitro-*o*-toluylsäure dar. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Die *Überführung der 4,6-Dinitro-*o*-toluylsäure in 3,5-Dinitrophthalsäure* erfolgt nach den Angaben von *Racine*²⁾ durch fünfständiges Erhitzen mit Salpetersäure (1,15) auf 170°. Beim Arbeiten nach dieser Vorschrift erhielten wir in den Bombenröhren sehr hohe Drucke. Die Aufarbeitung des Röhreninhaltes zeigte, dass neben Pikrinsäure kleine Mengen Dinitrophthalsäure gebildet waren; die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bestand aber aus 3,5-Dinitrobenzoesäure, welche sich aus der Dinitrophthalsäure durch Kohlendioxyd-Abspaltung bildet. Diese Tatsache erklärt auch den hohen Druck, der in den Röhren entstand. Um diese Zersetzung zu vermeiden, verfahren wir wie folgt.

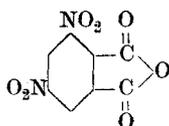
¹⁾ B. 16, 1957 (1883).

²⁾ A. 239, 77 (1887).

10 gr 4,6-Dinitro-o-toluylsäure und 50 cm³ Salpetersäure (1,15) wurden im Rohr während 5 Stunden auf nur 160° erhitzt. Der entstehende Druck war unbedeutend. Der Röhreninhalt und das Waschwasser wurden durch Glaswolle von geringen Mengen auskrystallisierter Pikrinsäure und Spuren unveränderter Dinitrotoluylsäure abfiltriert. Das Filtrat wurde mit konz. Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung konnte dann ohne Gefahr zur Trockne verdampft werden. Der Verdampfungsrückstand bestand aus 3,5-Dinitrophthalsäure, die noch durch kleine Mengen Pikrinsäure verunreinigt war und bei 224 bis 226° schmolz. Ausbeute 63 gr, entsprechend 93% der Theorie.

Will man die Nitrosäure ganz rein darstellen, so versetzt man zweckmässig die konz. ätherische Lösung mit Benzol, wobei die Säure nach kurzer Zeit in weissen Nadeln auskrystallisiert.

Darstellung von 3,5-Dinitrophthalsäure-anhydrid.



Da bei der Kondensation nach *Friedel-Crafts* die Phthalsäureanhydride bessere Ausbeuten¹⁾ ergeben als die Säuren, wurde auch von Dinitrophthalsäure das Anhydrid dargestellt. Wir versuchten zunächst dasselbe durch Erhitzen der Säure bis nahe zum Schmelzpunkt zu gewinnen. Bei 200—215° erfolgte starke Wasserdampfentwicklung, die Substanz wurde immer dunkler und bildete eine braune harzige Masse, bevor die Wasserabspaltung beendet war. Das Produkt konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Zur Darstellung des Dinitrophthalsäure-anhydrides haben wir die nicht ganz reine Säure (Verdampfungsrückstand der oben erwähnten ätherischen Lösung) mit 5 Teilen Essigsäure-anhydrid während 10 Minuten gekocht, wobei noch etwas verunreinigende nitrose Gase ausgetrieben wurden. Man konzentriert möglichst stark und versetzt mit Benzol, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird abgenutscht und getrocknet und stellt reines Dinitrophthalsäure-anhydrid dar. Smp. 163—164°.

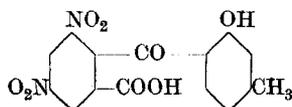
5,279 mgr Subst. gaben 0,568 cm³ N₂ (18°, 720 mm)
 C₈H₂O₇N₂ Ber. N 11,77% Gef. N 11,97%

¹⁾ Helv. 6, 421 (1923).

Das 3,5-Dinitrophthalsäure-anhydrid krystallisiert in weissen derben Nadeln, die hygroskopisch sind. Es ist löslich in Eisessig und in Alkohol, schwerer in Äther, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. In Wasser löst es sich allmählich unter Umwandlung in Dinitrophthalsäure.

Kondensation von 3,5-Dinitrophthalsäure-anhydrid und m-Kresol.

30 gr 3,5-Dinitrophthalsäure-anhydrid werden in 300 cm³ m-Kresol in der Wärme gelöst. Bei 110—120° setzt man unter Rühren allmählich 60 gr pulverisiertes Aluminiumchlorid zu. Man belässt drei Stunden bei 120—130°, nach welcher Zeit die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört. Der Kolbeninhalt erscheint dann als gelbbraune breiige Masse. Man fügt noch warm ca. 10-proz. Salzsäure zu, zersetzt die Aluminiumchlorid-Doppelverbindung durch Erwärmen und treibt das überschüssige m-Kresol durch Wasserdampf ab. Der Kolben enthält dann eine gelbe Lösung, schöne gelbbraune Krystalle und einen harzartigen Kuchen, der alsbald krümelig wird. Nach dem Erkalten wird filtriert und der Filtrerrückstand wiederholt mit Benzol ausgekocht. Durch Konzentration der getrockneten Benzollösung erhält man die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoësäure



in derben gelben Krystallen vom Smp. 234—236°. Ausbeute 39 gr entsprechend 90% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle wird die Säure rein erhalten in derben grünlich-gelben Blättchen vom Smp. 236—237°.

5,953 mgr Subst. gaben 0,441 cm³ N₂ (18°, 724 mm)
 C₁₅H₁₀O₈N₂ Ber. N 8,09% Gef. N 8,28%

Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoësäure löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol und Wasser.

Umwandlungsprodukt der 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoësäure durch Einwirkung von Alkalien.

Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoësäure löst sich in Alkalien und in Ammoniak mit dunkelgelber Farbe. Die Lösungen werden beim Kochen und Konzentrieren immer heller unter Abscheidung

weisser Flocken, welche nach dem Erkalten abfiltriert werden. Der Filterinhalt wird mit konzentrierter Alkalilösung gewaschen, in Wasser gelöst und durch Ansäuern ausgefällt. Durch Umkrystallisieren des Niederschlages aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure erhält man weisse Nadeln, die unter Zersetzung bei 251—252° schmelzen.

4,036 mgr Subst. gaben 0,1686 cm³ N₂ (20°, 724 mm)
 C₁₅H₁₁O₆N Ber. N 4,65% Gef. N 4,64%

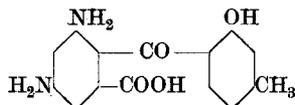
Die Analyse stimmt sehr gut auf eine Oxy-methyl-benzoyl-mononitrobenzoësäure. Molekulargewichtsbestimmungen wurde noch nicht ausgeführt. Mischproben des Körpers mit Oxy-methyl-benzoyl-nitrobenzoësäuren, erhalten durch Kondensation von α - und von β -Nitrophthalsäure mit m-Kresol, zeigten aber starke Schmelzpunktserniedrigung.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Eisessig und kann durch Versetzen dieser Lösungen mit Wasser krystallinisch erhalten werden, während die eben erwähnten Oxy-methyl-benzoylnitrobenzoësäuren aus mit Wasser verdünnten Lösungsmitteln immer ölig ausfallen. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe, in konz. Alkalien ist er unlöslich, verdünnte Alkalien lösen ihn farblos. Der Körper hat sauren Charakter, seine Salze sind in konz. Alkalien schwer, in Wasser leicht löslich. Versuche, die Substanz zu einem Anthrachinon zu kondensieren, verliefen negativ.

Die Substanz verhält sich also ganz analog wie der früher bei der Chrysophansäuresynthese beschriebene weisse Körper; in beiden Fällen ist eine Nitrogruppe (offenbar die dem Carbonyl benachbarte) ausgetreten.

Bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak ergibt die Substanz einen Aminokörper, der unter Zersetzung bei 305—306° schmilzt. Er krystallisiert in schönen gelben Nadeln. — Auch der Aminokörper lässt sich nach den gebräuchlichen Methoden nicht zu einem Anthrachinonderivat kondensieren.

2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-diaminobenzoësäure.



70 gr kryst. Ferrosulfat werden in 500 cm³ Wasser gelöst und in der Siedehitze mit 120 cm³ konz. Ammoniaklösung versetzt. Dazu fügt man

eine alkoholische Lösung von 5 gr 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-dinitrobenzoësäure, wobei sofort Reduktion eintritt. Man kocht 15 Minuten und filtriert. Das Eisenhydroxyd wird noch mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate werden nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks mit Essigsäure angesäuert, wobei die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-diaminobenzoësäure krystallinisch ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 233—234° schmelzen.

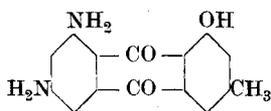
3,594 mgr Subst. gaben 0,299 cm³ N₂ (18°, 711 mm)

C₁₅H₁₄O₄N₂ Ber. N 9,79% Gef. N 9,13%

Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-diaminobenzoësäure ist leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure, schwer löslich in Benzol. In Alkalien und in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe.

Es wurde versucht, die Aminosäure unter verschiedenen Bedingungen in die Benzoyl-dioxybenzoësäure überzuführen; doch erfolgte schon beim Diazotieren Ausscheidung harziger Produkte, was bei der m-Phenylendiamingruppierung zu erwarten war.

6,8-Diamino-1-oxy-3-methylanthrachinon.



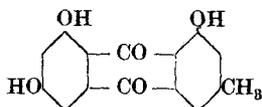
Die 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3,5-diaminobenzoësäure wird bei 160—170° in konz. Schwefelsäure eingetragen und kurze Zeit bei dieser Temperatur belassen. Man giesst auf Eis, filtriert den rotbraunen Niederschlag ab, wäscht ihn säurefrei, trocknet und extrahiert mit Benzol. Die Benzollösungen werden mit verd. Sodalösung geschüttelt zur Entfernung der verunreinigenden Sulfosäuren. Beim Versetzen der konz. Benzollösungen mit Ligroin fällt das 6,8-Diamino-1-oxy-3-methylanthrachinon aus. Der Körper krystallisiert in derben roten Nadeln vom Smp. 306—307°.

3,96 mgr Subst. gaben 3,48 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

C₁₅H₁₂O₃N₂ Ber. N 10,4% Gef. N 9,73%

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und in Eisessig, unlöslich in Wasser. In Lauge ist sie in der Hitze löslich, beim Erkalten scheidet sich ein Alkalisalz aus. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

1,6,8-Trioxy-3-methylanthrachinon



1 Teil 1-Oxy-3-methyl-6,8-diaminoanthrachinon wird in 10 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst. Man versetzt bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumnitrit, bis ein geringer Überschuss von salpetriger Säure nachweisbar ist. Zur Verkochnung erhitzt man eine Stunde auf dem Wasserbad und giesst dann auf Eis. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird mit Benzol aufgenommen. Die Benzollösungen schüttelt man mit verdünnter Sodalösung wiederholt aus und versetzt die rot gefärbten, filtrierten Sodalösungen mit Salzsäure. Der erhaltene Niederschlag wird aus Pyridin und Wasser wiederholt umkrystallisiert, wobei das 1,6,8-Trioxy-3-methylanthrachinon in orangefarbenen Nadeln vom Smp. 256^o erhalten wird.

Der Körper erwies sich in seinem ganzen Verhalten als identisch mit dem natürlichen Frangula-Emodin.

Zur weiteren Identifizierung wurden die Acetyl- und Benzoylderivate hergestellt. Auch diese erwiesen sich als übereinstimmend mit den entsprechenden Produkten aus natürlichem Frangula-Emodin.

Das synthetische Emodin kann ferner nach bereits bekannten Verfahren einerseits durch Oxydation in Emodinsäure (1,6,8-Trioxyanthrachinon-3-carbonsäure), andererseits durch Reduktion in Emodin-anthranol bezw. Emodin-anthron (Bestandteil des natürlichen Chrysarobins) übergeführt werden. Es sind daher durch die oben beschriebene Synthese des Frangula-Emodins auch erste Totalsynthesen dieser beiden Körper realisiert.

Zürich, Pharmazeut. Inst. d. Eidg. Techn. Hochschule.

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

par

F. Kehrman et Maurice Sandoz.

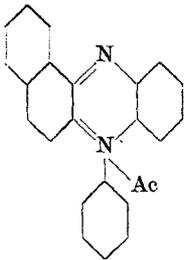
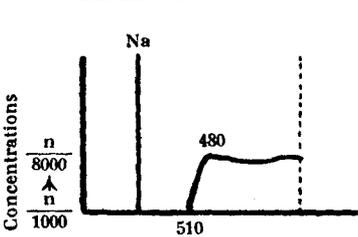
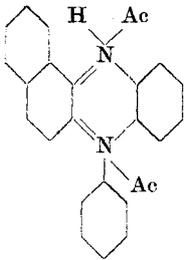
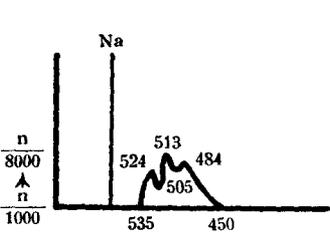
(10. X. 23.)

Etude du phényl-benzo-2,3-phénazonium¹⁾ et de ses dérivés mono-aminés.

L'analogie que présentent les sels du phényl-benzo-2,3-phénazonium et les sels du phénylphénazonium est très grande.

En effet, un simple coup d'œil sur la planche I de la présente publication montre que le phényl-benzo-2,3-phénazonium livre égale-

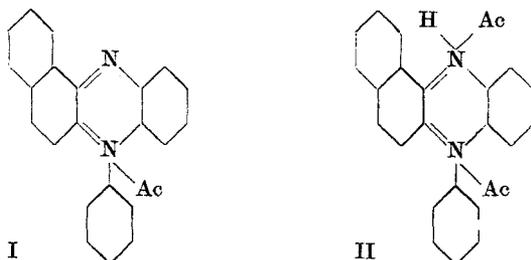
Planche I

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
		480	290	Monosel Jaune Fluorescence orange
		524 513 484	303	Disel Violet

¹⁾ Dénommé dans des travaux antérieurs „Phényl-naphto-phénazonium“.

ment avec les acides deux séries de sels, très caractéristiques, auxquels on ne peut attribuer qu'une constitution orthoquinoidique.

Le monosel I



est orange, avec une légère fluorescence jaune.

Le remplacement d'un noyau benzénique par un noyau naphthalinique a légèrement approfondi la nuance.

De même, tandis que le disel du phényl-phénazonium était rougeâtre, nous trouvons ici un disel violacé II présentant trois bandes d'absorption dans le spectre visible. Il ne saurait y avoir de doute sur la nature orthoquinoidique de ce disel.

Le monosel orange possède un maximum d'absorption dans l'ultra-violet¹⁾ situé à 290. Le sel violet possède également une bande d'absorption dans le violet invisible avec un maximum d'absorption situé à 303.

Dérivés aminés.

Le nombre d'isomères mono-aminés théoriquement possibles dérivant de ce chromogène s'élèverait à treize.

Jusqu'à présent le nombre des dérivés connus se limite aux neuf substances que nous avons examinées.

D'après leurs propriétés chimiques et optiques, nous pouvons répartir ces substances en trois groupes distincts.

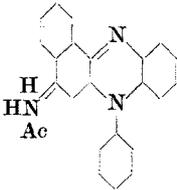
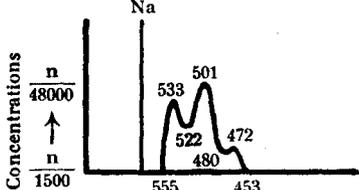
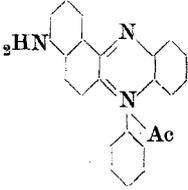
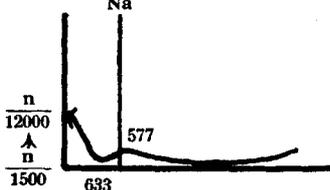
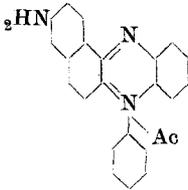
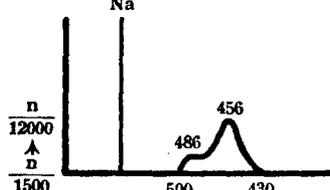
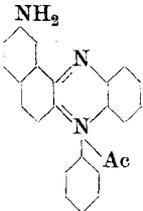
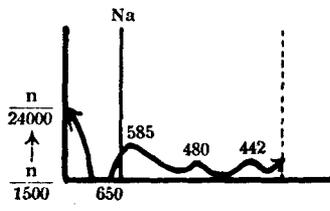
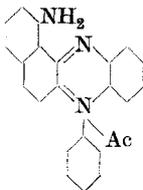
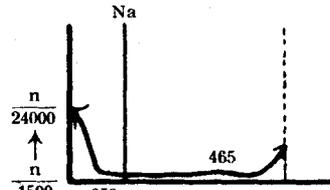
Le premier groupe comprend les quatre dérivés qui contiennent le radical amino respectivement en position 7, 8, 9, 10, c'est-à-dire dans le noyau benzénique quinoïdique de la molécule naphthalinique.

Comme on le voit sur la planche II 2, 3, 4, 5, nous avons donné aux quatre monosels une constitution orthoquinoidique²⁾.

¹⁾ Dans le présent article, les absorptions dans l'ultra-violet ont été relevées dans la publication de MM. *Kehrmann, Havas et Grandmougin*, B. 46, 2802 (1913).

²⁾ Pour la justification de l'orientation des doubles liaisons vers le noyau naphthalinique voyez B. 31, 977 (1898).

Planche II (Monosels)

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
		533 501 472	313	Ecarlate Fluorescence orange
		[577]	277 350	Bleu verdâtre
		[486] 456	285 333	Brun peu intense
		585 480 442	335	Bleu verdâtre
		465	290	Bleu très verdâtre

En effet, il n'est pas nécessaire de faire intervenir ici de modifications de constitution pour expliquer les changements de nuance qui accompagnent les différents degrés de salification.

La nuance des monosels s'explique par la seule influence, plus ou moins forte, provoquée sur la couleur du chromogène par l'introduction du groupe amino.

La couleur très verdâtre du dérivé 7, planche II 2, peut s'expliquer comme suit :

Il est reconnu que lorsqu'on introduit un auxochrome en para, par rapport à l'azote azonium d'un chromogène, on constate toujours un approfondissement de nuance plus considérable que si le même auxochrome avait été introduit en para d'un azote azinique du même chromogène.

Ici le carbone auquel le radical amino se trouve fixé est directement lié au carbone situé en para de l'azote azonium de notre chromogène.

De même la couleur bleue assez intense du dérivé substitué en 10 (planche II, 5) est due à la position de l'auxochrome, dont l'action est presque toujours en pareil cas très efficace.

La couleur bleu verdâtre du dérivé substitué en 9 (planche II, 4) est moins explicable, en ce sens qu'ici la position du radical NH_2 semble devoir être indifférente et peu favorable à une forte action approfondissante.

Le fait est d'autant plus frappant que l'introduction d'un même radical en position 8 (planche II, 3), où ce radical se trouve également dans une position défavorable, n'a pas provoqué un approfondissement très sensible de la nuance du chromogène.

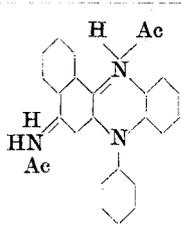
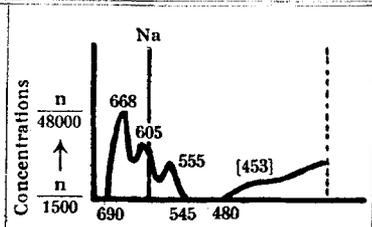
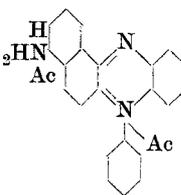
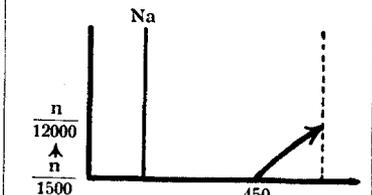
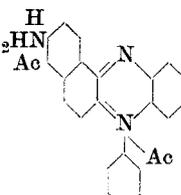
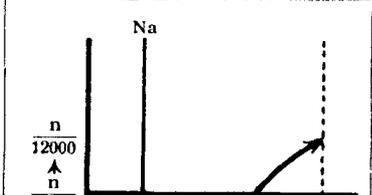
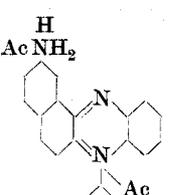
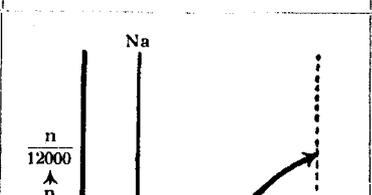
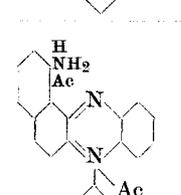
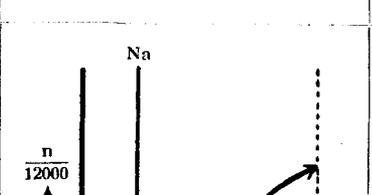
En effet, ce nouveau dérivé est d'une nuance brun sale, peu intense. Cependant, comme nous sommes certains de la constitution des corps examinés, qu'il s'agisse du dérivé substitué en 9 ou du dérivé substitué en 8, nous ne pouvons que constater les faits et ne tentons de les expliquer qu'avec toutes réserves.

Les disels de ces quatre corps sont jaune citron (planche III, 2, 3, 4, 5); ils reproduisent (par neutralisation du groupe amino qui perd par là son efficacité) la nuance du monosel du phényl-benzo-2,3-phénazonium auquel, rappelons-le, on était forcé d'attribuer une constitution orthoquinoïdique.

Puisque ici l'auxochrome se comporte toujours comme un groupe amino, ce simple fait exclut d'autres constructions quinoïdiques.

D'ailleurs ces quatre disels ont des spectres d'absorption dans l'ultra-violet presque identiques à celui du monosel du chromogène.

Planche III (Disels)

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
		668 605 555 [453]	335	Vert
		450	288	Jaune citron
		455	290	Jaune franc
		455	287	Jaune citror
		452	290	Jaune citro

Trois substances de ce même groupe (planche IV, 2, 3, 4) forment des trisels rouge sang comparables entre eux, en outre comparables par la forme sinon par l'emplacement de leurs spectres d'absorption avec le spectre du disel violet de la substance mère.

Ici la troisième molécule d'acide, en se fixant sur un atome d'azote faisant partie du squelette du chromogène, a approfondi la nuance des disels, en la faisant passer du jaune au rougeâtre, exactement comme agissait sur le phényl-benzo-2,3-phénazonium le second équivalent d'acide lorsqu'il s'ajoutait au monosel jaune.

Le dérivé substitué en position 10 (planche IV, 5) par contre ne forme pas de trisel même en contact avec de l'acide sulfurique fumant.

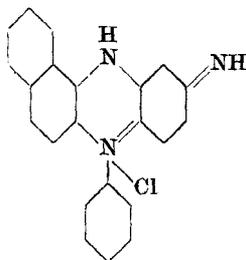
L'obstacle à la formation de ce sel est, vraisemblablement, de nature stérique; il réside ici dans le voisinage, en position péri, du radical amino et de l'azote azinique.

Ce dernier se trouve affaibli dans sa basicité et ne peut plus fixer d'acide.

Cette exception semble donc confirmer notre hypothèse de la fixation du troisième équivalent d'acide sur l'azote azinique.

Par goût de simplification nous sommes conduits à faire entrer dans ce groupe de substances à sels exclusivement orthoquinoidiques le corps chez lequel le radical amino a été introduit en position 2 (planche V, 2).

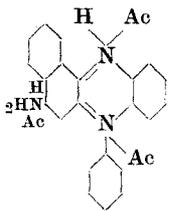
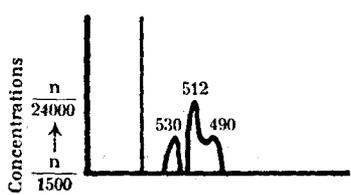
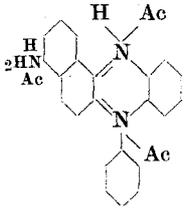
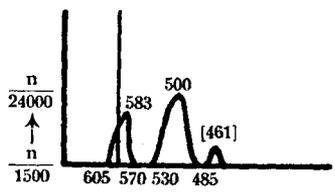
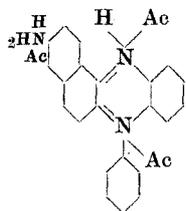
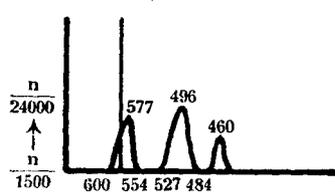
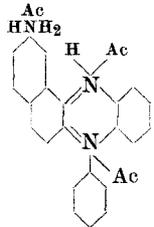
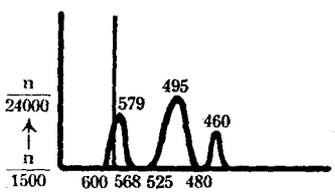
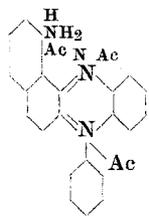
On pourrait, il est vrai, lui attribuer la constitution paraquinoidique suivante.



Mais cette hypothèse complique les choses en nous forçant à admettre qu'il y a changement de constitution lors de la formation des disels et trisels qui sont respectivement oranges et violets (planche VI, 2 et VII, 2) et se rattachent par conséquent au chromogène orthoquinoidique¹⁾.

¹⁾ Lors de la neutralisation du groupe amino, les spectres d'absorption imposent à nouveau l'orientation des doubles valences vers le noyau naphthalinique.

Planche IV (Trisels)

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
		530 512 490		Violet
		583 500 [461]	583 500 [461]	Rouge
		577 496 460	577 496 460	Rouge sang
		579 495 460	579 495 460	Rouge sang
				Ne forme pas de trisel

Planches V (Monosels)

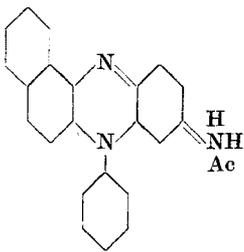
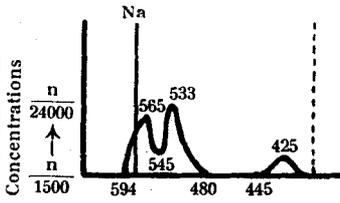
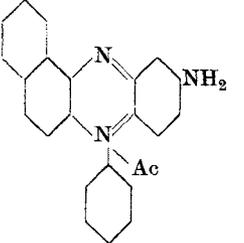
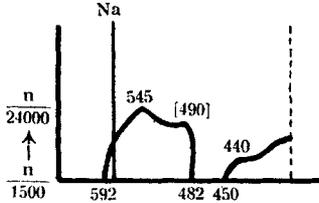
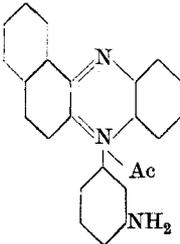
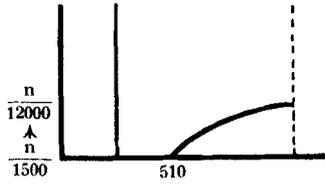
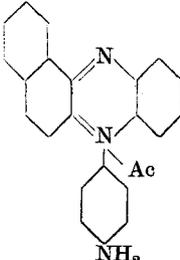
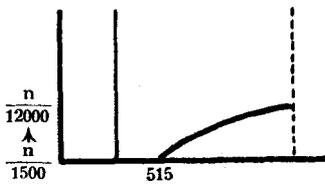
Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption			
		565 533 425	265 282 310	Rouge violacé
		545 [490] 440	290 312	Violet
		287	287	Perchlorate solide brun Jaune
		287	287	Perchlorate solide brun Jaune Solution brune en couche épaisse

Planche VI (Disels)

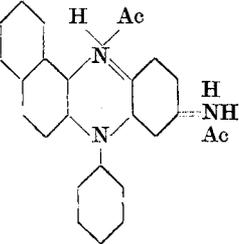
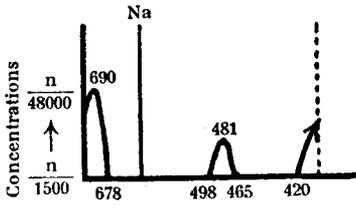
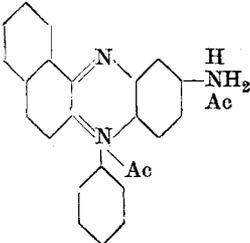
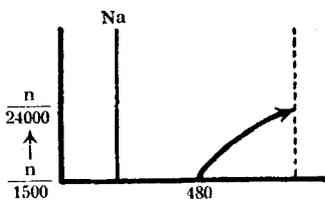
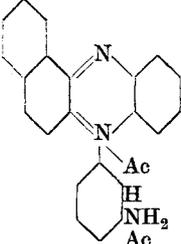
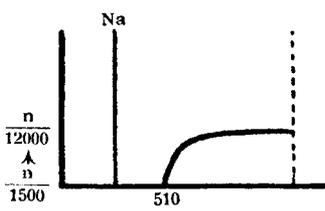
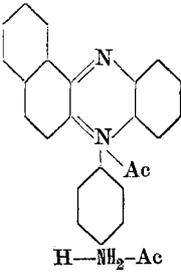
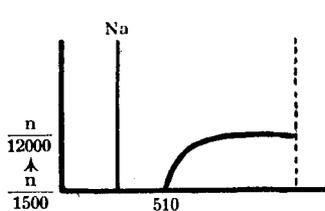
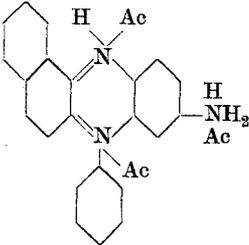
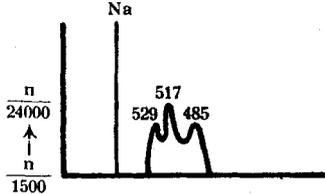
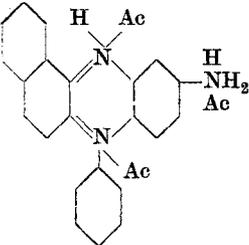
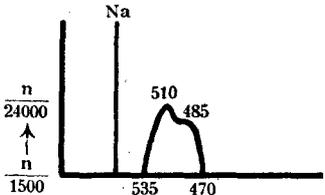
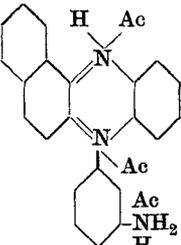
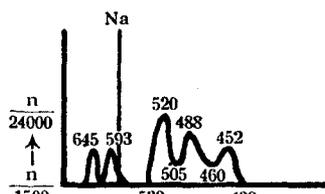
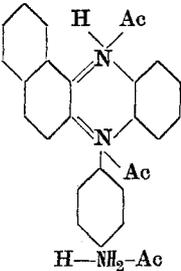
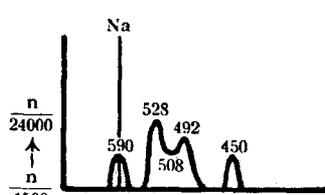
Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet	Remarques
	Courbes d'absorption		$\frac{n}{20000}$ Maxima	
		690 481	285	Vert
		290	Orange	
		290	Perchlorate solide jaune Jaune	
		290	Perchlorate solide jaun Jaune Même en couche épaisse	

Planche VII (Trisels)

Formules de constitution	Spectre visible		Ultra-Violet $\frac{n}{20000}$ Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption	Maxima		
		529 517 485	302	Violet
		510 485	305	Violet
		645 593 520 488 452 505 460	310	Violet
		590 528 492 450 508 472	310	Violet

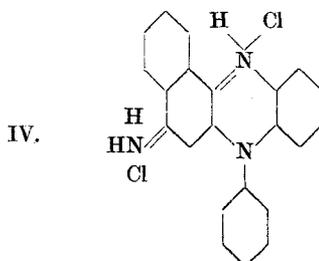
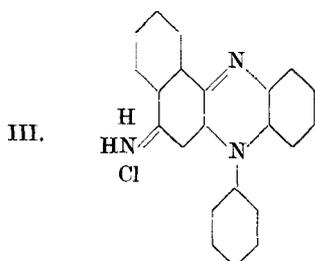
Par contre, les dérivés aminés substitués en position 6 et en position 3 (planche II, 1 et V, 1) constituent un nouveau groupe tout à fait distinct de celui que nous venons d'étudier.

Ici, chez la première, et surtout chez la seconde de ces substances, nous retrouvons des corps doués des propriétés de l'aposafranine.

Nous renvoyons le lecteur à notre avant-dernière publication dans laquelle nous avons décrit ces faits très en détails¹⁾.

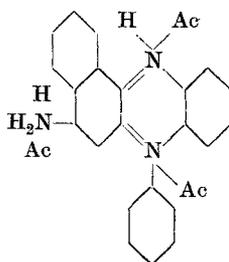
Rappelons brièvement que nous avons constaté que l'aposafranine forme trois séries de sels avec des acides; un monosel violacé et un disel vert, tous deux paraquinoïdiques, tandis qu'un changement de constitution survient lors de la préparation de son trisel rougeâtre.

Ici la rosinduline présente un monosel écarlate à fluorescence orange (formule III) et un disel vert (formule IV):



La loi qui veut qu'un approfondissement de nuance accompagne toute fixation d'acide sur un élément basique du chromogène se trouve satisfaite dès que nous attribuons à ce monosel et à ce disel une constitution paraquinoïdique.

Par contre son trisel rouge vineux:



se rapproche par son spectre du disel du phényl-naphto-phénazonium.

Ici, l'hypothèse d'un changement de constitution en faveur de la disposition orthoquinoïdique s'impose.

¹⁾ Helv. 4, 33 (1920).

Tout ce que nous venons de dire pour cette substance peut se répéter avec plus de raison encore pour le dérivé substitué en position 3.

Sa ressemblance avec l'aposafranine est assez grande pour que nous puissions lui appliquer les conclusions déduites lors de l'étude de cette matière colorante.

Ici encore, nous aurons donc un monosel et un disel paraquinoïdiques et un trisel orthoquinoïdique.

Une remarque: les disels verts des deux substances en question sont tous deux diazotables.

Cela n'infirme pas l'hypothèse qui leur attribue une constitution paraquinoïdique, mais semble indiquer qu'il existe dans de telles solutions à l'état d'équilibre des traces de disel orthoquinoïdiques (jaunes) qui se laissent diazoter et se renouvellent sans cesse jusqu'à diazotation complète de toute la substance présente.

L'extinction notable du violet par les dites solutions vertes parle bien en faveur de la présence de disels jaunes.

Abordons enfin le troisième et dernier groupe de substances.

Il s'agit de deux dérivés qui contiennent le radical amino dans le noyau benzénique simplement lié, dans le noyau de benzène externe pourrait-on dire (planche V, 3, 4).

Ici il s'avère que l'action approfondissante des auxochromes est réduite à un minimum.

Cela est tellement vrai que l'on n'observe guère de changement de nuance lorsque le groupe amino perd par salification lors de la formation de disels son pouvoir auxochrome.

Cela pourrait induire un observateur en erreur en lui laissant croire que les deux substances en question ne forment que deux séries de sels, respectivement jaunes et violets.

Mais nous avons séparé à l'état solide deux mono-perchlorates ayant l'aspect d'une poudre brune, assez peu solubles, et deux di-perchlorates, d'aspect cristallin, jaune clair, très solubles (planche VI, 3, 4).

D'autre part, en très forte concentration, on observe que le mono-perchlorate du corps substitué en para donne des solutions tirant sur le brun, tandis que son disel qui, à forte dilution, lui est très comparable, ne possède pas cette couleur foncée en couche épaisse.

La couleur violette qui surgit lors de l'emploi d'un acide, remarquons le, très concentré (95%) est donc due à la formation d'un trisel (planche VII, 3, 4).

Ici monosel, disels et trisels sont de formes orthoquinoïdiques.

Les trisels, tout en étant fortement apparentés par l'emplacement de leurs principales bandes d'absorption avec le disel violet du phényl-benzo-2,3-phénazonium, en diffèrent cependant par de petites bandes accessoires situées dans la région orangée ou rouge du spectre.

Ces bandes ne semblent pas provenir de la présence d'impuretés.

D'ailleurs dans tous les cas que nous venons d'étudier, on ne peut s'attendre à ce que des substances dont les monosels sont relativement différents présentent lorsqu'elles sont au même degré de salification des spectres d'absorption rigoureusement superposables.

Lausanne, Ecole de Chimie de l'Université

1^{er} octobre 1923

M. Sandoz.

Über den Stocklack

von

A. Tschirch und F. Lüdy, jun.

(11. X. 23.)

Auf einer ganzen Anzahl vorderindischer Bäume, besonders auf *Butea frondosa*, *Schleichera trijuga* und *Zizyphus jujuba*, lebt eine kleine Coccide, die verwandt mit der Cochenilleschildlaus und der Kermeslaus ist, die sich aber besonders dadurch von diesen unterscheidet, dass sie sich mittelst eines langen Saugrüssels an der Rinde festheftet und sich, da sonst schutzlos ihren Feinden preisgegeben, mit einem Harzmantel umgibt. Diese etwa 1,5 mm im Durchmesser messende Laus¹⁾, die jetzt *Tachard* zu Ehren *Tachardia lacca* Kerr genannt wird — früher hiess sie *Coccus lacca* oder *Carteria lacca* —, produziert eine ausserordentlich wertvolle Harz-Wachs-Farbstoffdroge, den Stocklack, aus dem in Indien selbst durch Entfernung des Hauptfarbstoffes, Umschmelzen und Kolieren der Schellack hergestellt wird, ein bis jetzt durch nichts zu ersetzendes Edelharz.

Für die Droge kommt fast ausschliesslich das weibliche Tier in Betracht. Ich habe allerdings auch von männlichen Tieren erzeugten Stocklack durch *Madhikassan* in Bangalore erhalten. Derselbe ist aber minderwertig, übrigens nur eine Rarität. Sind

¹⁾ Über dieselbe liegt eine schön illustrierte Monographie vor in *Imms* und *Chatterjee*, Structure and Biologie of *Tachardia lacca*. Indian Forest Mem. 3, I, 1915.

die Tiere in gewissen Entfernungen voneinander am Zweige verteilt, so ist die Stelle, wo sie sitzen, durch einen stumpf orangegelben, halbkugeligen Höcker markiert, sitzen sie dicht nebeneinander, so fließen die Harzmäntel der einzelnen Tiere zu einem oft mehrere Zentimeter langen, dicken, den Zweig einseitig oder allseitig umhüllenden Harzmantel zusammen, der sich ohne grosse Schwierigkeit vom Zweige ablösen lässt. Die Zweige samt den ansitzenden Harzmänteln bilden die *Lacca in ramulis*, die abgelösten Harzmassen mit den Tiereinschlüssen die *Lacca in granis* und — die grösseren zusammengeschmolzenen — die *Lacca in massis*.

Der meiste Stocklack wird von *Butea frondosa* (ind. Palas oder Dhak) gesammelt, dem Lackbaum auch der Sanskritschreiber, der in Atharvaveda als Lakscha bezeichnet wird, welches Sanskritwort (hind. lakh) „hunderttausend“ bedeutet — das indische Budget rechnet noch heute nach Lakh-Ruppien — und wegen der ungeheuren Zahl der die Zweige bedeckenden Läuse gewählt wurde. Der Name wurde dann zunächst auf die Droge, den Stocklack (sticklac), dann auf alle „Lacke“ übertragen. *Butea frondosa*, der eigentliche Lackbaum Indiens, heisst dort jetzt *laksha taru* (d. h. Lackbaum). Der Stocklack wird schon im Periplus (I. Jahrh. n. Chr.) als *λάκκος ζωομάτινος* erwähnt

Der beste Stocklack, wenigstens der harzreichste, wird jedoch von *Schleichera trijuga* (dem Kusum der Inder) gesammelt, der farbstoffreichste aber von *Pithecolobium Samam*, dem Lackbaum Burmas; am farbstoffärmsten ist der von *Ficus bengalensis*. Ähnlich wie der Palas-Stocklack ist der von *Pterocarpus Marsupium*, *Shorea robusta* und *Acacia arabica*, dem Lackbaum von Sinde, dagegen ist der Stocklack der *Zizyphus*-Arten weniger gut. Die Zusammensetzung des Stocklack ist also etwas von der Wirtspflanze abhängig. Immerhin sind immer die beiden Farbstoffe, das Wachs und das Harz, vorhanden. Die meisten dieser Sorten habe ich in Händen gehabt, dank der freundlichen Unterstützung des indischen Biologen *Madhi-hassan* in Bangalore vom Indian Science Institute und der Regierung von Hyderabad, (Director of Industry and Commerce, Nizams Government), die mir auch alle Stadien der Entwicklung sandten.

Bringt man einen Zweig mit nur wenigen Harzwarzen in einen unten verengten und dort mit Glashahn verschlossenen Glaszylinder, so kann man das Produkt allmählich abbauen. Wasser löst den Zucker, der bisweilen so reichlich auftritt, dass das Produkt klebrig erscheint. Wird dann das Wasser durch Alkohol ersetzt, so löst der Alkohol, oben aufgegossen und nach mehrtägigem Stehenlassen vorsichtig unten abgelassen, während man von oben her wiederholt frischen Alkohol zufließen lässt, das gelbe Harz, und nunmehr ist jedes Tier nur noch von zahlreichen weissen Wachsfäden bedeckt. Dies Wachs lässt sich nach Ablassen des schliesslich ungefärbt abfliessenden Alkohols mit heissem Xylol entfernen und nunmehr sieht man die Tiere, die im Leben schön karminrot gefärbt sind, als kleine, fast schwarzgefärbte Kugeln am Zweige sitzen, denn der rote Farbstoff wird von der Hülle des Tieres so stark adsorbiert, dass er das Tier dunkel erscheinen lässt, sodass es sich nicht von der Rinde abhebt. Auch der Adsorptionsfarbstoff ist also ein Schutzfarbstoff, wie der Harzmantel eine Schutzhülle ist. Ersetzt man nun das Xylol, nachdem die Wachslösung unten abgelassen, zunächst durch starken, dann durch verdünnten Alkohol und endlich durch sehr verdünnte Natronlauge, so entfärben sich die Tiere und der Farbstoff, sowohl der im Leibe des Tieres enthaltene wie der Adsorptionsfarbstoff der Hülle, gehen mit roter Farbe in Lösung. Das nunmehr entfärbte Tier kann jetzt in allen Einzelheiten studiert werden. Es zeigt sich hierbei, dass die *Tachardia* einen hefeartigen Symbionten

enthält¹⁾, der als das eigentlich farbstoffbildende Element zu betrachten ist und der es erklärlich erscheinen lässt, dass das Tier cyclisch gebaute Anthrachinonfarbstoffe bildet, wozu offenbar die Mithilfe einer Pflanze notwendig ist. Denn zur Bildung des Harzes, des Wachses und des Zuckers aus dem durch den Saugrüssel zugeführten pflanzlichen Fett- und Kohlenhydratmaterial ist das Tier auch ohne pflanzliche Hilfe befähigt, da hier der ganz eigenartige Fall vorliegt, dass *auch das Harz ein aliphatischer Körper* ist, wie *Tschirch* und *Farner* feststellten²⁾. Da das Tier, wie erwähnt, am Zweige fest sitzt und nicht herumkriecht oder herumfliegt, also mit pflanzlichem Wachsmaterial (Wachsüberzüge der Blätter, Pollen usw.) nicht in Berührung kommt, so ist auch, und zwar hier zum ersten Male, einwandfrei festgestellt, dass die Insekten das Wachs zu bilden und nicht nur aus Pflanzenwachs umzubilden vermögen, und zwar offenbar aus Fett- oder Kohlenhydratmaterial. Dies wird der *Tachardia* ja durch den Saugrüssel aus der Pflanze zugeführt.

Da vortreffliches Material indischen Stocklackes vorlag, wurde die Untersuchung 1921 von neuem aufgenommen³⁾.

Vollständiger Abbau des Stocklack.

I. Wasserpercolation.

Der von Zweig- und Rindenstücken befreite Stocklack wurde fein gemahlen und das rotbraune Pulver im Percolator mit destilliertem Wasser so lange extrahiert, bis die Flüssigkeit farblos ablief, was beträchtliche Zeit in Anspruch nahm. Die rote Lösung wurde sogleich mit wässriger Bleiacetatlösung versetzt und der violette Niederschlag abfiltriert.

A. Zucker, Eisweiss, Salze.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage reduzierte *Fehling'sche* Lösung, gab ein gelbes Osazongemisch und zeigte die allgemeine Kohlenhydratreaktion mit α -Naphthol und konz. Schwefelsäure. Das Osazongemisch liess sich mit heissem Wasser trennen. Ungelöst blieb ein Anteil, der, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, die charakteristischen Nadelgarben und den Smp. (205⁰) des Glucosazons aufwies. Aus dem Filtrate krystallisierte ein Osazon (Smp. 157—160⁰), das möglicherweise (es

¹⁾ Abgebildet in *Tschirch*, Tier und Pflanze in ihren gegenseitigen Beziehungen zueinander. *Mitteil. d. Naturforsch. Ges. in Bern*, 1923, Heft 3.

²⁾ *Tschirch* und *Farner*, Studien über den Stocklack. *Arch. d. Pharm.* 1899, 35, und *Tschirch*, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl.

³⁾ Über einige Ergebnisse wurde bereits kurz referiert in *Tschirch*, Die Wachs-, Harz- und Farbstoffbildung bei den Cocciden. Aufbau und Abbau des Stocklack. *Chem. Umschau a. d. Geb. d. Harze* 1922, Heft 45/46. — Über die ältere Literatur des Stocklack ist ausführlich in *Tschirch*, „Harze und Harzbehälter“ berichtet.

war schwer zu reinigen) Arabinosazon war. Stark klebrige *Lacca* in ramulis lieferte Fructose. Der Syrup reduzierte *Fehling* und gab die Resorcin-Salzsäure-Reaktion. Wahrscheinlich enthält der Stocklack vorwiegend Invertzucker. Die *Tachardia* scheint also, wie andere Insekten (z. B. die Biene), die Saccharose der Wirtspflanze enzymatisch zu invertieren.

Ausser Zucker gehen auch die wasserlöslichen Eiweisstoffe in Lösung: der Rückstand gibt N- und S-Reaktion, die verdünnte Lösung fault leicht. Der Glührückstand enthält besonders Kalium und Calcium.

B. Der rote Farbstoff (Laccaänsäure).

Der violette Bleilack wird sorgfältig zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und dann auf dem Filter mit salzsäurehaltigem Alkohol zerlegt. Das tiefrote Filtrat wird mit Wasser versetzt, etwas eingengt, von sich abscheidenden schwarzen Ausscheidungen heiss abfiltriert und in die Kälte gestellt. Die zinnoberroten kleinen, derben Krystalle werden aus heissem Wasser umkrystallisiert. Grössere Prismen erhält man mit Methylalkohol-Chloroform; es tritt aber dabei Zersetzung ein. Man kann den Farbstoff auch dadurch reinigen, dass man aus saurer alkoholischer Lösung durch Zusatz von Natronlauge das in Alkohol unlösliche Natriumsalz ausfällt und dies sofort mit Salzsäure zerlegt.

Der von *R. E. F. Schmidt*¹⁾ mit dem Namen *Laccaänsäure* belegte Farbstoff ist neuerdings von *Dimroth* und *Goldschmidt*²⁾ untersucht worden. Sie gaben ihm die Formel $C_{20}H_{14}O_{10}$, lassen es aber offen, ob der Farbstoff zu den Anthrachinonen gehört. Sie nehmen nur aus Analogiegründen an, dass er sich vom Naphtochinon ableitet.

Wir haben den Farbstoff der Zinkstaubdestillation unterworfen. Das gelblichweisse Destillationsprodukt lieferte mit Pikrinsäure dieselben roten Nadelchen wie Anthracen; in Eisessig gelöst und mit Kaliumdichromat oxydiert, lieferte es eine Substanz, die, mit Zinkstaub und Kalilauge erhitzt, eine rote Färbung gibt, die nach einiger Zeit von oben nach unten verschwindet — eine für Anthrachinon charakteristische Reaktion.

Damit ist der Beweis erbracht, dass die *Laccaänsäure* wie die *Carminsäure* und *Kermessäure*, für die dies von *Dimroth* bereits nach-

¹⁾ Über die *Laccaänsäure*, den Farbstoff des *Lac-dye*, Diss. Zürich, 1887.

²⁾ A. 399, 62 (1913).

gewiesen war, ebenfalls ein Anthrachinonfarbstoff ist. Alle drei entstehen im Innern von Cocciden in zoologisch verwandten Arten.

Da die Laccainsäure in der Tachardia von einem hefeartigen Symbionten gebildet wird, also von einem pflanzlichen Microorganismus, war es von Interesse, das Spectrum der Laccainsäurelösung mit dem von Auszügen rotgefärbter Hefen und Bakterien zu vergleichen¹⁾.

Sie geben alle ein sehr ähnliches Bandenspektrum, und zwar zwei Bänder:

	Band I	Band II
Laccainsäure in verd. Alkohol . . .	$\lambda = 0,545-0,520 \mu$	$\lambda = 0,510-0,488 \mu$
Farbstoff der roten Hefe in Äther-Alkohol	$\lambda = 0,560-0,538 \mu$	$\lambda = 0,518-0,495 \mu$
Farbstoff von Bacterium prodigiosum in Alkohol.	$\lambda = 0,560-0,530 \mu$	$\lambda = 0,510-0,490 \mu$
Bacter. kiliense	$\lambda = 0,570-0,540 \mu$	$\lambda = 0,520-0,498 \mu$
Bacter. rosaceum	$\lambda = 0,570-0,540 \mu$	$\lambda = 0,520-0,495 \mu$

Bei der Laccainsäure und der roten Hefe ist Band II das dunklere, Band I schwächer, bei den roten Bakterien ist Band I das dunklere.

Bei dem sauren alkoholischen Auszuge der Cochenille liegen die beiden Bänder an ähnlichen Stellen:

Band I	Band II
$\lambda = 0,565-0,545 \mu$	$\lambda = 0,525-0,495 \mu$
Auch hier ist Band II das dunklere.	

Keine Ähnlichkeit mit obigen Farbstoffen zeigt das Spectrum des Farbstoffes der Blutlaus (Schizoneura lanigera).

In konz. Schwefelsäure löst sich die Laccainsäure mit prachtvoll carminroter Farbe. Die Lösung zeigt drei Absorptionsbänder:

Band I	Band II	Band III
$\lambda = 0,590-0,560 \mu$	$\lambda = 0,540-0,520 \mu$	$\lambda = 0,505-0,490 \mu$
Band I ist das dunkelste, Band III das schwächste.		

In Natronlauge löst sich Laccainsäure mit rotvioletter Farbe. Die Lösung gibt ebenfalls drei Absorptionsbänder:

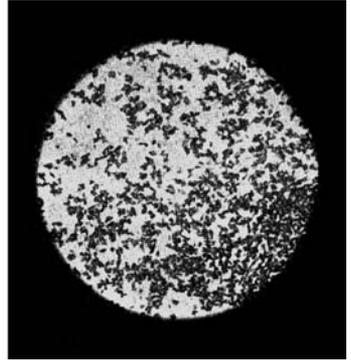
Band I	Band II	Band III
$\lambda = 0,610-0,575 \mu$	$\lambda = 0,555-0,533 \mu$	$\lambda = 0,510-0,490 \mu$
Auch hier ist Band I das dunkelste.		

Die Laccainsäure ist ein vortrefflicher Indikator: Die Farbe springt von gelb (sauer) in violett (alkalisch) um.

¹⁾ Ich verdanke rote Hefen und rote Bakterien Hrn. Prof. *Düggeli* in Zürich und Hrn. Dr. *Löwenthal* in Bern.



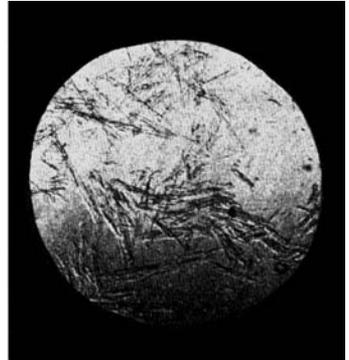
Erythrolaccin



Erythrolaccin-acetat



Erythrolaccin-acetat



Monooxy-palmitinsäure



Aleuritinsäure



Aleuritinsäure-äthylester

Die Lösungen der Laccainsäure in Alkalien sind wenig beständig und verfärben sich rasch. Das ist der Grund, warum man den Farbstoff noch so wenig benutzt, da man ihn in Indien mit Holzaschelösung auszog. Auch der wässrige Auszug des Stocklack liefert keine gute Farbküpe. Die auf dem Baumwollstreifen mit den 20 aufgedruckten Beizen erzeugten Farben sind ziemlich stumpf. *Aber die salzsaure Lösung färbt Seide und Wolle direkt prachtvoll orangerot und die so gefärbte Seide und Wolle ist nahezu lichtecht. Ich habe sie tagelang der Augustsonne ausgesetzt und so gut wie keine Verfärbung beobachtet. Die Laccainsäure kann durchaus mit der Carminsäure, dem Farbstoff der Cochenille, was Brillanz der Färbung anbelangt, rivalisieren.*

Legt man alsdann die so gefärbte Seide in die Bäder anorganischer Salze, so erhält man eine ganze Skala prachtvoller Färbungen: durch Kupferoxydammoniak wird die Farbe blauviolett, durch Bleiacetat je nach der Einwirkungsdauer hell- oder dunkelrötlichviolett, durch Kaliumdichromat rötlichgelb, durch Kupfersulfat violett, durch Bleiacetat und nachherige Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser tiefviolett, durch Eisenchlorid und nachheriges Behandeln mit Schwefelwasserstoff rötlichbraun, durch Bariumhydroxyd dunkelcarminrot, durch Calciumchlorid oder Baryumchlorid leuchtend carminrot, durch Kupfersulfat und nachheriges Behandeln mit Schwefelwasserstoff dunkelbraun.

Diese Färbungen beruhen darauf, dass die Laccainsäure mit Bariumchlorid und Calciumchlorid einen roten, mit Bleiacetat einen violetten, mit Bariumhydroxyd einen rotvioletten und mit Kupfersulfat einen tiefvioletten Niederschlag und mit Eisenchlorid braune, mit Borax eine tiefbordeauxrote Färbung gibt. Früher war denn auch ein sehr unreiner Kalk-Tonerdelack unter dem Namen Lac-dye oder Lac-lac im Handel, ein sehr ungeeigneter Farbstoff, aus dem übrigens *R. E. F. Schmidt* (1887) die Laccainsäure isolierte. Das Produkt ist jetzt aus dem Handel verschwunden.

Bemerkenswert ist, dass auch der Farbstoff der roten Bakterien, z. B. der von *Bacterium prodigiosum*, in saurer Lösung die Seide ganz ähnlich wie die Laccainsäure färbt.

Die Konstitution der Laccainsäure ist noch nicht erschlossen. Sie ist jedenfalls mit der Carminsäure verwandt, aber nicht mit ihr identisch. Selbst die Formel steht noch nicht fest, denn die Analysenzahlen stimmen ebenso auf die Formel von *Schmidt* ($C_{16}H_{12}O_8$) wie auf die von *Dimroth* ($C_{20}H_{14}O_{10}$); letztere hat allerdings mehr Wahrscheinlichkeit. Auch wir konnten nicht viel Neues dazu beibringen.

Die Tatsache, dass der Farbstoff keinen scharfen Schmelzpunkt gibt und sich nicht sublimieren lässt, brachte uns auf die Vermutung, er möchte vielleicht glycosidischen Charakter besitzen, aber darauf gerichtete Versuche zeigten, dass bei der Hydrolyse kein Zucker abgespalten wird. Wir konnten also die Natur einer Seitenkette, wenn solche vorhanden, nicht aufklären. Dass neben Hydroxylgruppen auch Carboxylgruppen vorhanden sind, zeigt das ganze Verhalten zu Reagentien. *Dimroth* nimmt 2 Carboxyl- und 2 Hydroxylgruppen darin an.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht keine Chrysamminsäure, so dass also das Skelett ein anderes sein muss, wie bei den Oxy-methyl-anthrachinonen der Abführdrogen. Giesst man die mit konz. Salpetersäure erhaltene Lösung in Wasser, so fällt ein Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert werden kann, und das Filtrat gibt an Äther einen stark gelbgefärbten Körper ab, dessen Lösung jedoch kein Bandenspektrum mehr gibt, aber auch Seide direkt färbt.

II. Alkoholperkolation.

Ist alles Wasserlösliche entfernt, so wird das Material mit Alkohol perkoliert und dadurch das gesamte Harz, der Riechstoff und ein zweiter Farbstoff, den *Tschirch* und *Farner* (1899) aufgefunden und Erythro-laccin genannt haben, in Lösung gebracht. Der etwas eingeeengte Auszug wird in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingegossen, das Ausgeflockte gut gewaschen, getrocknet und gepulvert, alsdann mit Quarzsand gemischt im *Soxhlet* mit Äther extrahiert. Diese Methode ist deshalb vorzuziehen, weil beim direkten Übergiessen mit Äther zwar zunächst die Extraktion normal verläuft, das Harz aber bald zu einem Kuchen zusammenballt und schliesslich schwammig wird. Es sieht so aus, als ob das Harz durch den Äther partiell in einen „Schwellkörper“ übergeführt würde, ähnlich dem, den *Tschirch* beim Hevea-Kautschuk beschrieben hat¹⁾ und der offenbar nur ein anderer Dispersitätsgrad ist. Es ist dies wohl *Funk's* „Lackstoff“.

1. Ätherextrakt.

Der schön goldgelb gefärbte Ätherextrakt liefert, vom Äther befreit, ein honigdickes gelbes Öl — offenbar der „flüssige Schellack“ von *Benedict* und *Ehrlich* —, aus dem sich bei längerem Stehen reichlich gelbe, langgestreckte, sehr schmale Blättchen von Erythrolaccin abscheiden.

¹⁾ *Tschirch*, Über natürlichen und künstlichen Kautschuk. Schw. Ch. Z. 1919, 153.

A. Der gelbe Farbstoff (Erythrolaccin).

Die abgedruckten Krystalle lassen sich von dem Harzöl leicht mittelst Chloroform trennen, in dem sie kaum löslich sind. Sie geben auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt, sind aber im Gegensatz zur Laccainssäure sublimierbar und liefern hierbei unter teilweiser Verkohlung rote, baumartig verzweigte, verfilzte Krystalle. Das Erythrolaccin löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Amylalkohol und Eisessig, nur spurenweise in Benzol und Chloroform, nicht in Toluol. Alkalien und Alkali-carbonate lösen mit schön dunkelvioletter Farbe. Bleiacetat fällt aus der alkoholischen Lösung einen violetten Niederschlag. Doch eignet sich die Bleifällung nicht zur Reindarstellung des Farbstoffes, da dieser ziemlich zersetzlich ist und z. B. beim Zerlegen des Bleilacks braun wird.

Das spektralanalytische Verhalten weicht von dem der Laccainssäure in bemerkenswerter Weise ab:

Die gelbe Lösung in Äther-Alkohol zeigt nur ein Band bei $\lambda = 0,510-0,485 \mu$, setzt man Natronlauge hinzu, wobei sich die Flüssigkeit rotviolett färbt, so treten zwei Bänder auf: Band I bei $\lambda = 0,615-0,590$, Band II bei $\lambda = 0,572-0,548 \mu$. Die prachtvoll blauviolette Lösung des Erythrolaccins in konz. Schwefelsäure gibt sogar 4 Bänder: Band I (dunkel) bei $\lambda = 0,680-0,640 \mu$, Band II (matt) bei $\lambda = 0,610-0,590 \mu$, Band III (etwas dunkler als II) $\lambda = 0,560-0,540 \mu$ und Band IV (sehr dunkel) bei $\lambda = 0,525$ bis $0,500 \mu$.

Die alkalische Lösung ist unbeständig. Aus Äther tritt der Farbstoff in Ammoniak mit roter Farbe über, welche Lösung ein breites Band zwischen $\lambda = 0,600$ und $0,525 \mu$ zeigt, ähnlich dem der *Bornträger'schen* Reaktion auf Oxy-methyl-anthrachinone¹⁾.

Die langen, schmalen, nadelartig gestreckten gelben Prismen des Erythrolaccins verlieren beim Trocknen im Trockenschrank auch bei 105° nur 6,1% Wasser.

Die so getrocknete Substanz, die nun nicht mehr gelb, sondern rötlichgelb gefärbt ist, ergab:

Ber. C 62,92	H 3,60%
Gef. „ 62,49; 62,68; 62,95	„ 3,44; 3,39; 3,59%

Die Molekularbestimmung (nach *Rast*) ergab: 279,9 und 290. $C_{15}H_{10}O_6$ verlangt 286.

¹⁾ *Tschirch*, Ber. d. deutsch. Pharmaz. Ges. 1898, Taf. 2.

Die Acetylierung lieferte ein Tetra-acetylderivat, grüne, schiefwinklige Täfelchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen. Die Analyse des Acetats ergab:

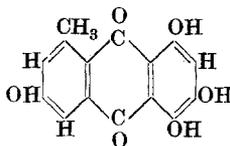
$C_{15}H_6O_2(OCH_3CO)_4$	Ber. C 60,77	H 3,99%
	Gef. „ 60,71	„ 3,82%

Die Molekularbestimmung (nach *Rast*) ergab 456. $C_{23}H_{18}O_{10}$ verlangt 454.

Dem Erythrolaccin kommt also die Formel:



zu. Es enthält kein Carboxyl, liefert mit Salpetersäure keine Chrysaminsäure und ist seinem ganzen Verhalten nach ein Tetraoxy-methyl-anthrachinon, etwa der Formel:



wenn wir Beziehungen zur Kernessäure und zur Carminsäure annehmen. Die Stellung des Methyls und der Hydroxyle ist noch zu ermitteln.

Das Erythrolaccin ist der Farbstoff, dem der Schellack seine eigenartige Farbe verdankt. Es färbt Seide nur schwach gelb.

B. Der Riechstoff.

Wenn auch im Eisschrank kein Erythrolaccin mehr aus der honigartig weichen Masse resp. dem Chloroformextrakt derselben auskrystallisiert, löst man in Alkohol und fällt die letzten Reste des Farbstoffes mit Bleiacetat heraus, entbleit dann mit Schwefelwasserstoff, zieht den Alkohol ab und löst in verdünnter Kalilauge. Wird diese alkalische Harzlösung mit Äther ausgeschüttelt, so tritt der Riechstoff an diesen über. Derselbe lässt sich sublimieren und krystallisiert in farblosen Tafeln. Beim Erhitzen desselben tritt der ausserordentlich charakteristische „Schellackgeruch“ hervor. Der Riechstoff ist nur in sehr geringer Menge vorhanden.

C. Der ätherlösliche Harzanteil.

Die durch Äther auch vom Riechstoff befreite alkalische Harzlösung wurde nun durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade ver-

seift. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure und einigen Tropfen Ammoniak möglichst neutral gemacht und dann mit Calciumchloridlösung versetzt. Die von dem Niederschlage abfiltrierte Lösung wurde angesäuert und der Niederschlag mit Äther geschüttelt. Zieht man dann den Äther ab und lässt das zurückbleibende gelbe Öl mit 30-proz. Kalilauge versetzt einige Zeit stehen, so scheidet sich nach einiger Zeit das Kaliumsalz einer Fettsäure in kleinen Nadelchen ab. Werden diese durch Salzsäure zerlegt und die Abscheidung aus verdünntem Alkohol unter Beihilfe von Tierkohle umkrystallisiert, so erhält man farblose, schiefwinklige, derbe Täfelchen vom Smp. 100—101°, die sich als die von *Tschirch* und *Farner* aus dem Stocklackharz isolierte Aleuritinsäure $C_{16}H_{32}O_5$ erwiesen, die die genannten Autoren als eine einbasische Oxyfettsäure erkannt hatten, und von der *Harries*¹⁾ zeigte, dass es Trioxy-palmitinsäure ist.

Der Kalkniederschlag wurde nun ebenfalls aus heissem Alkohol unter Beihilfe von Tierkohle umkrystallisiert, das Calciumsalz zerlegt und die freien Säuren mit Äther aufgenommen. Das Säuregemisch krystallisiert in halbkugeligen Nadelhaufen, schmilzt unscharf bei 57°, Molekulargewicht 292,3, Äquivalentgewicht, durch Titration ermittelt, 286,2 resp. 289,2, durch Calciumbestimmung ermittelt 272,7. Es handelte sich also um einbasische Säuren und die Acetylierung zeigte, dass wohl ein Gemisch von Mono- und Dioxy-palmitinsäure vorlag. Dass wir in der Tat ein Fettsäuregemisch in Händen hatten, zeigte die Tatsache, dass es sich durch fraktionierte Fällung mit Bleiacetat zerlegen liess. Aus den Bleifällungen wurde die Säure wieder abgeschieden und der Schmelzpunkt bestimmt.

I. Fraktion	1. Abscheidung	Smp. 76,5° Nadeln
	2. Abscheidung	Smp. 76,5—77° Nadeln
II. Fraktion	1. Abscheidung	Smp. 77°
	2. Abscheidung	Smp. 76,5—77° Nadeln
III. Fraktion		Smp. 64—66° amorph
IV. Fraktion		Smp. 58,5° amorph

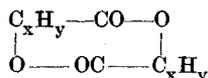
Die Abscheidungen vom Schmelzpunkt 76,5—77° wurden analysiert. Die Analyse ergab:

$C_{16}H_{32}O_5$	Ber. C	70,52	H	11,84%
	Gef. „	70,24; 70,06	„	11,74; 11,73%
Gefundenes Mol.-Gew. 272,2.				

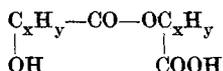
¹⁾ *Harries* und *Nagel*, Chem. Umschau 1922, 135; B. 55, 3833 (1922).

Diese Zahlen stimmen also auf Monooxy-palmitinsäure. Aber es unterliegt keinem Zweifel, dass daneben noch andere Fettsäuren vorhanden sind.

Harries nimmt an, dass sich im Stocklackharz die Oxy-fettsäuren in Lactidbindung finden, also nach dem Typus:



Aber sie könnten hier auch — und vieles, wie z. B. die leichte Aufspaltbarkeit durch blosses Stehenlassen mit Alkali sowie die Löslichkeit in Natriumbicarbonat, spricht hierfür — in Esterbindung vorliegen, nach dem Typus:



In dem in Äther löslichen Harzanteile ist also ein Gemisch von Estern (oder Lactiden?) verschiedener Oxypalmitinsäuren, jedenfalls eine Mono- und Trioxy-palmitinsäureverbindung vorhanden.

2. Der in Äther unlösliche, in Alkohol lösliche Harzanteil.

Schon durch die Untersuchungen von *Tschirch* und *Farner* war festgestellt worden, dass der Stocklack dadurch von allen andern Harzen abweicht, dass sein Reinharz aus aliphatischen Substanzen besteht, der Stocklack also ein Aliphato-retin¹⁾ ist.

Bringt man das Harz-Sandgemisch, nachdem es im *Soxhlet* vollständig mit Äther extrahiert ist, in den Perkolator und zieht es mit Alkohol aus, so geht das meiste Harz in Lösung und kann durch Eingiessen in salzsäurehaltiges Wasser leicht wieder ausgeflockt werden. Es stellt dann nach dem Trocknen und Verreiben ein grauweisses Pulver dar. *Tschirch* und *Farner* hatten das Harz durch Durchleiten von Wasserdampf durch die alkalische Lösung aufgespalten und neben einem braunen Öl, das sie nicht aufklären konnten, die Aleuritinsäure abgeschieden und deren prozentische Zusammensetzung festgestellt. Viel einfacher gelingt die Aufspaltung, wie *Harries* zeigte, durch einfaches Stehenlassen der Lösung des Harzes in fünffach normaler Kalilauge. *Harries* erhielt hierbei neben der Aleuritinsäure (C₁₅H₂₈(OH)₃COOH) die zweibasische Schellolsäure (C₁₅H₂₀O₆). Wir

¹⁾ Bezüglich der Terminologie sei auf *Tschirch*, Harze und Harzbehälter, verwiesen.
2. Aufl., Berlin 1906.

sind, da *Harries* sich jetzt mit diesem Harzanteil beschäftigt, der Sache nicht weiter nachgegangen, haben uns aber nach der neuen Methode Aleuritinsäure hergestellt und ihre Formel durch den Äthylester sichergestellt. Das abgeschiedene Kaliumsalz der Aleuritinsäure wurde zerlegt, die Aleuritinsäure umkrystallisiert, in absolutem Alkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Das durch Wasser abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse des in schönen langen Nadeln krystallisierenden, bei 57—58° schmelzenden Äthylesters $C_{15}H_{25}(OH)_3CO-OC_2H_5$ ergab:

$C_{15}H_{25}O_5$	Ber. C 65,0	H 10,9%
	Gef. „ 65,2	„ 10,87%

Die von *Harries* aufgestellte Formel für die Aleuritinsäure wird dadurch bestätigt.

Ferner haben wir festgestellt, dass der in Alkohol lösliche, in Äther unlösliche Harzanteil nichts an Natriumbicarbonat abgibt, also weder freie Aleuritinsäure noch einen Ester nach obigem Typ (d. h. mit einer freien Carboxylgruppe) enthält. Für diesen Anteil wird also die Lactidbindung wahrscheinlich.

3. Der in Alkohol unlösliche Anteil des Harzes.

Hat man das mit Quarzsand gemischte Harz nacheinander mit Äther und Alkohol erschöpft, so nimmt verdünnte Kalilauge nur sehr wenig noch aus dem Rückstand auf. Man erhält zwar auch hier durch Stehenlassen mit 30-proz. Kalilauge eine geringe Menge des Kaliumsalzes einer farblosen Säure, aber man erhält doch den Eindruck, dass es sich nicht um einen neuen Harzbestandteil handelt. Äther führt wohl nur, wie schon oben erwähnt, das Harzgemisch in einen andern Dispersitätsgrad über.

III. Das Wachs.

Bekanntlich kommt den Insekten in besonders hohem Masse die Fähigkeit zu Wachs zu bilden; namentlich die Läuse erzeugen es reichlich. Da das Wachs des Stocklack in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich ist, bleibt es in dem Rückstand der Alkoholperkolation der Droge zurück. Es ist ein Gemisch und kann durch siedenden Alkohol und Benzol getrennt werden. Xylol zieht das Gesamtwachs aus.

1. *Extraktion mit siedendem Alkohol.*

Siedender Alkohol nimmt beträchtliche Mengen des Wachses auf, welches sich beim Erkalten sogleich als farblose gallertige Masse ausscheidet, so dass mit dem Heisswassertrichter gearbeitet werden muss. Wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Wachsester in farblosen Blättchen (Smp. 82°). Wird der Ester durch alkoholisches Kali verseift, so fällt beim Erkalten ein Gemisch des Wachsalkohols und des Kaliumsalzes der Wachssäure aus, aus dem der Wachsalkohol mittelst Äther extrahiert werden kann. Der hierbei erhaltene Wachsalkohol schmolz umkrystallisiert bei 81—82° und ergab bei der Analyse:

C 81,24	81,74%
H 13,70	13,74%

Diese Zahlen und das ermittelte Molekulargewicht 362 und 368,5 stimmen ziemlich auf einen Alkohol $C_{24}H_{50}O$, der C 81,35, H 14,12%, Molekulargewicht 354,38 verlangen würde, und wir geben dieser Formel den Vorzug, da dadurch der Wachsalkohol, den wir Tachardiacerol getauft haben, zu dem sogleich zu erwähnenden Laccerol Gascard's $C_{32}H_{66}O$ in Beziehung tritt ($32 - \frac{1}{4}32 (8) = 24$) und sowohl die Analyse *Kauffmann's*¹⁾ wie die Molekulargewichtsbestimmungen besser auf diese Formel als auf die des Cerylalkohols $C_{26}H_{54}O$ stimmen, auf den *Dimroth* und *Sherndal*²⁾ ihre Analysen des Wachsalkohols des Kermes beziehen, die allerdings sehr ähnliche Zahlen (C 81,27 H 13,85%) aufweisen. Aber das Molekulargewicht der Cerylalkohols liegt höher (bei 382,41).

Vielleicht ist in diesem Anteile des Stocklack ein Gemisch mehrerer Wachsester vorhanden.

Über die aus der vom Wachsalkohol abgetrennten Wachsseife abgeschiedenen, bei 74—76° schmelzenden Wachssäure konnten wir uns noch kein abschliessendes Urteil bilden. *Kauffmann* hält sie für Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$. Er hat aber die Säure nicht analysiert und berechnet die Formel nur aus dem Bleisalz.

2. *Extraktion mit siedendem Benzol.*

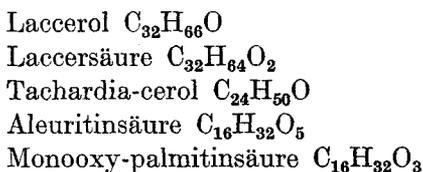
Nachdem der in siedendem Alkohol lösliche Wachsanteil entfernt war, wurde mit siedendem Benzol extrahiert. Auch hierbei gingen

¹⁾ i. M. C 81,26% H 14,28%. Vom Wachs des Schellacks. Diss. Bern 1887.

²⁾ A. 399, 60 (1913).

noch beträchtliche Mengen in Lösung. Dieser Anteil ist von *Gascard*¹⁾ studiert worden, der in ihm den Ester des Laccerols $C_{32}H_{66}O$ (Smp. 88°) und der Laccersäure $C_{32}H_{64}O_2$ (Smp. 95—96°) auffand.

Es ist bemerkenswert, dass die bisher aus dem Harz und Wachs isolierten Substanzen, was ihr Kohlenstoffskelett betrifft, in einfachen Verhältnissen zueinander stehen:



IV. Der Adsorptionsfarbstoff.

Wenn der Stocklack nacheinander mit Wasser, kaltem und siedendem Alkohol und Benzol erschöpft ist, hat der Rückstand eine schwarze Farbe angenommen. Behandelt man diesen mit verdünnter Kalilauge, so gehen beträchtliche Mengen eines Farbstoffes mit rotvioletter Farbe in Lösung. Wird die Lösung sofort mit Salzsäure versetzt, so lässt sich daraus ohne Schwierigkeit Laccainsäure darstellen. Der isolierte Farbstoff zeigt alle Eigenschaften dieser Säure, die chemischen und die spektralanalytischen. Die Häute haben einen Teil der Laccainsäure adsorbiert.

Nach der Extraktion mit Kalilauge bleiben nur die Reste des Skelettes der Tachardia übrig: *der Stocklack ist völlig abgebaut.*

Bern, Pharmazeutisches Institut der Universität.

¹⁾ C. R. 159, 258 (1914).

La réduction de la chryisine

par

Jean Piccard et Edgard Oppenheim.

(11. X. 23.)

Il est généralement assez difficile de faire agir de l'hydrogène naissant sur la pyrone et ses dérivés. La réduction de la chryisine¹⁾, par exemple, n'a pas encore été décrite.

*Baeyer et Piccard*²⁾ ont étudié la réduction de la diméthylpyrone: Le magnésium en solution acétique la transforme en une très belle matière colorante violette. *Baeyer et Piccard* ont analysé un perchlorate, un sulfate et le dérivé leuconique, ainsi que de nombreux dérivés d'oxydation, mais la constitution de la substance violette n'a pas encore pu être établie avec certitude.

Afin de compléter nos connaissances dans le domaine de la réduction des pyrones nous avons entrepris des essais avec la chryisine. Nous avons observé que celle-ci, traitée par du magnésium et de l'acide acétique glacial, est très facilement transformée. La solution jaune clair se teint rapidement en rouge. Nous avons isolé cette matière rouge et nous l'avons analysée. Nous ne connaissons pas sa constitution exacte, mais nous avons pu nous rendre compte qu'elle n'est absolument pas analogue à celle du corps décrit par *Baeyer et Piccard*: Le produit de réduction de la diméthylpyrone est formé par condensation de deux molécules de diméthylpyrone et élimination d'un atome d'oxygène par molécule. Le produit de réduction de la chryisine est formé uniquement par addition d'hydrogène. Il correspond donc bien plutôt au xanthidrol de *Richard Meyer et Erich Saul*³⁾.

L'étude de notre dérivé rouge de la chryisine ne contribuera donc pas à nous expliquer la constitution du dérivé violet de la diméthylpyrone et c'est pour cette raison que nous nous bornerons à publier ici très brièvement les résultats positifs de nos recherches sur la réduction de la chryisine.

¹⁾ *Jules Piccard*, Schweiz. polyt. Zeitschr. **9**, 137 (1864); v. *Kostanecki*, B. **26**, 2901 (1893).

²⁾ A. **384**, 208 (1911).

³⁾ B. **26**, 1279 (1893).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

On dissout 0,5 gr. de chryisine dans 25 gr. d'acide acétique glacial et l'on y ajoute peu à peu 1 gr. de magnésium en poudre. La solution se colore en rouge sombre et l'on précipite le produit de réduction par addition d'eau. Le précipité amorphe est filtré, lavé à l'eau et séché dans le vide. La purification, spécialement l'élimination d'un composé magnésien, se fait par dissolution dans de l'alcool et précipitation par de l'acide chlorhydrique dilué. On obtient ainsi un produit amorphe rouge foncé ou noirâtre, qui par pulvérisation devient rouge brique.

Ce produit de réduction est soluble dans l'acide acétique glacial, dans l'alcool, l'acétone et l'éther, mais il est insoluble dans le benzène. La solution dans l'acétone est un peu plus orange que celle dans l'acide acétique. Une addition d'alcali fait virer la coloration du côté de l'orange. Une petite quantité d'acide sulfurique dissous dans de l'acide acétique a le même effet sur la couleur. Dans l'acide sulfurique concentré la substance se dissout en jaune.

La substance est soluble — en jaune également — dans les alcalis aqueux, même dans le carbonate de soude dilué. Ces solutions sont précipitées par de l'acide chlorhydrique dilué, mais ce nouveau précipité ne paraît pas aussi pur que la substance précipitée de sa solution alcoolique.

Le point de fusion n'est pas net: 210° à 226°.

Le permanganate en solution alcoolique contenant un peu de carbonate de soude n'est décoloré que très lentement par notre substance. Celle-ci est donc beaucoup moins réductrice que la chryisine et presque aussi stable que la diméthylpyrone.

Analyse: Notre produit de réduction n'est pas absolument pur et il ne nous a pas été possible de l'obtenir à l'état cristallisé. Il contient encore environ 0,4% de magnésium.

I. *Détermination du poids moléculaire par cryoscopie:* 0,0592, 0,1668, 0,329 et 0,329 gr. de substance dissous dans 10, 10, 10 et 15 gr. d'acide acétique produisirent une dépression de 0,082°, 0,235°, 0,451° et 0,315°. Poids moléculaire trouvé: 274, 267, 277 et 264. Calculé pour l'hydrol de la chryisine, $C_{15}H_{12}O_4$, 256.

II. *Par ébullioscopie:* 0,671, 0,671 et 0,725 gr. de substance dissous dans 40, 40 et 40 gr. d'acétone produisirent une élévation de 0,11°, 0,10° et de 0,115°. Poids moléculaire trouvé: 274, 302 et 270.

III. *Combustion:* 0,2062 gr. subst. ont donné 0,5268 gr. CO_2 et 0,0949 gr. H_2O .

Calculé pour $C_{15}H_{12}O_4$ (hydrol)	C 70,31	H 4,68%
Calculé pour $C_{15}H_{14}O_4$	„ 69,74	„ 5,45%
Trouvé	„ 69,62	„ 5,17%

Malgré le résultat de cette combustion, nous sommes inclinés à admettre qu'il s'agit ici d'un hydrol de la chryisine. Un peu d'humidité qui se laisse difficilement éliminer ainsi qu'un certain pourcentage de magnésium trouvé effectivement dans les cendres expliquent suffisamment l'écart observé.

Conclusion: La chryisine se laisse réduire par du magnésium en solution d'acide acétique glacial. Le composé ainsi obtenu, une substance rouge, a sensiblement le même poids moléculaire que la chryisine. Il n'est donc pas analogue au composé que *Baeyer et Piccard* ont obtenu par réduction de la diméthylpyrone.

Lausanne, Labor. de chimie org. de l'Université.

Couleurs d'absorption de second ordre

par

Jean Piccard et Fernand de Montmollin¹⁾.

(11. X. 23.)

Les matières colorantes les plus simples sont jaunes. En effectuant dans leurs molécules certaines transformations, spécialement en remplaçant des groupes aminés par des groupes méthyl- ou phénylaminés, en un mot, en chargeant la molécule, on modifie la couleur: La nuance s'approfondit²⁾.

Si nous observons les spectres d'absorption caractéristiques pour chaque matière colorante, nous remarquons que les bandes d'absorption qui, pour le colorant jaune, se trouvaient dans le violet, se

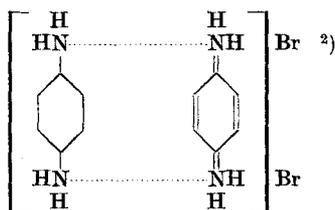
¹⁾ Un extrait de ce travail a été présenté à une conférence à Utrecht, extrait dont le compte-rendu se trouve dans le Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, **61**, 581 (1922).

²⁾ Nous envisageons comme approfondissement la succession des couleurs telle quelle se manifeste lorsque, partant d'un colorant jaune (de constitution simple), nous obtenons en chargeant progressivement la molécule, des colorants orangés, puis rouges, violets, bleus et verts. Nous disons par exemple que le violet est plus profond que le rouge et moins profond que le bleu.

déplacent vers le rouge au fur et à mesure que nous chargeons la molécule. Pour le colorant vert, l'absorption caractéristique est dans le rouge. Le déplacement des bandes provoque un approfondissement de la couleur.

Il y a douze ans environ, l'un de nous a cherché à savoir ce qui se passerait si on » dépassait « le vert. Allait-on arriver à un nouveau blanc, ou retomberait-on sur une des couleurs déjà rencontrées et laquelle? Etant donné la complexité des nouvelles molécules à obtenir, on pouvait s'attendre également à la formation de matières brunes ou noires. Il fallait donc trouver une classe de composés se prêtant spécialement à ces recherches. Les colorants verts du triphénylméthane sont déjà formés de molécules compliquées et *Piccard*, prévoyant les difficultés qu'il y aurait à charger encore de telles molécules, a préféré utiliser les sels mériquinoniques de la série *Wurster*.

Par oxydation de la p-phénylènediamine, *Piccard* venait d'obtenir le plus simple représentant de cette série: le bromure de mériquinone-diimonium¹⁾:



Ce sel est jaune. Les corps suivants étaient en partie connus par les travaux de *Wurster*³⁾, de *Willstätter* et *Piccard*⁴⁾ et de *Piccard*¹⁾. La série des sels de *Wurster* se trouvait ainsi épuisée sans qu'on fût parvenu plus loin que le vert (sel mériquinonique du dérivé tétraphénylé).

Les produits d'oxydation de la benzidine, par contre, n'avaient pas encore donné toute leur mesure, puisque, avec le dérivé diphenylé, on obtenait déjà un sel mériquinonique vert jaunâtre. Il suffisait donc pour dépasser le vert d'oxyder la tétraphényl-benzidine. En effet, les sels obtenus sont jaune orangé, et *Piccard*⁵⁾ donne au picrate la constitution:

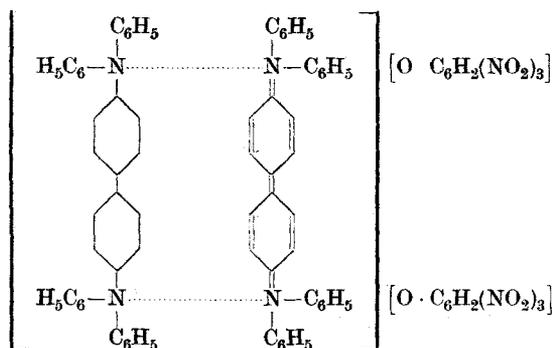
¹⁾ A. 381, 351 (1911).

²⁾ Nous emploierons dès à présent les formules de coordination dans lesquelles le N apparaît coordinativement tétravalent.

³⁾ B. 12, 1803, 1807, 2071 (1879); 19, 3195, 3217 (1886).

⁴⁾ B. 41, 1458 (1908).

⁵⁾ B. 46, 1847 (1913).



Pour distinguer ce nouveau jaune, qui réapparaît après un cycle de transformations, du jaune des matières colorantes simples, *Piccard* l'a nommé *Jaune de second ordre* et il a donné la définition suivante:

» Nous désignons sous le nom de couleur d'absorption de second ordre la couleur d'une substance appartenant à un groupe de matières colorantes dont les termes précédents ont déjà parcouru toutes les couleurs du spectre, du jaune au vert. »

Jusqu'ici nous n'avions avancé aucune hypothèse sur l'origine du phénomène décrit. Voici celle que maintenant nous proposons: Les couleurs d'absorption de premier ordre sont produites par une bande ou un groupe de bandes qui parcourent le spectre dans toute sa largeur, au fur et à mesure que la molécule du colorant devient plus lourde; en couvrant le violet, elles produisent la couleur complémentaire, le jaune. En couvrant le bleu, elles donnent naissance à l'orangé, et ainsi de suite. Quand la bande avance dans le rouge, il en paraît toujours une seconde dans le violet, et la couleur résultante est le vert. Le spectre de la couleur suivante aura donc une bande dans le violet, tandis que la première bande aura disparu dans l'infrarouge: nous observons alors un jaune de second ordre.

Ajoutons encore que *Piccard* et *Kharasch*¹⁾ ont préparé la p-nitrosotriphénylamine qui est rouge-orange de second ordre. On pouvait se demander s'il était encore utile de poursuivre des recherches dans cette voie. Si quelques exemples confirment la règle, la preuve n'est pas encore absolue qu'il ne s'agisse pas là d'une « fantaisie » d'une substance déterminée, plutôt que d'un phénomène régulier.

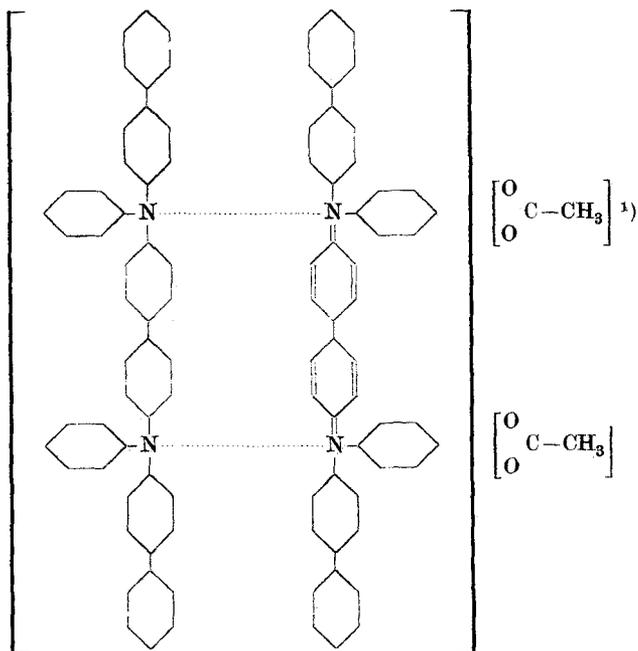
C'est dans le but de consolider encore cette théorie nouvelle que nous avons continué cette étude. Il suffira de démontrer que dans ce nouveau domaine de matières colorantes, les règles qui déterminent

¹⁾ Am. Soc. 40, 1074 (1918).

la couleur des corps sont les mêmes que celles qui furent établies pour les matières colorantes ordinaires. Les couleurs de cette nouvelle »gamme« doivent se succéder également dans l'ordre, jaune, orange, rouge, violet, etc.

Nous avons préparé des sels mériquinoniques par oxydation de molécules plus lourdes encore que la tétraphényl-benzidine.

En oxydant la biphényl-diphénylamine, nous sommes parvenus à isoler la dibiphényl-diphényl-benzidine. Cette dernière, oxydée en solution d'acide acétique, permet d'observer la formation d'un rouge de second ordre. Voici la formule de l'acétate mériquinonique :



L'ancienne règle de *Nietzki* peut donc s'appliquer aux couleurs de second ordre. La première bande d'absorption est suivie à une octave près par une seconde bande qui, en s'avancant dans le spectre, produit les mêmes couleurs que celles engendrées par la première. L'existence de cette seconde bande à nombre de vibrations double, rappelle bien le phénomène acoustique des sons harmoniques supérieurs.

Il va sans dire que le phénomène des couleurs de second ordre ne se produira pas toujours. Nous ne parlerons de couleurs de second

¹⁾ En écrivant ainsi les ions de l'acide acétique (identité des deux atomes d'oxygène) nous avons été inspirés par un travail de *Hantzsch*, voir B. 50, 1422 (1917).

ordre que lorsque dans un groupe de matières colorantes ayant passé par toutes les couleurs de la gamme, nous rencontrons après le premier vert un second jaune. Il arrive souvent que la structure d'une matière colorante soit trop compliquée pour produire un spectre simple. Nous obtiendrons alors des bruns ou des noirs longtemps même avant d'avoir parcouru toute la gamme des couleurs de premier ordre. Tel est le cas des noirs d'aniline.

Nos sels méridioniques se distinguent par la belle symétrie de leur molécule.

Les recherches qui pourront être entreprises pour élargir encore ce domaine devront toujours avoir pour point de départ des matières colorantes à grandes molécules, mais de structure aussi simple que possible.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

p-Nitrobiphényle.

Nous avons préparé le *p*-nitrobiphényle d'après *Lüddens*¹⁾. En suivant exactement ses indications, nous n'avons obtenu que de mauvais rendements. En effet, *Lüddens* recommande d'employer pour la nitration du biphényle de l'acide azotique rouge fumant; cet acide est trop oxydant. Voici comment nous avons opéré:

Dissoudre 50 gr. de biphényle dans 200 gr. d'acide acétique glacial chaud. Laisser refroidir la solution à 30°. Ajouter alors un mélange de 40 gr. d'acide azotique concentré ($D = 1,45; = 77\% \text{ NO}_3\text{H}$) et 60 gr. d'acide acétique glacial. La réaction s'amorce d'elle-même. Faire cristalliser le *p*-nitrobiphényle par refroidissement. En ajoutant de l'eau aux eaux-mères, on récupère encore une petite quantité du dérivé nitré. Nous avons obtenu ainsi 48 gr. de produit brut. Rendement 75%. Purification par cristallisation dans l'alcool. Le *p*-nitrobiphényle ainsi isolé est presque incolore. P. d. f. 115°.

p-Aminobiphényle.

Préparé d'après *Schlenk*²⁾ par réduction du dérivé nitré. Meilleur solvant pour la cristallisation: ligroïne.

p-Jodobiphényle.

Préparé d'après *Schlenk* également, par diazotation du dérivé aminé.

¹⁾ B. 8, 871 (1875).

²⁾ A. 368, 303 (1909).

Biphényle-diphénylamine.

Nous avons préparé cette amine tertiaire par une méthode analogue à celle qu'ont employée *Irma Goldberg* et *M. Nimerovski*¹⁾ pour la synthèse de la triphénylamine: Dans un ballon rond de 150 cm³, surmonté d'un réfrigérant à air, nous avons chauffé pendant 10 heures au bain d'huile à 230° (thermomètre dans l'huile) un mélange de 4,3 gr. de diphénylamine, 6 gr. de p-iodobiphényle, 20 gr. de nitrobenzène, 18 gr. (ajouté en trois fois) de carbonate de potasse et 0,1 gr. de cuivre catalytique. Le nitrobenzène et l'iodobiphényle non transformé sont chassés par distillation à la vapeur d'eau. Refroidi, le produit de la réaction se prend en une masse brune que nous avons lavée à l'eau. La solution aqueuse (qui servira à contrôler la marche de la réaction) contient l'iodure et le carbonate de potassium; ce qui n'est pas soluble dans l'eau contient à côté de l'amine tertiaire, un peu de diphénylamine non transformée et le cuivre catalytique. Cette portion est dissoute dans le benzène bouillant, séchée avec du sulfate de sodium anhydre, puis filtrée. Le benzène est distillé dans un courant de bioxyde de carbone. Reste un liquide sirupeux noir qui se solidifie bientôt en une masse amorphe que l'on dissout dans l'acide acétique bouillant. Par refroidissement, l'amine tertiaire est précipitée à côté d'un peu de diphénylamine. Le mélange des deux substances est traité par l'alcool bouillant dans lequel la base secondaire seule est soluble.

La biphényl-diphénylamine obtenue n'est pas encore pure. Une seconde cristallisation, dans l'acétone cette fois, nous a donné un produit faiblement coloré en jaune, qui fut analysé. P. d. F. 110°.

Analyse n° 1.

0,1594 gr. subst. ont fourni 0,5213 gr. CO₂ et 0,0880 gr. H₂O
 C₂₄H₁₉N Calculé C 89,72 H 5,92%
 Trouvé „ 89,19 „ 6,17%

Nous avons purifié encore ce produit en le dissolvant dans beaucoup d'acide acétique glacial chaud (1 gr. d'amine dans 50 cm³ d'acide). Nous avons recueilli ainsi de très beaux cristaux à peine colorés, de près de 1 cm de longueur (P. d. F. 114°), qui furent également analysés.

Analyse n° 2.

0,1662 gr. subst. ont fourni 0,5440 gr. CO₂ et 0,0904 gr. H₂O
 0,3098 gr. subst. ont fourni 12,0 cm³ N₂ (14°, 715 mm.)
 C₂₄H₁₉N Calculé C 89,72 H 5,92 N 4,36%
 Trouvé „ 89,27 „ 6,09 „ 4,33%

Remarque. — Toutes nos analyses (aussi bien C et H que N) ont été faites avec du chromate de plomb.

¹⁾ B. 40, 2452 (1907).

Dans la préparation que nous décrivons, le rendement en matière brute atteint 87% et en substance cristallisée dans l'acétone, 72% de la théorie.

Pour contrôler la marche de la réaction, nous avons titré la solution d'iodure (obtenue lors de la distillation à la vapeur d'eau) par l'azotate d'argent. Cela nous permettait de nous rendre compte de la quantité d'amine tertiaire réellement formée. Dans la préparation en question, le titrage nous donnait un rendement de 92%.

Solution aqueuse d'iodure: 200 cm³
 10 cm³ de cette solution nécessitent 9,7 cm³ de NO₃Ag 0,1-n.
 correspondant à 0,12 gr. d'iode (sous forme de IK)
 calculé 0,13 gr. Rendement: 92%.

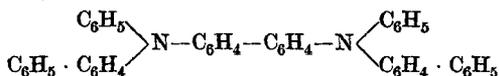
Il est inutile et même nuisible de chercher à améliorer ce rendement en prolongeant le temps de la réaction, car la quantité de matière résineuse augmente dans de telles proportions que la purification de l'amine tertiaire en est rendue très onéreuse, et que la quantité de produit finalement isolé est plus faible que si l'on opère suivant les conditions précitées.

Propriétés de la biphényl-diphénylamine.

Très soluble à froid déjà, dans le benzène, le chloroforme et l'éther. Soluble à chaud dans l'acétone. Presque insoluble dans l'alcool froid. Soluble dans 80 parties d'acide acétique glacial à 20° environ avec une légère coloration verte due à une oxydation.

Donne avec la chloranile en solution benzénique, un produit d'addition vert jaunâtre. La coloration disparaît par addition de plus grandes quantités de benzène. — Coloration bleu verdâtre avec l'acide sulfurique conc. Par oxydation, la solution acétique devient rouge puis verte.

Dibiphényl-diphényl-benzidine.



Première méthode.

Nous avons obtenu cette « benzidine » tout d'abord par oxydation de la biphényl-diphénylamine. La méthode suivie est analogue à celle que *Wieland* mit au point lorsqu'il prépara la tétraphényl-benzidine par oxydation de la triphénylamine¹⁾.

Nous avons dissous 1 gr. de biphényl-diphénylamine dans 80 cm³ d'acide acétique glacial chaud. La solution refroidie à 10° (sursaturée)

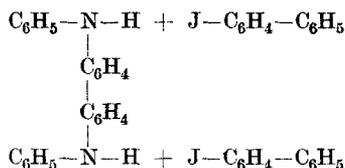
¹⁾ *Wieland et Müller*, B. 46, 3301 (1913).

est oxydée par 0,5 gr. de bichromate de sodium (dissous dans 1 cm³ d'eau plus 10 cm³ d'acide acétique glacial). Pendant l'oxydation, la solution passe du rouge au vert. Deux minutes plus tard, nous avons ajouté 20 gr. environ de poudre de zinc pour réduire le sel holoquinonique formé. Nous avons dilué par addition d'eau puis extrait la base au chloroforme. La solution chloroformique, fortement fluorescente, est lavée successivement à l'eau, à l'acide chlorhydrique dilué et au carbonate de sodium. Nous l'avons ensuite séchée et filtrée. Le chloroforme est chassé par distillation. Dès que les deux tiers environ eurent passé, nous avons ajouté 50 cm³ d'alcool chaud pour que la « benzidine » n'adhère pas aux parois et nous avons chassé le reste du chloroforme. La « benzidine » fut recristallisée dans l'acide acétique glacial. Rendement 0,2 gr. La substance est brunâtre et le point de fusion n'est pas encore net (135° à 140°). Nous en avons quand même fait une analyse provisoire :

0,1672 gr. subst.	donnèrent 0,5449 gr. CO ₂	et 0,0844 gr. H
0,1656 gr. subst.	donnèrent 0,5383 gr. CO ₂	et 0,0867 gr. H
C ₄₈ H ₃₆ N ₂	Calculé C 90,00	H 5,62%
	Trouvé „ 88,88; 88,70	„ 5,65; 5,86%

Deuxième méthode.

Nous avons fait agir de l'iodobiphényle sur de la diphenyl-benzidine :



Nous avons chauffé dans un bain d'huile un mélange de 1,2 gr. de diphenyl-benzidine, 1,7 gr. de iodobiphényle, 8 gr. de nitrobenzène, 9 gr. de carbonate de potasse et de 0,1 gr. de cuivre catalytique. Pour les détails voir plus haut (biphényl-diphénylamine). Contrôle de la marche de la réaction : 7,2 cm³ de nitrate d'argent 0,1-n. correspondant à 0,09 gr. d'iode, calculé 0,77 gr. Rendement 11,7%. La réaction marche donc moins bien de cette façon. En outre la « benzidine » isolée n'est pas plus pure que le produit obtenu d'après la première méthode. C'est pourquoi nous avons abandonné cette seconde méthode, après avoir toutefois identifié la « benzidine » par son point de fusion et par ses réactions.

Troisième méthode.

Cette troisième méthode qui consiste à faire réagir deux molécules de biphényl-phénylamine sur une molécule de p-,p'-di-iodobiphényle fait l'objet de recherches qui ne sont pas encore terminées.

Propriétés de la dibiphényl-diphényl-benzidine.

Cette « benzidine » est insoluble dans l'alcool et l'éther; assez soluble dans l'acide acétique glacial; très soluble dans le benzène et le chloroforme. Toutes ces solutions montrent une belle fluorescence violette, qui est excitée par les rayons ultraviolets à la limite du spectre visible. Par oxydation en solution d'acide acétique glacial on obtient un produit méri-quinonique rouge, puis un produit holo-quinonique vert.

Picrate de méri-dibiphényl-diphényl-diphénoquinone-diimonium.

Ce picrate a été préparé de la même façon que le sel correspondant de la tétraphényl-benzidine¹⁾. Nous avons dissous 0,2 gr. de dibiphényl-diphényl-benzidine dans 200 gr. d'acide acétique glacial chaud. La « benzidine » est ensuite oxydée par du bichromate de soude (0,6 cm³ d'une solution acétique à 3% de Na₂Cr₂O₇+2 aq.). La solution oxydée a toutes les propriétés que la constitution du corps méri-quinonique fait prévoir: elle n'est pas fluorescente et donne par réduction la « benzidine » fluorescente. Par oxydation on obtient le sel holo-quinonique vert. Par addition d'eau le composé leucoïque (la « benzidine » elle-même) précipite sous forme de base, tandis que le composant holo-quinonique reste en solution et provoque la coloration verte caractéristique. On peut de même scinder le sel méri-quinonique par addition d'acide sulfurique concentré: la solution prend alors une coloration verte un peu bleuâtre. Toutes ces réactions mettent hors de doute que nous avons bien obtenu le corps méri-quinonique recherché.

Nous avons pourtant essayé de l'isoler à l'état cristallisé: la solution acétique fut additionnée d'un excès d'acide picrique, et le picrate mériquinonique précipité par l'eau. Le picrate est rouge, soluble dans l'acide acétique avec coloration rouge également. Il présente toutes les réactions que nous venons de décrire; mais nous n'avons pu malheureusement l'obtenir qu'à l'état amorphe, ce qui rendait impossibles de bonnes analyses. En outre ce picrate méri-quinonique est peu stable.

Lausanne, Labor. de Chimie org. de l'Université.

¹⁾ B. 46, 1858 (1913).

Réaction qualitative des halogènes dans les corps organiques

par

Jean Piccard et Fernand de Montmollin.

(11. X. 23.)

La méthode habituellement employée en chimie organique pour la recherche des halogènes consiste à chauffer dans la flamme d'un bec *Bunsen* un fil de cuivre préalablement plongé dans la substance organique. En présence d'halogènes, il se forme de l'halogénure de cuivre qui colore la flamme en vert. Dans beaucoup de cas toutefois, la substance se volatilise avant d'avoir été décomposée et le sel de cuivre ne peut se former.

Voici comment nous opérons dans de pareils cas: nous plaçons dans la flamme, à 1 cm. au-dessus de la substance un petit treillis de cuivre, qui, attaqué par l'halogène que contient la flamme, colore cette dernière en vert.

Si la substance, riche en carbone, rend la flamme éclairante, il est plus avantageux de faire l'opération décrite au moyen de deux becs *Bunsen*; le premier (petite flamme) sert à décomposer la substance et à produire l'halogénure de cuivre. Le deuxième (flamme plus grande), incliné sur le premier, sert à déceler l'halogénure de cuivre formé dans la flamme inférieure.

S'agit-il de découvrir la présence d'halogénures volatils dans un liquide comme le benzène, voici de quelle façon nous modifions notre méthode: nous introduisons à l'extrémité supérieure d'un tube à combustion placé verticalement, un cylindre de papier-filtre imbibé du liquide à analyser. L'air saturé des vapeurs du liquide descend dans le tube, et sort à l'extrémité inférieure par un petit tube recourbé et effilé, au bout duquel on allume les gaz. Nous plaçons dans cette flamme un tout petit treillis de cuivre, au-dessus duquel la flamme d'un *Bunsen* incliné prend une superbe coloration verte, si le liquide contenait de l'halogène. Cette réaction est très sensible; si, par exemple, nous ajoutons des quantités minimales de fluorobenzène à du benzène, nous obtenons encore une très belle coloration de la flamme, tandis qu'avec la méthode ordinaire, le fluorobenzène même pur ne donne pas de réaction.

Lausanne, Labor. de Chimie organique de l'Université.

La formation du noir d'aniline, une réaction bimoléculaire

par

Jean Piccard et Fernand de Montmollin.

(11. X. 23.)

On peut classer les nombreux produits d'oxydation de l'aniline en quatre séries:

1^o Produits monomoléculaires:

phénylhydroxylamine, nitrosobenzène, nitrobenzène, etc.

2^o Produits bimoléculaires:

azoxybenzène, azobenzène, phényl-quinone-diimine, etc.

3^o Produits tétramoléculaires:

éméraldine.

4^o Produits octomoléculaires:

noirs d'aniline (formules de *Willstätter*).

Selon le mode d'oxydation, on obtient des corps appartenant à l'un ou l'autre de ces quatre groupes. Avec une solution sulfurique de bichromate de potassium spécialement (conditions établies par *Nietzki*) l'oxydation va jusqu'aux noirs octomoléculaires dont la constitution a été déterminée par *Willstätter*.

La question se pose maintenant de savoir de quel degré est la réaction dans laquelle l'aniline est oxydée. Le VIII^e degré est évidemment exclu. Restent les I^{er}, II^e, et IV^e degrés.

Stefan Goldschmidt admet qu'il se forme d'abord le radical $C_6H_5 \cdot NH-$ ou $C_6H_5 \cdot N=$ ¹⁾. (Réaction du I^{er} degré par rapport à l'aniline). Ces molécules représentent donc d'après lui un stade intermédiaire dans la formation du noir d'aniline. *Goldschmidt* a appuyé son hypothèse d'une série de travaux ayant pour but d'isoler le radical $C_6H_5 \cdot N=$ ou tout au moins un produit d'addition de ce dernier.

¹⁾ B. 53, 28 (1920).

Il faut insister ici sur le fait que les oxydations dont parle *Goldschmidt* ont été faites en solutions éthérée par du dioxyde de plomb. L'auteur en tire la conclusion générale que le premier stade de l'oxydation de l'aniline est représenté par un radical monomoléculaire.

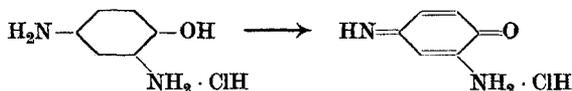
La colorimétrie pourrait nous offrir un moyen de déterminer le degré de la réaction en question et de savoir si la première phase dans l'oxydation de l'aniline était représentée par une réaction monomoléculaire



ou par une réaction bimoléculaire

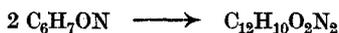


Précisons les principes suivant lesquels nous avons opéré. Supposons une base organique comme le diaminophénol donnant par oxydation, en réaction monomoléculaire, une matière colorée, dans ce cas spécial l'amino-quinone-imine



Appelons V_1 la vitesse de réaction dans des conditions déterminées. Si nous doublons la concentration du diaminophénol, la vitesse de réaction devient deux fois plus grande, égale à V_2 .

Supposons à présent une base organique comme le p-amino-phénol, donnant par oxydation en réaction bimoléculaire une matière colorée, phénylamino-quinone-imine. Doublons la concentration de la base, la vitesse de réaction devient quatre fois plus grande, parce qu'elle est proportionnelle à la concentration de chacune des deux molécules réagissantes.



Dans le cas d'une réaction trimoléculaire, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de chacune des trois molécules réagissantes, donc proportionnelle à la 3^{ème} puissance du rapport des concentrations.

D'une façon générale, lorsqu'on double la concentration des molécules participant à une réaction du X^{ème} degré, les vitesses de réaction dans les deux solutions considérées sont liées par le rapport:

$$V_2 = V_1 \cdot 2^x$$

d'où l'on tire:

$$x \cdot \log. 2 = \log. \frac{V_2}{V_1} \qquad x = \frac{\log. \frac{V_2}{V_1}}{\log. 2}$$

Il est évident qu'on peut aussi augmenter le rapport des concentrations dans d'autres proportions que celui de 1. à 2, par exemple, 1 à *n*. Cela nous mène à la formule générale:

$$x = \frac{\log. \frac{V_2}{V_1}}{\log. n}$$

Cette formule permet de déterminer le degré d'une réaction, si l'on connaît le rapport des deux vitesses de réaction de deux solutions différemment concentrées. (Dans notre cas, les concentrations sont dans le rapport 1 à 2.)

Dans la méthode colorimétrique ordinaire, la solution à observer est comparée à une solution » type « de la couleur de laquelle on cherche à se rapprocher le plus possible, en variant la hauteur d'une des colonnes de liquide. Cette méthode a l'inconvénient d'être assez subjective, puisqu'elle dépend de la plus ou moins grande habileté de l'observateur à comparer deux colorations de nuances souvent différentes. Dans notre cas, du reste, il était impossible d'opérer de cette façon, puisque la couleur de la solution à observer était fonction du temps et que la rapidité avec laquelle la coloration augmentait empêchait qu'on pût saisir avec une précision suffisante la hauteur de liquide correspondant à l'égalité de coloration.

Nous avons précisément utilisé ce fait que la couleur changeait durant la réaction, fait qui primitivement semblait un obstacle pour effectuer nos mesures; nous notions au bout de combien de temps les rayons lumineux étaient complètement absorbés par le noir d'aniline qui se forme. (*» Temps d'extinction «*). C'était là un avantage certain sur la méthode colorimétrique ordinaire.

En effet, il est relativement facile de saisir l'instant précis où il y a extinction, tandis qu'il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, d'amener deux solutions à égalité de coloration, si l'intensité et la nuance de l'une varient avec le temps.

Voici comment nous avons opéré. Disposant d'une série d'éprouvettes jaugées, à fond plat, nous versions dans chacune d'elles 1 cm³ d'une solution d'aniline, puis oxydions l'aniline par des volumes différents d'une même solution de bichromate de potassium dans l'acide sulfurique dilué. (Voir proportions plus bas.)

Dans le but d'éviter l'éclairage latéral, nous avons construit une chambre noire, ne laissant libres que l'ouverture et le fond de l'éprouvette. Pour faciliter les observations, nous avons disposé au-dessous des éprouvettes un papier rayé de bandes noires et blanches. Nous notions comme instant d'extinction celui où il n'était plus possible de distinguer les deux espèces de bandes.

En outre, pour que la couleur du bichromate (toujours en grand excès dans nos solutions) ne fausse pas les observations, nous étions obligés de ne travailler qu'avec de la lumière jaune qui n'est pas absorbée par le bichromate. C'est pourquoi nous avons placé entre les éprouvettes et le papier noir et blanc une solution concentrée de bichromate.

Voici les concentrations des solutions employées :

Solution d'aniline: Aniline 2 cm³; Acide sulfurique concentré 5 cm³; Eau 93 cm³.

Bichromate de potassium: Nos solutions contenaient 0,04 à 6,4% de bichromate de potassium et 10% d'acide sulfurique.

Nous avons vu qu'on détermine le degré de la réaction par comparaison de deux vitesses de réaction correspondant à deux concentrations différentes (liées dans notre cas par le rapport 1 à 2). Dans les tabelles qui suivent, on peut voir que nous avons fait plusieurs déterminations avec des volumes différents de la même solution de bichromate. Pour opérer avec des volumes de 5, 10, 20, 40, 80 cm³, nous ajoutions à 1 cm³ d'aniline 4, 9, 19, 39, 79 cm³ de bichromate. De ce fait la concentration du bichromate n'était pas rigoureusement la même dans les diverses observations, et les temps notés nécessiteraient une correction, sensible pour les petits volumes seulement.

Si la vitesse de réaction était proportionnelle à la concentration du bichromate, cette correction serait encore appréciable. Mais en jetant un coup d'œil sur les tabelles, on voit que la vitesse de réaction est loin d'être proportionnelle à la concentration du bichromate (nous n'avons pas établi la loi exacte); de ce fait les corrections deviennent négligeables.

Solution d'aniline en cm ³	Solution bichromate en cm ³	Temps d'extinction en secondes	Degré de la réaction
<i>1^o Solution à 0,04% de bichromate</i>			
2	8	294	2,07
2	18	620	2,18
2	38	1410	2,19
2	78	3210	
<i>2^o Solution à 0,2% de bichromate</i>			
1	4	134	2,16
1	9	300	
1	19	1024	2,76
<i>3^o Solution à 0,4% de bichromate</i>			
1	4	112	
1	9	283	2,02
1	19	919	2,71
<i>4^o Solution à 0,8% de bichromate</i>			
1	4	99	2,43
1	9	267	
1	19	834	2,64
1	39	2880	2,77
<i>5^o Solution à 1,6% de bichromate</i>			
1	4	85	2,58
1	9	256	
1	19	514	2,07
1	39	1274	2,32
1	79	2933	2,20
<i>6^o Solution à 3,2% de bichromate</i>			
1	4	70	1,67
1	9	110	
1	19	206	1,86
1	39	355	1,78
1	79	725	2,03
<i>7^o Solution à 6,4% de bichromate</i>			
1	9	48	
1	19	80	1,76
1	39	130	1,70
1	79	210	1,70

On pouvait reprocher à notre méthode et aux conclusions tirées des résultats obtenus le fait que nous n'avions pas prouvé l'absence de réaction monomoléculaire rapide précédant la réaction bimolé-

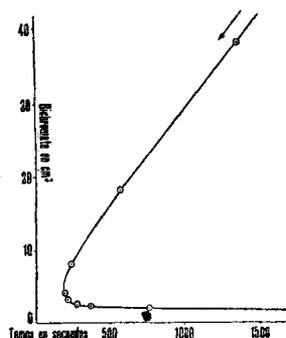
culaire. L'hypothèse que par une réaction rapide l'aniline pouvait fort bien se transformer en un produit contenant un seul anneau de benzène (réaction du 1^{er} degré) était encore soutenable. Il est évident que dans ce cas les observations faites ne pouvaient se rapporter qu'à la deuxième réaction, puisque celle-là seule n'est pas instantanée et peut être par conséquent mesurée.

Connaissant le temps nécessaire à la formation du noir dans un cas donné, nous pouvions facilement « couper » l'oxydation avant la fin de la réaction. Ainsi, et si l'hypothèse que nous voulions réfuter était juste, nous ne devions pas retrouver, après avoir arrêté la réaction, d'aniline non transformée. Or, à côté du noir, nous avons isolé, non pas un dérivé monomoléculaire de l'aniline, mais l'aniline elle-même.

Pour « couper » la réaction, nous avons ajouté l'hydrate de baryum qui précipite les acides chromique et sulfurique, mettant en liberté l'aniline non transformée. Après avoir filtré les sels insolubles et le noir d'aniline, nous avons identifié l'aniline résiduelle par ses réactions qualitatives et son produit acétylé.

Nous avons vu précédemment qu'en ajoutant à 1 cm³ de solution d'aniline des volumes de plus en plus faibles de solution de bichromate, la vitesse de réaction augmentait et le temps d'extinction diminuait. En ajoutant des volumes toujours plus petits de bichromate, nous devons forcément arriver à un moment où la quantité de noir formé était trop faible pour provoquer l'extinction. Avant ce moment déjà, les temps d'extinction devaient diminuer moins rapidement, puis devaient même croître pour devenir enfin infiniment grands. C'est ce que l'expérience a confirmé, et ce que la courbe ci-contre exprime.

Solution d'aniline en cm ³	Solution de bichromate en cm ³	Temps d'extinction en secondes
<i>Solution à 0,04% de bichromate.</i>		
2	78,0	3129
2	38,0	1340
2	18,0	558
2	8,0	235
2	4,0	195
2	3,0	208
2	2,5	270
2	2,3	360
2	2,0	750
2	1,0	plus d'extinc.



Nous basant sur le fait qu'une molécule d'aniline nécessite 1,25 atome d'oxygène pour être transformée en noir¹⁾, nous avons calculé approximativement d'après la dernière expérience la quantité minimum de noir capable d'intercepter les rayons lumineux (1,5 cm³ solution bichromate à 0,04%).

0,6 mgr. de bichromate, donnant 0,4 mgr. de noir, suffisent à provoquer l'extinction. Nous voyons donc que dans tous nos essais, au moment de l'extinction, il y a environ 0,4 mgr. de noir formé.

Dans les essais 3, 4, 5, 6, 7 (voir tabelles) la quantité de bichromate employée est de 80 à 8000 fois plus grande que celle qui est nécessaire à la production de 0,4 mgr. de noir d'aniline. La concentration des solutions de bichromate peut donc être considérée comme rigoureusement constante pendant toute la durée de l'observation.

Dans les essais 1 et 2, l'excès de bichromate (5 à 60) est encore suffisant pour que nous puissions admettre que la diminution de la concentration n'a pas d'influence sensible sur la vitesse de réaction.

On pouvait se demander encore jusqu'à quel point les résultats obtenus dépendaient de l'acidité — choisie arbitrairement — des solutions. Pour répondre à cette question nous avons fait encore deux séries d'essais, l'une en solution plus acide, l'autre en solution beaucoup moins acide que les séries 1 à 7.

Solution d'aniline en cm ³	Solution bichromate en cm ³	Temps d'extinction en secondes	Degré de la réaction
<i>8^o Bichromate: 5 gr.; SO₄H₂ conc. 5 cm³; Eau 245 cm³</i>			
1	4	317	1,94
1	9	610	2,08
1	19	1285	2,01
1	39	2595	
<i>9^o Bichromate: 5 gr.; SO₄H₂ conc. 50 cm³; Eau 200 cm³</i>			
1	4	72	2,12
1	9	157	2,02
1	19	319	2,28
1	39	776	

¹⁾ Willstätter, B. 42, 2147 (1909).

Nous constatons que la vitesse de réaction augmente fortement avec l'acidité, mais que le degré de réaction n'en est pas affecté.

Les écarts constatés entre les degrés de réaction sont trop grands pour pouvoir être attribués à des erreurs d'observation. Il faut donc en conclure que le mécanisme d'oxydation de l'aniline est compliqué. On pourrait au premier abord admettre la présence simultanée de deux réactions, l'une mono-, l'autre tétra-moléculaire. Dans ce cas, la réaction tétramoléculaire, dans chacune de nos séries d'observations, diminuerait d'importance vis-à-vis de la réaction monomoléculaire au fur et à mesure que le volume augmenterait. Les chiffres exprimant le degré de réaction devraient donc diminuer très fortement dans chaque série, ce qui n'est pas le cas.

Conclusion: Dans la formation du noir d'aniline la première étape de l'oxydation de l'aniline est représentée par une réaction essentiellement bimoléculaire.

En reprenant l'étude de la formation du noir d'aniline, nous avons constaté que la réaction est autocatalytique, phénomène qui nous avait échappé jusqu'alors, et qui n'est pas sans influence sur les conclusions théoriques que l'on pourrait tirer de nos observations.

La vitesse d'une réaction autocatalytique va en croissant et atteint facilement une grandeur vis-à-vis de laquelle la vitesse initiale de la réaction peut être négligée.

A ce moment, la vitesse de réaction est proportionnelle à la vitesse initiale et à la quantité de catalyseur formé. Si la réaction initiale était monomoléculaire, la vitesse de réaction serait au moment envisagé proportionnelle à la quantité initiale d'aniline¹⁾ et à la quantité d'aniline déjà oxydée. Cette dernière est au moins proportionnelle à la quantité initiale d'aniline; donc la vitesse de réaction observée est au moins proportionnelle au carré de la concentration de l'aniline: nous aurons donc une réaction pseudopolymoléculaire, c'est-à-dire que la réaction peut être monomoléculaire dans le sens des travaux de *Goldschmidt*, mais bimoléculaire au point de vue de la vitesse de réaction.

¹⁾ En admettant naturellement que l'aniline reste en grand excès.

Dans notre travail nous avons constaté que la réaction est bimoléculaire et il nous faut admettre que le phénomène est extrêmement complexe (nous n'avons aucune preuve qu'il n'y ait qu'un seul catalyseur). Donc, avant d'avoir accumulé un plus grand matériel expérimental, on ne peut tirer de conclusions sur les produits intermédiaires de l'oxydation de l'aniline.

Lausanne, Labor. de Chimie organique de l'Université.

L'influence de l'acide oxalique sur la formation du noir d'aniline

par

Jean Piccard.

(11. X. 23.)

Comme nous l'avons vu dans la communication précédente, l'acide chromique n'oxyde l'aniline que lentement.

Nous avons par contre observé qu'après avoir mélangé les solutions de chlorhydrate d'aniline et de bichromate de soude, on peut accélérer la réaction d'une façon tout à fait surprenante, si l'on ajoute à ce mélange une très petite quantité d'acide oxalique ou d'oxalate d'ammonium¹⁾. La nouvelle vitesse de réaction devient facilement 40 fois plus grande que celle que l'on observe sans addition d'acide oxalique. Notre première hypothèse sur l'origine de ce phénomène le rapprochait d'une réaction assez semblable: L'augmentation de la rapidité avec laquelle le chlorure de titane $TiCl_3$ réduit les matières colorantes si l'on y ajoute certains acides bivalents²⁾. Les deux phénomènes, même s'ils ont une analogie, ne sont pourtant pas identiques: La réduction des matières colorantes par le chlorure de titane n'est pas seulement accélérée par certains acides organiques bivalents, mais aussi — et surtout — par l'acide fluorhydrique, et cet acide est sans effet sur la

¹⁾ Les acides tartrique, lactique, citrique et bien d'autres acides organiques polyvalents ont un effet semblable.

²⁾ Piccard, B. 42, 4341 (1909).

formation du noir d'aniline. Cette activité spéciale des acides organiques bivalents nous a aussi fait penser à la possibilité de deux réactions accouplées: L'acide oxalique étant lui-même un réducteur pouvait être oxydé parallèlement à l'aniline. Un essai quantitatif nous a montré que ce n'est pas le cas; on obtient exactement la même quantité de noir d'aniline si l'on fait réagir une quantité déterminée de bichromate sur un excès de chlorhydrate d'aniline en présence d'acide oxalique ou sans ce dernier. La seule différence entre les deux réactions réside dans la plus grande rapidité de la première. Il nous reste donc deux possibilités d'expliquer le phénomène, deux possibilités qui sans se couvrir sont pourtant semblables: L'acide oxalique agit catalytiquement, ou: l'acide oxalique forme des complexes avec le chrome trivalent formé par la réaction¹⁾. La question n'est pas encore tranchée.

Nous avons ensuite examiné si la réaction — même sans explication scientifique — ne pouvait pas avoir des avantages pratiques dans la préparation technique du noir d'aniline, préparation qui se fait toujours sur la fibre même. Pour la teinturerie nous ne pensons pas qu'il y ait avantage à ajouter de l'acide oxalique dans la cuve, parce que le noir d'aniline produit rapidement et en dehors de la fibre ne tient pas aussi fortement au coton que s'il se produit lentement et à l'intérieur de la cellulose²⁾. Pour l'impression, par contre, le résultat est entièrement différent et nous avons élaboré un procédé au moyen duquel on peut facilement imprimer un fort beau noir sur coton ou sur soie³⁾. Le tissu est d'abord traité (voir plus bas) par de l'oxalate d'aniline, puis il est séché. L'étoffe ainsi préparée peut être imprimée en noir

¹⁾ Après que j'eus publié mon observation sur l'effet de la réaction des acides bivalents sur la réaction du chlorure de titane et des matières colorantes, le regretté *Abegg* a bien voulu me communiquer personnellement qu'il ne s'agissait pas, comme je le croyais, d'une réaction catalytique, mais d'une réaction des acides bivalents avec le titane tétravalent formé par la réaction.

²⁾ Une solution telle qu'on s'en sert pour teindre du coton, ne produit à elle seule que très lentement du noir d'aniline. Mais dès qu'on y introduit le coton celui-ci se teint en noir. Un morceau de pain a le même effet, mais pas de l'amiante ou de la laine. Il est bien probable qu'il s'agisse ici d'un effet des groupes OH des hydrates de carbone, correspondant à l'effet des OH ou des COOH des acides oxalique et tartrique. Une addition de gomme arabique produit aussi une accélération de la formation du noir.

³⁾ Après que nous avons élaboré et mis en pratique le procédé décrit ici, un brevet d'invention allemand (D.R.P. 270059) fut déposé par *K. Biltz*, Neuenkirchen, le 14 novembre 1912 et publié le 5 février 1914. Il s'agit d'un procédé de teinture de coton en noir d'aniline avec addition d'acide oxalique. Nous ne croyons pas à l'utilité de cette addition d'acide oxalique dans la teinturerie et nous n'avons pas appris que le brevet en question ait eu du succès.

par une pâte ne contenant uniquement que du bichromate de soude ou mieux encore par une pâte contenant aussi de l'acide libre. Le noir se forme en quelques secondes et il suffit de laver à l'eau. Même avant le savonnage le noir est parfait, et les bords sont d'une netteté remarquable. Un autre point est très important, c'est que la fibre n'est absolument pas attaquée¹).

Dans quel domaine de l'impression notre nouveau procédé pourra-t-il rendre des services? Pas dans les grandes imprimeries sur coton. Le désir de ces dernières est toujours d'économiser de l'aniline et notre procédé demande pour toute la surface du coton un traitement préalable à l'aniline et non seulement pour les parties qui doivent devenir noires. Notre procédé rend superflu la chambre à vaporiser, mais il demande un séchage déjà avant l'impression. Or, en grand, l'opération du séchage est plus gênante qu'un passage à la vapeur.

Pour l'Art industriel par contre, notre procédé peut rendre de très grands services et c'est pour cela que nous le publions. En effet l'artiste qui imprime de petites quantités d'étoffe n'a pas à sa disposition une chambre à vaporiser, mais il lui est facile de laisser sécher le tissu traité par l'oxalate d'aniline. En plus, l'excès d'aniline qu'il doit employer pour notre procédé ne le gênera pas, le petit coût de l'aniline n'entrant pas en ligne de compte pour lui. Il est aussi un fait bien connu des artistes qui font de l'impression à la main que c'est toujours la formation d'un beau noir qui leur donne le plus de soucis. Dans ce petit domaine de la chimie notre procédé rend déjà de bons services et nous espérons qu'il se répandra de plus en plus. Il est excellent pour coton et pour soie, mais il n'est pas utilisable pour l'impression de la laine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous donnons ici notre recette exacte pour l'impression de noir d'aniline sur coton:

I. Traitement préliminaire du coton:

Solution A.

10 g de chlorhydrate d'aniline
50 cm³ d'eau.

¹) Nous avons sorti d'un tissu imprimé dix fils, moitié noirs moitié blancs, et nous les avons déchirés. Quatre se sont rompus dans la partie noire, six dans la partie blanche.

Solution B.

2 g d'oxalate d'ammonium

50 cm³ d'eau.

On mélange A et B et on y fait immédiatement passer le coton, on l'essore et on le sèche à l'air.

II. Pâte pour l'impression:

20 à 30 g de gomme arabique

50 cm³ d'eau. On dissout à chaud et on refroidit. Ensuite on ajoute

15 g de bichromate de soude et

3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Électroisomérisation: La formule de constitution de l'acide hyposulfureux et le véritable acide thiosulfurique

(Communication préliminaire)

par

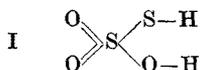
Jean Piccard et Edouard Thomas.

(11. X. 23.)

I. L'ACIDE HYPOSULFUREUX ORDINAIRE.

Nous trouvons dans la littérature deux interprétations de la formule $H_2S_2O_3$ de l'acide hyposulfureux. La première, qui n'a plus qu'un intérêt historique, représente cet acide comme un dérivé du soufre bivalent (positif). Le nom français est déduit de cette conception qui ferait prévoir des propriétés réductrices très énergiques, semblables à celles de l'hydrosulfite de soude. La seconde interprétation de la for-

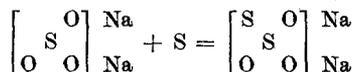
mule $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ correspond au nom allemand «Thioschwefelsäure» et à la formule¹⁾



Cela veut dire que dans une molécule d'acide sulfurique un atome d'oxygène bivalent négatif est remplacé par un soufre bivalent négatif également. Cette formule ne correspond pas à la formation et aux propriétés de l'acide hyposulfureux, car elle représente l'acide $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ comme un anhydride mixte entre acide sulfurique et hydrogène sulfuré. Nous connaissons un grand nombre d'anhydrides de ce genre (acide chlorosulfurique, acide nitrosylsulfurique, etc.). Tous ces composés donnent en solution aqueuse les deux acides dont ils sont les anhydrides mixtes. L'acide $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ devrait donc en présence de l'eau se décomposer en donnant de l'acide sulfurique et de l'hydrogène sulfuré, ce qui n'est pas le cas. Il se décompose en solution aqueuse d'après l'équation suivante:



Examinons maintenant la formation de l'acide $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$: On ne l'obtient jamais à partir d'acide sulfurique et d'hydrogène sulfuré, mais on le prépare facilement par l'action du soufre libre sur le sulfite de soude²⁾. Ecrivons cela en employant des formules de *Werner*:

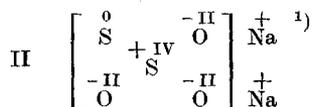


(Le sulfite de sodium est un corps coordinativement non saturé, le soufre ayant quatre places de coordination — voir activité optique des sels de sulfonium).

¹⁾ Ainsi *F. Martin* et *L. Metz* (*Z. an. Ch.* **127**, 92 [1923]) écrivent: „Es ist wohl kein Zweifel, dass in der Thioschwefelsäure der Zentralschwefel die Koordinationszahl 4 und die Valentigkeit +6 besitzt, während der peripherische Schwefel, wie Sauerstoff, negativ 2-wertig ist.“ Cette idée, sans être exprimée aussi clairement, est aussi contenue dans les formules qui se trouvent dans bien des traités de chimie minérale. (Voir par exemple *K. A. Hofmann*, *Lehrbuch der anorganischen Experimentalchemie*.)

²⁾ Même à froid cette réaction peut se faire en quelques secondes: On sait que dans la décomposition de l'acide hyposulfureux en solution diluée le soufre séparé ne devient pas immédiatement visible. Mais si l'on ajoute à une solution d'hyposulfite de soude de l'acide chlorhydrique dilué et si l'on neutralise tout de suite cette solution encore limpide, le soufre précipite néanmoins quelque temps après. La solution limpide contient donc du soufre élémentaire finement divisé. Si immédiatement après sa neutralisation nous versons cette solution dans du sulfite de soude, le soufre n'apparaît pas. Le soufre libre entre donc dans la molécule de sulfite de soude pour en former de l'hyposulfite de soude.

En résumé, la formation aussi bien que les réactions de l'hypo-sulfite de soude nous montrent ce sel comme étant un complexe du sulfite de soude avec du soufre neutre :



II. SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DU VÉRITABLE ACIDE THIOSULFURIQUE.

Nous avons essayé de préparer des solutions de cet acide en traitant à basse température de l'anhydride sulfurique avec de l'hydrogène sulfuré. Après avoir fait des essais dans différents solvants nous avons eu recours à l'anhydride carbonique liquéfié sous pression (-50°) :

Un tube de verre épais fermé à une extrémité est refroidi dans de l'air liquide; on y place quelques cristaux d'anhydride sulfurique, un peu de dioxyde de carbone solide et on y condense une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Puis on bourre le tube avec de la neige carbonique et on le scelle. Cette opération terminée, on permet au tube de se réchauffer lentement jusqu'au ce que l'anhydride carbonique soit fondu (-50°). On mélange le contenu du tube en l'agitant et on le replace dans l'air liquide.

Nous avons ensuite préparé comme témoin un second tube semblable, contenant spécialement la même quantité d'hydrogène sulfuré, mais point d'anhydride sulfurique.

Là dessus nous avons ouvert les deux tubes et nous les avons laissés se réchauffer à l'air en analysant l'anhydride carbonique qui s'en échappait. Le gaz provenant du tube témoin contenait dès le commencement de la distillation une forte proportion d'hydrogène sulfuré, mais le gaz sortant du premier tube était d'abord parfaitement libre d'acide sulfhydrique et ce n'est que vers la fin de la distillation que cet acide se dégagait. Nous avons donc enfin réalisé les conditions dans lesquelles l'hydrogène sulfuré n'est pas oxydé par l'anhydride sulfurique et nous avons constaté que dans ces conditions l'anhydride sulfurique retient l'acide sulfhydrique. Les deux corps se *combinaient* donc (comme $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$) et ce nouveau composé n'est autre chose que le véritable acide thiosulfurique.

1) La formule II représente l'hypo-sulfite de soude à l'état ionisé. Nous ne voulons pas discuter, si dans la molécule non ionisée l'un des sodiums se trouve au soufre neutre, ou s'ils sont les deux aux oxygènes, ce qui nous semblerait plus probable.

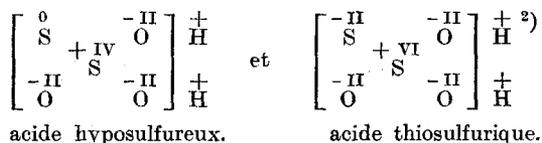
Il y avait maintenant une question importante à trancher: y a-t-il ici un cas de tautomérie? L'acide $H_2S_2O_3$ réagit-il à température ordinaire selon l'équation



et à basse température d'après l'équation suivante?



L'expérience était facile à faire: Nous avons traité (dans un appareillage identique à celui décrit plus haut) de l'hyposulfite de soude avec de l'acide chlorhydrique liquéfié. Nous avons constaté qu'à la température de -50° l'acide hyposulfureux libéré réagit encore d'après l'équation (a). Nous n'avons donc pas un cas de tautomérie, mais un cas d'isomérisie¹⁾. Dans les deux formules

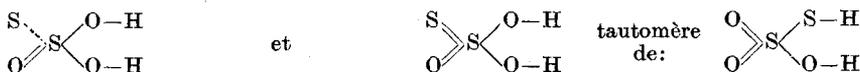


les trois oxygènes et le second soufre sont reliés coordinativement au soufre central. Au point de vue de la constitution chimique ordinaire, les deux acides — dans leurs formules d'ionisation — ne présentent donc aucune différence. Il s'agit donc ici d'un cas très simple d'*électroisomérisie* et nous croyons que c'est un des premiers décrits en chimie minérale.

Conclusion: Nous avons décrit des solutions du véritable acide thiosulfurique qui est différent de l'acide hyposulfureux. Pour expliquer d'une façon satisfaisante ce nouveau genre d'isomérisie, il faut avoir recours à des formules électroniques.

¹⁾ Nous ne discutons pas la question de savoir si l'anhydride sulfurique et l'hydrogène sulfuré se combinent bien dans le rapport de 1 : 1. Les réactions de l'acide thiosulfurique, telles que nous les décrivons, ne seraient pas modifiées si ce rapport n'était pas celui que nous admettons provisoirement.

²⁾ On peut aussi écrire les formules des deux acides de la façon suivante:



A l'état ionisé ces deux formes tautomériques de l'acide thiosulfurique deviendraient naturellement identiques.

Dans un article „Bemerkungen über das Altern von Thiosulfatlösungen“, paru dans les „Berichte“ après que nous avions expédié notre manuscrit aux „Acta“, *F. Feigl* préconise pour l'hyposulfite de soude une formule de coordination qui est identique à celle que nous venons de développer ici. (*Feigl*, B. **56**, 2086 [1923]). — Nous sommes contents d'avoir pu confirmer cette formule de coordination par la synthèse du véritable acide thiosulfurique et par la démonstration que celui-ci est différent de l'acide hyposulfureux.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

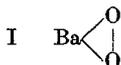
La formule de constitution du peroxyde de baryum

par

Jean Piccard.

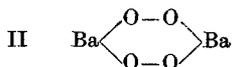
(11. X. 23.)

On donne généralement au peroxyde de baryum la formule I.



Pour trois raisons indépendantes les unes des autres, il ne nous paraît pas que cette formule puisse correspondre à la réalité:

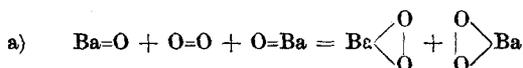
1. Les six valences de coordination du baryum forment entre elles, selon toute probabilité, des angles de 90° et de 180°. On ne pourrait donc imaginer un système hétérocyclique stable, qui soit formé d'un atome de baryum et de deux atomes d'oxygène. (Théorie de tension de *Baeyer* et son extension aux corps hétérocycliques¹⁾.) Pour que les atomes de baryum et d'oxygène pussent former un cycle stable, il faudrait admettre que ce cycle fût formé de six atomes:



¹⁾ *Jean Piccard*, *Helv.* **5**, 74 (1921).

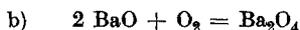
Dans cette molécule la tension moyenne serait de l'ordre de grandeur¹⁾ de celle que l'on admet d'après *Baeyer* dans les cycles stables du cyclopentane (+0°44') et du cyclohexane (—5°16'). Dans un cycle de la formule I par contre, la déviation moyenne serait au moins de +25°, donc à peu près égale à celle que nous admettons dans le cyclopropane (+24°44') qui est un corps fortement instable.

2. Le peroxyde de baryum se forme facilement par la réaction de l'oxygène sur l'oxyde de baryum et il régénère facilement ces deux corps. L'ensemble de la chimie minérale et organique nous montre que des corps à liaison O—O ne se forment qu'à partir de corps dans lesquels cette liaison préexiste (Oxygène moléculaire, eau oxygénée, acide de *Caro*, etc.). Or une réaction (a) entre BaO et O₂ nous conduisant à un corps de la formule I

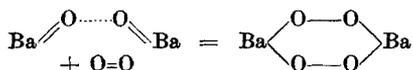


nécessiterait précisément une rupture de cette liaison O—O suivie de la formation de deux nouvelles liaisons O—O.

La réaction (b) par contre qui conduit à un corps de la formule II

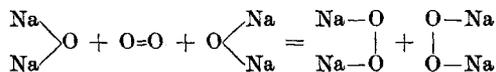


ne nécessiterait pas une rupture préalable de la liaison O—O:



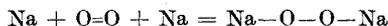
(La réaction de la double molécule BaOOBa serait tout à fait analogue à celle des composés à doubles liaisons conjuguées de *Thiele*.)

3. Le peroxyde de sodium Na₂O₂ est un corps qui se forme très facilement, mais jamais — autant que nous sachions — en partant d'oxyde de sodium et d'oxygène libre. Si la réaction (a) correspondait à la réalité, il n'y aurait pas de raison pour que le peroxyde de sodium ne prît naissance d'une façon analogue:

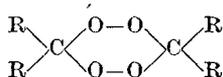


¹⁾ Nous ne donnons pas de chiffre exact parce que nous ne pouvons pas trancher la question de savoir quelles sont les valences du baryum qui fonctionnent dans cette cyclisation. Il y a trois possibilités: Ce seront soit des valences juxtaposées formant entre elles un angle de 90° (déviations moyenne —5°) ou des valences opposées formant un angle de 180° (déviations moyenne +10°) ou enfin l'un des deux baryums pourrait être relié par ses valences d'opposition et l'autre par ses valences de juxtaposition, la tension moyenne n'étant alors que de +2° 30'.

Cependant ce peroxyde ne se forme à partir d'oxygène libre que d'après la réaction suivante:



C'est la même réaction qui — à partir de triphénylméthyle libre — donne quantitativement le peroxyde de triphénylméthyle, corps qui ne résulte jamais de l'action de l'oxygène sur le triphénylcarbinol ou l'oxyde de triphénylméthyle. Pour obtenir un peroxyde en partant d'un oxyde, il faut toujours avoir recours à l'eau oxygénée ou à l'un de ses dérivés comme l'acide de *Caro*. Ainsi le peroxyde de cuivre se forme à partir de l'hydrate de cuivre par l'eau oxygénée et le peroxyde de triphénylméthyle est aussi formé par l'action du même agent sur le triphénylcarbinol. Citons enfin un dernier exemple tiré de la chimie organique, exemple qui présente la plus grande analogie avec la formation du peroxyde de cuivre: Les peroxydes de cétones se forment selon *Baeyer* à partir de cétones et d'acide de *Caro*. *Baeyer* leur attribue la formule suivante:



Notre formule du peroxyde de baryum est bien un analogue parfait de ce composé organique.

Comme l'oxyde de baryum, les oxydes de strontium et de calcium ont la propriété de se transformer en peroxydes par l'action de l'oxygène libre, réaction que les oxydes des métaux monovalents ne donnent pas.

Conclusion: Notre formule du peroxyde de baryum Ba_2O_4 est donc la seule qui concilie la grande stabilité de ce corps avec la théorie de tension de *Baeyer* et c'est aussi la seule explication du fait remarquable que les peroxydes des métaux alcalins ne se forment pas comme les peroxydes des métaux alcalino-terreux par l'action de l'oxygène moléculaire sur les oxydes. D'autre part notre nouvelle formule ne nous paraît être en opposition avec aucun fait connu.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

La réduction de l'acide azothydrique

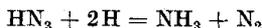
par

Jean Piccard et Edouard Thomas.

(11. X. 23.)

Sans avoir connaissance des travaux détaillés que *Briner* et *Winkler* étaient en train d'exécuter sur les propriétés de l'acide azothydrique, nous avons entrepris une petite étude de quelques réactions de ce corps. Comme entre temps le travail de *Briner* et *Winkler* a paru dans ce journal¹⁾, nous pourrions être très brefs dans la description qui va suivre. Il est bien entendu que nous ne revendiquons aucune priorité vis-à-vis de *Briner* et *Winkler* et nous espérons bien ne pas incommoder nos collègues genevois par notre petite communication.

La réduction de l'acide azothydrique se fait d'après l'équation :



et *Briner* et son collaborateur ont déterminé avec grande exactitude le rapport $\text{HN}_3 : \text{H}_3\text{N}$, qui est de 1 : 1 (trouvé 1,025 : 1,00).

Nous ne parlerons donc pas de notre détermination de ce rapport et cela d'autant moins que nous n'avons pas obtenu la même exactitude que *Briner* et *Winkler*. Nous avons par contre examiné quelques autres rapports quantitatifs que voici :

Détermination du rapport $\text{HN}_3 : \text{N}_2$. Nous avons réduit de l'acide azothydrique par du chlorure chromeux en solution acide :

0,227 gr. de NaN_3 produisirent 83 cm³ (13°, 716 mm.) calc. 85
 0,585 gr. de „ produisirent 215 cm³ (13°, 716 mm.) calc. 233

Détermination du rapport $\text{H} : \text{HN}_3$. Comme le titrage du chlorure chromeux fait certaines difficultés nous nous sommes servis de chlorure titaneux TiCl_3 . La réaction est identique, mais beaucoup plus lente, et il nous faut employer un excès de réducteur et doser cet excès par du permanganate de potasse :

10 cm³ de NaN_3 0,01-n. furent réduits par 1,88 cm³ TiCl_3 0,1-n. calc. 2,00

Examen de l'azote dégagé. Nous avons d'abord déterminé le poids spécifique de l'azote par pesée directe. Une ampoule en verre (dont le

¹⁾ Helv. 6, 429 (1923); voir aussi J. Ch. phys. 9, 201 (1923).

volume fut déterminé après coup) fut d'abord pesée pleine d'air, puis repesée; remplie du gaz en question. La diminution devait être de 0,0008 gr. par 22,4 cm³.

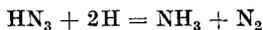
I. Ampoule de 30,5 cm³, diminution; trouvé 0,0011

II. Ampoule de 44,2 cm³, diminution; trouvé 0,0016

Poids moléculaire: Calc. 28,0; trouvé I. 27,9, II. 27,89.

Nous avons ensuite constaté que l'azote formé par la réduction de l'acide azothydrique était exempt d'hydrogène et surtout exempt d'hydrures connus ou inconnus: Dans ce but nous avons fait passer l'azote sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge et par un tube à chlorure de calcium. Nous n'y avons pas enregistré d'augmentation de poids appréciable (trouvé 0,0007 gr. pour 200 cm³ d'azote).

Conclusion. Par une série d'essais quantitatifs nous avons confirmé avec une exactitude suffisante que la réduction de l'acide azothydrique en solution acide se fait bien comme l'indiquent *Briner* et *Winkler* d'après l'équation



Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Ions colorés et couleurs des sels

par

Jean Piccard et Edouard Thomas.

(11. X. 23.)

Nous nous sommes proposé de faire une petite théorie tout à fait élémentaire sur les couleurs des sels par rapport à la couleur des ions¹⁾ dont ils sont constitués. Nous voulons rapprocher quelques faits bien connus sur la couleur de corps très simples et nous en tirerons quelques

¹⁾ Nous parlons ici d'ions dans le sens le plus général du mot. Nous appelons ion chacune des parties d'une molécule appelée sel, sulfure, oxyde etc., même dans le cas où une dissociation électrolytique n'a pas été observée.

déductions générales. Dans plusieurs cas nos réflexions pourront nous donner des indications inédites sur la couleur de certains composés couramment considérés comme incolores et l'expérience nous procurera l'occasion de vérifier nos conclusions.

Nous constatons que l'on peut diviser les ions en trois groupes:

1. *groupe*: Ions toujours colorés; les combinaisons dont ils font partie sont toujours colorées ($\text{Co}^{\cdot\cdot}$, $\text{Ni}^{\cdot\cdot}$, CrO_4'' etc.).

2. *groupe*: Ions possédant une «couleur latente». Ces ions sont encore incolores, mais une molécule formée de deux ions de ce groupe aura tendance à être colorée ($\text{Pb}^{\cdot\cdot}$, J' , S'' etc.).

3. *groupe*: Ions qui n'ont ni couleur visible ni couleur latente (Na^{\cdot} , $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$, $\text{Al}^{\cdot\cdot\cdot}$, F' etc.).

Les ions du premier groupe donnent généralement une couleur plus profonde¹⁾ avec les ions du second groupe qu'avec ceux du troisième. Cela veut dire que les ions colorés ont généralement aussi une forte couleur latente. C'est toutefois moins le cas lorsque la liaison se fait par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène: La couleur des chromates et des permanganates est indépendante du cation aussi longtemps que celui-ci est incolore. Le manganèse bivalent occupe une position spéciale: Il est certainement toujours coloré, mais il n'a que fort peu de couleur latente.

PARTIE SPÉCIALE.

Le petit tableau que nous donnons ci-dessous n'a rien d'absolu. Dans plusieurs cas on pourrait hésiter où placer tel élément, qui se trouve à la limite de deux groupes. On placerait par exemple volontiers le fer trivalent dans le premier groupe, mais comme le fluorure et probablement aussi le sulfate ferrique sont incolores, nous considérons la couleur de l'ion ferrique comme latente. Le chlore a si peu de couleur latente que l'on serait tenté de le placer dans le troisième groupe. On pourrait aussi placer le zinc dans le second groupe en dessous du cadmium, parce que son oxyde est jaune à haute température et parce que son sulfure, quoique pouvant être précipité comme poudre blanche, forme à l'état naturel des cristaux jaunes.

¹⁾ Cet approfondissement suit l'ordre que voici: jaune, orange, rouge (vert), brun, noir. Les autres couleurs, bleu, violet, et généralement le vert sont dues soit à la couleur spécifique d'un ion, soit à une constitution spéciale de la molécule (bleu de Prusse etc.).

1. *Groupe: Ions toujours colorés.*

<i>Anions</i>		<i>Cations</i>	
I	II	III	II
MnO ₄ ,	MnO ₄	Cr,	Cr + aq.
II	II	II	
CrO ₄ ,	Cr ₂ O ₇	Cu + aq.	
II	I	III	IV
PtCl ₆ ,	AuCl ₄	Au,	Pt
		II	II
		Fe,	Mn

2. *Groupe: Ions de couleur latente.*

<i>Anions</i>	<i>Cations</i>	<i>Anions</i>	<i>Cations</i>
II	III	I	II
S	Fe	Cl	Hg
II	II II	I	II IV
O	Cu, Cr	OH	Pb, C ¹⁾
I	III III III	phénol et dérivés (tannins etc.)	I
J	Bi, Sb, As	certaines énoles	Ag
I	I		IV
Br	Hg		Ti ²⁾
			II
			Cd

3. *Groupe: Ions parfaitement incolores.*

<i>Anions</i>	<i>Cations</i>
I	II
F	Zn
II I	I I I I I
SO ₄ , ClO ₄	Cs, Rb, K, Na, Li
I	II
CH ₃ COO	Ca
	III
	Al
	I
	H

Les acides polychromiques de *A. Hantzsch* sont donc des acides de couleur latente extrêmement sensibles à la couleur latente du métal

¹⁾ CJ₄ est rouge (CHJ₃ est jaune), CS₂ est incolore. L'iode qui généralement a moins d'effet que le soufre en a plus ici.

²⁾ En parlant des réactions du titane tétravalent, j'avais autre fois admis que cet ion ne pouvait pas donner des sels fortement colorés avec des acides incolores comme l'acide dioxymaléique (B. 42, 4345 [1909]). Le présent travail rectifie donc cette ancienne argumentation.

auquel ils sont combinés¹⁾. Notre petite étude est purement empirique et il ne faudrait pas vouloir en tirer des conclusions trop théoriques, qui nous forceraient probablement à classer tous les éléments dans le second groupe; par cela même notre théorie perdrait toute valeur pratique.

APPLICATIONS.

L'iodure de cadmium est décrit comme incolore. Il devrait être coloré, ses deux composants ayant une couleur latente assez prononcée. Nous avons examiné une solution concentrée d'iodure de cadmium dans un tube colorimétrique (tube vertical de 2 cm. de diamètre, verni extérieurement en noir). Une couche de 10 cm. apparaît déjà nettement jaune²⁾. Nous tenions beaucoup à démontrer que la couleur provient ici de la *molécule* d'iodure de cadmium. Dans ce but nous avons introduit dans deux tubes colorimétriques semblables des volumes identiques de la solution concentrée d'iodure de cadmium. Nous y avons ensuite soigneusement ajouté une couche de 40 cm. d'eau (sans mélanger) et nous avons d'abord constaté l'identité de couleur dans les deux tubes. Après cela nous avons mélangé les deux couches dans l'un des tubes et nous y avons constaté une forte diminution de couleur par rapport à l'autre tube. Le nombre des molécules colorées avait donc diminué à cause de la dissociation électrolytique.

Le mercure bivalent possède une couleur latente plus forte que le cadmium: HgJ_2 est rouge ou jaune intense. HgBr_2 passe pour être incolore. Nous avons constaté qu'en couche épaisse il est nettement jaune. HgCl_2 est tout à fait incolore.

Le mercure monovalent a une couleur latente encore plus forte: L'iodure est brun verdâtre, le bromure gris-jaune et le chlorure passe pour être incolore; mais, même le calomel purissimum de *Kahlbaum* est légèrement jaunâtre et nous considérons bien la molécule de chlorure mercureux comme responsable de cette coloration.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Ce phénomène de pantochromie se complique encore par le fait que les acides étudiés par *Hantzsch* existent sous deux formes tautomériques. B. 43, 82 (1910).

²⁾ Cette couleur ne provient pas d'iode libre, car elle n'est pas détruite par l'addition de bisulfite ou d'hyposulfite de soude.

Métaux catalytiques

par

Jean Piccard et Edouard Thomas.

(11. X. 23.)

I. Cuivre.

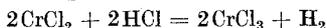
Les sels chromeux réduisent le sulfate de cuivre et l'on obtient un précipité brun sans apparence métallique¹⁾. Nous nous servons fréquemment de ce corps que nous appelons «cuivre catalytique». Comme dans le manuel d'*Abegg*, il est décrit sous le nom d'oxyde cuivreux, nous en avons fait une analyse et nous avons trouvé comme teneur en cuivre d'une préparation fraîchement faite le chiffre de 98,9%. Une ancienne préparation contenait 97,1% de Cu. Il s'agit donc bien d'un cuivre élémentaire très finement divisé et très oxydable et l'indication donnée dans *Abegg* repose sur une erreur.

II. Argent.

Nous avons aussi préparé de l'argent finement divisé d'après une méthode analogue à celle employée pour la préparation du cuivre catalytique. Pour des raisons de solubilité, il fallait exclure les acides chlorhydrique, sulfurique et jusqu'à un certain degré l'acide acétique. L'acide nitrique, trop oxydant, étant de même exclu, nous avons fait la réduction en solution d'acide perchlorique, qui est extrêmement stable vis-à-vis d'agents réducteurs.

On dissout de l'acétate chromeux dans de l'acide perchlorique et l'on y introduit une solution de perchlorate d'argent, obtenue par dissolution d'oxyde d'argent dans l'acide perchlorique. Il se forme un précipité d'argent qui est lavé et séché. Poudre blanche impalpable. D'après l'analyse la préparation contient 99,6% d'argent.

Nous avons observé que cet argent catalyse la décomposition des sels chromeux selon l'équation:



Cette réaction nous donne un bon moyen pour comparer la valeur de différentes préparations de métaux catalytiques. Nous avons par exemple comparé notre argent catalytique avec l'argent «moléculaire» de *Wislicenus*²⁾ (obtenu par l'action du zinc sur du chlorure d'argent):

1 gr. d'argent introduit dans 75 cm³ de chlorure chromeux a donné les volumes suivants d'hydrogène:

¹⁾ *Piccard et Larsen*, Am. Soc. **39**, 2007 (1917); *Helv.* **5**, 147 (1921).

²⁾ *A.* **149**, 220 (1869).

	2 min.	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	30 min.	35 min.
Argent « catalytique »	9,5	21,2	31,0	39,1	45,8	55,3	59,1 cm ³
Argent « moléculaire »	6,2	11,7	17,5	21,8	25,5	31,2	33,0 cm ³
	40 min.	55 min.	65 min.	80 min.	100 min.	220 min.	48 h.
Argent « catalytique »	62,3	68,8	71,7	74,0	75,6	86,0	91,0 cm ³
Argent « moléculaire »	37,3	43,3	46,1	50,5	53,5	75,0	89,0 cm ³

Cette nouvelle préparation d'argent est donc près de deux fois plus active que l'argent « moléculaire ». Ce fait est d'autant plus remarquable que notre argent sous forme de poudre non comprimée est bien moins volumineux que l'argent « moléculaire » (densité 1,7 au lieu de 0,65). Remarquons en passant que l'argent soluble de *Carey Lea*¹⁾ est à peu près inactif vis-à-vis des sels chromeux. Aussi ne croyons nous pas que ces solutions colloïdales d'argent contiennent ce métal vraiment à l'état élémentaire.

Dans la préparation de triphénylméthyle (à partir de triphénylchlorométhane) notre argent catalytique — grâce à ces propriétés physiques — peut remplacer avec avantage l'argent moléculaire. Il est non seulement plus réactif, mais plus lourd et plus homogène et se dépose plus facilement que ce dernier.

III. *Palladium*.

Si des solutions de chlorure de palladium, PdCl₂, sont précipitées par du carbonate de soude, on obtient un hydroxyde brun foncé que l'on peut dissoudre dans l'acide acétique glacial. En faisant passer un courant d'hydrogène par cette solution, on arrive toujours plus ou moins rapidement à un moment où le palladium commence à être réduit. Dès ce moment la réduction se fait très rapidement et se termine en quelques minutes. De cette façon nous obtenons une solution colloïdale de palladium, dans de l'acide acétique, qui ne contient aucune impureté.

Nous savons qu'un métal catalytique est d'autant plus actif que la température à laquelle il a été précipité est basse et nous savons aussi que l'activité d'une mousse de palladium ou de platine est toujours diminuée, si cette mousse a été préalablement isolée à l'état sec.

Le palladium catalytique préparé d'après la méthode indiquée nous a rendu de grands services pour les réductions au moyen d'hydrogène gazeux. La réduction terminée, le palladium floccule rapidement et l'on peut facilement filtrer la solution et isoler le corps réduit par simple évaporation de l'acide acétique dans le vide.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Am. Soc. 3, 37, 475 (1871).

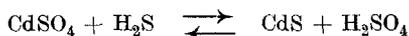
Remarques sur la solubilité du sulfure de cadmium

par

Jean Piccard et Edouard Thomas.

(11. X. 23.)

On sait que le sulfure de cadmium peut être précipité en solution acide et qu'il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Il est aussi soluble dans l'acide sulfurique dilué mais bouillant. Il s'agit d'un équilibre :



Par élévation de la température la solubilité du sulfure de cadmium est augmentée; sa concentration devient donc plus grande et l'équilibre est déplacé de droite à gauche. Nous allons démontrer que l'élévation de la température est une condition qui n'est ni nécessaire ni suffisante :

Préparons dans deux éprouvettes des suspensions identiques de sulfure de cadmium dans de l'acide sulfurique dilué. Scellons l'une d'elles et chauffons-les les deux ensemble, jusqu'à ce que le contenu de celle qui est ouverte entre en ébullition. Tandis que dans celle-ci le sulfure du cadmium se dissoudra rapidement, dans l'autre nous ne pourrons constater qu'un éclaircissement de la couleur, et non une solubilité totale.

D'autre part le sulfure de cadmium est soluble dans l'acide sulfurique dilué à température ordinaire, si l'on fait bouillir sa suspension dans le vide en ayant soin d'introduire un faible courant d'anhydride carbonique par un capillaire. Il n'y a pas même besoin de faire bouillir, il suffit pour dissoudre le sulfure de cadmium dans l'acide sulfurique dilué de faire passer d'une façon prolongée à température et à pression ordinaires un courant d'anhydride carbonique.

L'équilibre dont nous parlons est donc soumis, non seulement aux variations de la température, mais, comme il fallait s'y attendre, à toutes les exigences de la loi des masses.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Détermination quantitative du fluor dans les composés organiques

par

Jean Piccard et Charles Buffat.

(11. X. 23.)

Tous les éléments sauf le fluor peuvent être déterminés d'une façon quantitative aussi bien lorsqu'ils se trouvent dans des composés organiques que lorsqu'ils sont les constituants d'un corps inorganique. Nous ne connaissons par contre pas de méthode générale pour le dosage du fluor en chimie organique. La teneur en fluor du fluorobenzène par exemple n'a pas encore été déterminée directement. La méthode de *Carius* ou n'importe quelle modification de celle-ci sont impossibles, car il n'existe point de fluorure suffisamment insoluble dans l'acide nitrique concentré. La méthode de *Liebig* — distillation sur de l'oxyde de calcium chauffé au rouge — donne des résultats tout à fait insuffisants: Une grande partie du fluor (20% dans un essai de *Schmitt et Gehren*¹⁾) ne se combine pas au calcium, la liaison carbone-fluor étant bien plus forte que les liaisons qui relient les autres halogènes au carbone. En plus, cette méthode nécessite l'emploi d'un tube de platine. *Wallach*²⁾ a essayé de faire sortir le fluor des combinaisons organiques en chauffant à 100° leurs solutions benzéniques avec du sodium dans un tube scellé. Ici encore la réaction est loin d'être quantitative.

Nous avons résolu le problème en chauffant la substance dans le vide avec du potassium à une température de 400° environ.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Une certaine quantité de fluorobenzène, 0,1 à 0,2 gr., fut scellée dans une petite ampoule tarée en verre très mince. Nous prîmes les précautions nécessaires pour que l'ampoule fût remplie de liquide jusque tout près de son orifice. Après la pesée l'ampoule fut introduite dans un tube à canon contenant 20 cm³ d'éther absolu. Puis un morceau de potassium de 0,5 gr. fut introduit dans le tube, sur quoi l'extrémité de celui-ci fut chauffée au chalumeau et étirée en capillaire. Ensuite l'orifice du tube fut réuni à la pompe à vide et l'éther éliminé par ébullition. Dès que le tube à canon fut entièrement évacué, le capillaire fut scellé.

¹⁾ J. pr. 2, 398 (1870).

²⁾ A. 243, 243 (1888).

Ces opérations préliminaires faites, l'ampoule fut brisée et le tube chauffé sur la flamme libre. A une température peu au-dessus du point de fusion du potassium celui-ci se recouvre d'une couche de fluorure et la surface du métal fut continuellement renouvelée par agitation du tube. La température fut élevée graduellement et au bout d'un quart d'heure la majeure partie du fluor était transformée en fluorure de potassium et une grande quantité de diphényle fut visible. Pour compléter la réaction, le tube fut ensuite placé dans un four à canon dont la température fut portée jusqu'aux environs de 400°. Grâce à l'évacuation préliminaire, la pression ne pouvait être forte même à cette haute température et comme l'air avait été éliminé, il ne pouvait pas se former d'oxyde de potassium de sorte que le tube à canon ne fut absolument pas attaqué chimiquement. Aussi n'avons-nous jamais enregistré d'explosions. Après refroidissement le tube fut ouvert et son contenu repris par de l'alcool et de l'eau, puis débarrassé d'une assez grande quantité de charbon.

Ainsi le problème, pour autant qu'il rentre dans l'analyse organique élémentaire fut résolu, c'est-à-dire ramené au problème de la détermination du fluor dans un fluorure alcalin. Malheureusement la chimie minérale ne dispose pas, et de loin, de méthodes aussi exactes et rapides pour la détermination du fluor que pour celle des autres halogènes. Nous nous sommes servis de la méthode de titrage par du chlorure de calcium en employant la conductibilité électrique comme indicateur (Méthode de *Dutoit* et *Duboux*¹⁾) et les écarts que l'on peut constater entre nos résultats et la théorie, ne dépassent pas les erreurs inhérentes à cette méthode de titrage.

I. 0,2761 gr. de substance: 40/250 du fluorure de potassium formé correspondaient à 0,466 cm³ de CaCl₂ 0,0482-n.

II. 0,1443 gr. de substance: 51/300 correspondaient à 0,270 cm³ de CaCl₂ 0,0475-n.

III. 0,0903 gr. de substance: 20/165 correspondaient à 0,116 cm³ de CaCl₂ 0,0482-n.

C₆H₅F Calculé F 19,79%

Trouvé I. 19,4, II. 19,9, III. 19,7%

Résumé. Nous avons indiqué une méthode pour le dosage du fluor dans les composés organiques et nous avons obtenu de bons résultats dans l'analyse du fluorobenzène, analyse qui ne se trouve pas dans la littérature.

Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Je tiens à remercier ici aussi mon collègue, Monsieur *Duboux*, de tous ses précieux conseils qu'il nous a si aimablement donnés pour faciliter l'exécution du présent travail.

Die Rotationsdispersion einiger homologer Methylenampher-Derivate

von

Hans Rupe und Carl Courvoisier.

(24. X. 23.)

Schon vor mehreren Jahren haben *Rupe* und *Iselin*¹⁾ homologe Kohlenwasserstoffderivate des Methylenamphers dargestellt, indem sie auf Methylenampherchlorid Magnesiumhalogen-kohlenwasserstoffe einwirken liessen. Später hat *Ernst Burckhardt*²⁾ in unserm Laboratorium einen ganz neuen Weg zur Gewinnung dieser Körper gefunden, der darauf beruht, dass man Methylenampherchlorid mit der Natriumverbindung von Alkyl-acetessigestern sich umsetzen lässt. Auf solche Weise ist von ihm schon der Methyl-methylenampher dargestellt worden; ausserdem haben schon *Haller* und *Minguin*³⁾ homologe Methylenampher erhalten. Sie gingen vom Natrium-campho-carbonsäure-ester aus, welcher mit Alkylhalogeniden Alkyl-campho-carbonsäure-ester lieferte. Die Alkylgruppe wurde bromiert, daraus konnte unter gleichzeitiger Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlendioxyd der Methylenampher-kohlenwasserstoff erhalten werden. So gab es nun nach drei verschiedenen Methoden dargestellten Methyl-methylenampher.

Darsteller	Sdp.	Smp.	d_{20}^4	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α
<i>Haller</i> und <i>Minguin</i>	10 mm: 110-115°	—	—	+ 113°	—	—
<i>Rupe</i> und <i>Iselin</i>	12 mm: 109-110°	28-29°	0,8841	+ 178,5°	2,26	604
<i>Rupe</i> und <i>E. Burckhardt</i>	10 mm: 101-102°	20-21°	0,8870	+ 203,4°	2,35	591

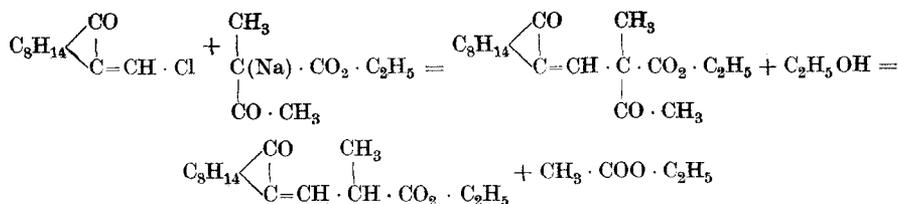
Da die nach dem Verfahren von *Rupe* und *Iselin* hergestellten Körper oft schwierig, erst durch langes Kochen mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat vollkommen halogenfrei erhalten werden

¹⁾ Ber. **49**, 25 (1916).

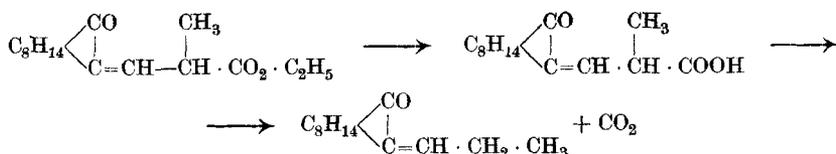
²⁾ Ber. **49**, 2561 (1916).

³⁾ *Haller* und *March*, C. R. **142**, 317 (1906); *Minguin* und *Haller*, C. R. **138**, 578 (1904).

konnten, so schien es uns, als ob hier vielleicht die Ursache der Verschiedenheiten in den physikalischen Konstanten läge. Dieser Übelstand fehlte der neuen synthetischen Methode, welche mit Acetessigester arbeitet, vollständig, und so beschlossen wir, eine Reihe von homologen Kohlenwasserstoffen auf diesem Wege darzustellen, da dies eine ganz allgemeine Methode bedeutet. Sie beruht, kurz gesagt, auf folgendem: Natriumalkyl-acetessigester setzt sich mit Methylencampherchlorid glatt um, der intermediär entstehende Methylencampher-acetessigester kann aber nicht gefasst werden, denn



infolge einer Alkoholyse wird die Gruppe CH_3CO als Essigester abgespalten, und man erhält als Endprodukt der Reaktion einen Methylencampher-alkylessigsäure-ester. Die vermittelst saurer Verseifung gewonnene Säure spaltet beim Destillieren unter vermindertem Druck Kohlendioxyd ab, was zur Bildung eines Kohlenwasserstoffs führt:



Diese Kohlenwasserstoffe, welche leicht analysenrein erhalten werden konnten, wurden polarimetrisch genau für vier Farben gemessen, mit zwei Ausnahmen alle in Substanz, ohne Lösungsmittel. Man sieht beim Betrachten der Tabelle S. 1054 sogleich, wie die Konstanten gut übereinstimmen. Sämtliche Verbindungen besitzen unter den Bedingungen, unter welchen die Messungen vorgenommen wurden, vollkommen normale Rotationsdispersion. Das zeigt sich auch, wenn man nach *Lowry* und *Dixon*¹⁾ die reziproken spezifischen Drehungen als Funktion der Quadrate der Wellenlängen aufträgt. Man erhält in jedem Falle eine gerade Linie. Vergleicht man diese Zahlen mit den Konstanten der von *Rupe* und *Iselin* dargestellten Kohlenwasserstoffe, so sieht man, dass diese Konstanten nur wenig voneinander abweichen (Mittelzahlen).

¹⁾ *Lowry* und *Dixon*, Soc. **107**, 1174 (1915).

Darsteller	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_a	λ_o^2	P. R. D.
<i>Rupe und Iselin</i>	2,31	598,9	0,0899	179,3
<i>Rupe und Courvoisier</i>	2,36	585,9	0,0952	180,8

Die λ_a sind bei *Iselin* etwas grösser, und dafür die λ_o^2 etwas kleiner als bei *R.* und *Courvoisier*, d. h. die Kurve der Rotationsdispersion ist im Koordinatensystem ein wenig mehr nach rechts verschoben, nach der y-Achse hin¹⁾. Aber das Produkt der beiden Konstanten ist fast genau dasselbe. Dagegen weichen die spezifischen Drehungen stark voneinander ab, wie ein Blick auf die beiden Tabellen lehrt²⁾, bis auf das Phenäthylderivat, das nach dem Verfahren von *R.* und *Iselin* sogleich absolut chlorfrei erhalten wurde und nicht mit Alkali gekocht worden war (es hatte $\lambda_a = 594,0$ ohne Lösungsmittel, $[\alpha]_D = 127,99^\circ$).

Schon *E. Burckhardt* wies auf die Möglichkeit des Auftretens von cis-trans-Isomerie hin. In den Arbeiten des Einen von uns mit *Seiberth*³⁾ und *Kusssmaul*⁴⁾ sind zahlreiche geometrisch isomere, stickstoffhaltige Derivate des Methylenamphers beschrieben worden; es war zu erwarten, dass diese Art der Stereoisomerie sich auch hier würde auffinden lassen. Eine genaue, von uns in Gemeinschaft mit Herrn *Alfred Krethlow* durchgeführte Untersuchung zeitigte das merkwürdige Ergebnis, dass die optische Drehung dieser Kohlenwasserstoffe bei wiederholter Destillation unter vermindertem Druck sich änderte, während die spezifischen Gewichte nur wenig differierten.

Substanz	<i>Courvoisier</i> [α] _D	<i>Krethlow</i> [α] _D	<i>Courvoisier</i> d ₄ ²⁰	<i>Krethlow</i> d ₄ ²⁰
Äthyl-methylenampher	149,18°	147,81°	0,9497	0,9509
Propyl- „	94,58°	—	—	—
n.-Butyl- „	116,48°	134,88°	0,9332	0,9350
n.-Amyl- „	141,13°	141,66°	0,9252	0,9264
iso-Amyl- „	133,84°	141,19°	0,9202	0,9266
Buten- „	144,23°	150,35°	0,9475	0,9475
Phenäthyl- „	126,92°	—	—	—

¹⁾ A. 428, 189 (1921).

²⁾ Die Tabelle der Drehungen des homologen Methylenamphers von *Iselin* findet sich A. 409, 332 (1915).

³⁾ Helv. 3, 50, 71 (1920).

⁴⁾ Helv. 3, 515 (1920).

Besonders genau wurde das in grösserer Menge dargestellte Äthyl-derivat untersucht.

	Sdp.	$[\alpha]_D$	d_4^{20}
Haller und Minquin		87,6°	
Iselin	13 mm : 121-123°	179,2°	0,9448
Courvoisier	aus flüssiger Säure, I. Destillation	9,5 mm : 113-116°	149,18°
	aus flüssiger Säure, II. Destillation	9,5 mm : 113-116°	139,50°
	aus fester Säure, Gemisch der beiden Isomeren	9 mm : 111-113°	73,26°
	aus fester Säure, fester Kohlenwasserstoff, Smp. 41-42°		22,62° in Benzol

Ogleich diese Zahlen, genau genommen, nicht alle direkt vergleichbar sind, wegen der teilweise verschiedenen Versuchsbedingungen, so sprechen sie doch eine deutliche Sprache.

Schliesslich gelang es unter Verwendung von reiner, krystallisierter Methylencampher-methylessigsäure ein Gemisch von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

	$[\alpha]_D$	λ_a	λ_o^2	P. R. D.
Substanz aus flüssiger Säure, I. Destillation	149,18°	581,3	0,0955	179,6
Substanz aus flüssiger Säure, II. Destillation	139,50°	589,1	0,0943	180,9
Substanz aus fester Säure, Gemisch (verflüssigt)	73,26°	600,3	0,0844	174,4
Substanz aus fester Säure, reiner Kohlenwasserstoff	22,57°	625,2	0,0713	167,0
Reiner Kohlenwasserstoff	34°	(supponiert ohne Lösungsmittel)		

Da der feste Kohlenwasserstoff in Benzol polarisiert werden musste, so können die spezifischen Drehungen nicht unmittelbar mit denen des Gemisches verglichen werden, doch kann man aus einer Tabelle in einer früheren Arbeit¹⁾ feststellen, dass die Methylencampher-derivate in 10-proz. Benzollösung ziemlich genau 11—12° für $[\alpha]_D$ schwächer drehen als ohne Lösungsmittel. Diese Drehung würde also (für den festen Kohlenwasserstoff) ca. $[\alpha]_D = 34°$ betragen. Zweifellos haben wir hier eines der beiden Stereoisomeren in reiner Form vor uns, und

¹⁾ A. 409, 327 (1915).

haben es häufig mit Mischungen zu tun, deren Gehalt an den beiden Stereoisomeren ein wechselnder ist, und den wir nicht kennen. Deshalb bekommen wir auch den Eindruck der Willkürlichkeit beim Betrachten der spezifischen Drehungen in der folgenden Tabelle, während sonst die Rotation homologer, optisch aktiver Alkylverbindungen sich nur langsam und allmählich ändert. Immerhin findet man in der Tabelle drei Verbindungen, nämlich das Äthylderivat, aus der flüssigen Säure dargestellt, das n.-Amyl-derivat und den Buten-4-methylencampher-1, deren spezifische Drehungen und Konstanten sich so nahe liegen, dass sie wohl alle drei das gleiche Mengenverhältnis der beiden Stereoisomeren enthalten, wahrscheinlich aber reine Formen vorstellen; evtl. wäre hier auch noch das Isoamylderivat anzugliedern. Natürlich ist auch daran zu denken, dass die Konfiguration der Kohlenwasserstoffe vorbedingt ist durch die Konfiguration der Säuren, aus denen sie durch Kohlendioxyd-Abspaltung entstanden sind. Dies dürfte sehr wahrscheinlich sein, weil, wie das Beispiel des Äthylmethylencamphers zeigt, aus der flüssigen und der festen Form der Methylencampher-methylelessigsäure zwei verschiedene Körper entstanden.

Dass die sich vom Methylencampher ableitenden Säuren, aus denen die Kohlenwasserstoffe entstehen, dieselbe Rotationsdispersion wie diese besitzen, zeigt das Beispiel der am Schlusse der Tabelle angeführten Säuren¹⁾.

	Lösungs- mittel	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_α	λ_o^2	P. R. D.	Ko
Methyl-Methylencampher ²⁾	Benzol	203,4 ^o	2,35	591			
Äthyl- „	—	149,18 ^o	2,38	581,3	0,0955	179,6	37,62
Äthyl- ³⁾ „	Benzol	22,67 ^o	2,16	625,27	0,0713	167,0	
Propyl- „	—	94,58 ^o	2,35	591,3	0,0928	180,1	
n.-Butyl- „	—	116,48 ^o	2,36	583,2	0,0956	180,3	29,59
n.-Amyl- „	—	141,13 ^o	2,37	582,5	0,0945	179,1	35,70
Iso-Amyl- „	—	133,84 ^o	2,35	584,6	0,0926	177,9	34,12
Buten- „	—	144,23 ^o	2,37	582,6	0,0942	178,8	36,54
Phenyläthyl- „	—	126,29 ^o	2,36	589,7	0,0941	180,9	
Methylencampher-propionsäure	Benzol	32,25 ^o	2,36	585,7	0,0936	179,3	
Methylencampher-isobutylelessigsäure	Benzol	108,74 ^o	2,27	602,2	0,0835	174,1	

¹⁾ Herrn Dr. F. Bürki und Herrn Dr. F. Schaaf sind wir für die Berechnung der optischen Konstanten in dieser Arbeit zu grossem Danke verpflichtet.

²⁾ Würde in Substanz (ohne Benzol) ca. $[\alpha]_D = 215^o$ haben.

³⁾ Die feste Form vom Smp. 41—43^o.

Die im nachfolgenden beschriebenen sechs Kondensationen von Methylencampherchlorid mit alkylierten Acetessigestern wurden alle nach demselben Verfahren ausgeführt, das sich an eine schon früher von *Ernst* und *Hans Burckhardt*¹⁾ ausgearbeitete Methode anlehnt. Es genügt deshalb, wenn diese hier ein für alle Mal genau beschrieben wird. Ein dreifach tubulierter Rundkolben wird mit Tropftrichter, Rührer und einem Rückflusskühler mit Calciumchloridverschluss versehen. Er wird beschickt mit einer Mischung von 1 Mol. Methylencampherchlorid und 1 Mol. (kleiner Überschuss) von Alkylacetessigester. Man erwärmt auf dem Wasserbade bei 60—70° und lässt dann innerhalb einer Stunde eine Lösung von 1 Atom Natrium in der 20-fachen Menge Alkohol unter gutem Rühren zutropfen. Nach 2—3 Stunden langem Erwärmen auf kochendem Wasserbade (unter gutem Rühren) erreicht man das Ende der Kondensation (neutrale Reaktion). Die von *Hans Burckhardt* schon beobachtete, während der Synthese eintretende Farbvertiefung über gelb bis rotorange, trat auch hier auf. Es wird später bei der Behandlung der Nebenprodukte auf die Ursache dieser Erscheinung zurückzukommen sein. Zur Aufarbeitung wurde die Hauptmenge des Alkohols nach dem Abdekantieren vom Natriumchlorid entweder abdestilliert oder nach dem Neutralisieren mit Essigsäure durch Wasserdampf verjagt, dann wurde mit verdünnter Salzsäure schwach sauer gemacht, ausgeäthert, der Äther über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, so erhielt man stets einen grösseren Vorlauf, in welchem enthalten waren:

1. Essigester, herrührend von der Alkoholyse des primär entstandenen Ketoderivates;

2. Unveränderter Alkylacetessigester;

3. Methylencampherchlorid, das sich nie vollständig umsetzt;

4. Äthyläther des Oxymethylencamphers²⁾,

dann erst folgte als Hauptfraktion der gewünschte Methylencampheralkylelessigsäure-äthylester, zunächst noch unscharf siedend, in einer Ausbeute von durchschnittlich 40—50%. Aus dem dunklen, harzartigen Rückstand konnte durch fraktioniertes Umkrystallisieren erhalten werden:

1. Dicampho-äthandien³⁾ und

¹⁾ *Ernst Burckhardt*: B. **49**, 2561 (1916); *Hans Burckhardt*: Campherderivate mit Seitenketten, Campholsäure-menthylester. Diss. Basel 1921.

²⁾ *Bishop, Claisen und Sinclair*, A. **281**, 368 (1894).

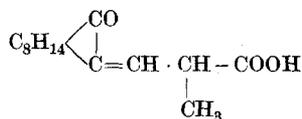
³⁾ *A. Akermann*, Helv. **2**, 228 (1919).

2. eine Reihe von Körpern eines neuen Typus: Di(methylen-campher)-alkylelessigsäure-äthylester, welche unter dem Kapitel „Nebenprodukte“ näher beschrieben werden sollen.

Die Verseifung dieser Ester, sei es durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure¹⁾ oder mit Eisessig und 30-proz. Schwefelsäure²⁾, lieferte stets dickflüssige Säuren, welche gewöhnlich über ihr Calciumsalz gereinigt wurden. Aber auch auf diese Weise machte die Gewinnung einer krystallisierenden Säure häufig grosse Schwierigkeiten. Wir kamen dann aber gewöhnlich zum Ziele, indem wir eine Lösung der öligen Säure in Äther mehrmals mit kleinen Mengen Sodalösung ausschüttelten. Beim Ansäuern dieser Salzlösungen fiel die gewünschte Säure oft aus der ersten Probe fest aus, währenddem die aus den spätern Fraktionen freigemachten Säuren häufig ölig blieben.

Aus diesen Säuren wurden unter Abspaltung von Kohlendioxyd beim Destillieren unter vermindertem Druck gewöhnlich zwischen Temperaturen von 160—200° die Kohlenwasserstoffe erhalten, welche nach mehrfacher Destillation leicht rein gewonnen wurden. Es sind leicht bewegliche Flüssigkeiten von charakteristischem, campherartigem Geruch. In einem Falle konnte neben einer flüssigen auch eine feste Form erhalten werden. Waren die Kohlenwasserstoffe gelbgefärbt, so konnte durch Destillation über einer Spur Zinkstaub oder Zink-Kupferpaar in einer Wasserstoffatmosphäre die Entfärbung erreicht werden.

α-Methylencampher-α-methylelessigsäure.



Äthylester: 55 gr Methylencampherchlorid, 47 gr Methylacetessigester und 6,4 gr Natrium in 120 cm³ Alkohol lieferten nach der Umsetzung bei der Destillation 57 gr Vorlauf von 60—155° unter 12 mm Druck und 27 gr Rohester, der von 155—175° übergeht. Nach zweimaligem Destillieren konnten daraus 19 gr vom Sdp. 12 mm 164—167° erhalten werden.

0,2205 gr Subst. gaben 0,5878 gr CO₂ und 0,1799 gr H₂O

C₁₆H₂₄O₃ Ber. C 72,68 H 9,15%
Gef. „ 72,72 „ 9,13%

¹⁾ Hans Burckhardt, a. a. O.

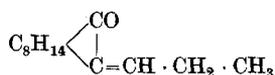
²⁾ Helv. 1, 331 (1917).

Zur Verseifung wurden 20 gr Ester, gelöst in 50 cm³ Eisessig, mit 50 cm³ rauchender Salzsäure 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die rohe Säure wurde in das Calciumsalz verwandelt, indem sie in wässriger Suspension mit Calciumcarbonat längere Zeit gekocht und das Filtrat zur Krystallisation eingedunstet wurde. Nach dem Destillieren unter vermindertem Druck bildete der Körper zunächst ein Öl, das aber nach dem Animpfen mit dem nächst höhern Homologen allmählich krystallisierte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin oder einer Mischung von Benzin und Benzol weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln bildete vom Smp. 109—110°.

0,2096 gr Subst. gaben 0,5446 gr CO₂ und 0,1626 gr H₂O

C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,14 H 8,53%
 Gef. „ 70,89 „ 8,68%

Äthyl-methylencampher,



Bei 160° Badtemperatur begann die Kohlendioxydabspaltung beim Destillieren unter vermindertem Druck, und bei 110—140° destillierte der Kohlenwasserstoff selbst. Ausbeute quantitativ. Nach zweimaligem Destillieren zeigte die Verbindung unter 9,5 mm Druck den Sdp. 113—116°.

0,2015 gr Subst. gaben 0,5986 gr CO₂ und 0,1908 gr H₂O

C₁₃H₂₀O Ber. C 81,18 H 10,49%
 Gef. „ 81,04 „ 10,60%

Polarisation in Substanz:

		C	D	Hg	F
Rohr 1/2 dm	α_λ	53,27°	70,84°	87,99°	126,98°
$d_4^{20} = 0,9497$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	112,18°	149,18°	185,30°	267,40°

Gleichzeitig mit uns hat auch Herr *Krethlow*¹⁾ diese Substanz untersucht. Es zeigte sich, dass nach wiederholter Destillation stets andere Drehungen gefunden wurden. Wir konnten diesen Befund bestätigen und erhielten z. B. bei einer erneuten Prüfung folgende polarimetrische Ablesungen:

¹⁾ Diese Untersuchung wurde ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität Basel.

		C	D	Hg	F
Rohr $\frac{1}{2}$ dm	α_λ	49,82°	66,24°	82,07°	118,06°
$d_4^{20} = 0,9497$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	104,91°	139,50°	172,83°	248,62°

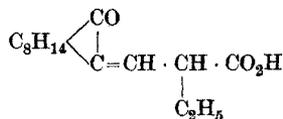
Der Kohlenwasserstoff war zunächst nur aus flüssiger, nicht krystallisierter Säure dargestellt worden, da wir diese Substanz noch nicht fest erhalten hatten. Nun wurde der Körper aus reiner krystallisierter Säure durch Destillation unter vermindertem Druck dargestellt, wobei ein Kohlenwasserstoff entstand, der unter 9 mm Druck von 111—113° überging. Er war fast farblos und wurde nach einiger Zeit halbfest. Zunächst wurde nun die Mischung der festen und flüssigen Form polarimetrisch untersucht, und zwar im verflüssigten Zustande bei 30°, wobei viel niedrigere Werte als das erstmal erhalten wurden:

		C	D	Hg	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Rohr $\frac{1}{2}$ dm	$\alpha_\lambda^{30^\circ}$	26,87°	35,07°	42,94°	60,40°	
$d_4^{30} = 0,9533$	$[\alpha]_\lambda^{30^\circ}$	55,71°	73,26°	89,70°	126,19°	2,26

Durch Ausfrieren im Kältegemisch, Filtrieren unter Kühlung und Abpressen auf Ton, gelang es nun, die feste Form¹⁾ in feinen, weissen Nadeln zu erhalten, vom Smp. 41—43°. In 5-proz. Benzollösung ergab die optische Untersuchung folgende Zahlen:

		C	D	Hg	F
Rohr $\frac{1}{2}$ dm	α_λ	0,77°	0,99°	1,22°	1,66°
$d_4^{20} = 0,8771$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	17,47°	22,67°	27,73°	37,81°

α -Methylencampher- α -äthyllessigsäure
 Bearbeitet von Hans Burckhardt.



Äthylester: 25 gr Äthylacetessigester, 30 gr Methylencampherchlorid, 3,5 gr Natrium in 60 cm³ Alkohol. Die Reaktion ist nach

¹⁾ Wegen Erkrankung des Herrn *Courvoisier* ist diese Arbeit von Herrn *K. Glenz* und Frä. *M. Schärer* ausgeführt worden.

zweistündigem Erwärmen beendet. Nach einem von 80—120° übergehenden Vorlauf destilliert die Hauptmenge unter 12 mm Druck bei 168—170°. Nach wiederholtem Destillieren zeigte der Ester unter demselben Drucke den Sdp. 169°. Schwach gelbgefärbte, ölige Flüssigkeit, geruchlos und von bitterem Geschmack.

0,1301 gr Subst. gaben 0,3494 gr CO₂ und 0,1091 gr H₂O

C₁₇H₂₆O₃ Ber. C 73,32 H 9,42%
Gef. „ 73,22 „ 9,38%

Die Verseifung wurde durchgeführt durch zweistündiges Kochen von 10 gr Ester, gelöst in 25 cm³ Eisessig, mit 25 cm³ reiner rauchender Salzsäure. Die rohe, nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene, anfangs noch ölige Säure wurde nach mehrtägigem Stehen im Vakuum-exsiccator fest; sie konnte aus Benzin umkrystallisiert werden, wobei allerdings wegen der leichten Löslichkeit des Körpers ziemlich beträchtliche Verluste erlitten wurden. Die ganz analysenreine Säure wurde gewonnen aus ihrem Calciumsalz (Kochen von 2,5 gr roher Säure mit 5 gr Calciumcarbonat und 200 cm³ Wasser). Das Salz krystallisiert in kurzen, weissen Nadeln, die büschelförmig zusammengewachsen sind. Die aus diesem Calciumsalz freigemachte Säure bildet nach dem Umkrystallisieren feine, seidenglänzende, weisse Nadelchen vom Smp. 118°.

0,1426 gr Subst. gaben 0,4085 gr CO₂ und 0,1223 gr H₂O

C₁₅H₂₂O₃ Ber. C 78,20 H 9,63%
Gef. „ 78,13 „ 9,60%

n.-Propyl-methylencampher,



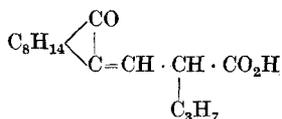
Bei der trockenen Destillation der Säure unter vermindertem Druck beginnt die Zersetzung bei 125° und der Kohlenwasserstoff destilliert unter 12 mm Druck von 130—131°. Ausbeute beinahe quantitativ.

0,1575 gr Subst. gaben 0,4700 gr CO₂ und 0,1510 gr H₂O

C₁₄H₂₂O Ber. C 81,48 H 10,76%
Gef. „ 81,41 „ 10,73%

In Substanz	Licht	C	D	Hg	F
Rohr 1/2 dm	α_λ	33,62°	44,47°	55,0 °	79,12°
$d_4^{20} = 0,9389$	$[\alpha]_D^{20}$	71,61°	94,58°	117,13°	168,54°

α-Methylencampher-α-n.-propylessigsäure,



Äthylester: n.-Propylbromid stellten wir uns dar durch Einwirkung von Phosphortribromid auf n.-Propylalkohol (Sdp. 96—98°) mit einer Ausbeute von 70%.

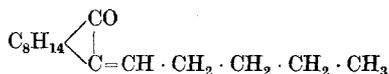
50 gr Propylbromid (Sdp. 70—72°), 53 gr Acetessigester, 9,3 gr Natrium in 150 cm³ Alkohol. Die Umsetzung war nach 8 Stunden beendet. Erhalten wurden 48 gr n.-Propylacetessigester vom Sdp. 11 mm 91—93°. Die Kondensation dieses Esters mit Methylencampherchlorid verlief normal, die Ausbeute an dem neuen Campherderivat, welches unter 9,5 mm von 176—179° destillierte, betrug allerdings bloss 22% der Theorie.

0,3000 gr Subst. gaben 0,8113 gr CO₂ und 0,2565 gr H₂O

C₁₈H₂₈O₃ Ber. C 73,92 H 9,65%
Gef. „ 73,78 „ 9,56%

Zur Verseifung des Esters wurde in viel Eisessig (der Ester ist darin schwer löslich) mit Salzsäure gekocht. Die Säure besass nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin den Smp. 95—96°.

n.-Butyl-methylencampher,



Bei der Kohlendioxydabspaltung der Säure durch Destillation unter vermindertem Druck wurden aus 31 gr 25 gr des Kohlenwasserstoffs erhalten, der nach mehrmaligem Fraktionieren den Sdp. 139—141° zeigte unter 12 mm Druck.

0,2223 gr Subst. gaben 0,6633 gr CO₂ und 0,2202 gr H₂O

0,2090 gr Subst. gaben 0,6262 gr CO₂ und 0,2097 gr H₂O

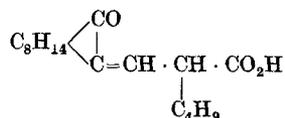
C₁₅H₂₄O Ber. C 81,75 H 10,98%
Gef. „ 81,40; 81,74 „ 11,08; 11,20%

		C	D	Hg	F
Rohr 1/2 dm	α _λ	41,50°	54,35°	68,21°	97,96°
d ₄ ²⁰ = 0,9332	[α] _λ ²⁰	88,94°	116,48°	146,18°	209,95°

Versuch zur Darstellung der α -Methylencampher- α -isopropylelessigsäure.

Isopropylbromid wurde dargestellt durch Destillation von reinem Isopropylalkohol mit der zehnfachen Gewichtsmenge Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,49) in einer Ausbeute von 80%¹⁾. Nach *Finkelstein*²⁾ erhält man Isopropyljodid, wenn man das Bromid mit einer Lösung von Natriumjodid in wasserfreiem Aceton 6 Stunden lang kocht. Wir haben die Darstellung des Isopropyljodids und die Synthese des Isopropylacetessigesters in eine Operation zusammengezogen, indem wir auf die alkoholische Lösung von Natrium-acetessigester Isopropylbromid und eine kleine Menge Natriumjodid einwirken liessen, etwa $\frac{1}{6}$ der nach *Finkelstein* zur Umsetzung des Bromids benötigten Menge, und das Gemenge 8—10 Stunden kochten. Wir erhielten den gewünschten Isopropylacetessigester in einer Ausbeute von 52% der Theorie. Wie man sieht, beruht das Verfahren darauf, dass das sehr träge und schlecht sich umsetzende Isopropylbromid während der Reaktion sich mit dem Natriumjodid zu Isopropyljodid umsetzt und das durch die Kondensation mit dem Natriumacetessigester entstehende Natriumjodid immer wieder aufs neue in Reaktion tritt. Wir haben die gleiche Methode überall dort mit Vorteil verwendet, wo wir es mit träge reagierenden Alkylbromiden zu tun hatten. Die Kondensation von Natrium-isopropylacetessigester und Methylencampherchlorid machte grosse Schwierigkeiten, wie nach den bisher auf diesem Gebiete gesammelten Erfahrungen eigentlich zu erwarten war. Nur in sehr kleiner Menge in einer Ausbeute von höchstens 6% konnte ein gelbes Öl vom Sdp. 12 mm 145-185° gewonnen werden, das vielleicht den gesuchten Körper enthalten mochte, bei dessen weiterer Bearbeitung aber ein Erfolg mehr als zweifelhaft erschien. Wurde statt Alkohol bei der Synthese ein höher siedendes Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol verwendet, so wurde die Ausbeute an Rohester etwas verbessert, allein das so erhaltene Gemisch war sicher noch unreiner.

α -Methylencampher- α -n.-butylelessigsäure,



Äthylester: Die Kondensation von Methylencampherchlorid mit Natrium-butylacetessigester (Butylacetessigester entsteht in einer

¹⁾ A. 379, 292 (1911).

²⁾ B. 43, 1528 (1910).

Ausbeute von 64% bei der Einwirkung von *n*-Butylbromid auf Natriumacetessigester. Sdp. 10 mm 102—104°) verlief normal und lieferte den gewünschten Ester in einer Ausbeute von 43% der Theorie. Gelbliches Öl vom Sdp. 191—193° unter 11 mm Druck.

0,2252 gr Subst. gaben 0,6145 gr CO₂ und 0,2001 gr H₂O

C₁₉H₃₀O₃ Ber. C 74,45 H 9,87%
Gef. „ 74,44 „ 9,94%

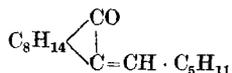
Beim Ausäthern dieses Esters wurde ein in Wasser und in Äther schwer löslicher, weisser Körper beobachtet; dieselbe Substanz konnte auch durch fraktionierte Krystallisation des Rückstandes von der Destillation des Esters isoliert werden. Er wird später unter den „Nebenprodukten“ behandelt werden.

Die Verseifung des Esters wurde durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in Eisessiglösung durchgeführt, die Säure wurde durch das Calciumsalz gereinigt, krystallisiert aber erst nach dem Impfen mit einer homologen Säure nach zweimonatlichem Stehen im Vakuumexsiccator. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzin und Benzol (8 : 1) bildet sie feine, weisse Nadeln vom Smp. 76°.

0,1865 gr Subst. gaben 0,5005 gr CO₂ und 0,1550 gr H₂O

C₁₇H₂₆O₃ Ber. C 73,33 H 9,42%
Gef. „ 73,21 „ 9,30%

n-Amyl-methylenampher.



Bei der Destillation unter vermindertem Druck erfolgte die Spaltung der Säure bei 170°. Der Kohlenwasserstoff destillierte in fast quantitativer Ausbeute über, er besass nach mehrmaligem Reinigen einen Sdp. von 147—149° unter 13 mm Druck.

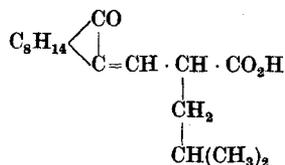
0,1824 gr Subst. gaben 0,5476 gr CO₂ und 0,1845 gr H₂O

C₁₆H₂₆O Ber. C 81,98 H 11,19%
Gef. „ 81,90 „ 11,32%

Die Polarisation in Substanz ergab:

		C	D	Hg	F
Rohr 1/2 dm	α_λ	49,06°	65,29°	80,98°	116,52°
$d_4^{20} = 0,9252$	$[\alpha]_d^{20}$	106,05°	141,13°	175,05°	251,88°

α-Methylencampher-α-isobutylelessigsäure.



Äthylester: Isobutylbromid stellten wir uns entweder aus Isobutylalkohol dar nach *Norris*¹⁾ durch Destillation mit wässriger Bromwasserstoffsäure oder durch Einwirkung von Phosphortribromid. In beiden Fällen wurde stets ein niedriger siedendes Nebenprodukt erhalten (weniger beim Arbeiten mit Phosphortribromid), welches aus dem tertiären Bromid bestand und von dem normalen Bromid durch Waschen mit viel Wasser entfernt werden konnte²⁾. Die Synthese des Isobutylacetessigesters wurde wie die des Isopropylderivates durchgeführt, d. h. unter Verwendung von Isobutylbromid und Zusatz von Natriumjodid. Der gewünschte Ester wurde auf solche Weise in einer Ausbeute von 50% der Theorie erhalten. Die Kondensation mit Methylencampherchlorid lieferte 38% der Theorie an Methylencampher-isobutylelessigester, einem ziemlich dickflüssigen, schwach gelb gefärbten Öl vom Sdp. 183—185° unter 10 mm.

0,1908 gr Subst. gaben 0,5200 gr CO₂ und 0,1669 gr H₂O

C₁₈H₃₀O₃ Ber. C 74,45 H 9,87%
 Gef. „ 74,45 „ 9,79%

Die durch Verseifung dieses Esters mit Salzsäure-Eisessiglösung gewonnene Säure krystallisiert sehr gut aus einem Gemisch von Petroläther und einigen Tropfen Alkohol. Weisse Nadeln vom Smp. 97—98°.

0,2020 gr Subst. gaben 0,5414 gr CO₂ und 0,1710 gr H₂O

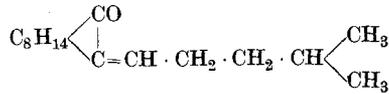
C₁₇H₂₆O₃ Ber. C 73,33 H 9,42%
 Gef. „ 73,12 „ 9,47%

Rohr = 1 dm		C	D	Hg	F
10 % Benzol	α_λ	7,33°	9,68°	11,86°	16,69°
$d_4^{20} = 0,8902$	$[\alpha]_{20}$	82,34°	108,74°	133,23°	187,49°

¹⁾ A. 393, 95 (1912).

²⁾ C. 1912, II. 2040; A. 379, 267 (1911); C. 1911, I. 1801.

Isoamyl-methylencampher.



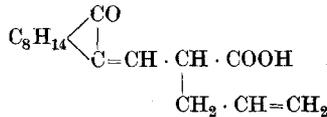
Die Verbindung, in üblicher Weise aus der Säure unter Kohlendioxydabspaltung erhalten, stellt ein ziemlich dickes Öl vor, das unter 12 mm Druck von 144—146° destilliert.

0,1944 gr Subst. gaben 0,5850 gr CO₂ und 0,1961 gr H₂O

C₁₆H₂₆O Ber. C 81,98 H 11,19%
Gef. „ 82,10 „ 11,29%

		C	D	Hg	F
Rohr 1/2 dm	α ₂	46,40°	61,58°	76,23°	109,41°
d ₄ ²⁰ = 0,9202	[α] _D ²⁰	100,85°	133,84°	165,68°	237,80°

α-Methylencampher-α-allylessigsäure.



Äthylester: Allylbromid (Sdp. 70—71°) wurde erhalten durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Allylkohol. Die Ausbeute an Allylacetessigster¹⁾ betrug 70% der Theorie. Dagegen konnten wir die Ausbeute des Allyl-methylencampher-essigesters nicht über 36% der Theorie bringen. Ziemlich leicht bewegliches Öl vom Sdp. 183—185° unter 11 mm Druck.

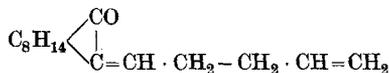
0,1963 gr Subst. gaben 0,5370 gr CO₂ und 0,1587 gr H₂O

C₁₈H₂₆O₃ Ber. C 74,43 H 9,03%
Gef. „ 74,63 „ 9,04%

Im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Verseifungen dieser Ester wurde die Methylencampher-allylessigsäure nur schwierig rein erhalten. Kochen mit Salzsäure in Eisessiglösung lieferte ein dunkles, schmieriges Öl; besser verlief die Reaktion beim Kochen in Eisessig mit 30% Schwefelsäure, aber auch in diesem Falle konnte die Säure nur durch das eingangs beschriebene Verfahren des fraktionierten Ausschüttelns der Ätherlösung mit Soda rein erhalten werden. Smp. 95°.

¹⁾ Wolff, A. 201, 46 (1880).

Buten-4-methylencampher-1.



Die Kohlendioxydabspaltung aus der Säure verlief normal. Der Kohlenwasserstoff bildet eine leicht bewegliche, schwach gelbliche Flüssigkeit, von einem Geruch, der gleichzeitig an Campher und an Lauch erinnert. Der Sdp. liegt unter 11 mm Druck bei 136—137°.

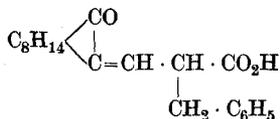
0,1620 gr Subst. gaben 0,4893 gr CO₂ und 0,1497 gr H₂O

C₁₅H₂₂O Ber. C 82,50 H 10,16%
Gef. „ 82,40 „ 10,34%

		C	C	Hg	F
Rohr 1/2 dm	α_λ	51,39°	68,33°	84,70°	121,98°
$d_4^{20} = 0,9475$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	108,47°	144,23°	178,78°	257,48°

α -Methylencampher- α -benzylessigsäure.

Bearbeitet von *Hans Burckhardt.*



Äthylester: 45 gr ganz reiner Benzylacetessigester¹⁾, 40 gr Methylencampherchlorid und 4,7 gr Natrium in 100 cm³ Alkohol. Die Reaktion war nach 3 Stunden beendigt.

Die nur noch ganz schwach basisch reagierende Flüssigkeit war tief rot gefärbt. Das Hauptprodukt der Reaktion siedete bei 12 mm Druck von 226—228°. Ziemlich dickflüssiges Öl von aromatischem Geruch und schwach gelber Farbe. Der Rückstand von der Destillation enthielt hauptsächlich Dicampho-äthandien, das durch Umkrystallisieren aus Eisessig in schönen, gelben Nadeln vom Smp. 282° gewonnen wurden.

Die Verseifung verlief am besten beim Kochen von 20 gr Ester, 4 Stunden lang, mit einer Mischung von 100 cm³ Eisessig und 50 cm³ reiner, konzentrierter Salzsäure. Die Säure, die sich anfangs ölig abscheidet, wird beim Stehen im Eisschrank fest, nachdem vorher durch

¹⁾ *Leuchs, B. 44, 1510 (1911).*

längeres Erwärmen auf dem Wasserbade die Essigsäure, welche die Krystallisation beeinträchtigt, verjagt worden war. Durch Anreiben mit Benzin lässt sich auch die nicht erstarrte Säure zum Krystallisieren bringen. Sie bildet in reinem Zustande weisse, seidenglänzende Büschel vom Smp. 127°. Der Körper gibt ein auffallend schwer lösliches Natriumsalz. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer in Benzin.

0,1430 gr Subst. gaben 0,4092 gr CO₂ und 0,0998 gr H₂O

C₂₀H₂₄O₃ Ber. C 77,88 H 7,75%
 Gef. „ 78,04 „ 7,81%

Phenyläthyl-methylencampher.



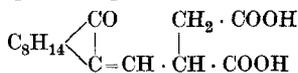
Der Kohlenwasserstoff destilliert beim Erhitzen der Säure unter 12 mm Druck von 204—206° über. Ziemlich dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0,0898 gr Subst. gaben 0,2802 gr CO₂ und 0,0729 gr H₂O

C₁₉H₂₄O Ber. C 85,01 H 9,02%
 Gef. „ 85,11 „ 9,09%

		C	D	Hg	F
Rohr 1/2 dm	α_2	48,4°	64,12°	79,5°	114,51°
$d_4^{20} = 1,0104$	$[\alpha]_2^{20}$	95,81	126,92°	157,35°	226,66°

Methylencampher-bernsteinsäure.



Äthylester: 40 gr Acetbernsteinsäure-äthylester (Sdp. 140—142°) wurden mit 36,7 gr Methylencampherchlorid und 4,2 gr Natrium in 60 cm³ Alkohol in üblicher Weise in Reaktion gebracht. Nach zwei-stündigem Kochen unter Rühren war die Reaktion beendet. Nach dem Abdestillieren des grössten Theiles des Alkohols und des Essigesters wurde in Wasser gegossen, neutralisiert und ausgeäthert. Bei der Destillation unter 12—13 mm Druck gingen von 100—190° unverändertes Chlorid und Acetbernsteinsäure-ester über, im ganzen 25 gr. Von 190—225° destillierte der neue Körper, der nach mehrmaligem Fraktionieren den Sdp. 219—222° zeigte, unter 12 mm Druck. Dickes, gelbes, beinahe geruchloses Öl.

0,2544 gr Subst. gaben 0,6306 gr CO₂ und 0,1935 gr H₂O

C₁₉H₂₈O₅ Ber. C 67,81 H 8,39%
 Gef. „ 67,62 „ 8,51%

5 gr des Esters wurden durch 8-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 15 cm³ reiner, konzentrierter Salzsäure, gelöst in 20 cm³ Eisessig, vollständig verseift. Die rohe Säure (4 gr) erstarrte bald zu einer klebrig-körnigen Masse und krystallisierte nach der Reinigung über das Natriumsalz (das Calciumsalz ist nur schwer löslich) aus einem Gemisch von Benzin und Benzol in kleinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Smp. 158°.

0,1806 gr Subst. gaben 0,4251 gr CO₂ und 0,1178 gr H₂O

C₁₅H₂₀O₅ Ber. C 64,26 H 7,19%
 Gef. „ 64,21 „ 7,29%

Methylenampher-propionsäure.



Beim Erhitzen der Dicarbonsäure unter vermindertem Druck trat die Kohlendioxydabspaltung bei ca. 180° ein. Die neue Verbindung destillierte sodann unter 12 mm Druck von 190—215°, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Zur Reinigung wurde die Säure in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung gründlich mit Soda durchgeschüttelt und aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern das Propionsäurederivat durch erneutes Ausäthern erhalten. Sie destillierte sodann unter 10 mm Druck bei 210—213°. Viskoses, dickes, schwach gelbliches Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

0,2137 gr Subst. gaben 0,5564 gr CO₂ und 0,1661 gr H₂O

C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,14 H 8,53%
 Gef. „ 71,03 „ 8,70%

Polarisation in Benzollösung von 10,0%¹⁾

		C	D	Hg	F
Rohr 1 dm	α_λ	2,20°	2,93°	3,64°	5,20°
$d_4^{20} = 0,9078$	$[\alpha]_\lambda^{20}$	24,11°	32,31°	40,05°	57,28°

¹⁾ Diese Polarisation ist von Frl. *M. Schärer* gemacht worden und musste in Benzollösung durchgeführt werden, da die zähflüssige Substanz, in die Beobachtungsröhre eingefüllt, Schlieren bildete, welche auch nach tagelangem Stehen und Erwärmen usw. nicht zum Verschwinden gebracht werden konnten.

Nebenprodukte, welche bei der Synthese der Methylencampher-alkylacetessigester auftraten:

Dicampho-äthandien.



Schon *H. Burckhardt* hatte bei der Untersuchung der Rückstände von der Destillation seines Methylencampher-essigsäure-esters einen aus heissem Eisessig in gelben Prismen krystallisierenden Körper vom Smp. 282° erhalten, der sich als identisch erwies mit dem von *A. Aker-mann*¹⁾ aus Methylencampherchlorid mit Natrium dargestellten Dicampho-äthandien (trans-Form). Es gelang, bei der Synthese des Methyl- und Allyl-derivates auch die cis-Form rein darzustellen, die ebenfalls schon von *Aker-mann* beschrieben wurde: gelbliche Nadeln vom Smp. 239 bis 240°. Beide Körper verdanken also lediglich der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Methylencampherchlorid ihre Entstehung.

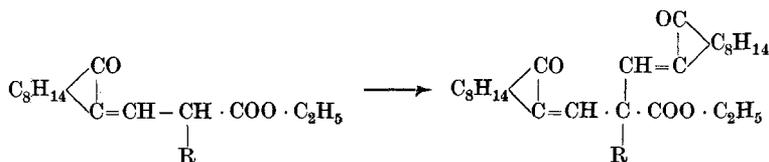
Di-(methylencampher)alkyllessigsäure-ester.

Zufällig fanden wir bei der Aufarbeitung der Kondensationsprodukte von Methylencampherchlorid mit n-Butylacetessigester ein neues Nebenprodukt. Beim Ausschütteln mit Äther nämlich wurden feine, weisse Nadeln beobachtet, die, in Wasser unlöslich und in Äther schwer löslich, sich aus heissem Alkohol umkrystallisieren liessen und dann den Smp. 175° zeigten. Derselbe Körper wurde dann auch von uns beim Umkrystallisieren des harzartigen Destillationsrückstandes aufgefunden. In der Folge zeigte es sich, dass ganz analoge Substanzen bei fast allen diesen Synthesen auftraten.

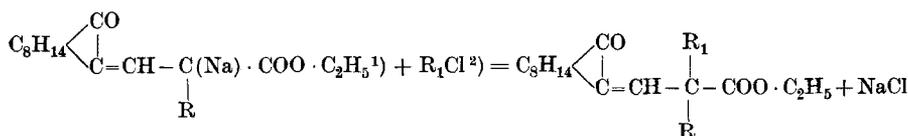
Die Konstitution dieser Körper war uns von Anfang an kaum zweifelhaft. Es waren der Analyse nach Verbindungen, welche entstanden waren durch Eintritt von 2 Molekeln Methylencampherchlorid in die Kette des Acetessigesters, d. h. in dem ursprünglichen Mono-substitutionsderivat ist die durch Alkohololyse abgespaltene CH₃-CO-Gruppe durch einen zweiten Methylencampher-rest ersetzt worden; denn schon *Rupe, Werder, Takagi* haben gefunden²⁾, dass beim Behandeln von Natriummalonsäure-ester mit Methylencampherchlorid vorwiegend ein Di-(methylencampher)-malonsäure-ester entsteht.

¹⁾ Helv. 2, 228 (1919).

²⁾ Helv. 1, 309 (1918).



Versuche, die Konstitution dieser Verbindung durch Verseifung festzustellen, führten nicht zu eindeutigen Resultaten; dafür aber gelang die Aufklärung durch eine besondere Synthese. Wir nahmen nämlich an, dass die Mono-methylenampher-derivate imstande seien, eine Natriumverbindung zu geben, die sich ihrerseits mit einer zweiten Molekel Methylenampherchlorid umsetzen könne.



In der Tat gab das Experiment dieser Voraussetzung recht. Zu 2,2 gr Methylenampher-n.-butylessigester gab man 0,25 gr Natrium, in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Sofortige spontane Erwärmung und Dunkelfärbung der Lösung deuteten auf die Bildung einer Natriumverbindung. Man liess dann 3,6 gr Methylenampherchlorid langsam zutropfen und erwärmte noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Bei der Aufarbeitung gelang es uns, 0,6 gr eines braun gefärbten Rohproduktes zu erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, weisse Nadeln vom Smp. 175° bildete, welche vollkommen identisch waren mit dem oben erwähnten aus Rückständen isolierten Körper. Dieselbe Synthese konnte mit dem gleichen Erfolge auch für die Darstellung des Di-(methylenampher)n.-propylessigester sowie des Di-(methylenampher)-isobutylessigesters durchgeführt werden. Der letztgenannte Körper wurde überhaupt nur auf diesem Wege gewonnen, da die Rückstände bei der Darstellung des Mono-derivates verloren gegangen waren. Damit ist also gezeigt, dass Körper vom Typus



imstande sind, eine Natriumverbindung zu geben, wie Acetessig- oder Malonsäure-ester. Die von uns erhaltenen Di-methylenampher-derivate

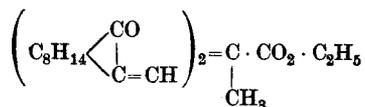
¹⁾ Wir geben diese Formel der Bequemlichkeit halber, die Konstitution dieser Na-Verbindung ist analog der des Na-Malonsäure-esters.

²⁾ R₁ = Methylenampher.

krystallisieren alle sehr gut in weissen Nadeln, am besten aus Alkohol. Sie sind leicht löslich in heissem Alkohol, Methylalkohol und Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Soda und Alkalien, selbst beim Kochen. Sie zeigen alle eine sehr charakteristische Reaktion: versetzt man ihre Lösung in Alkohol mit Alkalien, oder besser noch, behandelt man sie mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd in Alkohol, oder mit Natriumäthylat, so erhält man schon in der Kälte, besonders intensiv aber in der Wärme eine tiefrote, an Eosin erinnernde Färbung. Beim Ansäuern verschwindet die Färbung sofort, auch mit Essigsäure, ebenso geht sie stark zurück beim Abkühlen und verschwindet häufig vollkommen nach starkem Verdünnen mit Wasser.

Auf Grund der eben beschriebenen Synthese dieser komplizierten Körper muss man schliessen, dass ein Überschuss von Methylencampherchlorid ihre Entstehung begünstigen sollte; das ist tatsächlich auch der Fall und wir haben auf diese Weise die Ausbeute an diesen Substanzen erhöhen können. Es steht das auch im Einklang mit den frühern Erfahrungen von *E.* und *H. Burckhardt*, welche feststellen konnten, dass bei der Anwendung von überschüssigem Chlorid die Ausbeute an den Methylencampher-essigestern abnahm.

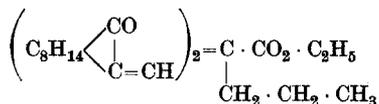
1. *Di-(methylencampher)-methylessigester*, Smp. 118°.



0,2078 gr Subst. gaben 0,5788 gr CO₂ und 0,1697 gr H₂O

C ₂₇ H ₃₈ O ₄	Ber. C 76,00	H 8,98%
	Gef. „ 75,99	„ 9,13%

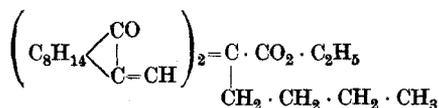
2. *Di-(methylencampher)-n.-propylessigester*, Smp. 161°.



0,2007 gr Subst. gaben 0,5621 gr CO₂ und 0,1669 gr H₂O

C ₂₉ H ₄₂ O ₄	Ber. C 76,60	H 9,32%
	Gef. „ 76,40	„ 9,30%

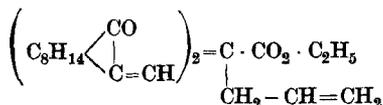
3. *Di-(methylenecampher)-n.-butylessigester*, Smp. 175°.



0,1704 gr Subst. gaben 0,4794 gr CO₂ und 0,1430 gr H₂O

C ₃₀ H ₄₄ O ₄	Ber. C 76,86	H 9,47%
Gef. „	76,75	„ 9,39%

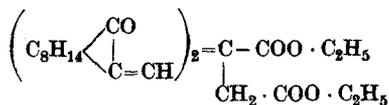
4. *Di-(methylenecampher)-allylessigester*, Smp. 148°.



0,1959 gr Subst. gaben 0,5535 gr CO₂ und 0,1598 gr H₂O

C ₂₉ H ₄₀ O ₄	Ber. C 76,93	H 8,91%
Gef. „	77,08	„ 9,13%

5. *Di-(methylenecampher)-bernsteinsäurediäthylester*, Smp. 105°.



0,2655 gr Subst. gaben 0,7014 gr CO₂ und 0,2058 gr H₂O

C ₃₀ H ₄₂ O ₆	Ber. C 72,24	H 8,49%
Gef. „	72,07	„ 8,67%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylenecampher

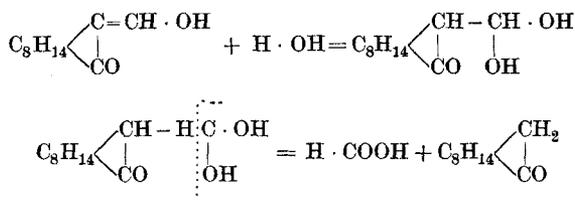
von

Hans Rupe und Margrit Schärer.

(24. X. 23.)

Der Entdecker des Oxymethylenecamphers hat schon die intensive Rotviolett färbung beobachtet, welche dieser Körper mit Ferrichlorid gibt¹⁾, wie auch alle Oxymethylenverbindungen diese Enolreaktion geben. Vor kurzem hat nun *H. Schmid* in unserem Laboratorium die Beobachtung gemacht, dass Oxymethylenecampher bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Ferrichlorid weitgehend verändert wird. Es entstand ein schön krystallisierender, weisser Körper, der damals noch nicht näher untersucht wurde²⁾. Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und gefunden, dass dieser Körper α -Chlorcampher ist. Führt man dieselbe Reaktion mit Ferribromid aus, so erhält man in noch besserer Ausbeute α -Bromcampher.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht ganz klar. Campher selbst gibt, wie wir gefunden haben, unter diesen Bedingungen keinen Chlorcampher, so dass eine intermediäre Bildung von Campher aus Oxymethylenecampher durch Anlagerung von Wasser und Abspaltung von Ameisensäure nicht anzunehmen ist. Zudem geht die Reaktion auch in absolut alkoholischer Lösung.

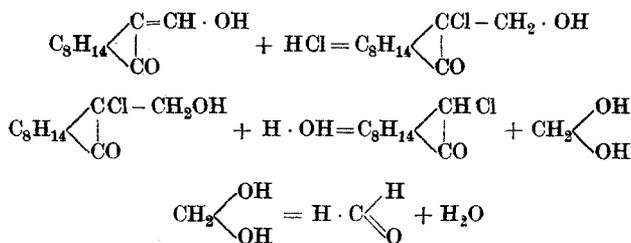


Wir neigen mehr zu einer zweiten Annahme: an Oxymethylenecampher lagert sich Salzsäure an, dann wird unter Aufnahme einer Molekel Wasser Chlorcampher gebildet und Formaldehyd abgespalten. Allerdings gelang es uns weder Formaldehyd noch Ameisensäure nach-

¹⁾ A. **281**, 340, 343 (1894).

²⁾ *Rupe und Schmid*, Helv. **5**, 783 (1922).

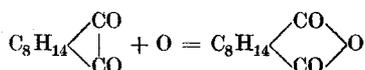
zuweisen. Diese können aber weiter oxydiert worden sein bis zu Kohlensäure.



Nicht ausgeschlossen erscheint uns, dass sich zunächst Ferrichlorid an die Doppelbindung angelagert hat.

Bei länger dauernder Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylen-campher entsteht neben Chlorcampher noch ein zweiter Körper, nämlich Camphersäure-anhydrid, das merkwürdigerweise mit Wasserdampf überdestillierte.

Für die Bildung des Camphersäure-anhydrids glauben wir eine einfache Erklärung gefunden zu haben. Das rohe Gemisch der Körper war intensiv gelb gefärbt, was zweifellos auf das Vorhandensein von Campherchinon zurückzuführen ist. Allerdings gelang es uns nicht, das Campherchinon selbst zu isolieren. Es lag offenbar nur in sehr kleiner Menge vor und wurde durch Ferrichlorid gleich weiter oxydiert. Aber schon *Aschan* und *Manasse* haben gezeigt, dass sich Campherchinon sehr leicht zu Camphersäure bezw. Camphersäure-anhydrid oxydieren lässt¹⁾.



Wie wir erwarteten, gelang es uns leicht, durch Kochen mit Ferrichloridlösung Campherchinon in Camphersäure überzuführen.

Experimenteller Teil.

Wir arbeiteten anfangs so, wie in der erwähnten Arbeit von *Rupe* und *Schmid* angegeben wurde. Eine abgewogene Menge Oxymethylen-campher wurde in genügend Alkohol gelöst und unter Rückfluss mit so viel einer Ferrichloridlösung von 36,7% ($d = 1,448$) gekocht, dass auf eine Molekel Oxymethylen-campher drei Atome Sauerstoff kamen.

¹⁾ *Aschan*, B. 27, 1446, 1448 (1894); 30, 657 (1897); *Manasse*, B. 30, 659 (1897).

Die Ausbeuten an Chlorcampher waren indessen sehr unbefriedigend und wechselnd. Sie waren nicht nur abhängig von der Menge Ferrichlorid, sondern auch von der Zeitdauer des Erwärmens.

<i>Oxymethylen- campher</i>	<i>FeCl₃ entsprechend</i>	<i>Erhitzt während</i>	<i>Ausbeute an Rohprodukt</i>
I.			
5 gr	1 0	3 Stunden	0,65 gr
5 gr	2 0	3 Stunden	0,95 gr
5 gr	3 0	3 Stunden	1,12 gr
5 gr	4 0	3 Stunden	1,27 gr
5 gr	5 0	3 Stunden	1,62 gr
II.			
5 gr	3 0	1,5 Stunden	1,21 gr
5 gr	3 0	3 Stunden	1,12 gr
5 gr	3 0	6 Stunden	1,19 gr
5 gr	3 0	15 Stunden	1,34 gr
5 gr	3 0	38 Stunden	1,64 gr
5 gr	3 0	50 Stunden	2,25 gr

Auch da liess sich durch gleichzeitiges Steigern der Ferrichloridmenge die Ausbeute noch erhöhen:

5 gr	5 0	24 Std.	1,81 gr
------	-----	---------	---------

Eine bessere Ausbeute wurde bei der Darstellung von α -Bromcampher mit Ferribromid erzielt:

5 gr	2 0	21 Std.	2,42 gr Brom-campher (entspricht 1,95 gr Chlor-campher)
------	-----	---------	---

Zunächst wurde nun mit Wasserdampf destilliert. Der Alkohol ging über, der aber nur Spuren von α -Chlorcampher enthielt. Sobald sich das Destillat trübte, wurde die Vorlage gewechselt und dann so lange destilliert, bis die Flüssigkeit wieder klar übergang. Alles wurde ausgeäthert, der Äther zur Entfernung des Oxymethylencamphers mit etwas Natronlauge geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb eine weisse Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper in weissen

Blättchen erhalten vom Smp. 92—92,5°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem α -Chlorcampher gab keine Depression.

- I. 0,2006 gr Subst. gaben 0,1516 gr AgCl
 II. 0,2556 gr Subst. gaben 0,1934 gr AgCl
 $C_{10}H_{15}OCl$ Ber. Cl 19,01%
 Gef. „ 18,70; 18,72%

Dieses Resultat gilt nur für diejenigen Versuche, bei denen nicht länger als 15 Stunden erhitzt wurde. Sobald 38 oder mehr Stunden gekocht wurde, entstand neben α -Chlorcampher ein zweiter Körper. Durch wiederholtes Behandeln des zitronengelb gefärbten Rohproduktes mit eiskaltem Petroläther konnte eine Trennung erzielt werden. Der lösliche Teil zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. und die übrigen Eigenschaften des Chlorcamphers, die unlösliche Substanz aber war chlorfrei und zeigte den Smp. 218—219°. Sie krystallisierte aus Alkohol in schönen, langen (2,5 cm), fast farblosen Krystallnadeln.

Die Analysen stimmen, wenn auch nicht vollkommen, auf Camphersäure-anhydrid:

- I. 0,1586 gr Subst. gaben 0,3794 gr CO_2 und 0,1132 gr H_2O
 II. 0,1586 gr Subst. gaben 0,3801 gr CO_2 und 0,1134 gr H_2O
 $C_{10}H_{14}O_3$ Ber. C 65,89 H 7,75%
 Gef. „ 65,24; 65,36 „ 7,99; 8,00%

Der Smp. unserer Substanz liegt etwa zwei Grade tiefer als der des reinen Camphersäure-anhydrids (220—221°). Der Smp. eines Gemisches mit reinem Camphersäure-anhydrid gab keine Erniedrigung. Schliesslich wurde der fragliche Körper durch Kochen mit Sodalösung zersetzt. Die auf solche Weise gewonnene Säure besass genau den Smp. der Camphersäure 187°, und eine Mischung mit reiner Camphersäure schmolz genau ebenso¹⁾.

Camphersäure-anhydrid wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und es zeigte sich tatsächlich, dass ca. ein Drittel davon als Anhydrid aus dem Destillat gewonnen werden konnte, während sich der Rest als Camphersäure im Destillat und im Rückstand befand. Es zeigte sich ferner, dass Camphersäure-anhydrid in Petroläther schwer löslich ist.

¹⁾ Nach *Yasukiko Asahina* und *Saburo Mituhori* wird auch Menthon durch Ferrichlorid oxydiert; die Oxydationsprodukte sind aber nicht analog. C. 1922, III. 362 und Journ. Pharm. Soc. Japan 1922, Nr. 482.

Eine alkoholische Lösung von 2,2 gr Campherchinon wurde mit einer wässrigen Ferrichloridlösung (3 Atome O auf 1 Mol. Campherchinon) versetzt und das Gemisch unter Rückfluss während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde mit Wasserdampf destilliert. Neben unverändertem Campherchinon ging wenig weisse Substanz über. Das trübe Destillat wurde sodaalkalisch gemacht, unter Rückfluss ca. eine halbe Stunde lang gekocht und ausgeäthert zur Entfernung des Campherchinons. Andererseits wurde aus der im Destillierkolben befindlichen Flüssigkeit durch Erhitzen mit Sodalösung das Eisen als Hydroxyd ausgefällt. Das Filtrat wurde mit der vom Campherchinon befreiten alkalischen Lösung vereinigt, konzentriert, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 1,3 gr einer schmutzig weissen, etwas öligen Substanz zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurden schöne, weisse Krystalle vom Smp. 182° erhalten. Weiter liess sich der Smp. nicht erhöhen; ein Mischschmelzpunkt mit Camphersäure vom Smp. 180—182° zeigte jedoch keine Erniedrigung.

In der öligen Verunreinigung des Rohproduktes vermuten wir höhere Fettsäuren, die wohl auch daran schuld sind, dass sich trotz wiederholtem Umkrystallisieren der Smp. der reinen Camphersäure 187° nicht erreichen liess. Die Oxydationswirkung des Ferrichlorids scheint also noch weiter zu gehen.

Zur weiteren Identifizierung wurde die so gewonnene Camphersäure durch Erhitzen mit Acetylchlorid in Camphersäure-anhydrid übergeführt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin den richtigen Smp. von 220—221° hatte.

Bei der Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher entstehen demnach: α -Chlorcampher, Campherchinon und Camphersäure-anhydrid.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Höhere Terpenverbindungen XVI¹⁾. Zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure und über den dehydrierenden Abbau in der Abietinsäurereihe

von

L. Ruzicka, H. Schinz und Jules Meyer.

(20. X. 23.)

Während man es früher auf Grund der schwankenden Werte der Jod- und Bromzahl im allgemeinen als unbestimmt lassen musste, ob die Abietinsäure eine einfach oder zweifach ungesättigte Verbindung vorstellt, neigten die in den letzten Jahren auf dem Gebiete tätigen Forscher vielfach dahin, in dieser Säure einen tetracyclischen Körper mit einer Kohlenstoffdoppelbindung anzunehmen. Zur Bildung dieser Anschauung diente einerseits²⁾ immer noch das Verhalten der Abietinsäure gegenüber Halogenen, andererseits³⁾ die Entstehung von anscheinend gesättigten Dihydrosäuren bei der katalytischen Hydrung der Fichtenharzsäuren. *K. Jonas*⁴⁾ geht sogar einen Schritt weiter und behauptet merkwürdigerweise, dass es nicht einmal zweckmässig wäre, bei den Harzsäuren zwischen einfach und zweifach ungesättigten zu unterscheiden, da einzelne Doppelbindungen oft kaum nachweisbar sind. Letzteres ist ja tatsächlich der Fall und auch der Hauptgrund, warum die Bestimmung des Sättigungszustandes bei den Fichtenharzsäuren manchmal mit Schwierigkeiten verbunden ist. Diese Bestimmung lässt sich aber dennoch mit genügender Sicherheit durchführen.

*Sureda Blanes*⁵⁾, *L. Ruzicka* und *J. Meyer*⁶⁾ und *A. Madinaveitia*⁷⁾ ist es nämlich gelungen, auch aus Abietinsäuren, die nicht mit Mineral-

1) XV. Mitt. Helv. 6, 855 (1923).

2) *A. Grün*, Zeitschr. d. deutsch. Öl- u. Fettind. 1921, 49.

3) *O. Aschan* und *A. Virtanen*, A. 424, 117 (1921); *A. Virtanen*, B. 53, 1880 (1920); *O. Aschan*, B. 55, 2944 (1922); *H. Wienhaus*, Z. ang. Ch. 34, 254 (1921).

4) Z. ang. Ch. 35, 322 (1922).

5) Anal. de la Soc. españ. de fis. y quim. 13, 176 (1915).

6) Helv. 5, 324 (1922).

7) Anal. de la Soc. españ. de fis. y quim. 20, 185 (1922).

säuren¹⁾ behandelt waren, Tetrahydro-derivate zu gewinnen, und kürzlich erzielten wir ferner bei einer Abietinsäure, die nicht über 80° erhitzt war — wonach also Sprengung einer etwa ursprünglich vorhandenen vierten Ringbindung nach allen Erfahrungen ausgeschlossen ist —, die Anlage- rung von 2 Mol. Wasserstoff²⁾. Ausserdem wurden bei der Bestimmung der Molekularrefraktion zahlreicher Abkömmlinge der Fichtenharzsäuren ausnahmslos Werte erhalten, die für das Vorliegen zweier doppelten Bindungen sprechen, und somit gezeigt³⁾, dass in dieser Methode eine Handhabe vorliegt, auch bei solchen Verbindungen die Anwesenheit einer Kohlenstoffdoppelbindung feststellen zu können, die sich bisher nicht oder nur sehr schwer hydrieren liessen. Zur Charakterisierung der Sicherheit dieser Diagnostik sei nur erwähnt, dass sich die Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen mit Hilfe der Molekularrefraktion bei allen alicyclischen Verbindungen als zuverlässig erwies, insbesondere sei in dieser Beziehung auf die Verhältnisse bei den mit den Fichtenharzsäuren nahe verwandten Sesquiterpenverbindungen hingewiesen.

Man muss also als sichergestellt annehmen, dass die untersuchten Abietinsäuren drei Ringe und zwei Kohlenstoffdoppelbindungen⁴⁾ aufweisen, von denen allerdings die eine in der Regel sehr reaktionsträge erscheint. Da bei der Dehydrierung der Abietinsäure mit Schwefel Reten entsteht, liegt nun die Annahme nahe, dass die drei Ringe dieser Säure aus dem Hydro-phenanthrenskelett bestehen. Diese Annahme wurde zwar auch früher ab und zu als unsicher betrachtet, aber erst *K. Jonas* (l. c.) glaubte auf Grund physikalischer Daten das Vorliegen des Hydro-retenringes in der Abietinsäuregruppe *bestimmt* bestreiten zu können. Wir zeigten dagegen kürzlich⁵⁾, dass diese Behauptung von

¹⁾ *H. Wienhaus* (l. c.) behauptete nämlich, dass die Abietinsäuren erst durch Behandlung mit Mineralsäuren unter Sprengung eines Ringes in zweifach ungesättigte Isomere übergehen sollten, und sich nur nach dieser Umwandlung zu Tetrahydrosäuren reduzieren liessen.

²⁾ *Helv.* **6**, 670 (1923).

³⁾ *Helv.* **5**, 325, 588 (1922); **6**, 681, 694 (1923).

⁴⁾ Vorläufig nimmt die Pinabietinsäure nach *O. Aschan* und *Virtanen*, *A.* **424**, 117 (1921) als angeblich tetracyclische Verbindung eine Ausnahmestellung ein. Die Verhältnisse bei dieser Säure bedürfen aber einer weiteren Klärung, denn einerseits stimmt die Molekularrefraktion der Pinabietinsäure-ester tatsächlich besser auf eine als auf zwei Kohlenstoffdoppelbindungen und umgekehrt erklärt *O. Aschan*, *B.* **55**, 2944 (1922) die Pinabietinsäure als identisch mit der Abietinsäure von *P. Levy*, welche nach unseren Versuchen zweifellos zwei Doppelbindungen enthält.

⁵⁾ *Helv.* **6**, 697 (1923); zu den dort vorgebrachten Argumenten sei noch zugefügt, dass auf Grund einer inzwischen publizierten Untersuchung über cis- und trans-Dekalin von *W. Hüchel*, *C.* **1923**, III. 766, die sterischen Verhältnisse bei mehrkernigen alicyclischen Verbindungen sogar noch komplizierter sein können, als man nach den vorher bekannten Tatsachen anzunehmen in der Lage war. So unterscheiden sich auch die beiden Dekaline in der Dichte um 0,026.

K. Jonas einer stichhaltigen Begründung entbehrt. Übrigens brachte dann *A. Madinaveitia* (l. c.) durch katalytische Dehydrierung des Abietens mittels Kupfer zu Reten eine weitere wichtige Stütze für den Hydrophenanthrenring in der Abietinsäure bei.

Zur Ermittlung des vollständigen Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure ist es also noch nötig, die Stellung der beiden im Reten nicht mehr enthaltenen Kohlenstoffatome der Abietinsäure ausfindig zu machen. Über diesen Punkt liegen in der bisherigen Literatur allerdings mehr Hypothesen als Experimentaluntersuchungen vor. Viele Anhänger hat bis in die letzte Zeit die Annahme gefunden, dass die Diterpene in der Natur durch Polymerisation der Monoterpene entstehen und somit die Abietinsäuren als dimere Pinenabkömmlinge zu betrachten sind¹⁾. *F. W. Semmler* und *K. Jonas*²⁾ zeigten zwar, dass ein natürliches Diterpen, das α -Camphoren, bei der Polymerisation des Myrcens entsteht. Umgekehrt folgt wieder aus dem von *L. Ruzicka* und *M. Stoll*³⁾ ermittelten Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpene des Eudesmoltypus, dass sich nicht alle Sesquiterpenverbindungen direkt von Monoterpenen durch Zufügen von Isopren ableiten lassen, wonach man wohl annehmen darf, dass auch nicht alle Diterpene unbedingt durch Polymerisation von Monoterpenen entstanden sein müssen. Das einzige gemeinsame Charakteristikum aller Terpenverbindungen ist der Isoprenbaustein, was sich auch aus den neueren Arbeiten in der Sesquiterpenreihe ausnahmslos ergab. Als den Hauptzweck unserer Untersuchungen der Fichtenharzsäuren betrachten wir daher die Prüfung der Frage, ob sich auch bei diesen Verbindungen die Aufbauregelmässigkeit der Terpenreihe (Zusammensetzung aus Isoprenresten) restlos vorfindet oder ob etwa noch andere Momente bei der Entstehung der Fichtenharzsäuren in der Natur mitspielen.

O. Aschan und *A. Virtanen*⁴⁾ haben eine Konstitutionsformel (I) für die Pinabietinsäure aufgestellt, die nach *O. Aschan*⁵⁾ auch für die Abietinsäuren des amerikanischen Kolophoniums Geltung besitzen soll mit dem „Unterschiede, dass eventl. Stereoisomerie vorliegen könnte“. Was durch diese Formel ausgedrückt wird, zeigen am besten folgende Ausführungen von *O. Aschan*⁶⁾:

¹⁾ *A. Grün* (l. c.) ging sogar so weit, lediglich dieser unbewiesenen Hypothese zuliebe anzunehmen, dass die Isopropylgruppe der Abietinsäure beim Dehydrieren mit Schwefel wandern könnte!

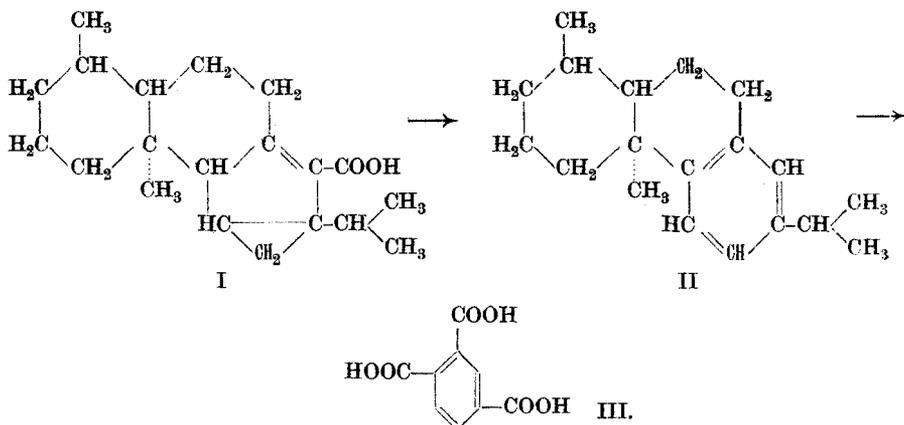
²⁾ B. 46, 1566 (1913).

³⁾ Helv. 5, 930 (1922); 6, 846 (1923).

⁴⁾ *A. Virtanen*, B. 53, 1882 (1920); *O. Aschan* und *A. Virtanen*, A. 424, 117 (1921).

⁵⁾ B. 55, 2950 (1922).

⁶⁾ B. 55, 2945 (1922).



„Gemäss Formel I liegen sowohl die Carboxylgruppe, als auch ein Dreiring und eine Doppelbindung in jenem Sechsring, an welchem viertens auch die Isopropylgruppe haftet, was als sicher feststehend gilt. Dagegen fehlen völlig genügende Beweise für die gegenseitige Lage der drei erstgenannten Gruppen zum Isopropyl, dessen Stellung¹⁾ festgestellt ist, sowie für die Stellung des einen Methyls“

Das Kohlenstoffgerüst der Abietinsäureformel I lässt sich nun, ganz gleichgültig welche Stellung man der Carboxylgruppe in dem betreffenden Ringe und der einen unbestimmten Methylgruppe²⁾ geben mag, nicht in Isoprenreste zerlegen und, die Richtigkeit dieser Formel vorausgesetzt, würde die Abietinsäure in ihrem Bau von der allgemeinen Aufbauregelmässigkeit der Terpenverbindungen abweichen³⁾.

Als Stütze für die Formel I geben *Aschan* und *Virtanen* den Umstand an, dass beim Erhitzen der Säure unter Kohlenoxyd- und Wasserabspaltung der gesättigte Kohlenwasserstoff C₁₉H₂₈ (II) entstehe, der einen Benzolring enthalten soll, und da der Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (oder mit Salpetersäure) Trimellithsäure (III) liefert, müsse der Benzolring entsprechend der Formel II gelagert sein. Daraus folgern die beiden Autoren weiter, dass auch die Doppelbindung und der Dreiring⁴⁾ sowie die Carboxylgruppe

¹⁾ Anmerkung von uns: auf Grund der Retenformel.

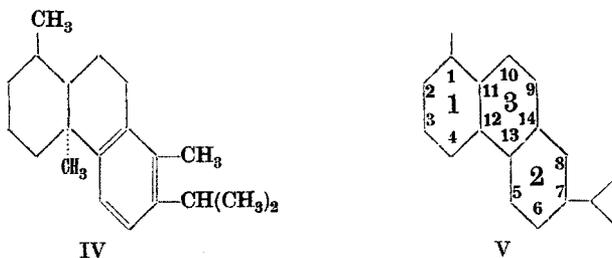
²⁾ Eine Voraussetzung für die Stellung dieser Methylgruppe, deren Bindung wir in obigen Formeln I und II punktiert haben, ist, dass sie tertiär gebunden sein muss, da sich nur so ihre Abspaltung beim Dehydrieren mit Schwefel oder Kupfer erklären lässt.

³⁾ Wenn *O. Aschan*, B. 55, 2946, dann noch die Vermutung ausspricht, man könnte ein Sesquiterpen von seiner Pinabietinsäureformel einfach durch Wegnahme des Carboxyls, der Isopropyl- und der einen Methylgruppe ableiten, so steht diese Hypothese im vollsten Widerspruch mit unseren Kenntnissen über den Bau der Sesquiterpenverbindungen.

⁴⁾ Oder nach unseren jetzigen Kenntnissen: die beiden Doppelbindungen.

(bei deren Abspaltung die dritte Doppelbindung des Benzolringes gebildet wird) im gleichen Ringe liegen.

Wir haben schon kürzlich eingehend gezeigt¹⁾, dass der von uns durch Erhitzen aus Abietinsäure hergestellte Kohlenwasserstoff hauptsächlich aus dem zweifach ungesättigten Abieten $C_{19}H_{30}$ besteht, neben dem auch etwas Abietin $C_{19}H_{28}$ enthalten ist. Ob nun das Abietin tatsächlich einen Benzolring enthält, liess sich nicht sicher entscheiden; jedenfalls findet beim Schütteln des Gemisches der beiden Kohlenwasserstoffe mit wässriger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte rasch vollständige Oxydation zu Säuren statt, was z. B. bei ähnlich gebauten aromatischen Kohlenwasserstoffen (wie Cymol und Cadalin) nicht der Fall ist. Gegen das Vorliegen eines Benzolringes bei den dreifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Abietinsäure spricht ferner das Verhalten des Methyl-abietins²⁾ $C_{20}H_{30}$, das von kalter wässriger Permanganatlösung auch leicht vollständig zu Säuren oxydiert wird. Genau gleich verhält sich das Methyl-abietin nach vorhergehender energischer Behandlung mit Säuren, wodurch sicher Isomerisierung zu einem Benzolderivat stattgefunden hätte, wenn sich die drei Doppelbindungen in oder an dem einen Sechsring befinden würden. Das Methyl-

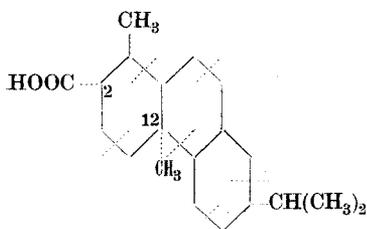


abietin, dem nach den Anschauungen von *Aschan* und *Virtanen* die Formel IV zukommen sollte, muss also somit seine Doppelbindungen mindestens in zwei verschiedenen Ringen aufweisen. Entscheidend gegen die Formel IV des Methyl-abietins, und somit auch gegen die Lagerung der Carboxylgruppe der Abietinsäure im Ringe 2 (vergl. das bezifferte Schema V), spricht schliesslich die Tatsache, dass es uns gelungen ist,

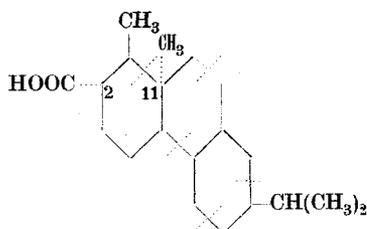
¹⁾ Helv. 6, 838 (1923).

²⁾ Nach der Darstellungsmethode dieses Kohlenwasserstoffs von *Ruzicka* und *Meyer*, Helv. 5, 583 (1922), liegt die neue Methylgruppe an der Stelle des Carboxyls der Abietinsäure, und zugleich wird in die Nachbarstellung dazu eine Kohlenstoffdoppelbindung eingeführt.

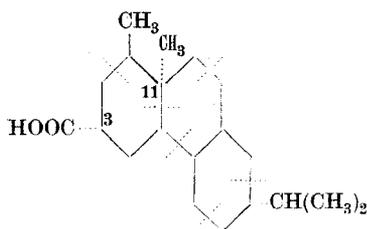
sowohl aus Methyl-abietin wie auch aus Abietinsäure¹⁾ durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Trimellithsäure zu erhalten. Da wir schon früher²⁾ durch die Gewinnung des Methyl-retenchinons aus Methylreten gezeigt hatten, dass die Carboxylgruppe der Abietinsäure auch nicht an den Kohlenstoffatomen 9 und 10 (vergl. Schema V) gebunden sein kann, so bleiben als Bindungsort nur noch die Stellungen 2, 3 oder 4 übrig. Bei Berücksichtigung dieser drei Anordnungen der Carboxylgruppe ergeben sich unter Lagerung der bei der Dehydrierung



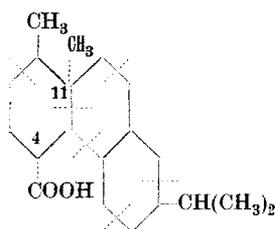
VI a



VI b



VI c



VI d

abgespaltenen Methylgruppe³⁾ an den Stellungen 11 oder 12 vier mögliche Kohlenstoffgerüste für die Abietinsäure (VI a—d), die alle aus je vier Isoprenresten zusammengesetzt sind, sich jedoch nicht durch einfache Polymerisation von Monoterpenen ableiten lassen.

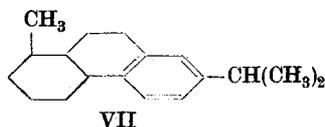
Es fragt sich noch, ob sich aus der Bildung der Trimellithsäure bei den erwähnten Oxydationen eine ganz bestimmte Aussage über die Lagerung der beiden Doppelbindungen der Abietinsäure begründen

¹⁾ *Emmerling*, B. 12, 1441 (1879), erwähnt, durch Oxydation der Abietinsäure mit Chromsäure Trimellithsäure (ohne Smp.-Angabe) erhalten zu haben. Er führt jedoch zur Charakterisierung nur den Smp. des Trimellithsäure-anhydrids an, ohne einen Vergleich mit Präparaten anderer Herkunft zu erwähnen.

²⁾ *Helv.* 5, 585 (1922); die Gruppierung VI b hatten wir damals aus Versehen vergessen anzugeben.

³⁾ Vergl. Anm. 2, auf Seite 1080.

lässt. *Aschan* und *Virtanen* folgten bei der Verlegung der Doppelbindungen (bezw. nach ihrer Anschauung der Doppelbindung und des Dreiringes) in den Sechsring 2 einer analogen Argumentierung von *W. Schultze*¹⁾, der ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgemisch aus technischem Harzöl mit Braunstein und Schwefelsäure zu Trimellithsäure oxydieren konnte und daraus auf die Anwesenheit von Octohydroreten²⁾ C₁₈H₂₆ (VII) im Gemische schloss. Während nun *Schultze* sowie



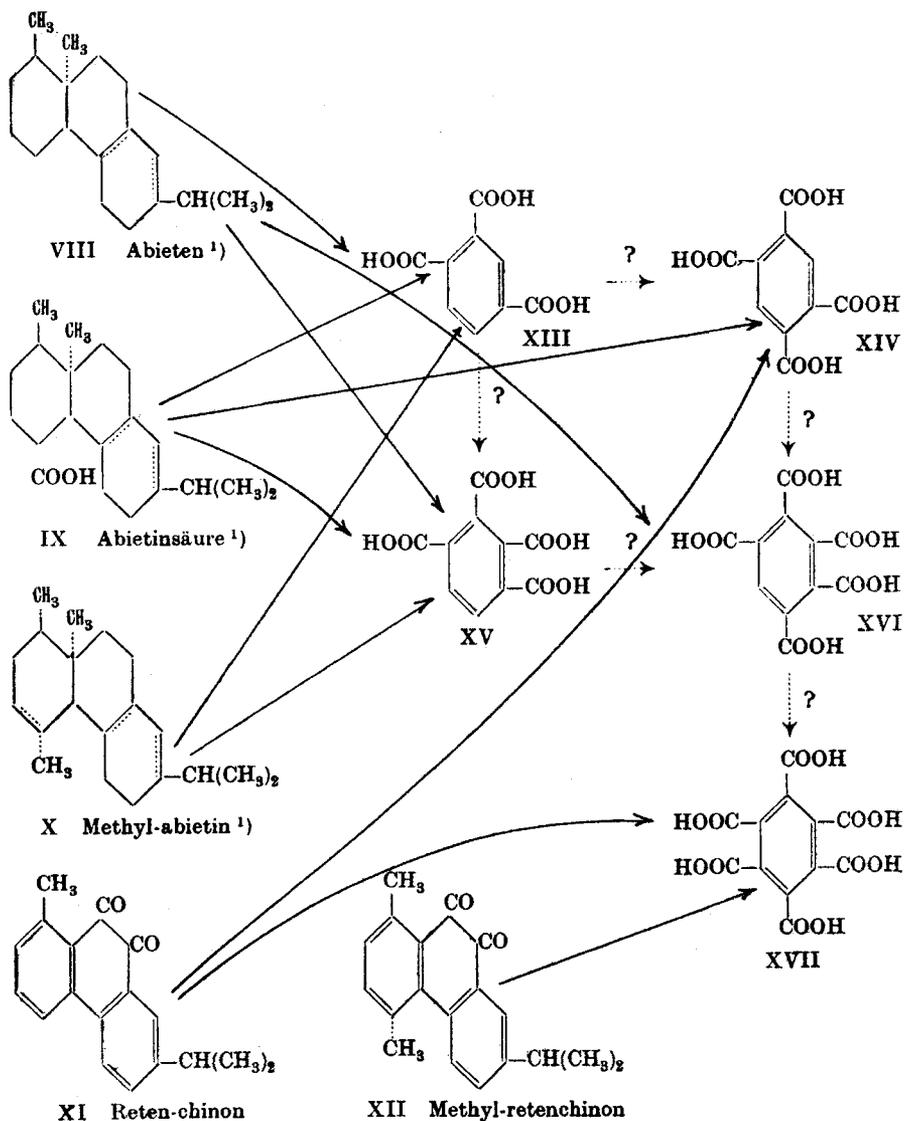
Aschan und *Virtanen* der Meinung waren, dass bei diesen Oxydationen nur gewissermassen die Seitenketten eines vorliegenden Benzolderivates zu Carboxyl-gruppen abgebaut werden, zeigten unsere eingehenderen Untersuchungen der Einwirkung von Braunstein und 57-proz. Schwefelsäure auf Abietinsäure und eine Reihe ihrer Umwandlungsprodukte³⁾ (Formeln VIII—XII) ein ganz anderes Bild. Es entstanden in allen Fällen Gemische verschiedener Benzol-polycarbonsäuren, und zwar sowohl solche, die sich aus dem Skelett des Ausgangskörpers ableiten lassen, wie auch Säuren, die ihre Entstehung einer sekundären Einwirkung verdanken müssen. Die Trimellithsäure (XIII) und Mellophansäure⁴⁾ (XV) können normale Abbauprodukte des Harzsäureskeletts sein und diese beiden Säuren wurden auch aus Abieten (VIII) (gemischt mit Abietin), Abietinsäure (IX) und Methyl-abietin (X) in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen erhalten. Ausserdem entstand aus der Abietinsäure noch die Pyro-mellithsäure (XIV) und aus Abieten die Benzol-pentacarbonsäure (XVI). Für die Entstehung der beiden letzteren Säuren liegen vielleicht verschiedene Wege offen, die hier kurz diskutiert seien.

¹⁾ A. 359, 132 (1908).

²⁾ *W. Schultze* hatte bei seiner Formulierung nur die Methyl- und Isopropylgruppe der Formel VII vertauscht angegeben, entsprechend dem damaligen unsicheren Stand der Reten-forschung, was aber am Prinzip obiger Schlussfolgerung nichts ändert.

³⁾ Ebenso auch auf andere alicyclische Verbindungen (vergl. spätere Abhandlungen).

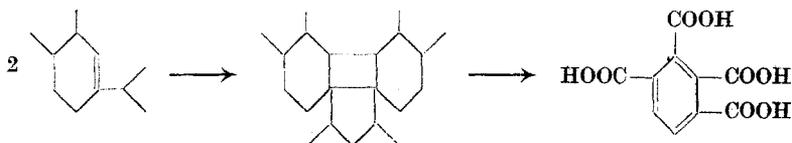
⁴⁾ Entgegen den immer noch in Lehrbüchern (vergl. *Richter*, Organ. Chemie, II. 354 [1913]) vorkommenden Angaben, dass Mellophansäure die 1,2,3,5- und Prehnitsäure die 1,2,3,4-Säure sei, möchten wir auf die Untersuchungen von *H. Bamford* und *J. L. Simonson*, Soc. 97, 1904 (1910), hinweisen, die durch Synthesen nachgewiesen haben, dass die Mellophansäure als die 1,2,3,4-Tetracarbonsäure anzusehen ist. Damit im Einklang steht auch unsere neue Synthese der Mellophansäure (vergl. Exp. Teil).



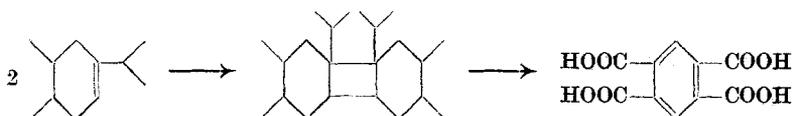
Der eine geht über die Polymerisationsprodukte der Ausgangskörper. Eine Verbindung, die im Ringe 2 der Abietinsäure vom Isopropyl ausgehend eine Doppelbindung besitzt entsprechend der Formel IX, müsste

¹⁾ Bemerkung: Zur Formulierung der Verbindungen VIII—X wurde hier willkürlich eines der vier in Betracht kommenden Skelette VI a—d herausgegriffen. Die noch nicht völlig sichergestellten Bindungen sind punktiert.

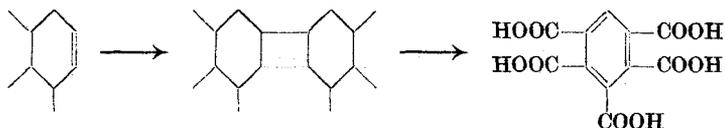
nach der Polymerisation an dieser Doppelbindung — gleichgültig, ob sich dabei zwei Molekel zu einem Vierringe oder drei zu einem Sechsringe zusammenlagern — bei der Oxydation statt der Trimellithsäure Mellophansäure liefern:



Wenn die Doppelbindung in die andere Richtung vom Isopropyl aus zu liegen käme, müsste sich beim Abbau des Polymerisationsproduktes Pyromellithsäure bilden:



Die Polymerisation an der Doppelbindung im Ringe 1 des Methylabietins (X) oder des wohl analog konstituierten Abietins (das entsprechend seiner Bildung durch Kohlenoxydabspaltung aus Abietinsäure¹⁾ am Bindungsort der Carboxylgruppe eine Doppelbindung aufweisen müsste) sollte nach der Oxydation die Entstehung der Benzolpentacarbonsäure zur Folge haben:



Man könnte danach sowohl die Entstehung der Pyromellithsäure aus Abietinsäure wie auch die der Benzol-pentacarbonsäure aus Abietin (welches dem Abieten beigemischt ist) verstehen.

Ein zweiter Weg für die Erklärung der Bildung höher carboxylierter Säuren geht von einer älteren Beobachtung von *L. Carius*²⁾ aus, die jetzt so ziemlich in Vergessenheit geraten ist. Dieser Forscher fand nämlich als Reaktionsprodukte der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf reines Benzol neben Ameisensäure noch Benzoësäure und Phtalsäure³⁾; als er ferner Braunstein und Schwefelsäure mit Benzoësäure

¹⁾ Vergl. *Helv.* **6**, 840 (1923).

²⁾ *A.* **143**, 50 (1868).

³⁾ Die anscheinend nebenbei entstehenden höher carboxylierten, wasserlöslichen Säuren sind von *Caris* nicht untersucht worden.

umsetzte, wurde Phtalsäure erhalten. *Carius* konnte auch den Mechanismus dieser Reaktionen etwas aufhellen, indem es ihm durch Zusatz von Ameisensäure gelang, die Ausbeute an Benzoësäure aus Benzol zu erhöhen. Da Ameisensäure bei allen derartigen Oxydationen als Zwischenprodukt auftritt, könnte man auch in unserem Falle annehmen, dass die Pyromellithsäure aus Trimellithsäure¹⁾ gebildet wird, und die Benzolpentacarbonsäure aus den Tetracarbonsäuren entsteht.

Mehr für letztere Erklärungsweise spricht das Verhalten von Retenchinon (XI) und Methylretenchinon (XII) gegenüber Braunstein und Schwefelsäure, wobei als Hauptprodukt des Abbaus Mellithsäure (XVII) und bei Retenchinon daneben noch Pyromellithsäure entstand. Es ist möglich, dass hier, wo schon vom Anfang der Oxydation an Benzolringe vorliegen, die Carboxylierung in grösserem Umfange statthaben kann.

Schliesslich wäre die Entstehung der höheren Carbonsäuren auch erklärlich durch Abbau dimolekularer Kondensationsprodukte, die sich aus aromatischen Verbindungen, analog dem Übergange des Benzols in Diphenyl, bilden können.

Über den speziellen Bindungsort der Carboxylgruppe im Ringe 1 und über die Lage der beiden Doppelbindungen der Abietinsäure lässt sich aus dem Oxydationsergebnis direkt kaum etwas bestimmtes aussagen. Wir haben daher noch zwei modifizierte Versuche angestellt, um in letzterer Richtung vielleicht mehr Klarheit gewinnen zu können, und zwar verfahren wir so, dass vor der Oxydation die reaktionsfähigste Doppelbindung (bzw. Doppelbindungen) entfernt wurde. Einmal wurde das Dihydro-abieten²⁾, welches also nur noch die reaktionsträge Doppelbindung der Abietinsäure enthält, mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert und dabei lediglich Mellophansäure und keine Trimellithsäure erhalten. Das gleiche Ergebnis wurde erzielt, als wir das Methyl-abietin zunächst mit Kaliumpermanganat in der Kälte bis zum mehrtägigen Bestehenbleiben der Violettfärbung — also wohl bis zur Zerstörung der beiden reaktionsfähigen Doppelbindungen — behandelten und dann erst mit Braunstein und Schwefelsäure kochten. Dass die Trimellithsäure hier ausbleibt (oder höchstens vielleicht nur in einem verschwindenden Mengenverhältnis auftritt), könnte vielleicht darauf hinweisen, dass die reaktionsfähige Doppelbindung der Abietinsäure im Ringe 2 sitzt.

Der Mechanismus der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf die untersuchten Verbindungen VIII—X, ebenso wie auch auf

¹⁾ Auch wenigstens ein Teil der Mellophansäure könnte aus Trimellithsäure entstanden sein.

²⁾ *Helv.* **6**, 843 (1923).

andere mehrkernige Vertreter der alicyclischen Reihe¹⁾, besteht also darin, dass einzelne hydroaromatische Ringe dehydriert werden und dann ein Abbau zu den Benzolcarbonsäuren stattfindet. Wir wollen daher diesen Oxydationsvorgang als dehydrierenden Abbau bezeichnen. Durch den sekundären Vorgang, den Eintritt neuer Carboxylgruppen, wird die Anwendungsmöglichkeit der Methode für die Konstitutionsaufklärung stark beschränkt. Um eine solche Anwendung in bestimmten Fällen zu ermöglichen, wird es zunächst nötig sein, die Verhältnisse bei einfacher gebauten Verbindungen genauer zu prüfen. Ferner muss untersucht werden, ob sich nicht durch Modifizierung der Methode die Störungen werden vermeiden lassen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass für die Trennung der bei den Oxydationen entstandenen Säuregemische die fraktionierte Destillation der über die Silbersalze gewonnenen Methylester am zweckmässigsten war. Man kann so vor allem die Tri- von den Tetra- und diese wieder von den höheren Carbonsäure-estern ziemlich gut abtrennen. Die Ester besitzen ausserdem ein hervorragendes Krystallisationsvermögen und treten im Gegensatz zu den Säuren in gut ausgebildeten Krystallformen auf. Es war danach der Mellophansäure-ester neben dem Pyromellithsäure-ester gut nachzuweisen, da sich beide in der Krystallform charakteristisch unterscheiden und so voneinander durch Auslesen trennen lassen. Es ist uns wohl sicher noch nicht in allen untersuchten Fällen gelungen, sämtliche bei der Oxydation auftretenden Benzolcarbonsäuren zu fassen, da sich die Methodik erst im Laufe der Untersuchung herausgebildet hat.

Es wurde dann noch die Frage geprüft, ob im Ringe 1 der Abietinsäure eine Kohlenstoffdoppelbindung vorhanden sein könnte. Durch die *Bouveault*'sche Reduktion des Abietinsäure-esters zu dem gleichfalls zweifach ungesättigten Abietinol konnten wir schon früher²⁾ zeigen, dass dem Carboxyl der Abietinsäure nicht gut eine Kohlenstoffdoppelbindung benachbart sein kann, da bei der *Bouveault*'schen Reduktion α, β -ungesättigter Säure-ester sonst auch diese Doppelbindung mitreduziert wird. Wenn nun im Ringe 1 der Abietinsäure (IX) eine dem Carboxyl nicht konjugierte Kohlenstoffdoppelbindung vorhanden wäre, so sollte diese beim energischen Behandeln mit Mineralsäuren zum Carboxyl wandern und bei der nachfolgenden Reduktion des umgelagerten Esters hydriert werden. Bei der Durchführung dieser Operationen wurde

¹⁾ Vergl. spätere Publikationen.

²⁾ Helv. 5, 584 (1922).

jedoch wieder nur ein zweifach ungesättigtes Abietinol erhalten, wonach man wohl annehmen darf, dass sich *im Ringe 1 der Abietinsäure, der die Carboxylgruppe trägt, keine Kohlenstoffdoppelbindung befindet.*

Experimenteller Teil.

Veresterung der Abietinsäure mit alkoholischer Schwefelsäure¹⁾.

88 gr Abietinsäure (aus amerikanischem Kolophonium durch Destillation im Hochvakuum und nachheriges Umkrystallisieren aus Aceton gewonnen) wurden in 450 cm³ absoluten Alkohols gelöst und mit 90 gr konz. Schwefelsäure mehrere Tage unter Kohlendioxydverschluss gekocht. Unter diesen Bedingungen kann die Abietinsäure praktisch vollständig verestert werden, während bei kürzerem Kochen und Anwendung von weniger Schwefelsäure ein grosser Teil der Säure sich der Veresterung entzieht. Der nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Äthylester siedet als schwach gelbes zähflüssiges Öl bei 176—178° (½ mm).

$$n_D^{16} = 1,5248 \quad d_4^{16} = 1,031 \quad M_D = 98,02$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{22}H_{34}O_2 \left| \bar{2} \right. = 97,92$$

Darstellung des Abietinols und Methyl-abietins aus obigem Ester.

Abietinol. Aus 77 gr des Esters wurde durch Reduktion²⁾ nach *Bouveault* 50 gr Abietinol als zähe farblose Masse vom Sdp. 173—176° (½ mm) erhalten.

0,1091 gr Subst. gaben 0,3333 gr CO₂ und 0,1095 gr H₂O

$$C_{20}H_{32}O \text{ Ber. C } 83,26 \quad H \ 11,19\%$$

$$\text{Gef. „ } 83,35 \quad \text{„ } 11,23\%$$

$$n_D^{15} = 1,5433 \quad d_4^{15} = 1,026 \quad M_D = 88,59$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{32}O \left| \bar{2} \right. = 88,55$$

Methyl-abietin. Aus 45 gr dieses Abietinols wurden durch Behandlung mit 65 gr Phosphorpentachlorid nach der früher beschriebenen Vorschrift³⁾ schliesslich 32 gr über Natrium destilliertes Methyl-abietin als farbloses, bläulich fluorescierendes dickflüssiges Öl vom Sdp. 144° (½ mm) gewonnen. $\alpha_D = + 101,8^0$.

$$n_D^{16} = 1,5397 \quad d_4^{16} = 0,9718 \quad M_D = 87,14$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{30} \left| \bar{3} \right. = 86,55$$

¹⁾ Vergl. *Maly*, J. pr. [1] **96**, 145 (1865).

²⁾ Vergl. die genaue Vorschrift *Helv.* **5**, 588 (1922).

³⁾ Vergl. Versuch b, *Helv.* **5**, 590 (1922).

Versuch zur Isomerisierung des Methyl-abietins.

20 gr des Kohlenwasserstoffs wurden in 110 cm³ Alkohol mit 20 cm³ 50-proz. Schwefelsäure unter Kohlendioxydverschluss 20 Stunden gekocht. Der annähernd vollständig regenerierte Kohlenwasserstoff zeigte beim Destillieren über Natrium den unveränderten Sdp. und unveränderte physikalische wie chemische Eigenschaften.

$$\alpha_D = + 99,0^\circ \quad n_D^{16} = 1,5387 \quad d_4^{16} = 0,9727 \quad M_D = 86,92$$

Gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung sowie gegen Kaliumpermanganat in Aceton ist das Methyl-abietin vor wie nach der Behandlung mit Schwefelsäure stark ungesättigt.

Die Dichte und Lichtbrechung des hier beschriebenen Abietinols und Methyl-abietins sind etwas niedriger als bei den früher¹⁾ gewonnenen Produkten, für deren Darstellung ein Abietinsäure-ester diente, der aus dem Silbersalz durch Behandeln mit Methyljodid bereitet wurde.

Oxydation des 1-Methyl-4-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtalins mit Salpetersäure.

Zum Vergleich mit dem bei den Braunsteinoxydationen gewonnenen Mellophansäure-methylester stellten wir diese Verbindungen, ausgehend von dem nach *Ruzicka* und *Mingazzini*²⁾ synthetisierten 1-Methyl-4-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtalin, her. 0,8 gr des Kohlenwasserstoffs erhitzte man mit einer Lösung von 3 cm³ rauchender Salpetersäure in 2 cm³ Wasser im Bombenrohre zunächst 15 Stunden auf 150⁰ und dann, da noch nicht der ganze Kohlenwasserstoff umgesetzt war, weitere 15 Stunden auf 180⁰. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser in eine Schale gespült und am Wasserbade verdampft. Den Rückstand krystallisierte man aus konzentrierter Salzsäure um und die so erhaltene rohe Mellophansäure wurde durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid in den Methylester umgewandelt. Dieser schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 128⁰ und bestand aus feinen Nadelchen.

Oxydation des Gemisches von Abieten und Abietin mit Braunstein und Schwefelsäure.

Das für diesen Versuch angewandte Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe wurde durch Erhitzen der Abietinsäure³⁾ vom Smp. ca.

¹⁾ Helv. **5**, 588, 590 (1922).

²⁾ Helv. **5**, 714 (1922).

³⁾ Die Abietinsäure war nach der Methode von *L. L. Steele*, Am. Soc. **44**, 1333 (1922) hergestellt. Vergl. auch Helv. **6**, 665 (1923).

160° auf 300° nach einer früher¹⁾ beschriebenen Vorschrift gewonnen. 19,2 gr des Kohlenwasserstoffgemisches wurden mit einer Lösung von 500 cm³ konzentrierter Schwefelsäure in 600 cm³ Wasser (die Lösung enthält so etwa 57% H₂SO₄) im Ölbad am Rückflusskühler gekocht und im Laufe einiger Stunden 370 gr gepulverten Braunsteins eingetragen. Die Geschwindigkeit des Zugebens von Braunstein richtet sich nach dessen Reaktionsfähigkeit; von manchen Sorten kann die Gesamtmenge auf einmal zugefügt werden, andere wieder setzen sich so heftig mit der starken Schwefelsäure um, dass nur kleinere Portionen nach und nach eingetragen werden können. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden gekocht, nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser noch schwach warm vom ungelösten Anteil des Braunsteins abfiltriert und mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde dann im Extraktionsapparate mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach viertägigem Extrahieren wurden 5,0 gr eines zähen Säuregemisches erhalten; nach mehrtägigem Fortsetzen der Extraktion werden nur noch ganz geringe Mengen organischer Substanz neben verhältnismässig beträchtlichen Mengen Schwefelsäure im Auszuge vorgefunden, so dass sich das Mitverarbeiten dieser Anteile nicht lohnt.

Zur Trennung des Säuregemisches wurde nach einigen Vorversuchen folgendermassen vorgegangen. Die in wenig Wasser aufgenommene Substanz wurde von etwas ungelösten Schmierem filtriert, mit Natronlauge neutralisiert und in überschüssige Silbernitratlösung eingegossen. Das abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Silbersalz wurde im Vakuum bei etwa 80° getrocknet und dann in absolut ätherischer Lösung mit Methyljodid gekocht. Die filtrierte Esterlösung wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt (beim Ansäuern der alkalischen Lösung tritt keine Abscheidung ein, wenn die Veresterung unter peinlichem Wasserausschluss durchgeführt wird) und das Estergemisch darauf im Hochvakuum destilliert. Bei 1 mm erhielt man folgende Fraktionen:

- | | | |
|----------------------|----------------------------------|--|
| 1. 155—170°, 1,2 gr; | dickflüssiges Öl | |
| 2. 170—190°, 2,4 gr | } zähe Masse, erstarrt teilweise | |
| 3. 190—210°, 0,9 gr | | |

1. Nach nochmaligem Destillieren siedet die Hauptmenge dieser Fraktion bei 150—160° (1 mm) als schwach gefärbtes sehr dickflüssiges Öl. Dasselbe erhitzte man zur Verseifung mit der vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr 8 Stunden auf 130°. In der

¹⁾ Helv. **6**, 841 (1923).

kalten Reaktionslösung findet man abgeschiedene Krystalle vor; es wurde am Wasserbade ganz zur Trockne verdampft und der feste Rückstand einigemal aus einem Aceton-Benzolgemisch umkrystallisiert. Der anfangs bei 215° liegende Smp. konnte so bis auf 225° gebracht werden. Der Nachweis, dass hier Trimellithsäure vorliegt, wurde durch die Mischprobe mit einer bei 228° schmelzenden Säure erbracht, wobei der Mischschmelzpunkt bei etwa 226° lag. Der Smp. der Trimellithsäure aus Kolophonium und Abieten wurde früher¹⁾ bei 216—218° beobachtet. *A. Ekstrand*²⁾ zeigte dagegen, dass reine Trimellithsäure bei 228° schmilzt. Die tiefer schmelzenden Präparate enthalten wohl noch geringe Mengen Mellophansäure, die sich durch unsere Esterdestillation besser entfernen liess. Wir überzeugten uns dann noch, dass die Benzol-tetracarbonsäuren: Mellophansäure (Smp. 235°) und Prehnitsäure (Smp. 235°) sowohl untereinander wie mit Trimellithsäure gemischt starke Schmelzpunktsdepressionen zeigen.

2. Diese Fraktion wurde einigemal aus Methylalkohol umkrystallisiert und schliesslich erhielt man bei langsamem partiellen Verdunsten der Lösung büschelförmig angeordnete nadelartige Prismen, wie wir auch sonst regelmässig bei reinem Mellophansäure-methylester beobachtet hatten. Der Smp. und die Mischprobe mit synthetischem Ester liegen scharf bei 128—129°. Die analysenreinen Mellophansäuremethylester, die wir bei verschiedenen Oxydationen erhielten, schmolzen durchwegs zwischen 128 und 132° (nicht korr.)³⁾. Es wurde auch oft beobachtet, dass sich die Ester nach einiger Zeit schwach rötlich oder bräunlich verfärben.

3. Die höchstsiedende Fraktion lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den in Blättchen krystallisierenden noch unbekanntem Benzol-pentacarbonsäure-methylester vom Smp. 146—147°.

4,658 mgr Subst. gaben	8,915 mgr CO ₂	und	1,691 mgr H ₂ O
5,705 mgr Subst. gaben	10,890 mgr CO ₂	und	2,207 mgr H ₂ O
C ₁₆ H ₁₆ O ₁₀	Ber. C 52,16	H	4,40%
	Gef. „ 52,22; 52,08	„	4,06; 4,33%

Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*:

0,0208 gr Subst. in 0,1247 gr Campher geben eine Schmelzpunktsdepression von 19,5°
Mol.-Gew. Ber. 368 Gef. 342.

¹⁾ Vgl. z. B. *O. Aschan* und *A. Virtanen*, *A.* **424**, 213 (1921) und *W. Schultze*, *A.* **359**, 129 (1908).

²⁾ *J. pr.* [2] **43**, 428 (1891).

³⁾ *Bamford* und *Simonsen*, *Soc.* **97**, 1904 (1910) geben einen Smp. von 133—135° an.

Oxydation des Dihydro-abietens mit Braunstein und Schwefelsäure.

Das auch sonst gegen Oxydations- und Reduktionseinwirkungen sehr indifferente Dihydro-abieten¹⁾ wird von Braunstein und Schwefelsäure viel schwerer angegriffen als Abieten. 6,2 gr des Kohlenwasserstoffs wurden mit 115 gr Braunstein und 340 cm³ 57-proz. Schwefelsäure 24 Stunden gekocht, vom ungelösten Braunstein abfiltriert und letzterer mit Wasser und Äther gewaschen. Nach dem Abtrennen der ätherischen Lösung wurde diese mit Natronlauge durchgeschüttelt und enthielt dann noch über 3 gr des anscheinend unveränderten Dihydro-abietens. Im Gegensatze dazu wird das Abieten bei der gleichen Behandlungsart vollständig oxydiert. Auch bei weiterem zehntägigen Oxydieren des zurückgewonnenen Dihydroabietens in der beschriebenen Weise bleiben noch etwa 0,5 gr ungelöst und wurden nicht weiter untersucht²⁾.

Die gesammelten sauren Lösungen wurden, wie wir im vorigen Abschnitt bei Abieten und Abietin beschrieben, erschöpfend mit Äther extrahiert und der Extrakt über das Silbersalz in die Methyl ester übergeführt. Die erhaltenen 0,4 gr Ester krystallisieren praktisch nahezu vollständig und können daher Trimellithsäure-methylester höchstens in Spuren enthalten. Auf eine Destillation des Esters wurde hier verzichtet. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden die charakteristischen konzentrisch gruppierten Nadelbüschel des Mellophansäure-methylesters erhalten, der bei 126° schmolz. Die Mischprobe mit einem Mellophansäure-methylester vom Smp. 128° schmilzt bei 127°.

Oxydation des Methyl-abietins³⁾ mit Braunstein und Schwefelsäure.

15 gr Methyl-abietin wurden mit 270 gr Braunstein und 820 cm³ 57-proz. Schwefelsäure 24 Stunden gekocht, wonach der ganze Kohlenwasserstoff oxydiert war. Die schwefelsaure Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Braunsteins mit Äther im Extraktionsapparate erschöpfend extrahiert und der nach scharfem Trocknen im Vakuum bei 50° etwa 5 gr betragende, allmählich krystallisierende Extrakt wurde in verschiedener Weise der fraktionierten Krystallisation unterzogen. Auf die genauere Beschreibung derselben möchten

¹⁾ Über die Herstellung siehe Helv. 6, 843 (1923).

²⁾ Es ist möglich, dass hier teilweise Tetrahydro-abieten vorliegt, das in kleiner Menge dem Dihydro-produkte beigemischt sein kann.

³⁾ Über dessen Herstellung siehe oben.

wir hier verzichten, und nur kurz zusammenfassen, dass es unter Anwendung von Wasser, konzentrierter Salzsäure, sowie eines Gemisches von Aceton und Benzol gelungen ist, in kleinen Mengen Trimellithsäure vom Smp. 214—216° (die Mischprobe mit Trimellithsäure vom Smp. 228 schmilzt bei ca. 220—222°) und Mellophansäure vom Smp. 227—228° (der Mischschmelzpunkt mit Mellophansäure vom Smp. 232° liegt bei ca. 230°) zu erhalten.

Einfacher und mit besseren Ausbeuten an analysenreinen Produkten konnte die Trennung über die Methylester durchgeführt werden. Dieselben wurden durch Behandlung der absolut methylalkoholischen Lösung der Säuren mit Diazomethan hergestellt. Aus dem Estergemisch scheiden sich reichlich Krystalle ab, die durch Anrühren mit Methylalkohol von flüssigen Produkten getrennt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde der so erhaltene Mellophansäure-methylester (Smp. 126°) durch 20-stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr auf 180° verseift, und die Mellophansäure aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert. Die bei 230—232° schmelzende Säure zeigt mit einer synthetischen Mellophansäure¹⁾ vom gleichen Smp. keine Depression.

3,256 mgr Subst. gaben 5,675 mgr CO₂ und 0,88 mgr H₂O

C ₁₀ H ₆ O ₈	Ber. C	47,25	H	2,36%
	Gef. „	47,55	„	3,02%

Die erste Mutterlauge vom Abfiltrieren des rohen Mellophansäuremethylesters wurde im Hochvakuum fraktioniert, destilliert und der etwa 1 gr betragende von 150—160° (1 mm) siedende dickflüssige Anteil (tiefer siedende Produkte werden nicht beobachtet) mit Salzsäure verseift. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Aceton-Benzolgemisch wurde Trimellithsäure vom Smp. 220—221° erhalten. Die Mischprobe mit einem bei 228° schmelzenden Vergleichspräparat besitzt den Smp. 225°.

4,910 mgr Subst. gaben 9,131 mgr CO₂ und 1,384 mgr H₂O

C ₉ H ₆ O ₆	Ber. C	51,42	H	2,86%
	Gef. „	50,74	„	3,15%

5,78 mgr Subst. verbrauchen 3,37 cm³ $\frac{1}{42,7}$ n.-Bariumhydroxyd

$\frac{1}{3}$ C₉H₆O₆ Äquiv. Gew. Ber. 70,0 Gef. 73,2.

¹⁾ Diese verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. Fritz Mayer in Frankfurt.

Voroxydation mit Kaliumpermanganat. Bei einem zweiten Versuch wurde das Methyl-abietin zunächst mit wässriger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Das Reagens wurde in kleinen Portionen entsprechend je 1 Atom Sauerstoff nach und nach zugefügt und schliesslich, nachdem das zwölfte Sauerstoffatom auch nach mehrtägigem Schütteln nicht mehr aufgenommen wird, das ganze Gemisch zur Trockne verdampft und dann nach der obigen Vorschrift mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert. Bei der Aufarbeitung über die Methylester wurde Mellophansäure-methylester vom Smp. 128° erhalten, dagegen konnte Trimellithsäure nicht nachgewiesen werden.

Oxydation der Abietinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure.

Zur besseren Durchmischung des Reaktionsansatzes wurde bei diesem Versuche sowie bei den Chinonen ein Teil des Wassers durch Eisessig ersetzt. 25 gr Abietinsäure¹⁾ vom Smp. 158—160° wurden mit 460 gr Braunstein, 620 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, 370 cm³ Wasser und 370 cm³ Eisessig 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Essigsäure wurde hierauf durch Wasserdampf abgeblasen und die schwefelsaure Oxydationslösung nach dem Filtrieren des Braunsteins im Extraktionsapparate mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach dem Trocknen des Extraktes bei gelinder Wärme im Vakuum und Abpressen des erstarrenden Produkts auf Ton wird so aus zwei Versuchen (also aus 50 gr Abietinsäure) etwa 12 gr eines schwach gefärbten Pulvers gewonnen, das unscharf bei ca. 200—220° schmilzt. Nach einigen Versuchen erwies sich auch hier die Trennung des aromatischen Carbon säuregemisches über die Ester am zweckmässigsten. Man erhielt durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid 12,5 gr der Methylester, die zum grossen Teil krystallisieren und zunächst einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen wurden. Bei 0,1 mm wurden folgende Anteile abgesondert:

- | | | |
|-------------|-------------------|-------------------------------------|
| 1. 140—150° | 1 gr, dickflüssig | } zähe, teilweise erstarrende Masse |
| 2. 150—165° | 7,5 gr | |
| 3. 165—180° | 2,0 gr | |
| 4. 180—190° | 1,0 gr | |

Die tiefst siedende Fraktion gibt beim Verseifen durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr auf 140° und mehrmaliges Umkrystallisieren

¹⁾ Gewonnen nach der Methode von *L. L. Steele*, *Am. Soc.* **44**, 1333 (1922) aus amerikanischem Kolophonium.

der gewonnenen festen Säure aus Aceton-Benzol analysenreine Trimellithsäure vom Smp. 224°; der Mischschmelzpunkt mit Trimellithsäure vom Smp. 228° liegt bei etwa 225°.

Aus den höher siedenden Esterfraktionen kann beim wiederholten langsamen Krystallisieren durch allmähliches Verdunsten der methyloalkoholischen Lösung eine Trennung zweier Benzol-tetracarbonester erzielt werden: des in schön ausgebildeten Rhomben, die oft Zwillingsbildung zeigen, krystallisierenden Pyromellithsäure-methylesters, und der bekannten büschelförmig angeordneten Nadeln des Mellophansäure-methylesters. Diese beiden Krystallformen scheiden sich manchmal nebeneinander aus der Lösung ab, und können durch Auslesen getrennt werden. Ab und zu scheidet sich der Pyromellithsäure-ester zuerst in reiner Form ab. Bedingung für die Trennung ist in allen Fällen langsame tagelang dauernde Krystallisation.

Der Mellophansäure-methylester, der sich in der Regel beim Stehen schwach rosa färbt, schmolz bei 130—131° und gab bei der Mischprobe mit dem synthetischen Produkt keine Depression.

Der Pyromellithsäure-methylester, der bei raschem Krystallisieren in Form von Blättchen erhalten wird, wie auch *A. v. Baeyer*¹⁾ angibt, schmolz bei 142° und gab mit einem gleich schmelzenden Ester, der aus Pyromellithsäure²⁾, die nach *H. de Diesbach*, *V. Schmidt* und *E. Decker*³⁾ gewonnen wurde, gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

4,306 mgr Subst. gaben 8,547 mgr CO₂ und 1,659 mgr H₂O

4,070 mgr Subst. gaben 8,116 mgr CO₂ und 1,578 mgr H₂O

C₁₄H₁₄O₈ Ber. C 54,18 H 4,54%

Gef. „ 54,17; 54,41 „ 4,31; 4,34%

Oxydation des Retenchinons und des Methyl-retenchinons mit Braunstein und Schwefelsäure.

7,6 gr des Retenchinons wurden mit 150 gr Braunstein, 200 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, 120 cm³ Wasser und 120 cm³ Eisessig 3 Tage gekocht und dann in der gleichen Weise, wie bei der Abietinsäure beschrieben wurde, aufgearbeitet. Die praktisch vollständig krystallisierenden Methylester wurden bei 1 mm destilliert und dabei zwei Fraktionen aufgefangen:

1. 160—180° 2,2 gr

2. 180—200° 0,7 gr

¹⁾ *A. 166, 339* (1873); *A. v. Baeyer* gibt den Smp. zu 138° an.

²⁾ Herrn Prof. Dr. *Henri de Diesbach* in Fribourg sind wir für die Überlassung dieses Präparates zu grossem Danke verpflichtet.

³⁾ *Helv. 6, 548* (1923).

Aus der tiefer siedenden Fraktion werden beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol die bei 142° schmelzenden Rhomben des Pyromellithsäure-methylesters erhalten, der bei der Mischprobe mit dem synthetischen Präparate keine Depression gibt.

4,478 mgr Subst. gaben 8,887 mgr CO_2 und 1,757 mgr H_2O
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$ Ber. C 54,18 H 4,54%
Gef. „ 54,14 „ 4,39%

Die höher siedende Fraktion liefert beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Mellithsäure-methylester, der sich in Form von langen Nadeln oder gut ausgebildeten Rhomben abscheidet und bei 184° schmolz¹⁾.

4,996 mgr Subst. gaben 9,272 mgr CO_2 und 1,835 mgr H_2O
 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ Ber. C 50,70 H 4,25%
Gef. „ 50,64 „ 4,11%

Bei der analogen Oxydation von 0,8 gr Methyl-retenchinon wurde der erhaltene Methylester, der fast vollständig krystallisiert, ohne Destillation aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nach Smp. 186° und Mischprobe mit dem oben beschriebenen Produkt vom Smp. 184° liegt auch hier der Mellithsäure-methylester vor.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ In der Literatur findet sich meistens ein Smp. von 187° angegeben.

Höhere Terpenverbindungen XVII¹⁾. Über die gelinde Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Abietinsäure

von

L. Ruzicka und Jules Meyer.

(25. X. 23.)

Zur vollständigen²⁾ Konstitutionsaufklärung der Abietinsäure sind noch zwei Aufgaben zu bewältigen: die Bestimmung des Bindungsortes der Carboxyl- und der einen Methylgruppe am Hydro-retengerüst und dann die Ermittlung der Lage der beiden Kohlenstoffdoppelbindungen. Es erscheint uns zweckmässig, die Lösung dieser beiden Fragen auf getrennten Wegen zu versuchen, wobei man unter Umständen noch den Vorteil hätte, die Resultate der beiden Arbeitsrichtungen gegenseitig kontrollieren zu können. Die erste Aufgabe — die auch die wichtigere ist, da deren Lösung uns die Kenntnis des Kohlenstoffskeletts der Abietinsäure vermitteln wird — kann in der Hauptsache durch die Ortsbestimmung der neuen Methylgruppe im Methyl-reten erledigt werden³⁾. Zur Inangriffnahme der zweiten Aufgabe ist vor allem der Weg des stufenweisen Abbaus der Abietinsäure zu beschreiten, und zwar durch Reagentien, die erfahrungsgemäss an den Kohlenstoffdoppelbindungen angreifen. Da die Ozonmethode für die Gewinnung primärer krystallisierter Abbauprodukte der Abietinsäure nicht zu gebrauchen war, gingen wir zum genaueren Studium der Einwirkung alkalischer Kaliumpermanganatlösung auf diese Säure über.

*H. Mach*⁴⁾ war der erste, der die Oxydation der Abietinsäure mit einer geringen Menge Kaliumpermanganat (= ca. 3 Atome wirksamen Sauerstoffs) beschrieb. Er erhielt dabei ein amorphes weisses Pulver, das unscharf bei etwa 123° schmolz und in Alkohol leicht löslich war. Die Elementaranalyse ergab C 65,42% und H 8,91%, woraus *H. Mach* die Formel C₁₀H₁₆O₃ (Ber. C 65,22 und H 8,69%) ableitete, allerdings ohne das Molekulargewicht bzw. das Äquivalentgewicht bestimmt zu

¹⁾ XVI. Mitt. vergl. *Helv.* **6**, 1077 (1923).

²⁾ Abgesehen natürlich von den sterischen Verhältnissen.

³⁾ Vergl. dazu *Helv.* **5**, 584 (1922) und **6**, 1077 (1923).

⁴⁾ *M.* **15**, 627 (1894).

haben. In der Folge hat man sich mehr mit der Auslegung als mit der experimentellen Durcharbeitung dieses Befundes von *H. Mach* beschäftigt. Da obige Formel zufällig zugleich die Bruttoformel der Pinonsäure darstellt, hat *A. Tschirch*¹⁾ wiederholt die Behauptung aufgestellt, dass bei der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat Pinonsäure entstehe. Es ist bedauerlich, dass sich derartige Angaben so lange in der Literatur behaupten können, denn abgesehen davon, dass die Eigenschaften des *Mach*'schen Oxydationsproduktes von denen der Pinonsäure verschieden sind (ein direkter Vergleich ist nirgends beschrieben!), kann nach unseren heutigen Kenntnissen überhaupt keine Pinonsäure aus Abietinsäure entstehen. *W. Fahrion*²⁾ vertritt wieder eine andere Anschauung über die *Mach*'sche Säure: man brauche nur die Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zu verdoppeln und nähere sich dann der Formel $C_{20}H_{34}O_6$ der „Tetraoxy-sylvinsäure“, die in diesem Produkt wohl vorliege.

*P. Levy*³⁾ hat dann tatsächlich aus dem amorphen Oxydationsgemisch, das bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Abietinsäure⁴⁾ entstand, eine in Aceton schwer lösliche krystallisierte Säure der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O_6$ vom Smp. 246° isoliert, die *Levy* als Tetraoxy-abietinsäure anspricht.

$C_{20}H_{34}O_6$	Ber. C 64,86	H 9,19%
	Gef. (<i>Levy</i>) „ 64,9	„ 9,1%

Andere Forscher haben sich später vergeblich bemüht, aus natürlicher oder durch Destillation des Naturharzes gewonnener Abietinsäure nach den Angaben *Levy*'s ein Tetraoxy-derivat herzustellen. So erwähnt *O. Aschan*⁵⁾, dass über dreissig zu diesem Zwecke angestellte Versuche vergeblich waren und dass es ihm überhaupt nicht gelang, bei der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat ein in Aceton schwer lösliches Produkt zu isolieren. *H. Wienhaus*⁶⁾ erwähnt, dass es erst nach der Vorbehandlung der Abietinsäure mit Mineral-

¹⁾ Harze und Harzbehälter, Leipzig 1906, 686; Schw. Ap.-Z. 1920, 487; *Aberhaldens* Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, 1922. Harze, 598.

²⁾ Z. ang. Ch. 14, 1230 (1901).

³⁾ B. 42, 4305 (1909).

⁴⁾ Die Ausgangssäure war durch Destillation des amerikanischen Kolophoniums bei 12 mm und Umkrystallisieren des Destillats hergestellt.

⁵⁾ B. 55, 2949 (1922); es wurde dabei nach *P. Levy* hergestellte Abietinsäure angewandt (vergl. Anm. 4).

⁶⁾ Z. ang. Ch. 34, 254 (1921); Experimentalangaben werden von *H. Wienhaus* allerdings nicht gemacht.

säuren möglich ist, bei der Permanganatoxydation zu einem Tetraoxy-derivat zu gelangen.

Als Ausgangssubstanz für die hier beschriebenen Oxydationen benützten wir eine nach *L. L. Steele*¹⁾ hergestellte Abietinsäure, die in ihren Eigenschaften weitgehend mit unserer Hochvakuumsäure²⁾ sowie mit der nach *Flückiger*³⁾ gewonnenen übereinstimmt. Wir werden noch später zeigen, dass aus allen drei Präparaten mit Permanganat ein gemeinsames krystallisiertes Oxydationsprodukt vom Smp. 154° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_7$ zu erhalten ist. Es wurde auf alle diese Säuren Kaliumpermanganat in wechselnden Mengenverhältnissen zur Einwirkung gebracht, wobei es nur unter Anwendung einer 2—3 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechenden Menge gelang, verhältnismässig einfach krystallisierte, wasserunlösliche Oxydationsprodukte zu erhalten. Mit der am leichtesten zugänglichen Abietinsäure von *L. L. Steele* führten wir zwölf derartige Versuche aus, von denen nur zwei ohne das erwähnte Resultat verliefen. In den älteren Vorschriften wird nach Abfiltrieren des Braunsteins die unveränderte Abietinsäure durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Oxydationslösung gefällt, und dann wird aus der Mutterlauge durch Zusatz einer stärkeren Säure das Oxydationsprodukt abgeschieden. Wir müssen gleich hervorheben, dass durch Kohlensäure allerdings die Abietinsäure zuerst niedergeschlagen wird, dann folgt aber auch eine Reihe von Oxydationsprodukten nach. Wir haben daher in der Regel das Einleiten von Kohlendioxyd unterbrochen, wenn ausser der Abietinsäure nur ein kleiner Teil der Oxydationsprodukte ausgefällt war. Aus der Mutterlauge schied sich dann durch Zusatz von Eisessig ein weisses amorphes Pulver ab, das in Aceton und Methylalkohol leicht löslich ist. Wird dasselbe mit einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge dieser Lösungsmittel digeriert, so tritt Krystallabscheidung ein und die amorphen Produkte gehen in Lösung. Bei sieben von den oben erwähnten Oxydationsversuchen wurde das gleiche Produkt gewonnen, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 106° schmolz. Die Analysenwerte dieses Körpers entsprachen (bis auf den um ca. 0,8% zu hohen Kohlenstoffgehalt) einer Tetraoxy-abietinsäure:

$C_{20}H_{34}O_6$	Ber. C 64,86	H 9,19%	Äquiv.-Gew. 370
	Gef. „ 65,66	„ 9,60%	„ „ 379

¹⁾ Am. Soc. **44**, 1333 (1922).

²⁾ Helv. **6**, 665 (1923); dasselbst sind auch die Konstanten des von uns nach *Steele* gewonnenen Präparates angegeben.

³⁾ Helv. **5**, 341 (1922).

Wir waren daher zunächst der Meinung, eine etwas verunreinigte Tetraoxy-säure vor uns zu haben. Als wir dann bei einem Versuche das Einleiten von Kohlendioxyd in die Oxydationslösung sehr lange fortsetzten und so einen grossen Teil der entstandenen Produkte ausfällten, erhielten wir bei dem nachfolgenden Eisessigzusatz ein anderes Oxydationsprodukt: die schon oben erwähnte, bei 154° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_7$ mit ca. 60,0% C und 9,0% H. Es drängte sich uns daher die Vermutung auf, dass der 106°-Körper trotz seiner bei wiederholter Gewinnung ziemlich konstant gebliebenen Zusammensetzung ein Gemisch sein könnte und wir versuchten daher, ihn zu zerlegen. Da bei der Behandlung mit Lösungsmitteln keine wesentlichen Änderungen in der Zusammensetzung zu erzielen waren, gingen wir zu einer fraktionierten Fällung des Natriumsalzes mit Säuren über, wobei durch stufenweise Steigerung der Stärke der als Abscheidungs-mittel benützten Säure tatsächlich eine Zerlegung des 106°-Körpers erreicht wurde: die Kohlensäurefällung ergab einen Körper $C_{20}H_{32}O_4$ (Smp. 152°), der nachherige Eisessigzusatz zur Mutterlauge hatte die Abscheidung einer Verbindung zur Folge, die in der Zusammensetzung (trotz anderem Smp.) nicht wesentlich vom 106°-Ausgangskörper abwich, und schliesslich durch Salzsäure erhielt man aus der letzten Mutterlauge den bekannten 154°-Körper.

Ein Versuch, die Verbindung $C_{20}H_{32}O_4$ durch nochmalige Behandlung mit Kohlensäure zu zerlegen, war erfolglos: der Körper blieb unverändert. Da er die Zusammensetzung und das Äquiv.-Gew. der Dioxy-abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2(OH)_2$ besitzt, unterzogen wir ihn der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid, wobei das erwartete Diacetat $C_{20}H_{30}O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ entstand.

Aus dem Natriumsalze des 154°-Körpers entsteht durch Kohlensäure keine Fällung. Wir halten es vorläufig für unbestimmt, ob diese Verbindung tatsächlich einheitlich ist, oder ob vielleicht Mischkrystalle von konstanter Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_7$ vorliegen. Durch diese Formel soll übrigens nur die relative Zusammensetzung des Körpers angedeutet werden; die genaue Bestimmung des Äquivalent-Gewichtes war bisher nicht möglich, da sich sowohl dieses wie auch vereinzelt andere Oxydationsprodukte der Abietinsäure in Gegenwart von Phenol- oder Naphtholphtalein nicht scharf titrieren lassen. Das gefundene Äquiv.-Gew. von etwa 180—200 zeigt jedenfalls an, dass eine Dicarbonsäure vorliegt. Die anderen Sauerstoffatome sind wohl als Hydroxylgruppen¹⁾ gebunden, da die Säure nicht mit Semicarbazid reagiert.

¹⁾ Es ist auch möglich, dass die Verbindung etwas Krystallwasser hartnäckig zurückhält.

Wir haben somit gezeigt, dass das unter den von uns eingehaltenen Bedingungen normalerweise aus Abietinsäure zu erhaltende Oxydationsprodukt vom Smp. 106°, das ungefähr die Zusammensetzung der Tetraoxy-abietinsäure besitzt, aus Mischkrystallen der Dioxy-abietinsäure $C_{20}H_{32}O_4$ und des Körpers der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_7$ besteht. Es mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese Mischkrystalle auch noch andere Komponenten enthalten. Die für den 106°-Körper gefundenen Analysenwerte stimmen jedenfalls befriedigend auf die Formel $C_{20}H_{32}O_4 \cdot C_{18}H_{32}O_7$:

Ber. C	65,52	H	9,20%
Gef. „	65,66	„	9,60%

Wir halten es für möglich, dass auch die von anderen Autoren aufgefundenen sog. Tetraoxy-abietinsäuren nur Mischkrystalle vorstellen. Wenn die Schmelzpunkte und die Analysenwerte etwas von den unsrigen abweichen, so ist zu berücksichtigen, dass sowohl *P. Levy* wie *H. Wienhaus* von anderen Isomeren der Abietinsäurenreihe als wir ausgegangen sind, und dann hängt die Zusammensetzung der Mischkrystalle auch sehr von den Arbeitsbedingungen ab. Wir haben so z. B. bei zwei von den angestellten zwölf Versuchen andere krystallisierte Oxydationsprodukte vom Smp. 135° und 360° erhalten, deren Zusammensetzung von den oben erwähnten Körpern abweicht und die danach wohl aus anderen Mischkrystallen bestehen (vergl. Exp. Teil).

Aus unserer Untersuchung folgt, dass man auch bei der Beurteilung gut krystallisierender Abbauprodukte der Abietinsäure sehr vorsichtig sein muss. Wir wollen zwar nicht behaupten, dass es wertlos wäre, amorphe Oxydationsprodukte der Abietinsäure zu untersuchen¹⁾, solange diese sonst genügend charakterisiert sind und man sich bei der Beschreibung und Bewertung derartiger Stoffe die nötige Reserve auferlegt. Dagegen halten wir es für sehr gewagt, ganz bestimmte Formeln für solche amorphe Abbauprodukte aufzustellen oder gar homologe Reihen derselben abzuleiten, wie es z. B. *O. Aschan*²⁾ mit den sog. „Kolophensäuren“ praktizierte.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt und wir behalten uns die Übertragung unserer Arbeitsmethode auf die anderen Fichtenharzsäuren vor.

¹⁾ Wir werden nächstens über solche berichten.

²⁾ B. 54, 867 (1921).

Experimenteller Teil

(teilweise mitbearbeitet von *H. Schinz*).

Oxydation der Abietinsäure von L. L. Steele mit Kaliumpermanganat.

100 gr Abietinsäure wurden in 1600 cm³ verdünnter Kalilauge (enthaltend 24 gr Kaliumhydroxyd) gelöst, und dazu wurde unter guter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine eine Lösung von 76 gr Kaliumpermanganat (= 2 Atome Sauerstoff) in 5200 cm³ Wasser im Laufe von 15 Stunden zugetropft. Nach dem Abfiltrieren des Brausteins wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd die unveränderte Abietinsäure gefällt, wobei aber auch ein Teil der Oxydationsprodukte mit ausfällt¹⁾. Die Hauptmenge der entstandenen Oxydationsprodukte wurde darauf mit Eisessig abgeschieden, filtriert, mit Wasser gut gewaschen und das farblose Pulver durch Aufstreichen auf Tonteller getrocknet. Beim Digerieren mit wenig Methylalkohol entsteht dann in der Regel eine krystallinische Abscheidung, während die Hauptmenge der Oxydationsprodukte als amorphe zähe Masse in Lösung geht.

Es wurde in dieser Weise eine grössere Serie von Versuchen durchgeführt, wobei die Kaliumpermanganatmenge entsprechend 2, 2¹/₂, 3, 4 und 6 Sauerstoffatomen variiert wurde. Nur in den drei ersten Fällen (2—3 Atome Sauerstoff) wurden beim Aufarbeiten in der beschriebenen Weise Krystalle in wechselnder Ausbeute (ca. 3—8%) erhalten. In den meisten Fällen (sieben Mal) entstand ein zwischen 106 und 112° schmelzendes Produkt (A) von annähernd konstanter Zusammensetzung. Bei drei vereinzelt Versuchen wurden andere Oxydationsprodukte erhalten mit den Schmelzpunkten 135° (B), 154° (C) und ca. 360° (D). Im folgenden sei über dieselben einzeln berichtet²⁾.

A. Oxydationsprodukt vom Smp. zwischen 106° und 112°.

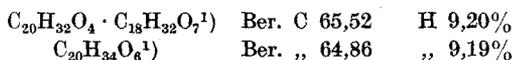
Die gut ausgebildeten Krystalle ändern den gewöhnlich anfangs bei etwa 110—112° liegenden scharfen Smp. bei weiterem wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nur unbedeutend. Eine Erhöhung des Smp. wurde hiebei nie beobachtet, dagegen sank derselbe in der Regel bis auf 106°. Die Krystalle sehen einheitlich aus. Beim Smp. findet geringe Zersetzung statt. Die tiefer schmelzenden Präparate

¹⁾ Über die Untersuchung derselben wollen wir später berichten.

²⁾ Zur Analyse wurde jeweils im Vakuum bei ca. 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

wiesen auch einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt auf. Die Analysen a—c wurden mit drei Präparaten verschiedener Darstellungen vom Smp. 106—107° ausgeführt; das Produkt der Analyse d schmolz bei 110—111°.

- a) 0,1376 gr Subst. gaben 0,3312 gr CO₂ und 0,1180 gr H₂O
 b) 0,1361 gr Subst. gaben 0,3289 gr „ und 0,1172 gr „
 c) 0,1285 gr Subst. gaben 0,3092 gr „ und 0,1111 gr „
 d) 0,1390 gr Subst. gaben 0,3379 gr „ und 0,1194 gr „
 0,1305 gr Subst. gaben 0,3177 gr „ und 0,1133 gr „



Gef. C a) 65,67; b) 65,95; c) 65,66; d) 66,33 und 66,45%
 Gef. H a) 9,60; b) 9,64; c) 9,67; d) 9,61 und 9,72%

0,1983 gr Subst. verbrauchten 5,23 cm³ 0,1-n. Natronlauge (Indikator Phenolphthaleïn).

$\frac{1}{2} (\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_7)^1) \quad \text{Äquiv.-Gew. Ber. } 348$
 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6^1) \quad \text{Äquiv.-Gew. Ber. } 370$
 Äquiv.-Gew. Gef. 379

B. Oxydationsprodukt vom Smp. 135°.

Ein besonderer Grund für die ausnahmsweise Entstehung dieses Körpers kann nicht angegeben werden; vielleicht war hier die Dauer der Einleitung von Kohlendioxyd verschieden von der sonst eingehaltenen, so dass die Zusammensetzung der ausgefällten Produkte bei diesem Versuche von den anderen Fällen abwich. Die gut ausgebildeten Krystalle schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 135° unter Gasentwicklung.

0,1544 gr Subst. gaben 0,3885 gr CO₂ und 0,1324 gr H₂O
 0,1147 gr Subst.²⁾ gaben 0,2889 gr CO₂
 0,1870 gr Subst. verbrauchen beim Kochen in alkoholischer Lösung 5,07 cm³
 0,1-n. Natronlauge
 Gef. C 68,66; 68,70 H 9,59%
 Gef. Äquiv.-Gew. 368

Den Analysenwerten nach scheint dieses Produkt vielleicht einen grösseren Prozentsatz an der Dioxy-abietinsäure zu enthalten als der 106°-Körper.

¹⁾ Diese Formeln sollen nur die relative Zusammensetzung der Verbindung andeuten.

²⁾ Mit gepulvertem Bleichromat gemischt.

C. Oxydationsprodukt vom Smp. 154°.

Bei einer Oxydation mit einer Kaliumpermanganatmenge entsprechend 2 Atomen Sauerstoff wurde ein nach dem Umkrystallisieren bei 154° schmelzendes Produkt erhalten, das in jeder Beziehung mit dem bei der Oxydation der Abietinsäuren, die nach *Flückiger* sowie nach *Ruzicka* und *Meyer* hergestellt waren, erhaltenen gleich schmelzendem Körper übereinstimmte¹⁾.

0,0992 gr Subst. gaben 0,2190 gr CO₂ und 0,0833 gr H₂O

C ₁₈ H ₃₂ O ₇ ²⁾	Ber. C 59,98	H 8,94%
	Gef. „ 60,23	„ 9,39%

$[\alpha]_D = -42,2^\circ$ (0,445 gr Subst. in 20 cm³ absoluten Alkohols)

0,1298 gr Subst. verbr. in 50-proz. alkoholischer Lösung 6,86 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd.

$\frac{1}{2}$ C₁₈H₃₂O₇²⁾ Äquiv.-Gew. Ber. 180 Gef. 188

Da der Umschlag des Indikators nur sehr unscharf ist, kann diesem Wert für das Äquiv.-Gew. lediglich annähernde Genauigkeit zukommen.

Aus dem Ergebnis der Zerlegung des unter A beschriebenen Oxydationsprodukts vom Smp. 106°, woraus neben anderen Verbindungen auch der gleiche, bei 154° schmelzende Körper erhalten wurde, kann man wohl folgern, dass der Grund für die Entstehung des 154°-Körpers bei dem Versuche C in einer nahezu vollständigen Ausfällung der Dioxyabietinsäure (die einen Bestandteil des 106°-Körpers bildet) durch Kohlendioxyd zu suchen ist.

D. Oxydationsprodukt vom Smp. ca. 360°.

Auch für die Entstehung dieses Produkts besitzen wir kein unbedingt zuverlässiges Kriterium. Vielleicht spielte dabei der Umstand mit, dass das mit Eisessig gefällte und gewaschene Rohprodukt aus Versehen einige Zeit geschmolzen auf 100° erhitzt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt der Körper unter Zersetzung bei ca. 360°. Schon bei ca. 160° tritt schwache Sinterung ein und bei etwas höherer Temperatur wird die Substanz wieder ganz fest. Um die Substanz zur Gewichtskonstanz zu bringen, war tagelanges Erhitzen im Vakuum auf 100° nötig.

0,1152 gr Subst.³⁾ gaben 0,2867 gr CO₂ und 0,1010 gr H₂O

3,981 mgr Subst. gaben 9,892 mgr CO₂ und 3,344 mgr H₂O

4,395 mgr Subst. gaben 10,971 mgr CO₂ und 3,690 mgr H₂O

Gef. C 67,91; 67,79; 68,11 H 9,81; 9,40; 9,39%

¹⁾ Vergl. eine spätere Mitteilung.

²⁾ Vergl. Anm. 1 auf S. 1103.

³⁾ Mit gepulvertem Bleichromat verrieben.

Beim Titrieren mit Natronlauge in 50-proz. alkoholischer Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein ist der Alkaliverbrauch der Substanz so gering, dass sich daraus ein Äquiv.-Gew. von über 2000 berechnen würde. Auch bei mehrstündigem Kochen ist der Alkaliverbrauch nur unbedeutend grösser.

Es wurde dann noch versucht, den 360°-Körper mit Kohlendioxyd zu zerlegen (analog dem unten beschriebenen Verfahren beim 106°-Körper). Da sich aber in diesem Falle durch Schütteln der fein gepulverten Verbindung mit wässriger Natronlauge keine Lösung erzielen lässt, wurde die alkoholische Lösung der Substanz mit etwas Natronlauge versetzt und dann mit Kohlendioxyd gesättigt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel unverändertes Ausgangsmaterial aus.

*Zerlegung des Oxydationsproduktes vom Smp. 106°.
Gewinnung der Dioxy-abietinsäure.*

1. Kohlendioxyd-Fällung.

22 gr. des im Abschnitt A beschriebenen Produkts wurden in 12 cm³ 20-proz. Natronlauge und 1 Liter Wasser gelöst und dann etwa 3 gr Substanz durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Nach dem Abfiltrieren derselben wurde die Mutterlauge nochmals mit Kohlendioxyd behandelt und wieder etwa 3 gr Niederschlag abfiltriert. Beim vollständigen Sättigen mit Kohlendioxyd wird noch fast 1 gr Substanz erhalten¹⁾, die nicht näher untersucht wurde. Vor der weiteren Verarbeitung wurden die Kohlendioxyd-Fällungen immer mit Äther und stark verdünnter Salzsäure geschüttelt und dann die ätherische Lösung einige Mal gut mit Wasser gewaschen, um vielleicht vorliegende saure Doppelsalze, wie solche z. B. bei der Fällung der Abietinsäure mit Kohlendioxyd erhalten werden, vom Alkali zu befreien.

Da die beiden ersten Kohlendioxyd-Fällungen identisch waren, wurden sie zusammen einige Mal aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei ein konstant bleibender Smp. 152—153° (unter Zersetzung) erreicht wurde. Um zu prüfen, ob sich diese Krystalle nicht weiter zerlegen lassen, wurde die Fraktionierung mit Kohlendioxyd in der beschriebenen Weise wiederholt und dabei wieder der bei 152—153° schmelzende gut krystallisierte Körper erhalten. Mit dem 154°-Körper des Abschnitts C gemischt wird ein Smp. von ca. 142° erzielt. Auf

¹⁾ Die Mutterlauge wurde dann mit Eisessig gefällt. Siehe darüber unten Abschnitt 2.

Dioxy-abietinsäure $C_{20}H_{32}O_4$ stimmende Werte wurden nur erhalten, wenn die Substanz mit gepulvertem Bleichromat gemischt verbrannt wurde (Analyse b).

a) 0,1214 gr Subst. gaben 0,3143 gr CO_2 und 0,1047 gr H_2O

b) 0,1030 gr Subst. gaben 0,2678 gr CO_2 und 0,0911 gr H_2O

$C_{20}H_{32}O_4$	Ber. C 71,37	H 9,60%
	Gef. „ 70,62; 70,94	„ 9,65; 9,89%

0,1373 gr Subst. verbrauchen 3,95 cm^3 0,1-n. Natronlauge

$C_{20}H_{32}O_4$	Äquiv.-Gew. Ber. 336,3	Gef. 347,6
-------------------	------------------------	------------

Diacetat. 0,7 gr Dioxy-abietinsäure wurden mit der dreifachen Menge Essigsäure-anhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden auf $110-120^\circ$ erhitzt¹⁾ und dann das überschüssige Anhydrid im Vakuum abgesaugt. Der Rückstand wurde zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Beim zweiten Umkrystallisieren waren etwa 100 cm^3 Benzol nötig. Es scheiden sich nebeneinander zwei Arten von Krystallaggregaten aus (eine mehr körnige Masse und daneben feine nadelförmige Blättchen), die voneinander durch Auslesen getrennt wurden und sich nach Smp. und Mischprobe als identisch erwiesen. Die Substanzen schmelzen nach vorhergehendem starken Sintern bei ca. 163° (unter Zersetzung) und geben auf das Diacetat der Dioxy-abietinsäure $C_{24}H_{36}O_6$ gut stimmende Analysenwerte. Aus der Mutterlauge davon schieden sich bei längerem Stehen andere Krystalle vom Smp. ca. 240° (unter starker Braunfärbung und vorhergehender Sinterung). Beim nochmaligen Umkrystallisieren derselben bleibt der Smp. unverändert; nach der Analyse scheint auch in diesem Produkt ein etwas verunreinigtes (vielleicht durch Stereoisomere) Diacetat vorzuliegen:

Diacetat vom Smp. 163° :

5,682 mgr Subst. gaben 14,260 mgr CO_2 und 4,454 mgr H_2O

4,411 mgr Subst. gaben 11,050 mgr „ und 3,494 mgr „

$C_{24}H_{36}O_6$	Ber. C 68,53	H 8,64%
	Gef. „ 68,47; 68,33	„ 8,77; 8,86%

0,1045 gr Subst. verbrauchen beim Kochen mit überschüssiger 0,1-n. alkoholischer Natronlauge $7,4\text{ cm}^3$ derselben. Für den theoretisch anzunehmenden Verbrauch von 3 Mol. NaOH berechnen sich $7,47\text{ cm}^3$.

Diese Lösung wurde nach der Titration zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure

¹⁾ Unter energischeren Bedingungen entsteht kein krystallisiertes Reaktionsprodukt.

gefällt. Die regenerierte Säure war nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bezüglich Smp. und Mischprobe mit der Dioxy-abietinsäure vom Smp. 152—153° identisch.

Diacetat vom Smp. 240°:

4,149 mgr Subst.	gaben	10,315 mgr CO ₂	und	3,125 mgr H ₂ O
4,477 mgr Subst.	gaben	11,110 mgr CO ₂	und	3,454 mgr H ₂ O
C ₂₄ H ₃₆ O ₆	Ber. C	68,53	H	8,64%
	Gef. „	67,82; 67,70	„	8,43; 8,63%

2. Essigsäure-Fällung.

Nach der vollständigen Sättigung mit Kohlendioxyd und Abfiltrieren der Dioxy-abietinsäure wurde die auf etwa 2 Liter verdünnte Mutterlauge mit Essigsäure angesäuert. Nach dem Abnutschen¹⁾, Waschen mit Wasser und Trocknen werden so 11 gr eines farblosen Pulvers gewonnen, das sich aus Aceton (Methylalkohol war ungeeignet!) in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet. Die Substanz schmilzt bei 143—145° (unter Zersetzung) und ändert bei mehrmaligem Umkrystallisieren den Smp. nicht. Nach der Analyse ist die Zusammensetzung annähernd die gleiche wie beim Ausgangskörper vom Smp. zwischen 106° und 110°. Trotzdem hier ein anderer Smp. beobachtet wurde, dürfte die Substanz doch wohl in der Hauptsache noch die gleichen (vielleicht stereoisomeren) Bestandteile enthalten wie der Ausgangskörper, und müsste sich wohl bei einer nochmaligen fraktionierten Fällung mit Kohlendioxyd zerlegen lassen.

0,1126 gr Subst.	gaben	0,2743 gr CO ₂	und	0,0968 gr H ₂ O
0,1122 gr Subst.	gaben	0,2742 gr CO ₂	und	0,0950 gr H ₂ O
0,1116 gr Subst.	gaben	0,2717 gr CO ₂	²⁾	

Ber. s. oben unter Abschnitt A.

Gef. C 66,48; 66,68; 66,42 H 9,62; 9,47%

Beim Titrieren mit 0,1-n. Natronlauge in 50-proz. alkoholischer Lösung war der Alkaliverbrauch der Substanz in Gegenwart von Phenolphthalein so gering, dass sich danach ein Äquiv.-Gew. von ca. 700—1000 ergeben würde.

3. Salzsäure-Fällung.

Die essigsäure Mutterlauge des Abschnitts 2 wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei 2,5 gr eines farblosen Pulvers ausfallen, die

¹⁾ Über die weitere Verarbeitung der Mutterlauge siehe unten Abschnitt 3.

²⁾ Bei dieser Verbrennung wurde die Substanz mit gepulvertem Bleichromat gemischt.

nach dem Filtrieren, Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit dem schon wiederholt beobachteten 154°-Körper, der auch im obigen Abschnitt C beschrieben ist, nach Smp. und Mischprobe identisch sind.

0,1029 gr Subst. gaben 0,2269 gr CO₂ und 0,0821 gr H₂O

C ₁₈ H ₃₂ O ₇ ¹⁾	Ber. C 59,98	H 8,94%
	Gef. „ 60,17	„ 8,93%

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

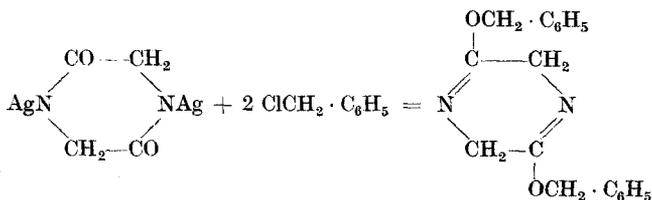
Zur Kenntnis der Diketopiperazin-derivate

von

P. Karrer, Ch. Gränacher und A. Schlosser.

(25. X. 23.)

Vor kurzem haben wir gezeigt²⁾, dass sich das Silbersalz des Glykokoll-anhydrids mit Methyljodid unter Bildung von Sarkosin-anhydrid umsetzt. Einige andere Halogenalkyle reagieren mit diesem Silbersalz anscheinend in analoger Weise. Dagegen führt der Umsatz mit Benzylchlorid zu einem prinzipiell anders konstituierten Produkt, dem O,O'-Dibenzyläther des Glykokoll-anhydrids:

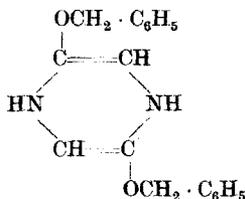


Rationell ist die neue Verbindung als O,O'-Dibenzyläther des 2,5-

¹⁾ Vergl. Anm. 1 auf S. 1103.

²⁾ Helv. 5, 139 (1922).

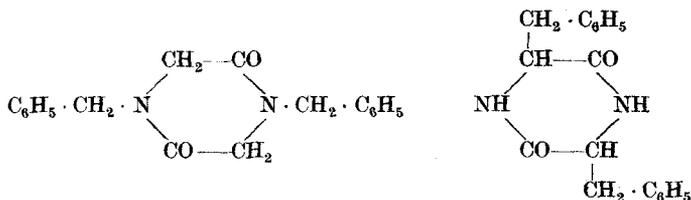
Dioxy-dihydro-pyrazins zu bezeichnen; es kann für sie noch eine zweite, tautomere Formel



in Erwägung gezogen werden, die aber den Verlauf der Aufspaltung des Körpers weniger zwanglos erklären würde. Die Hydrolyse der Dibenzylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure führt nämlich zu Glykokoll und Benzylalkohol, verdünnte Salzsäure spaltet zu Glykokoll und Benzylchlorid auf; diese Spaltungen sind für die Konstitution des Körpers beweisend. Sie verlaufen ausserordentlich leicht. Ein einmaliges, kurzes Aufkochen der sauren Lösung (1-normal) genügt, um sie vollständig werden zu lassen; aber selbst 0,1-n. HCl hydrolysiert noch bei längerem Kochen.

Die neue Verbindung krystallisiert in blendend weissen Blättchen. Smp. 164°.

Von ihren beiden schon bekannten Isomeren, dem N,N'-Dibenzyl-glycin-anhydrid und dem 2,5-Dibenzyl-diketopiperazin



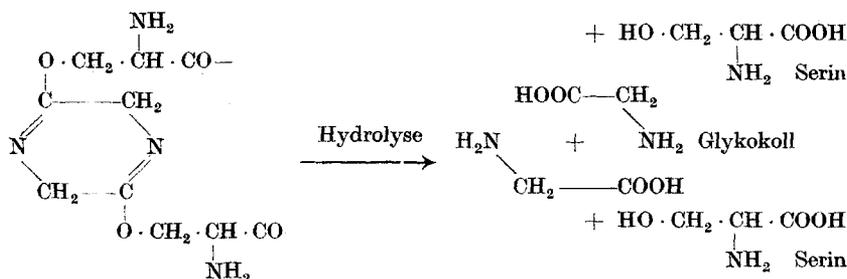
unterscheidet sie sich nicht nur in Smp. und Krystallgestalt, sondern vor allem auch in der Empfindlichkeit gegen Säuren.

Der schon in unserer früheren Mitteilung gegebene Hinweis, dass die Bildung von Sarkosin-anhydrid aus dem Silbersalz des Glykokoll-anhydrids für die Konstitutionsauffassung dieses Salzes nicht entscheidend sein kann, findet durch die Synthese der neuen Verbindung eine weitere Stütze: im einen Fall entsteht aus demselben Silbersalz das N,N'-Dimethyl-, im anderen Fall das O,O'-Dibenzyl-derivat des Diketopiperazins.

Im Verlauf einer interessanten Untersuchungsreihe, die der Frage der Protein-Konstitution gewidmet ist, haben *E. Abderhalden* und

Mitarbeiter¹⁾ kürzlich Aminosäure-anhydride mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen (Chloracetylchlorid, 2,4-Dinitrochlorbenzol) umgesetzt. Man wird in analogen Fällen darauf achten müssen, ob sich statt der Stickstoffderivate des Ketopiperazins nicht gelegentlich Sauerstoffäther des 2,5-Dioxy-dihydro-pyrazins bilden.

Das O,O'-Dibenzyl-dioxy-dihydro-pyrazin, das einen neuen Typus von Aminosäurederivaten repräsentiert, zeichnet sich gegenüber den Polypeptiden und den gewöhnlichen Aminosäure-anhydriden durch seine viel grössere Labilität und Reaktionsfähigkeit aus. Die Vorstellung, dass ein physiologisch so ungemein aktiver und wandelbarer und chemisch labiler Stoff wie das Eiweiss nur aus verhältnismässig reaktionsträgen und beständigen Polypeptidketten und Diketopiperazinningen aufgebaut sei, kann schwerlich befriedigen. Es erscheint wahrscheinlich, dass auch Gruppen von höherer Labilität darin vorkommen. Ob darunter solche sind, die nach dem Typus des O,O'-Dibenzyl-dioxy-dihydro-pyrazins konstituiert sind, lässt sich heute natürlich noch nicht sagen; doch sei darauf hingewiesen, dass insbesondere die Bildung von Oxyaminosäuren (Serin, Oxyprolin, Oxyglutaminsäure usw.) bei der Hydrolyse des Eiweisses zwanglos auf derartige Atomgruppen zurückgeführt werden könnte, wie es folgende Formel veranschaulicht.



Wir beabsichtigen, die Untersuchung der 2,5-Dioxy-dihydro-pyrazin-derivate fortzusetzen.

Experimentelles.

Fein pulverisiertes Glycin-anhydrid-silber²⁾ wird mit einem Überschuss von Benzylchlorid (ca. 6 Stunden) auf dem Wasserbade am

¹⁾ H. 129, 145, 321 (1923).

²⁾ Dargestellt nach Curtius u. Goebel, J. pr. [2] 37, 173 (1888) mit dem Unterschied, dass zur Erzielung besserer Ausbeute die doppelte der berechneten Menge an Silbernitrat verwendet wurde.

Rückflusskühler gekocht. Nachher wird heiss von abgeschiedenem Silberchlorid abgenutscht. Beim Abkühlen scheidet sich die Dibenzylverbindung in schönen glänzenden Blättchen ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol schmilzt sie bei 163—164°.

0,00957 gr Subst.	gaben 25,95 mgr CO ₂ und 5,70 mgr H ₂ O	
0,00526 gr Subst.	gaben 0,474 cm ³ N ₂ (20°, 720 mm)	
0,01318 gr Subst.	gaben 1,132 cm ³ N ₂ (22°, 732 mm)	
C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂	Ber. C 73,44	H 6,16 N 9,52%
	Gef. „ 73,95	„ 6,67 „ 9,94; 9,57%

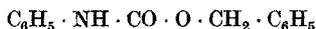
Spaltung des O,O'-Dibenzyl-2,5-dioxy-dihydro-pyrazins.

1 gr der Verbindung wurde mit ca. 15-proz. Salzsäure erwärmt; es scheidet sich sofort ein öliges Produkt ab. Dieses wurde durch Sieden der Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen abgetrieben, das Destillat mit den Öltropfen ausgeäthert, der Ätherauszug mit Natriumsulfat einige Stunden getrocknet, und der Äther verdampft. Es hinterblieben ca. 0,5 cm³ eines Öles, das typisch nach Benzylchlorid roch; mit Phenylisocyanat konnte kein Urethan erhalten werden, dagegen zeigte es alle Eigenschaften des Benzylchlorids. (Ber. Cl=28,0%. Gef. Cl=27,3%).

Der klare, wässrige Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine grosskrystalline Krystallmasse. Diese wurde auf Ton abgepresst und dann mit absolutem Alkohol verrieben, wobei ein rein weisses Krystallpulver zurückblieb, das sich als salzsaures Glykokoll erwies:

7,715 mgr Subst.	gaben 0,900 cm ³ N ₂ (21°, 716 mm)	
27,890 mgr Subst.	gaben 36,210 mgr AgCl	
C ₂ H ₅ O ₂ NCl	Ber. N 12,56	Cl 31,80%
	Gef. „ 12,78	„ 32,12%

1 gr der Verbindung wurde mit 15- bis 20-proz. verdünnter Schwefelsäure übergossen und zum Sieden erhitzt. Auch hier scheidet sich ein öliges Produkt ab. Dieses wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, ausgeäthert, getrocknet. Es hinterblieb nach dem Verdampfen des Äthers ein Öl (ca. 0,5 cm³), das mit Phenylisocyanat beim Erhitzen leicht reagierte; das Produkt erstarrte nach dem Erkalten vollständig zu einer weissen Krystallmasse, die sich als Phenylcarbaminsäurebenzylester



erwies. Dieser Ester wurde in Benzol, worin er löslich ist, aufgenommen und die Benzollösung mit viel Ligroin versetzt, wobei sich die Ver-

bindung als weisses Krystallpulver abschied. Dieses wurde abgesaugt, getrocknet und in wenig Methylalkohol gelöst, die methylalkoholische Lösung in der Kälte bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und stehen gelassen, wobei der Ester sich in weissen, glänzenden Nadeln abscheidet, die den Smp. 77° besitzen¹⁾.

6,11 mgr Subst. gaben $0,348 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (22° , 729 mm)
 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ Ber. N 6,16% Gef. N 6,32%

Damit ist bewiesen, dass durch Zersetzung der Benzylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure Benzylalkohol entsteht.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Doppelhalogenide von Kobaltiakten

von

Fritz Ephraim und Paul Mosimann.

(25. X. 23.)

Für Nebenvalenzverbindungen verschiedener Art konnte gezeigt werden, dass es zum grossen Teil die körperlichen Einflüsse ihrer Komponenten sind, die auf ihre Existenz massgebenden Einfluss haben. Vor allem ist es ein Streben zum Raumausgleich, zur gleichmässigen Vollfüllung des Raumes mit Materie, in dem sich die Affinitätskräfte dieser Verbindungen betätigen. Wenn auch natürlich die innere Energie der Materie bei ungleichmässiger Verteilung im Raum nicht grösser ist, als bei gleichmässiger, so kann diese Energie in Additionsreaktionen doch erst zur Auswirkung kommen, wenn räumliche Beschränkung, dichte Packung, kein Hindernis für die Anlagerung von Teilchen bietet.

¹⁾ Nach *H. v. Soden* und *W. Rojahn* (B. **34**, 2809 [1901]) schmilzt Phenylcarbaminsäure-benzylester bei 78° .

Es sollte nunmehr geprüft werden, ob sich diese Anschauungen auch bei der Herstellung von Doppelsalzen bewähren. Wiederholt schon haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass nahe Beziehungen zwischen der Darstellbarkeit von Doppelsalzen und der relativen Raumgrösse ihrer Komponenten bestehen¹⁾. Aber da man die Doppelsalze meist aus Lösung gewinnt, so bildet die Leichtigkeit ihres Auftretens keinen sicheren Masstab für die Grösse ihrer Stabilität. Denn gewiss werden Doppelsalze, deren Komponenten eine grosse Affinität zueinander besitzen und die daher in reichlicher Menge ungespalten in der Lösung vorhanden sind, leichter durch Überschreitung ihres Löslichkeitsproduktes zum Ausfallen kommen als solche, die in Lösung schon grossenteils in ihre Komponenten zerfallen sind. Aber es tritt doch noch ein zweiter bestimmender Faktor hinzu, der die Isolierbarkeit beeinflusst: die Löslichkeit der Komponenten im Vergleich mit der des Doppelsalzes. Ist auch nur eine Komponente schwer löslich, so muss die Komplexfestigkeit im Doppelsalz schon sehr bedeutend sein, damit es zur Beobachtung kommt. Denn wenn auch nur wenig desselben in Lösung gespalten ist, so wird durch Ausfallen dieser schwer löslichen Komponente das Gleichgewicht zu Ungunsten des Doppelsalzes verschoben werden. Die Unbeständigkeit desselben ist somit nur scheinbar.

Die meisten Doppelsalze, die wir kennen, sind solche, die unter anderem ein Alkalimetall enthalten und speziell sind diejenigen der schwereren Alkalien besonders begünstigt. Es hängt dies einerseits damit zusammen, dass diese Metalle die grössten Volumina von allen besitzen, und daher neben sich einem komplexen, also voluminösen Anion Platz bieten; andererseits spielt auch ihre bedeutende Elektropositivität mit, die nach *Abegg* und *Bodländer* das Anion zur Komplexbildung, das ist „Stärkung“, veranlasst. Kationen von gleichfalls sehr grossem Volumen und erheblicher Elektropositivität finden wir nun bei den Kobaltiakten, und wir hatten gehofft, durch Untersuchung von Doppelsalzen, welche diese Körperklasse mit anderen Metallsalzen bildet, ein schönes Vergleichsmaterial schaffen zu können. Unsere Hoffnung wurde insofern nicht völlig erfüllt, als die Fähigkeit der Kobaltiakte, Doppelsalze zu bilden, viel geringer war, als wir erwartet hatten. Wir untersuchten hauptsächlich ein- und dreiwertige kationische Kobaltiakte und stellten zunächst fest, dass diese z. B. in den Alaunen weder das Alkalimetall, noch das dreiwertige Metall zu

¹⁾ Zuletzt für Tripelsalze: *Helv.* **6**, 920 (1923).

ersetzen vermögen und dass sie auch zur Ersetzung des Alkalis in der Schönitgruppe nicht befähigt sind. Ein in der Literatur beschriebenes Ammoniumsulfatdoppelsalz der Luteogruppe, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,¹⁾ existiert nach unseren Untersuchungen nicht. Auch von Doppelhalogeniden, die sonst bei allen Metallen so leicht entstehen, konnten wir mit Ausnahme der später anzuführenden Verbindungen nichts bemerken. Ebensovienig konnten wir Doppelsalze darstellen, die andere Säuren enthalten; nur bezüglich der Existenz von Doppeloxalaten fanden wir Andeutungen, diese aber haben bekanntlich einen oft ausgesprochen komplexen Charakter. Allgemein haben wir sowohl Doppelsalze darzustellen versucht, in denen das Kobaltiak der positivere der beiden „metallischen“ Kerne hätte sein sollen, als auch solche, in denen es der negativere gewesen wäre, jedoch ohne Erfolg.

Es ist nun bemerkenswert, dass eine Salzklasse, im Gegensatz zu allen anderen, doch ausgesprochen befähigt ist, Doppelsalze mit Kobaltiak zu bilden: es sind dies die *Halogenide der Nebengruppe der zweiten Senkrechten des periodischen Systems, Zink, Cadmium und Quecksilber*, denen sich in einem Fall (Luteosalze) noch das Blei anschliesst.²⁾ Es folgen zunächst die von uns erhaltenen Verbindungen dieser Gruppe:

1. Doppelhalogenide mit Luteosalzen.

	<i>Chloride</i>	<i>Bromide</i>	<i>Jodide</i>
<i>Zn</i>	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, \text{Zn Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$	—	—
<i>Cd</i>	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, \text{Cd Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 2 \text{ Cd Cl}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$	— $2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3, 3 \text{ Cd Br}_2, 3 \text{ H}_2\text{O}$	— —
<i>Hg</i>	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, \text{Hg Cl}_2^{3)}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 3 \text{ Hg Cl}_2, \text{H}_2\text{O}^{3)}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3, \text{Hg Br}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3, 3 \text{ Hg Br}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3, \text{Hg J}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3, 3 \text{ Hg J}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$
<i>Pb</i>	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, \text{Pb Cl}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 4 \text{ Pb Cl}_2$	$3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3, 2 \text{ Pb Br}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3, \text{Pb Br}_2 (?)$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3, 4 \text{ Pb Br}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$	— —

¹⁾ *Klobb*, Bl. [3] **25**, 1026 (1901).

²⁾ Auch die seltenen Erden scheinen Doppelhalogenide mit Kobaltiak bilden zu können.

³⁾ *Jörgensen*, J. pr. [2] **35**, 428 (1887).

2. Doppelhalogenide mit Roseosalzen.

	Chloride	Bromide	Jodide
Zn	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3, \text{ZnCl}_2$ (?)	—	—
Cd	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3, 2 \text{CdCl}_2, 3 \text{H}_2\text{O}$	$2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3, 3 \text{CdBr}_3$	—
Hg	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3, \text{HgCl}_2$ ¹⁾ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3, 3 \text{HgCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3, \text{HgBr}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Br}_3, 3 \text{HgBr}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{J}_3, \text{HgJ}_2$ (?) —
Pb	—	—	—

3. Doppelhalogenide mit Flavo (cis)- und Croceo (trans)-salzen.

	Chloride	Bromide	Jodide	
cis-	Zn	—	—	
	Cd	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}, \text{CdCl}_2$	$2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}, \text{CdBr}_2$	—
	Hg	$2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}, \text{HgCl}_2$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}, 2 \text{HgCl}_2$	$2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}, \text{HgBr}_2, \text{K Br}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}, 2 \text{HgBr}_2$	$3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}, 2 \text{HgJ}_2$
trans-	Zn	—	—	
	Cd	—	—	
	Hg	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}, 2 \text{HgCl}_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}, 2 \text{HgBr}_2$	$3 [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}, 2 \text{HgJ}_2$

Dass das Quecksilberjodid eine besondere Neigung hat, mit Jodiden von Ammoniakaten in Verbindung zu treten, haben wir schon früher gezeigt²⁾. Warum nun gerade die Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber (und Blei) diese Fähigkeit zur Doppelsalzbildung besitzen, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Man könnte daran denken, dass das bekannte mangelnde Dissoziationsvermögen dieser Salze dabei eine grosse Rolle spielt, aber dann sollten z. B. die Cadmium-

¹⁾ Jörgensen, J. pr. [2] 31, 61 (1885).

²⁾ B. 54, 396 (1921).

jodiddoppelsalze beständiger sein als die Cadmiumchloriddoppelsalze, weil das Cadmiumjodid weniger dissoziiert ist als das Chlorid. Gerade das Gegenteil ist aber der Fall. Man könnte vielleicht auch annehmen, dass es sich hier gar nicht um wahre Doppelsalzbildung handelt, sondern dass das Quecksilberchlorid als Neutralteil auftritt und an das Kobaltiak ähnlich gebunden ist wie „Krystallwasser“. In der Tat gibt es wohl auch Verbindungen, in denen es diese Rolle spielt. Hierher gehören die von *Strömholm*¹⁾ untersuchten Alkylsulfinsowie Platosamminbasen, die bis zu 6 Mol. Sublimat aufzunehmen vermögen. Dagegen sind rein anorganische Salze dieser Art, wie CaCl_2 , 6HgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$ oder das entsprechende Jodid, die von *Werner*²⁾ als „Krystallsublimatverbindungen“ gedeutet wurden, wie kürzlich³⁾ gezeigt wurde, aus der Literatur als nicht existierend zu streichen. Für eine ähnliche Auffassung spricht hingegen wieder die Zusammensetzung der Bleihalogen-doppelsalze. Eine Verbindung von vier Molekeln Bleihalogenid mit einer Molekel Kobaltiak lässt sich schwerlich in eine der üblichen Konstitutionsformeln bringen; hier ist die Annahme von „Kristallbleichlorid“ noch am wahrscheinlichsten. Es kommt noch hinzu, dass es uns gelang, einige Verbindungen von Luteosalzen mit Antimontrichlorid und Wismutchlorid herzustellen, nämlich $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, SbCl_3 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, BiCl_3 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, BiBr_3 und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$, BiJ_3 , denen sich eine früher⁴⁾ beschriebene Verbindung mit Stannochlorid, $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, 3SnCl_2 , aq, anreihen dürfte. Da nun diese Chloride vielfach den Charakter von „Neutralteilen“ aufweisen⁵⁾, so darf man vielleicht auch einen Rückschluss auf die Natur der Quecksilber- usw. doppelhalogenide machen. Bemerkt sei, dass wir auch Quecksilbercyanid leicht an Luteosalz anlagern konnten. Dabei entstand zwar kein Doppelcyanid, sondern ein Chlorocyanid, $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $5\text{Hg}(\text{CN})_2$, aber der Typus ist doch der gleiche. Gegen die Auffassung des Quecksilberchlorids usw. als Neutralteil spricht andererseits die oft nur geringe Anzahl der eintretenden Molekeln. Diese erklärt sich aber vielleicht einfach daraus, dass das Volumen von z. B. HgCl_2 viel grösser ist als das von z. B. H_2O , so dass räumlich die Anlagerung von *viel* HgCl_2 behindert ist. Dagegen zeigt die beschränkte Zahl der HgCl_2 -Molekeln wohl, dass nicht etwa die bekannte spezifische

1) J. pr. [2] **66**, 521 (1902); Z. an. Ch. **126**, 129 (1923).

2) Neuere Anschauungen.

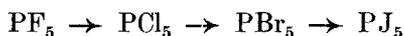
3) *Ephraim*, Helv. **6**, 920 (1923).

4) *Braun*, A. **125**, 181 (1863).

5) Vergl. *Ephraim*, Anorg. Chemie, 2. Aufl., 606 ff.

Affinität des Quecksilbers zum Stickstoff hier zur Auswirkung kommt; den sechs Ammoniakmolekeln des Kobaltiaks sollten dann auch sechs Sublimatmolekeln entsprechen.

Die obige Tabelle der erhaltenen Doppelverbindungen zeigt für deren Zusammensetzung bemerkenswerte Regelmässigkeiten. Zunächst ist ersichtlich, dass die Darstellungsfähigkeit in der Reihe $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ abnimmt. Betrachtet man z. B. die Luteo- und Roseosalze, so sieht man, dass Jodide nur beim Quecksilber erzielt werden können, dass andererseits aber beim Zink, wo weder ein Bromid noch ein Jodid erhältlich ist, doch das Chlorid noch besteht. Während weiterhin bei den Cadmiumsalzen ein Mol. Kobaltiak sich noch mit 2 Mol. Cadmiumchlorid vereinigen kann, vermag es nur noch $1\frac{1}{2}$ Mol. Cadmiumbromid aufzunehmen. Ähnlich finden wir beim Flavosalz zwar noch Aufnahmefähigkeit für 1 Mol. CdCl_2 , aber nur noch für $\frac{1}{2}$ Mol. CdBr_2 und für 0 Mol. CdJ_2 . Weiter vereinigt sich 1 Mol. Flavosalz zwar noch mit 2 Mol. HgCl_2 und HgBr_2 , aber nur noch mit $\frac{2}{3}$ Mol. HgJ_2 . Auch diese Erscheinung spricht für die Auffassung der Metallhalogenide als Neutralteile und gehört in die gleiche Kategorie, wie die zunehmende Unbeständigkeit von Anlagerungsverbindungen wie



mit wachsendem Volumen der Angelagerten. Ein Kern bestimmter Grösse kann nur ein bestimmtes Volumen anderer Substanzen um sich versammeln. Fünf Jodatome sind nicht mehr imstande, das zentrale Phosphoratom direkt zu berühren; bei den kleineren Bromatomen ist dies noch gerade möglich, bei den noch kleineren Chlor- oder gar Fluoratomen kann sogar noch zu beträchtlicher thermischer Schwingung Spielraum bleiben. Die Übertragung auf die Kobaltiakdoppelverbindungen ergibt sich wohl von selbst.

Weiterhin sieht man, dass die Anlagerungsfähigkeit der Schwermetallhalogenide mit dem Atomgewicht bzw. Atomvolumen des Metalles zunimmt. So verbindet sich 1 Mol. Luteochlorid mit 1 Mol. Zinkchlorid, 2 Mol. Cadmiumchlorid, 3 Mol. Mercurichlorid und 4 Mol. Bleichlorid (Atomvolumen von Zn 9,2; Cd 13,0; Hg 13,9; Pb 18,2).

Vergleicht man schliesslich die Änderungen, die bei Austausch eines Kobaltiaks gegen ein anderes eintreten, so findet man, dass die Luteo- und die Roseosalze weitgehend die gleiche Zusammensetzung zeigen. Nur sind in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen¹⁾ die Roseosalze auch in Form ihrer Doppelverbindungen leichter löslich als die

¹⁾ B. 56, 1531 (1923).

Luteoverbindungen, und damit mag es zusammenhängen, dass die Bleidoppelhalogenide bei den Roseosalzen nicht entstehen. Hier fällt das reine Bleihaloid zu leicht aus. Ähnliches sehen wir beim Vergleich der Flavo- und Croceosalze. Die Betrachtung der obigen Tabelle erübrigt wohl ein näheres Eintreten hierauf.

Experimenteller Teil.

Hexammin-kobalti-(Luteo-)-Doppelhalogenide.

Cadmiumsalsze.

Chloride. — Das bei der Mischung der Lösungen von Cadmiumchlorid und Luteochlorid entstehende Salz besitzt, recht unabhängig von der relativen Menge der angewandten Bestandteile, die Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 2\text{CdCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$. Auch wenn man einen zehnfachen Überschuss von Cadmiumchlorid verwendet, erhält man kein cadmiumreicheres Salz. Die Darstellung der cadmiumärmeren Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, \text{CdCl}_2, \text{H}_2\text{O}$ gelingt am besten unter Anwendung des in dieser Arbeit öfters benutzten Kunstgriffes, nicht eine Lösung des reinen Metallchlorids zu verwenden, sondern eine solche, die gleichzeitig noch Kaliumchlorid enthält. Dadurch wird ein grosser Teil des Metalles komplex gebunden, indem sich ein Kalium-metallechlorid bildet; es steht nur wenig freies Metallchlorid zur Verfügung. Diese geringen Mengen ergeben ein metallchloridarmes Doppelsalz — falls dies schwer löslich ist —, welches ausfällt. Nunmehr ergänzen sie sich aus dem Komplex nach, und es können neue Mengen des metallchloridarmen Salzes entstehen. Die Methode wurde auch öfters in der Weise angewandt, dass das metallchloridreichere Doppelsalz in einer kaliumchloridhaltigen Lösung digeriert wurde, wobei es einen Teil seines Metallchlorids abgab.

Zur Darstellung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 2\text{CdCl}_2, 3\text{H}_2\text{O}$ versetzt man z. B. eine gesättigte und dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Lösung von Luteochlorid so lange mit einer konz. Lösung von Cadmiumchlorid, als noch Niederschlagsbildung erfolgt. Der ursprünglich sehr voluminöse Niederschlag setzt sich bald zu einem mikrokristallinen Pulver von der gewöhnlichen Farbe der Luteosalze zusammen. Er ist zuerst mit verdünntem, dann mit konz. Alkohol zu waschen. So wurde die Substanz der Analyse a) dargestellt; die der Analyse b) wurde unter Verwendung eines zehnfachen Überschusses von Cadmiumchlorid erhalten.

a) 0,6990 gr Subst.: 0,4234 gr CdSO₄. — 0,5163 gr Subst.: 0,3113 gr CdSO₄, 0,0458 gr Co. — 0,8208 gr Subst.: 1,1984 gr AgCl. — 1,4931 gr Subst.: 0,1012 gr H₂O (90°). —
 b) 0,8391 gr Subst.: 0,5106 gr. CdSO₄, 0,0742 gr Co. — 0,5091 gr Subst.: 0,7454 gr AgCl.
 [Co(NH₃)₆]Cl₃, 2CdCl₂, 3H₂O Ber. Cd 32,66 Co 8,58 Cl 36,10 H₂O 7,8%
 Gef. a) „ 32,66, 32,52 „ 8,87 „ 36,12 „ 6,8%
 „ b) „ 32,81 „ 8,85 „ 36,22%

Zur Darstellung des cadmiumärmeren Salzes löst man 2 gr Luteochlorid und 3 gr Kaliumchlorid in 80 cm³ Wasser und fügt wenige Tropfen gesättigter Cadmiumchloridlösung hinzu. Die Verbindung fällt sofort als sehr feinkrystallinischer Niederschlag von heller Luteosalzfarbe.

0,7858 gr Subst.: 0,3454 gr CdSO₄, 0,0999 gr Co. — 0,5005 gr Subst.: 0,7648 gr AgCl.

[Co(NH₃)₆]Cl₃, CdCl₂, H₂O Ber. Co 12,59 Cd 23,98 Cl 37,83%
 Gef. „ 12,71 „ 23,70 „ 37,80%

Bromid. — Ungefähr äquimolekulare Mengen der Komponenten werden in nicht zu verdünnten Lösungen zusammengegeben. Es scheidet sich langsam ein Niederschlag aus, der aus starkglänzenden, mikroskopischen, sehr dünnen und flachen Tafeln von rechteckiger Form besteht, etwas braunstichiger, als die meisten Luteosalze. Mit Alkohol zu waschen und auf Ton zu trocknen. (Analyse a).

Ein Doppelbromid anderer Zusammensetzung darzustellen, gelang nicht. Sowohl bei Verwendung von 1 Mol. Luteosalz und 4 Mol. Cadmiumbromid (Analyse b)), als auch 4 Mol. Luteosalz und 1 Mol. Cadmiumsalz (Analyse c)) entstand die gleiche Verbindung. Auch Zusatz von Kaliumbromid lieferte hier, im Gegensatz zum Chlorid, kein cadmiumärmeres Salz (Analyse d)).

a) 0,8300 gr Subst.: 0,3130 gr CdSO₄, 0,0608 gr Co. — 0,7613 gr Subst.: 0,2862 gr CdSO₄. — 0,5130 gr Subst.: 0,6853 gr AgBr. — 1,7384 gr Subst.: 0,0642 gr H₂O (90°). —
 b) 0,8112 gr Subst.: 0,2990 gr CdSO₄, 0,0570 gr Co. — c) 0,4562 gr Subst.: 0,1714 gr CdSO₄, 0,6858 gr AgBr. — d) 0,6038 gr Subst.: 0,2264 gr CdSO₄. — 0,5732 gr Subst.: 0,7743 gr AgBr.

2[Co(NH₃)₆]Br₃, 3CdBr₂, 3H₂O Ber. Co 7,06 Br 57,35%
 Gef. „ 7,32, 7,03, 6,97 „ 56,85, 57,35%
 Ber. Cd 20,15 H₂O 3,23%
 Gef. „ 20,33, 20,27 19,88, 20,26, 20,15 „ 3,91%

Ein Doppeljodid konnte nicht erhalten werden. Sättigt man eine Lösung des schwerlöslichen Luteojodids mit Cadmiumjodid und lässt krystallisieren, so krystallisiert zuerst Cadmiumjodid aus, später beide Salze nebeneinander. Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Luteojodid und 8 Mol. Cadmiumjodid mit festem Kaliumjodid, so wird durch Massenwirkung reines Luteojodid abgeschieden.

Zinksalze.

Weder ein Bromid- noch ein Jodid-Doppelsalz konnte erhalten werden. Lösungen von Luteobromid bzw. -jodid geben auf Zusatz

von genügenden Mengen Zinkbromid oder -jodid Fällungen von Luteosalz, die zinkfrei und nur durch Massenwirkung der zugefügten Halogenionen entstanden sind. Dagegen bildet sich leicht ein Doppelchlorid: Lässt man eine Mischung lauwarmer Lösungen von Luteochlorid und überschüssigem Zinkchlorid abkühlen, so fällt ein flimmernder Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop körnig erscheint. Reiner entsteht die Verbindung, wenn man eine konzentrierte Lösung von 1 Mol. Luteochlorid mit 4 Mol. (Analyse a)) oder 8 Mol. (Analyse b)) Zinkchlorid versetzt. Nach einigem Stehen bilden sich braunrote gedrungene Prismen, stark glänzend, scheinbar hexagonal. Die Verbindung kann nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisiert werden, da zu ihrer Bildung ein Überschuss von Zinkchlorid nötig ist. Daher ist auch Auswaschen zu vermeiden; man darf das Salz nach dem Absaugen nur zwischen Fliesspapier trocknen.

a) 0,4803 gr Subst.: 0,1708 gr $Zn_2P_2O_7$. — 0,6326 gr Subst.: 0,2259 gr $Zn_2P_2O_7$, 0,0865 gr Co. — 0,3303 gr Subst.: 0,5636 gr AgCl. — 1,3233 gr Subst.: 0,0548 gr H_2O (95°). — b) 0,6373 gr Subst.: 0,2313 gr $Zn_2P_2O_7$, 0,0879 gr Co. — 0,4370 gr Subst.: 0,7404 gr AgCl. — 1,2174 gr Subst.: 0,0561 gr H_2O .

$[Co(NH_3)_6]Cl_3, ZnCl_2, H_2O$			
Ber. Co 13,98	Zn 15,49	Cl 42,05	H_2O 4,27%
Gef. „ 13,68, 13,79	„ 15,25, 15,32, 15,57	„ 42,21, 41,92	„ 4,14, 4,61%

Quecksilbersalze.

Die Doppelchloride zwischen Luteosalz und einem sowie drei Mol. Sublimat sind bereits durch die Untersuchungen von *Jörgensen*¹⁾ bekannt. Wir überzeugten uns noch davon, dass auch bei Anwendung grosser Überschüsse von Sublimat kein quecksilberreicheres Salz entsteht.

Bromide. — Die Verbindung $[Co(NH_3)_6]Br_3, 3HgBr_2$ entsteht aus den Komponenten, weitgehend unabhängig von deren relativer Menge. Am besten erhält man sie unter Anwendung von nach der Formel berechneten Mengen; in geringerer Ausbeute, jedoch gleicher Zusammensetzung, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten verwendet. Unter dem Mikroskop erscheint sie in Form langer Nadeln von hellbrauner Farbe, auf Ton abgepresst dagegen sieht sie infolge ihres starken Glanzes fast wie frisch reduziertes, metallisches Kupfer aus. Diese rötliche Kupferfarbe ist im durchfallenden Licht nicht bemerkbar.

¹⁾ J. pr. [2] 35, 428 (1887).

In analytischer Hinsicht ist zu bemerken, dass zur Bestimmung des Halogens zuerst das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt werden muss, da sonst der Halogenwert zu niedrig ausfällt.

0,5190 gr Subst.: 0,2455 gr HgS, 0,0194 gr Co. — 0,3718 gr Subst.: 0,4246 gr AgBr.

[Co(NH ₃) ₆]Br ₃ , 3HgBr ₂	Ber. Hg	40,61	Co	3,98	Br	48,54%
	Gef. „	40,78	„	3,74	„	48,60%

Die Darstellung des quecksilberärmeren Salzes [Co(NH₃)₆]Br₃, HgBr₂ gelingt in rein wässriger Lösung nicht, dagegen, wenn man Bromwasserstoffsäure zugibt. Der Grund hierfür ist wieder darin zu suchen, dass in dieser sauren Lösung die Hauptmenge des Quecksilberbromids als H₂HgBr₄ vorliegt. 3 gr Luteobromid in 300 cm³ warmem Wasser werden mit 50 cm³ viertelnormaler Lösung von Quecksilberbromid versetzt, die in verdünntem Bromwasserstoff gelöst sind und sodann noch 10 cm³ konz. Bromwasserstofflösung hinzugegeben. Bald beginnt die Abscheidung flimmernder, feiner Blättchen von viereckiger Form und starker Interferenzfarbe, die sich beim Abkühlen stark vermehren und schliesslich 5 gr ergeben. Unter dem Mikroskop hellbraun, auf Ton gepresst braunrot, tiefer gefärbt als die gewöhnlichen Luteosalze und von starkem Perlmutterglanz.

0,5997 gr Subst.: 0,1828 gr HgS, 0,7428 gr AgBr.

[Co(NH ₃)]Br ₂ , HgBr ₂	Ber. Hg	26,35	Br	52,50%
	Gef. „	26,28	„	52,71%

Jodide. — Die Verbindung [Co(NH₃)₆]J₃, HgJ₂ haben wir früher¹⁾ durch Fällung einer Luteochloridlösung mit K₂HgJ₄ dargestellt. Unsere jetzigen Erfahrungen machten es wahrscheinlich, dass ein an Quecksilberjodid reicheres Salz erhalten werden kann, wenn die Anwesenheit von Kaliumjodid vermieden wird. Nun ist aber Quecksilberjodid an sich viel zu schwer löslich, um in Reaktion zu treten, andererseits vermehrt sich bei Anwendung von K₂HgJ₄ die Menge des Kaliumjodids relativ während des Versuches, weil das Quecksilberjodid verbraucht wird. Folgendermassen konnte der Einfluss dieser Anreicherung an Kaliumjodid vermieden werden: 10 cm³ einer Lösung von K₂HgJ₄ wurden mit festem Quecksilberjodid gesättigt und dann zu einer Lösung von 2 gr Luteojodid in Wasser zugefügt. Wenn die Niederschlagsbildung ihr Ende erreicht hat, wird noch etwas K₂HgJ₄ zugesetzt und in kleinen Portionen festes Quecksilberjodid, das allmählich zum Verschwinden kommt. Sollte eine Spur davon ungelöst bleiben, so kann man diese zum Schluss durch vorsichtigen Zusatz

¹⁾ B. 54, 401 (1921).

von Kaliumjodid in Lösung bringen. Bei diesem Verfahren fällt die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3, 3\text{HgJ}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ aus; immer jedoch, wenn während des Ausfallens Mangel an HgJ_2 eintritt, scheiden sich neben ihr hellere, flimmernde Blättchen der Verbindung 1:1 aus, die aber durch Zusatz des Quecksilberjodids wieder umgewandelt werden, allerdings erst im Laufe von Stunden. — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3, 3\text{HgJ}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ bildet mikroskopische, wohlausgebildete, rotbraune Skalenoeder, die zu Aggregaten verwachsen sind und einen Stich ins Blaue besitzen. Wassergehalt wurde qualitativ festgestellt.

0,5837 gr Subst.: 0,1996 gr HgS , 0,1930 gr HgS , 0,6174 gr AgJ , 0,6099 gr AgJ .
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3, 3\text{HgJ}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ Ber. Hg 29,89 J 56,74%
 Gef. „ 29,48, 28,50 „ 57,18, 56,47%

Chlorocyanid. — Versuche, ein Cyanodoppelsalz darzustellen, scheiterten an der Unbeständigkeit des Luteocyanids, dessen Darstellung in fester Form nicht gelang, wenn man eine Lösung der freien Luteobase mit Blausäure sättigte und dann eindunstete; ebensowenig gab eine solche Lösung nach Zusatz von Quecksilbercyanid einen Niederschlag. Dagegen entstand mit Leichtigkeit eine Verbindung von der Formel $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 5\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{H}_2\text{O}$, wenn man Lösungen von Luteochlorid mit überschüssigem Quecksilbercyanid behandelt. Man löst z. B. 8 gr $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in 90 cm^3 warmem Wasser und trägt in diese Lösung 2 gr festes Luteochlorid ein (1 Co-Atom auf 4 Hg-Atome). Nachdem dies in Lösung gegangen ist, krystallisieren beim Abkühlen flimmernde, hellrotbraune Blättchen von verzogen sechsseitigem Umriss, die zum Teil Interferenzfarben zeigen. Wählt man das Verhältnis $\text{Co} : \text{Hg} = 1 : 10$, so erhält man einen Körper ganz der gleichen Zusammensetzung. Der Wassergehalt gehört möglicherweise nicht zur Formel.

1,1317 gr Subst.: 0,7282 gr HgS , 0,0736 gr Co . — 0,7438 gr Subst.: 0,4768 gr HgS .
 — 0,6859 gr Subst.: 0,4372 gr HgS . — 1,0786 gr Subst.: 0,0677 gr Co . — 0,9802 gr Subst.:
 0,4463 gr AgCl . — 1,2856 gr Subst.: 0,2150 gr N_2 . — 2,260 gr Subst.: 0,016 gr H_2O (80°).
 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 5\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{H}_2\text{O}$ Ber. Co 6,50 Hg 55,23%
 Gef. „ 6,50, 6,28 „ 55,47, 55,26, 54,93%
 Ber. Cl 11,73 N 16,96 H_2O 0,99%
 Gef. „ 11,26 „ 16,72 „ 0,71%

Bleisalze.

Chloride. — Die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, \text{PbCl}_2$ erhält man rein nur bei grossem Überschuss an Luteosalz, die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3, 4\text{PbCl}_2$ nur bei Überschuss von Bleisalz. Zur Dar-

stellung der ersteren wurden 5 gr Luteochlorid (5 Mol.) in 300 gr Wasser von 80° gelöst, dazu wurde eine heisse Lösung von 1 gr (1 Mol.) Bleichlorid in 100 gr Wasser gesetzt. Diese Mischung bleibt auch nach dem Abkühlen klar. Setzt man jedoch zu der noch heissen Mischung 10 cm³ konz. Salzsäure, so beginnt Abscheidung, die zuerst aus einer Mischung von Doppelsalz und Bleichlorid besteht. Die Krystallisation erfolgt langsam; solange noch Ausfallen von Bleichlorid zu beobachten ist, wird stets abfiltriert. Erst nach längerer Zeit, auch beim Stehen über Nacht, fällt das Doppelsalz frei von Bleichlorid aus. Es bildet haarfeine, lange Nadeln, etwas heller als die gewöhnlichen Luteosalze. Vielleicht enthält es etwas Krystallwasser.

0,4534 gr Subst.: 0,2410 gr PbSO₄, 0,0494 gr Co. — 0,1955 gr Subst.: 0,1057 gr PbSO₄, 0,0212 gr Co. — 0,4933 gr Subst.: 0,6336 gr AgCl.

[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , PbCl ₂	Ber. Co 10,81	Pb 37,95	Cl 32,54%
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , PbCl ₂ , H ₂ O	„ „ 10,47	„ 36,75	„ 31,49%
	Gef. „ 10,70, 10,84	„ 36,32, 36,49	„ 31,77%

Zur Darstellung des an Bleichlorid reicheren Salzes werden 90° heisse Lösungen von 1 Mol. Luteochlorid und 10 Mol. Bleichlorid zusammengegeben. Man setzt nun einige Tropfen konz. Salzsäure hinzu, bis gerade eine schwache Trübung eintritt. Etwas Bleichlorid, das sich zuerst ausscheidet, wird abfiltriert, darauf beginnt bei weiterem Abkühlen die Krystallisation des Doppelsalzes in feinsten, in allen Farben schillernden Blättchen von sechsseitigem Umriss. Dieselben sind so dünn, dass sie unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte keine Färbung zeigen, auf Ton abgepresst legen sie sich schuppig zusammen, zeigen hellrotbraune Farbe und prachtvollen Glanz. Die Mutterlauge ist noch tief rotbraun und gibt auf Zusatz von mehr Bleichlorid neue Mengen der Verbindung. Die Farbe der Mutterlauge ist dunkler als die eines reinen Luteosalzes gleicher Konzentration.

0,5611 gr Subst.: 0,4928 gr PbSO₄, 0,0258 gr Co. — 0,5865 gr Subst.: 0,5124 gr PbSO₄, 0,0224 gr Co. — 0,6140 gr Subst.: 0,5365 gr PbSO₄, 0,0251 gr Co. — 0,5009 gr Subst.: 0,5738 gr AgCl. — 0,7666 gr Subst.: 0,8682 gr AgCl.

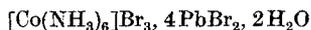
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , 4PbCl ₂			
Ber. Pb 60,02	Co 4,27	Cl 28,31%	
Gef. „ 60,01, 59,70, 59,70	„ 4,60, 3,82, 4,09	„ 28,34, 28,02%	

Bromide. — Mischt man die kaltgesättigten Lösungen äquivalenter Mengen von Luteobromid und Bleibromid, so tritt kein Niederschlag auf. Fügt man Bromwasserstoffsäure hinzu, so wird durch Massenwirkung der Bromionen alles ausgefällt. Durch fraktionierte Krystallisation kann man aus dieser Mischung keine einheitlichen

Krystalle erzielen. Solche entstehen jedoch, wenn man grössere Mengen Bleibromid anwendet. Man kann z. B. 2 gr Luteobromid (1 Mol.) in 100 cm³ Wasser und 5,5 gr Bleibromid (3 Mol.) in 400 cm³ Wasser nach Zusatz von 5 cm³ Bromwasserstoffsäure von 25% nach Erwärmen auf 90° durch Erkalten zur Krystallisation bringen. Dabei scheidet sich zuerst etwas Bleibromid ab, das abzufiltrieren ist, worauf später das Doppelsalz erscheint. Es bildet teils prachtvoll flimmernde, feine, viereckige Blättchen, zuweilen mit Streifung, teils dickere, hellgelbe Krystalle; beide Formen unterscheiden sich nur durch die Dicken- ausbildung. Ausbeute 5 gr (Analyse a).

Auch bei erheblichem Überschuss an Luteosalz krystallisiert diese Verbindung. So wurde einmal eine 90° warme Lösung von 2 gr Luteobromid (4 Mol.) und 0,45 gr Bleibromid (1 Mol.) in 230 cm³ Wasser nach Zusatz von 2 cm³ Bromwasserstoffsäure von 25% durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht. Trotz des grossen Überschusses an Luteosalz krystallisierte die gleiche Verbindung (Analyse b).

a) 0,7201 gr Subst.: 0,4528 gr PbSO₄, 1,9250 gr Subst.: 0,0570 gr Co. — 0,8373 gr Subst.: 0,9104 gr AgBr. — 1,8700 gr Subst.: 0,0350 gr H₂O (100°). — b) 0,2286 gr Subst.: 0,1423 gr PbSO₄, 0,2304 gr Subst.: 0,2520 gr AgBr.



Ber. Co	3,10	Pb	43,48	Br	46,17	H ₂ O	1,88%
Gef. „	2,96	„	42,96, 42,53	„	46,27, 46,54	„	1,89%

Die Darstellung eines reinen, bleibromidärmeren Doppelsalzes ist schwierig; sie gelingt nur bei Gegenwart grösserer Mengen von Bromwasserstoffsäure. Das an Blei ärmste Salz scheint die Zusammensetzung 3[Co(NH₃)₆]Br₃, 2PbBr₂ zu besitzen. Es bildet 1—2 cm lange, glänzende, orangebraune Nadeln. Es wurden jedoch auch Krystallisationen beobachtet, die einheitlich aussahen und deren Analyse auf die Formel [Co(NH₃)₆]Br₃, PbBr₂ hinwies. Das Salz 3:2 wurde folgendermassen erhalten: 1,7 gr Luteobromid in 200 cm³ warmem Wasser wurde mit 200 cm³ einer warmen Lösung von Bleibromid und 30 cm³ Bromwasserstoffsäure von 25%, sowie mit 10 gr Kaliumbromid versetzt. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag war uneinheitlich und enthielt neben den Nadeln auch Körnchen, sowie offensichtlich die Blättchen des Salzes 1:4. Nun wurde auf 60° erwärmt, wobei die Blättchen ungelöst blieben; das Filtrat hatte dann bis zum nächsten Morgen die Nadeln abgeschieden (Analyse a)). Für eine andere Darstellung wurde wie oben verfahren, jedoch unter Weglassung des Bromwasserstoffs. Nunmehr schied sich fast nur das Salz 1:4 aus. Dies wurde in einem Viertel seiner Mutterlauge aufgelöst, mit der dreifachen Menge Wasser und dem der angewandten Mutterlauge gleichen

Quantum Bromwasserstoff versetzt. Nach dem Abkühlen waren nun neben den Blättchen viele Nadeln auskrystallisiert. Darauf wurde das gleiche Verfahren wiederholt und nunmehr fast reine Nadeln erhalten (Analyse b)).

a) 0,5022 gr Subst.: 0,1589 gr PbSO₄, 0,0440 gr Co. — 0,3443 gr Subst.: 0,4273 gr AgBr. — b) 0,4355 gr Subst.: 0,1392 gr PbSO₄, 0,2632 gr Subst.: 0,0228 gr Co. — 0,3061 gr Subst.: 0,3722 gr AgBr.

3[Co(NH ₃) ₆]Br ₃ , 2PbBr ₂	Ber. Pb 21,38	Co 9,14	Br 53,67%
	Gef. „ 21,62, 21,84	„ 8,76, 8,65	„ 52,81, 51,75%

Aus heisser Lösung von 1,5 gr Luteobromid, 1,5 gr Bleibromid und 3 gr Kaliumbromid in 450 cm³ Wasser, die mit 100 cm³ Bromwasserstoffsäure von 25% versetzt war, krystallisierte beim Abkühlen ein Gemisch. Erwärmte man dies, so blieben Nadeln am längsten ungelöst, die wie die vorigen aussahen, scheinbar einheitlich waren, deren Analyse aber auf die Formel 1:1 wies. Der Darstellung nach kann nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass die Substanz einheitlich war, immerhin sprach der Augenschein dafür.

0,4532 gr Subst.: 0,1818 gr PbSO₄, 0,0328 gr Co.

[Co(NH ₃) ₆]Br ₃ , PbBr ₂	Ber. Pb 26,96	Co 7,69%
	Gef. „ 27,41	„ 7,24%

Ein Doppeljodid konnte weder durch Vermischen der Lösungen der Komponenten noch aus Lösungen von Luteojodid und Kaliumbleijodid erhalten werden. Die auftretenden Niederschläge bestanden nur aus Bleijodid.

Antimon- und Wismutsalze.

Erwärmt man 2,7 gr (1 Mol.) Luteochlorid und 2,2 gr (1 Mol.) Antimonchlorid mit 70 cm³ Wasser, so findet nur Hydrolyse des Antimonchlorids statt. Fügt man nunmehr die doppelte Menge Antimonchlorid hinzu, so wandelt sich das weisse Oxychlorid plötzlich in einen gelben, krystallinischen Körper um. Dieser liess sich aber von beigemengten Hydrolysenprodukten nicht trennen. Ein anderer, zwar amorpher, jedoch scheinbar einheitlicher Körper entsteht bei Gegenwart von Salzsäure. 11 gr (5 Mol.) Antimonchlorid werden in 100 cm³ 2-n. Salzsäure und 30 cm³ Salzsäure 1,19 gelöst. Eine solche Lösung wird durch Zusatz des gleichen Volumens Wasser nicht gefällt. Versetzt man sie jedoch mit einer Lösung von 2 gr (1 Mol.) Luteochlorid in 80 cm³ Wasser, so entsteht ein äusserst feiner, schwach gelber Niederschlag, der teilweise durchs Filter läuft.

0,6446 gr Subst.: 0,2146 gr Sb₂S₃. — 0,7892 gr Subst.: 1,3324 gr AgCl.

[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , SbCl ₃ , H ₂ O	Ber. Sb 23,48	Cl 41,56%
	Gef. „ 23,78	„ 41,76%

Die Darstellung eines Doppelbromids oder -jodids wurde nicht versucht.

Die Wismutverbindungen werden ähnlich hergestellt. Zur Darstellung des Doppelchlorids werden 40 cm³ 2-n. Salzsäure mit Wismutoxyd gesättigt und in mässiger Wärme zu einer Lösung von 2 gr Luteochlorid in 30 cm³ norm. Salzsäure gesetzt. Es fällt augenblicklich ein nur schwach gelbgefärbter, feinflockiger Körper ohne deutliche Krystallform aus, wobei die Mutterlauge fast frei von Luteosalz wird.

0,6108 gr Subst.: 0,2702 gr Bi₂S₃, 0,7787 gr AgCl. — 0,3756 gr Subst.: 0,1671 gr Bi₂S₃, 0,0350 gr Co.

[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ , BiCl ₃	Ber. Co 8,73	Bi 35,74	Cl 36,60%
	Gef. „ 9,32	„ 35,93, 36,13,	„ 31,54%

Der Chlorgehalt ist also etwas zu gering, wohl infolge von Hydrolyse. Das Verhältnis Co:Bi = 1:1 ist jedoch deutlich erkennbar. — Ein Doppelbromid ähnlicher Art wird erhalten, wenn man 20 cm³ Bromwasserstoffsäure von 25% mit Wismutoxyd sättigt, zum Filtrat noch 10 cm³ der Säure zufügt und nun mit einer lauwarmen Lösung von 1 gr Luteobromid in 50 cm³ Wasser versetzt. Schwachgelber, feinflockiger Niederschlag, kolloid, leicht durchs Filter laufend. Bei Gegenwart von Kaliumbromid entsteht die gleiche Fällung. Auf eine Analyse wurde verzichtet, da schon früher¹⁾ die Existenz eines Doppeljodides von der gleichen Formel [Co(NH₃)₆]J₃, BiJ₃ festgestellt worden war. Bemerkenswert ist, dass auch in ihr der Halogengehalt zu niedrig gefunden worden war.

Doppelsalze der Luteohalogenide mit Stannohalogeniden existieren. Ein Doppelchlorid 2Co(NH₃)₆]Cl₃, 3SnCl₂ mit 8 und 10 H₂O hat *Braun*²⁾ beschrieben. Die Existenz eines Doppelbromides haben wir durch qualitative Reaktionen nachgewiesen. Stannojodid gibt mit Luteojodid ein schokoladenbraunes, schweres Krystallpulver, das sich aber an der Luft so rasch verändert, dass wir auf die Analyse verzichteten.

Die Darstellung von Doppelchloriden mit Calcium, Baryum, Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen(III) und Pyridinium versuchten wir auf viele Weisen, jedoch vergebens.

Doppeloxalat. — Weiterhin wurde versucht, statt der Halogendoppelsalze solche anderer Säuren zu gewinnen. Gänzlich negativ fielen diese Versuche aus bei Verwendung von Cadmiumnitrat, -pikrat, -perchlorat, -chromat und -naphthalin-β-sulfonat. Andeutungen für Komplexbildung bestehen beim Sulfat und Phosphat, insofern hier die Niederschlagsbildung der an sich schwer löslichen Salze ausbleibt. Dagegen existiert ein Doppeloxalat, das in etwas schwankender Zusammensetzung und stets durch Chlorid verunreinigt erhalten wird, wenn man Lösungen von z. B. 2 Mol. Luteochlorid, 3 Mol. Cadmiumchlorid und darauf 12 Mol. Ammoniumoxalat miteinander vereinigt. Dabei entsteht zuerst ein amorpher, flockiger, hellgelber Niederschlag, der sich innerhalb einer halben Stunde in Nadeln verwandelt, die z. T. zu kugeligen Aggregaten verwachsen sind und vollkommen homogen aussehen. Dennoch kann daran gezweifelt werden, ob das Chlor ein integrierender Bestandteil dieser Nadeln ist, zumal dessen Menge

¹⁾ B. 54, 397 (1921).

²⁾ A. 125, 181 (1863).

in der Analyse auch zu gering gefunden wurde. Das Salz zersetzt sich beim Aufschlänmen in Wasser oder sehr verdünnter Säure unter Abscheidung von weissem Cadmiumoxalat. Von verschiedenen Analysen sei nur eine wiedergegeben:

0,6948 gr Subst.: 0,3474 gr CdSO₄, 0,0540 gr Co. — 1,1102 Subst.: 89,48 cm³ 0,1-n. KMnO₄, 0,2456 gr AgCl.

	[Co(NH ₃) ₆](C ₂ O ₄)Cl, 2CdC ₂ O ₄ , 6H ₂ O			
Ber. Co	7,44	Cd 28,34	Cl 4,47	C ₂ O ₄ 33,28%
Gef. „	7,77	„ 26,96	„ 2,73	„ 35,46%

Aquopentammin-kobalti-(roseo)-doppelhalogenide.

Cadmiumsalze.

Chlorid. — Eine Lösung von 2 gr Roseochlorid in 90 cm³ Wasser wurde mit einem grossen Überschuss gesättigter Cadmiumchloridlösung versetzt. Abscheidung eines feinen, sandigen Niederschlages erfolgte nach Verlauf von 1—2 Minuten (beim Luteosalz sofort!). Derselbe besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen, zugespitzten, oft zu Aggregaten verwachsenen Prismen von hellrosa Farbe (Analyse a). Ein an Cadmiumchlorid ärmeres Salz konnte nicht erhalten werden, als der Roseosalzlösung noch 3 gr Kaliumchlorid beigelegt und die Menge des Cadmiumchlorids auf wenige Tropfen herabgesetzt war (Analyse b).

a) 0,5918 gr Subst.: 0,3578 gr CdSO₄, 0,0488 gr Co. — 0,5512 gr Subst.: 0,1989 gr AgCl. — b) 0,7912 gr Subst.: 0,4771 gr CdSO₄, 0,0689 gr Co. — 0,6257 gr Subst.: 0,9119 gr AgCl.

	[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Cl ₃ , 2CdCl ₂ , 3H ₂ O			
Ber. Co	8,56	Cd 32,62	Cl 36,03%	
Gef. „	8,24, 8,71	„ 32,60, 32,52	„ 36,08, 36,05%	

Bromid. — Dasselbe ist viel leichter löslich, als das Doppelchlorid. Eine Lösung, die 2 gr Roseobromid (1 Mol.) und 6,5 gr Cadmiumbromid (5 Mol.) in 50 cm³ Wasser enthält, krystallisiert erst nach längerem Aufbewahren über konz. Schwefelsäure. Es bilden sich grosse, dunkelrote, flimmernde Kristalle. Platten verschiedener Dicke. Schneller erhält man den Körper, wenn man die Menge des Cadmiumbromids auf 15 gr steigert. Es scheidet sich dann nach einigem Stehen ein hellrotes Pulver aus, das etwas weniger rein war und 7,73% Co, 19,72% Cd und nur 56,51% Br enthielt. Die Analyse der grösseren Krystalle ergab:

0,5290 gr Subst.: 0,2070 gr CdSO₄, 0,0410 gr Co. — 0,4226 gr Subst.: 0,5755 gr AgBr.

	2[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Br ₃ , 3CdBr ₂		
Ber. Co	7,28	Cd 20,82	Br 59,18%
Gef. „	7,75	„ 21,10	„ 57,95%

Die Darstellung eines Doppeljodides gelang nicht. Aus gemischten Lösungen der Komponenten krystallisiert cadmiumfreies Salz.

Zinksalze.

Es lässt sich weder ein Doppelbromid noch ein -jodid erhalten. In beiden Fällen krystallisieren die entsprechenden Roseosalze zinkfrei aus. Auch die Darstellung eines Doppelchlorides gelingt nur bei Anwendung eines erheblichen Überschusses von Zinkchlorid. Löst man 2 gr Roseochlorid (1 Mol.) und 4,3 gr Zinkchlorid (4 Mol.) in 35 cm³ Wasser, so krystallisieren nach einigen Stunden rote, etwas violette, dicke Nadeln, die an beiden Enden abgestumpft sind. Sie enthielten jedoch nur 6,01 % Zink auf 16,55 Co und 39,05 Cl und es ist nicht anzunehmen, dass eine Verbindung dieser Art existiert, die etwa drei Roseochloridmolekeln auf eine Zinkchloridmolekel enthalten müsste. Steigert man den Zinkgehalt der Lösung auf 6 Mol. (6,5 gr), so steigt der Zinkgehalt des Salzes auf etwas über 10%. Erst bei Anwendung von 11 gr ZnCl₂ (10 Mol.) wurde eine Krystallisation erhalten, die der Zusammensetzung [Co(NH₃)₅H₂O]Cl₂, ZnCl₂ entsprach und die 16,98% Zink enthielt. Auf die Wiedergabe der zahlreichen Analysen dieser Versuchsserie mag verzichtet werden. —

Doppelhalogenide mit Bleisalzen konnten unter keinen Umständen erhalten werden; stets krystallisierte das Bleisalz für sich aus. Bei den vergeblichen Bemühungen zur Darstellung von Doppelsalzen mit den Chloriden von Kupfer, Eisen (III), Mangan, Kobalt, Nickel, Calcium und Barium dagegen war es das Roseosalz, das für sich allein zum Ausfallen kam.

Quecksilbersalze.

Die Doppelchloride [Co(NH₃)₅H₂O]Cl₃, HgCl₂ und [Co(NH₃)₅H₂O]Cl₃ 3HgCl₂ hat bereits *Jørgensen*¹⁾ dargestellt. Die Darstellung des dem ersten entsprechenden Doppelbromides gelingt bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure. 2 gr Roseobromid (1 Mol.) werden in 40 gr Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 7,5 gr (2 Mol.) Quecksilberbromid in 20 cm³ Bromwasserstoffsäure von 25% gesetzt. Nach einigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung eines dichten, schweren, sandigen Niederschlages, doch bleibt die Mutterlauge noch ziemlich stark gefärbt. Hellrote, mikroskopische, durchsichtige, meist sternförmig verwachsene Nadelchen.

0,6740 gr Subst.: 0,2089 gr HgS, 0,8373 gr AgBr. — 0,6072 gr-Subst.: 0,1866 gr HgS.

[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Br ₃ , HgBr	Ber. Hg 26,32	Br 52,43%
	Gef. „ 26,49, 26,72	„ 52,87%

Zur Darstellung des Doppelbromids mit drei Mol. Quecksilberbromid werden 2 gr Roseobromid mit 5,4 gr Quecksilberbromid in 30 cm³ Wasser auf dem Wasserbade digeriert. Nachdem alles gelöst

¹⁾ J. pr. [2] 31, 61 (1885).

ist, krystallisiert beim Abkühlen ein mattrosa gefärbtes Krystallpulver von unbestimmter Form aus (Analyse a). In feinsten Nadelchen erhält man das Salz, wenn man die Lösung anfangs bromwasserstoffsauer macht und dann einen Überschuss von Quecksilberbromid hinzufügt (Analyse b).

a) 0,7044 gr Subst.: 0,3318 gr HgS, 0,7972 gr AgBr. — b) 0,8256 gr Subst.: 0,3869 gr HgS, 0,9323 gr AgBr.

[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]Br ₃ , 3HgBr ₂ .	Ber. Hg 40,58	Br 48,50%
	Gef. „ 40,40, 40,61	„ 48,06, 48,16%

Ein von uns dargestelltes Doppeljodid zeigte unverkennbar eine Zusammensetzung, bei der das Verhältnis Co : Hg = 1 : 1 war. Der Jodgehalt wurde jedoch ganz erheblich zu niedrig gefunden. Dennoch möchten wir für die Verbindung die Formel [Co(NH₃)₅H₂O]J₃, HgJ₂ annehmen, einmal weil die übrigen Analysenwerte mit dieser Formel ziemlich im Einklang sind, dann auch, weil bei allen früher untersuchten Doppeljodiden dieser Art, welche Quecksilber enthielten, ein Defizit im Jodgehalt gefunden wurde. Es scheint sich also um einen prinzipiellen Analysenfehler zu handeln, dem nachzugehen uns jedoch zu weit geführt hätte. — Zur Herstellung des Doppeljodids versetzt man eine Lösung von 2 gr Roseochlorid in 50 gr Wasser mit einer solchen, die K₂HgJ₄ und noch dazu Kaliumjodid in überschüssiger Menge enthält. Der nach kurzer Zeit entstehende Niederschlag besteht aus einem Gemisch von derben, gelbroten Nadeln und fast farblosen, glänzenden Blättchen. Erwärmt man nun auf dem Wasserbade, so bleiben die Blättchen ungelöst zurück und wenn man filtriert und erkalten lässt, so krystallisieren nur noch die langen Nadeln. Diese soll man nicht zu lange in der Mutterlauge belassen, da sie sonst einheitlich werden.

0,3201 gr Subst.: 0,0180 gr HgS. — 0,5545 gr Subst.: 0,1444 gr HgS, 0,0346 gr Co.

[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O]J ₃ , HgJ ₂	Ber. Hg 20,12	Co 5,92%
	Gef. „ 21,81, 22,45	„ 6,24%

Chloropurpureo-kobaltiake erwiesen sich als für die Darstellung von Doppelhalogeniden nicht geeignet. Zwar hat *Jørgensen* die Verbindungen [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, 3HgCl₂, 4[Co(NH₃)₅Cl]Br₂, 9HgBr₂ und [Co(NH₃)₅Cl]J₂, HgJ₂ erhalten, doch bemühten wir uns vergeblich, Doppelsalze mit den Chloriden von Zn, Cd, Pb, Mn, Cu, Fe (III), Al, Co, Ni, Ca und Ba herzustellen. Wo ein Niederschlag auftrat, bestand dieser aus reinem Purpureochlorid. Auch gelang es nicht, durch Zusatz von Kaliumchlorid das Doppelsalz [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, 3HgCl₂ in das Salz [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, HgCl₂ überzuführen. Vielmehr war der Verlust an HgCl₂ vollkommen und es schied sich auch hier Purpureochlorid ab. Der Grund für dies Verhalten ist wohl in der geringen Löslichkeit des Purpureochlorids zu sehen.

Cis- und trans-Dinitrotetrammin-kobaltisalze (Flavo- und Croceosalze).

Das Quecksilberdoppelchlorid der Croceoreihe hat bereits *Jörgensen*¹⁾ in qualitativer Reaktion erhalten, ohne seine Zusammensetzung festzustellen. Wir versetzten eine gesättigte Lösung von Croceochlorid einmal mit dem 1½-fachen Volumen, das andere Mal mit nur einem Viertel ihres Volumens an gesättigter Sublimatlösung. Es bildeten sich im ersten Falle mikroskopische, gelbe, viereckige, dünne Plättchen (Analyse a), im zweiten mehr nadelförmige Krystalle (Analyse b), die aber die gleiche Zusammensetzung aufwiesen.

a) 0,8878 gr Subst.: 0,4966 gr HgS, 0,7752 gr AgCl. — b) 0,6618 gr Subst.: 0,3798 gr HgS, 0,5677 gr AgCl.

$\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}, 2\text{HgCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Hg 48,12	Cl 21,30%
	Gef. „ 48,22, 49,47	„ 21,60, 21,22%

Ein an Quecksilberchlorid ärmeres Salz durch Zugabe von Kaliumchlorid darzustellen, gelang nicht. Es schied sich in diesem Falle, ebenso wie bei Zugabe von Salzsäure, quecksilberfreies Croceochlorid aus. Beim Flavosalz dagegen war die Darstellung zweier Typen möglich.

Das an Quecksilberchlorid reichste Salz der Flavoreihe entspricht in der Zusammensetzung dem der Croceoreihe. Zu seiner Darstellung vermischt man 300 cm³ kalte konz. Sublimatlösung mit einer Lösung von 2 gr Flavochlorid in 40 cm³ Wasser. Die Krystallisation beginnt nach einer halben Stunde und nach längerem Stehen erhält man ein dichtes Gewirr prachtvoller, gelbbrauner, 2—3 cm langer Nadeln.

0,6632 gr Subst.: 0,3860 gr HgS, 0,6001 gr AgCl, 0,0483 gr Co.

$\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}, 2\text{HgCl}_2$	Ber. Co 7,39	Hg 50,30	Cl 22,25%
	Gef. „ 7,31	„ 50,17	„ 22,38%

Zur Darstellung des an Quecksilberchlorid reicheren Salzes löst man 3 gr Flavochlorid in 40 cm³ Wasser und versetzt mit einer Lösung von 3 gr Sublimat und 5 gr Kaliumchlorid in 50 cm³ Wasser. Ziemlich bald scheiden sich prachtvolle, mehrere Zentimeter lange Nadeln ab, die den vorigen gleichen, jedoch brauner gefärbt sind.

0,5980 gr Subst.: 0,1728 gr HgS, 0,4446 gr AgCl. — 0,7292 gr Subst.: 0,2154 gr HgS, 0,1108 gr Co.

$2 \text{ cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}, \text{HgCl}_2$	Ber. Co 15,12	Cl 18,19	Hg 25,70%
	Gef. „ 15,20	„ 18,39	„ 25,46, 24,91%

Auch Doppelbromide des Quecksilbers konnten in der Croceoreihe nur von einem Typus, in der Flavoreihe dagegen von zweien

¹⁾ Z. an. Ch. 11, 430 (1896); 17, 468 (1898).

erhalten werden. Für die Croceoverbindung löst man 1 gr Croceobromid in 200 cm³ Wasser von 50° und fügt dazu einen Überschuss einer Lösung von H₂HgBr₄, die mit Quecksilberbromid gesättigt ist. Sogleich beginnt die Abscheidung flimmernder Blättchen, die unter dem Mikroskop sehr langgestreckt, rechteckig erscheinen. Einige dicker krystallisierte Exemplare können als nadelförmig bezeichnet werden. Die hellgelbe Farbe erscheint im Mikroskop fast grünstichig. — Aus einer Lösung, die 1 gr Croceobromid, 4 gr Quecksilberbromid und 6 gr Kaliumbromid enthielt, krystallisierte nach längerem Stehen nur Croceobromid.

0,7712 gr Subst.: 0,3214 gr HgS, 0,0500 gr Co. — 0,6568 gr Subst.: 0,2796 gr HgS, 0,0462 gr Co.

2 trans-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Br, 3HgBr ₂	Ber. Hg 35,84	Co 7,02%
	Gef. „ 35,93, 36,70	„ 6,48, 7,03%

Zur Herstellung des quecksilberreicheren Doppelbromids der Flavoreihe löst man 1 gr Flavobromid in 40 cm³ Wasser und versetzt mit einem Überschuss einer Lösung von H₂HgBr₄, die mit Quecksilberbromid gesättigt ist. Es fällt sogleich ein dichter, gelber Niederschlag verfilzter, feiner, hellgelber, mikroskopischer Nadelchen.

0,9876 gr Subst.: 0,4531 gr HgS, 0,0548 gr Co.

cis-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Br, 2HgBr ₂	Ber. Hg 39,34	Co 5,78%
	Gef. „ 39,55	„ 5,55%

Das quecksilberärmere Doppelbromid entsteht beim Vermischen einer Lösung von 1,5 gr Croceobromid in 40 cm³ Wasser mit einer solchen von 10 gr Kaliumbromid und 6 gr Quecksilberbromid in 15 cm³ Wasser. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung von Nadeln, die innerhalb einiger Stunden bis fast zur Entfärbung der Lösung fortschreitet. Dieselben sehen wie Flavobromid aus. Bemerkenswert ist ihr Gehalt an Kaliumbromid.

0,8492 gr Subst.: 0,1837 gr HgS, 0,7496 gr AgBr. — 0,6268 gr Subst.: 0,1366 gr HgS, 0,0680 gr Co. — 0,3906 gr Subst.: 0,0333 gr K₂SO₄.

2 cis-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Br, HgBr ₂ , KBr				
	Ber. Co 10,95	Hg 18,62	K 3,63	Br 37,10%
	Gef. „ 10,85	„ 18,65, 18,79	„ 3,83	„ 37,57%

Von Doppeljodiden ergab sowohl das Flavo- wie das Croceosalz nur je einen, und zwar den gleichen Typus. Löst man 1 gr Croceojodid bei 50° in 250 cm³ Wasser und versetzt mit einer Lösung von K₂HgJ₄, die noch mit Quecksilberjodid fast, aber nicht ganz gesättigt

ist (sonst fällt HgJ_2 aus), so krystallisieren im Laufe von Stunden in guter Ausbeute dunkelgelbe, sechsseitige Tafeln.

0,8260 gr Subst.: 0,2008 gr HgS , 0,0760 gr Co.
 $3[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}$, 2HgJ_2 Ber. Co 9,09 Hg 20,61%
 Gef. „ 9,20 „ 20,96%

Zur Gewinnung des Flavosalzes verfährt man ganz ebenso unter Benutzung von Flavojodid; der Niederschlag tritt hier fast augenblicklich ein, er besteht aus hellgelben Nadeln.

0,5854 gr Subst.: 0,1414 gr HgS , 0,0536 gr Co.
 $3[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{J}$, 2HgJ_2 Ber. Co 9,09 Hg 20,61%
 Gef. „ 9,15 „ 20,82%

Cadmium- und Zinkdoppelhalogenide konnten mit Croceosalz nicht erhalten werden. Wo auf Zusatz von Cadmium- oder Zinkchlorid ein Niederschlag ausfiel, war derselbe frei von diesen Metallen und reines Croceosalz, das durch Massenwirkung der Halogenionen ausgefällt worden war. Ebenso ging es bei den Versuchen mit Flavound Zinksalzen. Dagegen konnten Flavocadmiumdoppelhalogenide festgestellt werden. Zur Herstellung des Doppelchlorids löst man 1,5 gr Flavochlorid in 40 cm^3 Wasser und versetzt mit 10 cm^3 einer gesättigten Lösung von Cadmiumchlorid. Erst nach einigen Stunden beginnt Krystallisation feiner Nadelbüschel.

0,3146 gr Subst.: 0,1481 gr CdSO_4 , 0,3057 gr AgCl . — 0,2587 gr Subst.: 0,0343 gr Co.
 $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, CdCl_2 Ber. Co 13,47 Cd 25,67 Cl 24,32%
 Gef. „ 13,27 „ 25,38 „ 24,04%

Das Doppelbromid war schwierig rein zu erhalten; es mischte sich ihm wahrscheinlich gern Flavobromid bei. Die folgende Methode gab die besten Resultate: 4 gr Cadmiumbromid werden in 20 cm^3 Wasser gelöst und in die auf 50° erwärmte Lösung festes Flavobromid eingetragen. Es bilden sich lange, braune Nadeln, neben einem feinen Pulver. Die Nadeln müssen ausgelesen werden; ihre Analyse ergab:

0,2682 gr Subst.: 0,0648 gr CdSO_4 , 0,0350 gr Co.
 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$, CdBr_2 Ber. Co 13,56 Cd 12,92%
 Gef. „ 13,05 „ 13,03%

Durchgehends besitzen die Flavodoppelhalogenide nadelige Form, während die Croceosalze gedrunghenen Habitus zeigen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Über die Disulfuration des Naphthalins

von

Hans Eduard Fierz-David und Armin W. Hasler.

(25. X. 23.)

Die quantitativen Verhältnisse, welche bei der einfachen Sulfuration des Naphthalins auftreten, sowie die erschöpfende Sulfuration, sind in einer Reihe von Arbeiten eingehend beschrieben worden¹⁾, und es schien wünschenswert, auch die Isomerien in quantitativer Hinsicht kennen zu lernen, welche bei der Disulfuration des Naphthalins auftreten. Allerdings haben sich *Armstrong* und *Wynne*²⁾ und *Ebert* und *Merz*³⁾ mit dieser Sache befasst, aber ihre Ergebnisse stimmen nicht überein und einige der Behauptungen stehen im Widerspruch mit den Kenntnissen, die dem Techniker zugänglich sind. Wir stellten uns daher die Aufgabe, die unvollständigen Daten der früheren Arbeiten zu vervollständigen und, wenn vorhanden, Irrtümer zu beseitigen. Diese Untersuchungen wurden durch zwei Tatsachen sehr erleichtert, welche nachfolgend beschrieben sind.

Bei der Disulfuration des Naphthalins in der Kälte, d. h. 0—40° entstehen zwei verschiedene Disulfosäuren, von denen die eine (1,5) dadurch gekennzeichnet ist, dass sie ein fast unlösliches Bariumsalz gibt, welches bis jetzt unrichtig beschrieben wurde. Dadurch ist man sofort in der Lage, die erhaltenen Isomeren sozusagen augenblicklich und quantitativ zu trennen.

Bei Temperaturen über 80°, aber unter 130°, bildet sich gar keine 1,5-Säure und schon gebildete 1,5-Säure verschwindet in kurzer Zeit, um andern Isomeren Platz zu machen. Es ist leicht möglich, zu zeigen, dass sich bei den genannten Temperaturen nur die 1,6- und die 2,7-Disulfosäure bildet, vorausgesetzt, dass nicht soviel Schwefelsäure vorhanden ist, dass schon Trisulfuration eintritt.

Sulfuriert man über 130°, dann bildet sich nach und nach die schon von *Ebert* und *Merz* beschriebene 2,6-Disulfosäure, welche, ge-

¹⁾ *O. N. Witt*, B. **48**, 713 (1915); *Fierz* und *Weissenbach*, Helv. **3**, 312 (1920); *Fierz* und *Schmid*, Helv. **4**, 381 (1921).

²⁾ Proc. 1885—1895.

³⁾ B. **9**, 592 (1876).

nau wie die 1,5-Disulfosäure, dadurch ausgezeichnet ist, dass sie ein fast unlösliches Bariumsalz bildet, während die andern Isomeren verhältnismässig sehr leicht lösliche Bariumsalze geben. Diese Tatsache erlaubt es nun, zu zeigen, dass die Angaben von *Ebert* und *Merz*, welche seit bald 50 Jahren in allen Lehrbüchern stehen, unrichtig sind. *Ebert* und *Merz* behaupteten, dass beim langen Erhitzen auf 160—180° ausschliesslich die 2,6-Disulfosäure gebildet werde, während wir finden, dass niemals mehr als 30% davon erhalten werden. Der Grund, weshalb diese Behauptung von *Ebert* und *Merz* aufgestellt wurde, ist darin zu suchen, dass diese Forscher sicher ein sehr unreines Naphthalin verwendeten, und darum die Mutterlaugen, welche stark gefärbt waren, gar nicht untersuchten.

Es ist uns gelungen, die 1,5- und die 1,6-Naphthalindisulfosäure in vollkommen reinem Zustande abzuschneiden und in so grossen Krystallen zu erhalten, dass sie von Herrn Dr. *Widmer* genau gemessen werden konnten. Die 2,6- und die 2,7-Disulfosäure wurden ebenfalls rein hergestellt, jedoch wurden sie bis jetzt noch nicht mit konstantem Krystallwassergehalt erhalten, und die Untersuchung geht weiter. Die krystallographische Bearbeitung der erhaltenen Salze wurde von Herrn Prof. Dr. *Paul Niggli* mit Herrn Dr. *Widmer* unternommen und darüber a. a. O. berichtet.

Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

1. Bei der Disulfuration des Naphthalins unter 40° erhält man immer ein konstantes, nur wenig schwankendes Verhältnis von 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfosäure. Es entsteht rund 70% 1,5-Disulfosäure und 25% 1,6-Disulfosäure. Die Trennung der 1,5- und der 1,6-Disulfosäure erfolgt leicht durch die Bariumsalze.

2. Beim höheren Erhitzen auf 130° verschwindet die 1,5-Disulfosäure vollkommen, und es erscheint neben der 1,6-Disulfosäure die 2,7-Disulfosäure. Dagegen ist noch gar keine 2,6-Disulfosäure vorhanden.

3. Wenn man die Sulfurationsmasse auf über 140° erwärmt, dann bildet sich die 2,6-Naphthalindisulfosäure. Entgegen den Angaben der Literatur ist es unmöglich, mehr als 30% an 2,6-Disulfosäure zu erhalten. Die 2,6-Disulfosäure ist, genau wie die 1,5-Disulfosäure, durch ein sehr schwer lösliches Bariumsalz ausgezeichnet. Da die 1,5-Säure, wie aus 2. hervorgeht, nicht neben der 2,6-Disulfosäure bestehen kann, ist die Trennungsmethode einwandfrei.

4. Es wurde gefunden, dass die freien 1,5- und 1,6-Naphthalin-disulfosäuren luftbeständige, schön krystallisierte Substanzen sind, die mit 4 Molekeln Wasser krystallisieren.

5. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen isomeren Sulfosäuren wurden tabellarisch zusammengestellt.

6. Bei der Sulfuration eines Gemisches, welches viel 1-Sulfosäure und ganz wenig 2-Sulfosäure enthält, wird zuerst die 1-Sulfosäure weitersulfuriert und die 2-Sulfosäure bleibt ganz unverändert.

7. Die 2-Sulfosäure gibt ein Säureamid, das sich durch ein Natriumsalz auszeichnet, welches in verdünnter Natronlauge ganz unlöslich ist. Dadurch ist eine glatte Trennung von andern Säureamiden leicht möglich.

Experimenteller Teil.

Das zur Verwendung kommende Naphthalin wurde sorgfältig mit 5% konzentrierter Schwefelsäure bei 100° verrührt, darauf mit Wasser gewaschen und dann destilliert. Es gab, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, gar keine Färbung bis zu Temperaturen von 160°.

Sulfuration bei niedriger Temperatur.

Von 5 verschiedenen Versuchen soll nur einer wiedergegeben werden. Die andern findet man in der Dissertation von *Armin W. Hasler*, Zürich, 1923.

128 gr Naphthalin werden als feines Pulver innert einer Viertelstunde in 300 gr Schwefelsäuremonohydrat unter mechanischem Rühren eingetragen. Sowie die Masse beginnt dick zu werden, gibt man tropfenweise 300 gr Oleum von 64% SO_3 hinzu, wobei die Temperatur bis 30° steigen darf. Es werden 20% Überschuss an Anhydrid verwendet, weil die Sulfuration unter diesen Bedingungen quantitativ verläuft. Verwendet man weniger SO_3 , dann bleibt die 2-Sulfosäure unverändert, nimmt man z. B. 40 oder 60% zuviel SO_3 , so bilden sich 9 bezw. 19% Trisulfosäuren.

Wenn alles eingetragen ist, rührt man bei gut verschlossenem Gefäss noch mindestens 8 Stunden bei 40°. Darauf giesst man die schneeweisse, milchige Masse in 3 Liter Wasser und versetzt mit 52,5 gr 100-proz. Soda (Na_2CO_3). Darauf erhitzt man zum Kochen und neutralisiert die Lösung mit Bariumcarbonat. Dadurch bekommt man die Natriumsalze frei von schwefelsauren Salzen. Die Lösung wird heiss

filtriert und auf dem Gasofen auf $1\frac{1}{2}$ Liter eingedampft. Nun versetzt man sie mit so viel Salzsäure, dass Kongopapier eben blau wird, und gibt dann eine Lösung von Bariumchlorid in kleinen Portionen hinzu. Das Bariumsalz der 1,5-Disulfosäure fällt fast augenblicklich als weisser, sandiger Niederschlag aus, und es ist sehr leicht, den Endpunkt der Fällung genau zu treffen. Man filtriert noch warm ab und wäscht mit kaltem, reinem Wasser aus. Das erhaltene Salz wird bei 100° getrocknet. Es stellt ein feines, weisses Pulver dar, bestehend aus kleinen, sternförmigen Rosetten, gebildet aus kurzen Spiessen oder eckigen Platten.

Man erhält auf diese Weise 70—72% der Theorie oder, in Gramm, 274—282 gr $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. (*Armstrong* und *Wynne* geben $4\text{H}_2\text{O}$ an.) Das Salz ist chemisch rein, indem sein Sulfochlorid nach einmaliger Krystallisation aus Benzol bei 182° schmilzt.

Durch Variation der Sulfurationsbedingungen ist es uns nicht gelungen, eine höhere Ausbeute an 1,5-Säure zu erhalten, auch die Zugabe von Quecksilbersalzen bewirkt keinerlei Verschiebung des Verhältnisses..

Die Mutterlauge der 1,5-Disulfosäure wird zur Trockene verdampft und daraus nach bekannten Methoden das Sulfochlorid hergestellt¹⁾. Es gelingt nur schwer, daraus das reine Sulfochlorid der 1,6-Disulfosäure zu gewinnen, weil dieses die Neigung hat, ölig auszufallen. Durch wiederholte Krystallisation erhält man es aber vollkommen rein, und es konnte kein anderes Chlorid nachgewiesen werden, ausser in einigen Fällen das β -Monosulfochlorid und etwas 1,5-Disulfochlorid.

Die 1,5-Disulfosäure erhält man in folgender Weise. Man schlemmt eine bestimmte Menge reines Bariumsalz der 1,5-Disulfosäure mit etwas Wasser an und versetzt mit der genau berechneten Menge reiner verdünnter Schwefelsäure. Man erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und filtriert darauf ab. Die erhaltene Lösung der freien Sulfosäure verdampft man unterhalb 100° , bis sich beim Abkühlen Krystalle ausscheiden. Darauf versetzt man die heisse Lösung mit dem doppelten Volumen an 38-proz. reiner Salzsäure und lässt erkalten. Schon nach wenigen Sekunden scheidet sich die Naphthalin-disulfosäure-1,5 in der Form von glänzenden Täfelchen aus, und man lässt über Nacht im Eisschrank stehen. Man filtriert die Substanz ab und wiederholt die Reinigungsoperation, bis die Reaktion auf Schwefelsäure ganz verschwunden ist, was meist schon nach der zweiten Fällung

¹⁾ Vergl. z. B. *Helv.* **4**, 381 (1921).

der Fall ist. Die Sulfosäure wird über 50-proz. Kalilauge innerhalb dreier Tage salzsäurefrei. Die 1,5-Naphthalinsulfosäure bildet schön ausgebildete monokline Tafeln. Die Auslöschungsschiefe ist 16° . Nähere Beschreibung siehe die Dissertationen von *Hasler* und *Widmer*. Beistehende Zeichnung verdanken wir Herrn Dr. *Widmer*, der die kristallographischen Untersuchungen ausgeführt hat

$$(a : o = (100) : (111) = 54^\circ 19'; o : o' = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 79^\circ 57').$$

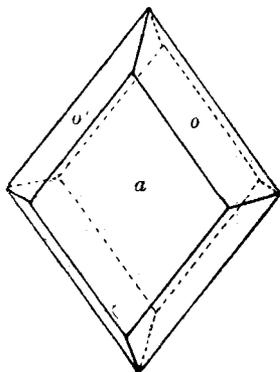


Fig. 1.

1,5-Naphthalindisulfosäure, monoklin

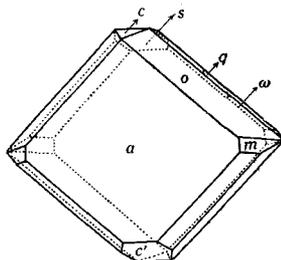


Fig. 2

Kaliumsalz d. 1,5-Naphthalindisulfosäure
monoklin.

$a = 100, q = 011, m = 110, o = 111, c = 101$

Eigenschaften der freien 1, 5-Naphthalindisulfosäure.

Die 1,5-Naphthalindisulfosäure krystallisiert mit 4 Molekeln Wasser, welche im Vakuum bei 55° zu 50% abgegeben werden. Dihydrat. Bei 125° im Vakuum verliert die Substanz alles Wasser. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 240 — 245° unter Zersetzung; die Hydrate haben keinen bestimmten Schmelzpunkt. Die Säure ist eine starke Säure; sie bläut auch in sehr grosser Verdünnung Kongopapier. Der Geschmack ist stark sauer, mit widerwärtigem, nachhaltigem adstringierendem Nachgeschmack. Ein Gemisch mit Kochsalz hat den gleichen Effekt wie freie Salzsäure, wenn als Medikament eingenommen.

Die Säure löst sich als wasserfreie Substanz berechnet, in 0,98 Teilen Wasser bei 20° . Sie ist nicht zerfliesslich, wie früher *Erdmann* und *Nieszytko*¹⁾ angegeben haben.

Die Salze der 1,5-Naphthalindisulfosäure wurden durch Umsetzung der reinen Carbonate und der freien Säure erhalten. — Die Eigenschaften sind tabellarisch zusammengestellt.

¹⁾ A. 361, 170 (1908).

Die Salze der 1,5-Naphthalindisulfosäure.

			Löslichkeit von 1 Teil wasserfreier Substanz bei 18° in Teilen Wasser		
$C_{10}H_6(SO_3)_2H_2$	+ 4 H ₂ O	Fig. 1	krystal. monoklin	0,98	
„ „	Li ₂	+ 2	monoklin	?	
„ „	Na ₂	+ 2	monoklin	9	
„ „	K ₂	+ 2	monoklin	15	
„ „	Rb ₂	+ 0	monoklin	?	
„ „	Cs ₂	+ 0	monoklin	?	
„ „	Tl ₂	+ 0	monoklin	?	
„ „	(NH ₄) ₂	+ 0	monoklin	?	
„ „	Ca	+ 2 ¹⁾ (nicht 3!)	triklin	40	
„ „	Sr	+ 1	monoklin?	96	
„ „	Ba	+ 1 ²⁾ (nicht 4)	rhombisch	470; bei 100° ca. 250	
„ „	Pb	+ 3	„körnig“; monoklin	82	
„ „	Mg	+ 6	} iso- morphe Gruppe } Fig. 4	22	
„ „	Zn	+ 6		monoklin	28
„ „	Co	+ 6			46
„ „	Ni	+ 6			73
„ „	Cu	+ 6			21

Mit Ausnahme des Sr und Pb-salzes sind alle Formen prächtig ausgebildet.

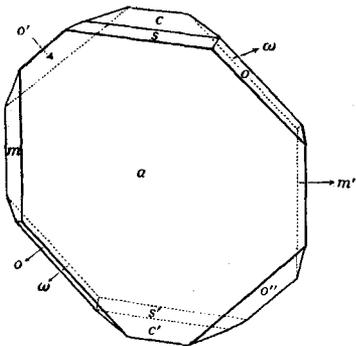


Fig. 3

Calciumsalz

der 1,5-Naphthalindisulfosäure triklin
 $a = 100, m = 110, c = 001, o = 111$

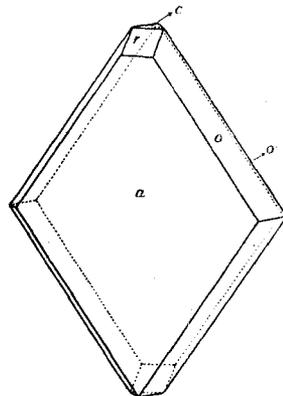


Fig. 4

Hexahydratsalze der

1,5-Naphthalindisulfosäure³⁾ monoklin
 $a = 100, o = 111, r = 101, c = 001$

¹⁾ S. *Schultz*; *Chemie d. Steinkohlenteers*; 3. Aufl. I, S. 192.

²⁾ Nicht 4; S. *Armstrong* und *Wynne*, *Proc.*

³⁾ Die Herren *P. Niggli* und *Widmer* werden über die Salze der 1,5-Naphthalindisulfosäure in der „*Zeitschrift für Krystallographie*“ ausführlich berichten.

Das Sulfamid der 1,5-Säure wird durch Umsetzung des Sulfochlorids mit konzentriertem Ammoniak erhalten. Es ist fast unlöslich in allen Lösungsmitteln und kann leicht durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Mineralsäure rein erhalten werden. Auf diese Weise erhält man es in der Form sehr kleiner Nadeln, die auch bei 310° noch nicht schmelzen. Das Sulfanilid erhält man durch Umsetzung des Chlorids in Benzollösung mit Anilin, wodurch das Sulfanilid fast augenblicklich gebildet und krystallinisch erhalten wird. Die Substanz schmilzt scharf bei $248\text{--}249^{\circ}$.

Die 1,6-Naphthalindisulfosäure. Zur Gewinnung dieser Säure geht man vorteilhaft von der reinen β -Naphthalinsulfosäure aus, oder auch, man sulfuriert Naphthalin zuerst einmal bei 165° und dann ein zweites Mal bei niedriger Temperatur.

Man erhitzt in einem Emaillebecher 128 gr reines Naphthalin unter mechanischem Rühren auf 165° und tropft dazu 200 gr Schwefelsäuremonohydrat. Man belässt $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur und kühlt darauf durch Einstellen in Wasser auf 30° . Darauf tropft man, immer unter 35° , zu der Mischung innert einer Stunde 275 gr Oleum von 66% SO_3 (d. s. ca. 10% mehr als die Theorie es verlangt). Wenn alles gemischt ist, dann erwärmt man noch 9 Stunden auf 40° . Durch Titration der Bariumsalze kann man zeigen, dass auf diese Weise die Sulfuration zu 100% verläuft. Die Menge der erhaltenen Sulfone beträgt bei dieser Arbeitsweise höchstens $\frac{1}{2}\%$ der Theorie. Die Sulfurationsmasse ist fast farblos. Sie wird mit 2 Liter kaltem Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit Bariumcarbonat siedend neutralisiert. Dadurch fällt die mitgebildete 1,5-Disulfosäure mit dem Niederschlag aus.

Man filtriert ab, wäscht den Niederschlag aus und fällt aus dem Filtrate mit ca. 106 gr Soda das Barium als Carbonat aus. Man filtriert von neuem und verdampft die Lösung der Natriumsalze auf ca. 500 cm^3 , wo sich eine Krystallhaut bildet. Unter ununterbrochenem Rühren kühlt man die Lösung durch Einstellen des Gefäßes (Becherglas) auf 20° , wodurch sich die 1,6-Disulfosäure in der Form ihres Natriumsalzes massenhaft ausscheidet. Man filtriert nach einigen Stunden ab und presst das Salz gut unter der Spindelpresse aus. Man erhält auf diese Weise einen Presskuchen von ca. 140 gr wasserfreier Substanz, oder roh ca. 200 gr feuchten Presskuchen, entsprechend einer Ausbeute von 40—45% der theoretisch möglichen Menge. Etwas höhere Ausbeuten erhält man, wenn man, statt vom Naphthalin auszugehen, vom reinen 2-naphthalinsulfosauren Salz ausgeht. Man kann auf diese

Weise ungefähr 55—60% 1,6-Disulfosäure erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisieren erhält man das Natriumsalz vollkommen rein, das Sulfochlorid schmilzt roh bei 120°, einmal umkrystallisiert bei 127—128°. Das einmal umkrystallisierte Salz wird nun in das Bariumsalz übergeführt. Zu diesem Zwecke löst man z. B. 210 gr feuchten Presskuchen in ca. 150 gr siedendem Wasser und fällt das Bariumsalz mit 450 gr siedender 33-proz. Bariumchloridlösung aus. Die Flüssigkeit erstarrt in kurzer Zeit zu einem Brei verfilzter Nadeln des gewünschten Salzes. Man filtriert, presst gut aus, deckt das Salz mit wenig Wasser und krystallisiert darauf einmal aus wenig Wasser um. Man erhält so ca. 220 gr feuchten Presskuchen reinen Bariumsalmes, oder gegen 150 gr trockene, reine Substanz, was einer Ausbeute von 75% des angewandten Natriumsalmes entspricht.

Die freie 1,6-Disulfosäure wird nun genau gleich gewonnen, wie es bei der 1,5-Disulfosäure beschrieben wurde, nur muss man sich vor Augen halten, dass diese Säure über 30-proz. Kalilauge zerfließt, und man daher Kalilauge von 50% verwenden muss, um Gewichtskonstanz im Exsiccator zu erhalten.

Die 1,6-Naphthalindisulfosäure enthält, wie die 1,5-Disulfosäure, vier Molekeln Krystallwasser, welche jedoch im Gegensatz zum 1,5-Isomeren nicht stufenweise abgegeben werden. Es ist unmöglich, ein Dihydrat oder sonst ein bestimmtes Hydrat, ausser dem Tetrahydrat zu beobachten, und beim Erhitzen im Vacuum oder bei gewöhnlichem Druck, entweicht nach und nach das Wasser, bis schliesslich bei ungefähr 125° die Substanz unter Zersetzung schmilzt. Die 1,6-Disulfosäure gleicht aber insofern der 1,5-Disulfosäure, als sie wie jene eine sehr starke Säure ist, die an trockener Luft nicht zerfließt. Nur im feuchten Laboratorium nimmt die Säure nach und nach Wasser auf und verflüssigt sich dabei. Sie ist leichter löslich in Wasser als das 1,5-Isomere, nämlich ein Teil wasserfreie Säure löst sich, wie titrimetrisch bestimmt wurde, in nur 0,61 Teilen Wasser bei 20° C.

Die Naphthalindisulfosäure-1,6 krystallisiert aus Wasser oder aus konzentrierter Salzsäure in prächtigen monoklinen gestreckten Prismen, welche beträchtliche Grösse erreichen. Es wurden Krystalle von 2—4 cm Länge beobachtet, welche leicht auf dem Goniometer gemessen werden konnten. (Siehe Fig. 5.) Herr Dr. *Widmer*, welcher diese Messungen ausgeführt und a. a. O. eingehend beschrieben hat, fand folgende Werte:

$$\begin{aligned} a : c &= (100) : (001) = 78^{\circ} 11' \\ a : p &= (100) : (011) = 84^{\circ} 58' \\ c : p &= (001) : (011) = 63^{\circ} 57' \end{aligned}$$

Nähere Angaben findet man in den Dissertationen von *Armin Hasler* und *Widmer* (Zürich 1923).

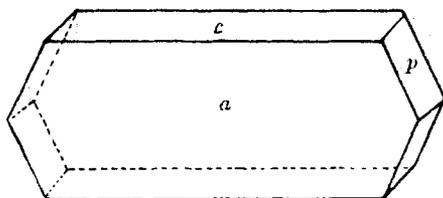


Fig. 5.

1,6-Naphthalindisulfosäure, monoklin.

Das Naphthalindisulfamid-1,6 wird aus dem Chlorid durch Behandeln mit konzentriertem Ammoniak erhalten. Es schmilzt bei 297—298° und ist in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich, dagegen leicht in wässriger Natronlauge. Die Salze der 1,6-Naphthalindisulfosäure findet man tabellarisch zusammengestellt, wobei wir auf die Wiedergabe der analytischen Daten verzichteten, weil diese in der Dissertation Herrn *Armin Hasler's* mit allen Umständen beschrieben sind. Es ist bemerkenswert, dass es uns nicht gelungen ist, weder von der 1,5- noch von der 1,6-Naphthalindisulfosäure saure Salze zu erhalten.

Die Salze der 1,6-Naphthalindisulfosäure.

				1 Teil wasserfreie Substanz löst sich bei 18–20° in Teilen Wasser
$C_{10}H_6(SO_3)_2H_2$	+ 4 H ₂ O	monoklin		0,61
„	„ Na ₂ + 7	rhombisch	schlecht ausgebildete Krystalle	3
„	„ K ₂ + 0	rhombisch		5
„	„ (NH ₄) ₂ + 2	rhombisch		ca. 2
„	„ Ca + 4	rhombisch		10
„	„ Sr + 5	rhombisch (prächtig ausgeb. Krystalle)		10
„	„ Ba + 3½	rhombisch		16
„	„ Pb + 4	rhombisch		12
„	„ Mg + 6	rhombisch		?
„	„ Zn + 6	rhombisch		3
„	„ Co + 6	rhombisch		5
„	„ Ni + 6	rhombisch		5
„	„ Cu + 4 !!	?		2!

isomorphe Gruppe

Das Cu-Salz gehört nicht in die isomorphe Reihe der Hexahydrate!

Die Isomerieverhältnisse, welche bei der Disulfuration des Naphthalins beobachtet werden, wurden in einer Reihe von Versuchen studiert, wobei es uns weniger auf die Herstellung der verschiedenen Salze und der freien Säuren ankam, als vielmehr festzustellen, wieviel 2,7- und 2,6-Disulfosäure in jedem Falle gebildet wird. Leider war es uns bis jetzt unmöglich, eine befriedigende Trennungsmethode zu finden, welche es erlaubte, mit Sicherheit das Mengenverhältnis zwischen 1,6- und 2,7-Disulfosäure anzugeben, wogegen es sehr leicht ist, alle gebildete 2,6-Disulfosäure fast augenblicklich von den obengenannten Säuren zu trennen. Die 2,6-Naphthalindisulfosäure bildet genau wie die 1,5-Disulfosäure ein Bariumsalz, welches in Wasser sozusagen unlöslich ist, und damit kann man die 2,6-Disulfosäure von den Isomeren trennen. Die Frage, ob sich mit dem 2,6-Salz nicht auch 1,5-Salz abscheide, kann leicht beantwortet werden, indem bei 130—140° aus dem Gemisch der Natriumsalze sich überhaupt kein schwer lösliches Bariumsalz abscheiden lässt. Dagegen schmilzt das Sulfochlorid, welches aus dem Bariumsalz erhalten wird, welches sich zwischen 0° und 130° bildet, scharf bei 182°, wogegen das Bariumsalz, welches sich über diesen Temperaturen bildet, das reine Sulfochlorid der 2,6-Naphthalindisulfosäure gibt, vom Smp. 225—226°. Beide Bariumsalze sind sich sonst so ähnlich, dass es fast unmöglich ist, sie zu unterscheiden.

Wir verzichten darauf, die Salze der 2,6- und der 2,7-Disulfosäure hier genauer zu beschreiben, weil die Löslichkeiten noch nicht so genau untersucht sind, wie jene der 1,5- und der 1,6-Disulfosäure. Es sei auf die Zusammenstellung hingewiesen, die der eine von uns (F.) im Journal of the Society of Chemical Industry im Novemberheft 44 und 45; pag. 422 T und 426, 1923 gemacht hat. (The Sulphonation of Naphthalene.)

Es werden in der folgenden Tabelle 6 verschiedene Sulfurationsbeispiele für Sulfurationen bei höherer Temperatur aufgeführt. Die Arbeitsweise war wie folgt.

128 gr reines Naphthalin wurden in einen emaillierten Becher mit Rührwerk und gut schliessendem Deckel auf 165° erhitzt und bei dieser Temperatur in 15 Minuten 200 gr 100-proz. Schwefelsäure zuge tropft. Darauf wurden noch einmal 400 gr 100-proz. Schwefelsäure bei 160° zugegeben und verschieden lang erhitzt.

Versuch 1:	128 gr Naphth.	+ 200 gr H ₂ SO ₄	+ 400 gr H ₂ SO ₄	1 Stunde	auf 160°
Versuch 2:	128 gr Naphth.	+ 200 gr H ₂ SO ₄	+ 400 gr H ₂ SO ₄	2 Stunden	auf 160°
Versuch 3:	128 gr Naphth.	+ 200 gr H ₂ SO ₄	+ 400 gr H ₂ SO ₄	5 Stunden	auf 160°
Versuch 4:	128 gr Naphth.	+ 200 gr H ₂ SO ₄	+ 400 gr H ₂ SO ₄	8 Stunden	auf 160°
Versuch 5:	128 gr Naphth.	+ 200 gr H ₂ SO ₄	+ 400 gr H ₂ SO ₄	11 Stunden	auf 160°
Versuch 6:	128 gr Naphth.	+ 200 gr H ₂ SO ₄	+ 400 gr H ₂ SO ₄	8 Stunden	auf 180°

Ergebnisse.

Versuch 1 gab	13%	Monosulfosäuren,	87%	Disulfosäuren,	9%	2,6-Disulfosäure
Versuch 2 gab	6%	Monosulfosäuren,	94%	Disulfosäuren,	10%	2,6-Disulfosäure
Versuch 3 gab	100%	Disulfosäuren,	19%	2,6-Disulfosäure	
Versuch 4 gab	100%	Disulfosäuren,	22%	2,6-Disulfosäure	
Versuch 5 gab	100%	Disulfosäuren,	24%	2,6-Disulfosäure	
Versuch 6 gab	100%	Disulfosäuren,	27%	2,6-Disulfosäure	

Die 2,6-Disulfosäure wurde immer als Bariumsalz bestimmt und der Gehalt an Bariumsulfat nach bekannten Methoden berechnet. Das Filtrat der 2,6-Fällung bestand immer aus einem Gemische von 2,7- und 1,6-Disulfosäure, und zwar gelang es uns, daraus immer ungefähr zwei Drittel bis drei Viertel an 2,7-Disulfosäure rein zu gewinnen, und aus dem Filtrate der 2,7-Disulfosäure gelang es uns nach verschiedenen Krystallisationen, reines 1,6-Disulfochlorid zu gewinnen. Wir glauben, dass man ungefähr 25% 2,6-Disulfosäure, 65% 2,7-Disulfosäure und 10% 1,6-Disulfosäure erhält, aber diese Annahme ist nur angenähert richtig, und kann nicht durch genaue Zahlen belegt werden, weil die 2,7- und die 1,6-Disulfosäure Salze von sehr ähnlicher Löslichkeit bilden. Sicher ist, dass es niemals gelingt, ausschliesslich 2,6-Disulfosäure zu gewinnen, wie *Ebert* und *Merz* annahmen, und wir erhielten nie mehr als 27% dieser Säure, welche nach *Ebert* und *Merz* als einziges Produkt auftreten sollte, wenn man nach den Angaben von Versuch 6 arbeitet. Wir haben auch eine Reihe von Versuchen gemacht, um die Einwirkung des Wassers auf die Isomerieverhältnisse zu untersuchen, aber der Einfluss des Wassers scheint unbedeutend.

Umlagerungen.

*Euves*¹⁾ hat in seiner grossen Arbeit gezeigt, dass sich immer ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen der 1- und der 2-Naphthalinsulfosäure einstellt. Wir finden, dass ganz entsprechende Verhältnisse zwischen den verschiedenen Naphthalindisulfosäuren bestehen. Die untenstehende Tabelle gibt einen guten Überblick über die Verhältnisse, welche beim Erhitzen der reinen Disulfosäuren auftreten. Es muss noch erwähnt werden, dass genaue Versuche ergaben, dass die Fällung sowohl des 1,5- als auch des 2,6-naphthalindisulfosauren Bariums auch in Gegenwart von andern Isomeren sozusagen quantitativ verläuft, besonders, wenn ein kleiner Überschuss an Bariumchlorid zur Fällung verwendet wird.

¹⁾ *Euves*, R. 28, 298 (1909).

Umlagerung der reinen 1,5-Disulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure.

Es wurde immer $\frac{1}{30}$ Molekel Tetrahydrat, gelöst in 30 gr Schwefelsäure, angesetzt (d. s. 12 gr in 30 gr Schwefelsäure).

a) Zeitversuche:

Es wurde gefunden nach 8 Stunden bei 100° 85% 1,5-Säure

Es wurde gefunden nach 16 Stunden bei 100° 72% 1,5-Säure

Es wurde gefunden nach 24 Stunden bei 100° 71% 1,5-Säure

Bei diesen drei Versuchen war die Konzentration der Schwefelsäure durch das Hydratwasser ungefähr 93% H_2SO_4 .

Der gleiche Versuch, ausgeführt in Schwefelsäure von 100% während 8 Stunden, ergab 86% 1,5-Säure

Mit Schwefelsäure von 80% dagegen 88% 1,5-Säure

Es ist also kein Einfluss des Wassers bemerkbar.

b) Temperaturversuche:

Angesetzt wieder $\frac{1}{30}$ Mol. 1,5-Disulfosäure und 30 gr Schwefelsäure.

Temperatur	Dauer	H_2SO_4	Ausbeute an 1,5-Bariumsals	2,6-Salz
40	} 8 Stunden	100 %	99 %	—
40		93 %	99 %	—
70		93 %	97 %	—
100		93 %	85 %	—
130		93 %	—	—
160		93 %	—	20 %

Es geht aus dieser Zusammenstellung hervor, dass bei 130° weder 1,5- noch 2,6-Disulfosäure gebildet wird.

Umlagerung der 1,6-Disulfosäure.

Reine 1,6-Disulfosäure, $\frac{1}{30}$ Mol., mit 30 gr Schwefelsäure (93-proz.), während 8 Stunden auf 160° erhitzt gab, genau wie die reine 1,5-Disulfosäure, 21% 2,6-Disulfosäure.

Umkehrung der Umlagerung.

$\frac{1}{30}$ Mol. 2,6-Bariumsals wurde 8 Stunden lang wie im vorstehenden Versuch auf 160° erhitzt, worauf die überschüssige Schwefelsäure mit Kreide entfernt und mit Soda das Natriumsals der Sulfosäuren hergestellt wurde. Es wurden darauf aus dem Filtrate mit Bariumchlorid

87% des reinen 2,6-Bariumsalzes zurückerhalten, und aus dem Filtrate dieser Fällung gelang es, ganz reines 2,7-Sulfochlorid vom Smp. 158° zu gewinnen. Es geht aus diesem Versuche hervor, dass die Disulfosäuren ein Gleichgewicht bilden, welches sich jedoch langsamer nach den 2,7- und 1,6-Isomere zu verschieben scheint. Genauere Versuche sind nötig, um diese Verhältnisse aufzuklären.

Nachweis der 2-Naphthalinmonosulfosäure neben anderen Naphthalinsulfosäuren.

Zum Nachweis der 2-Naphthalinmonosulfosäure neben andern Naphthalinsulfosäuren verfährt man wie folgt. Man stellt die Gesamtnatriumsalze dar und chloriert diese mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid durch Erwärmen auf dem Wasserbad während 8 Stunden. Die erhaltenen Chloride werden mit überschüssigem Ammoniak unter Rückfluss während 4 Stunden erhitzt. Die Ausbeute beträgt sowohl bei der Chlorierung als auch der Amidierung rund 95% der Theorie. Die erhaltenen Amide werden in 20-proz. Natronlauge gelöst, filtriert, und mit verdünnter Salzsäure rein ausgefällt.

Trennung des 2-Amides von den andern Amiden.

Man löst 1 gr des Amidgemisches in 5 cm³ 20-proz. Natronlauge und kühlt die klare Lösung durch Einstellen in Eiswasser auf 0°. Das Natriumsalz des 2-Amides scheidet sich, besonders bei Kratzen der Gefässwände, in der Form glänzender Blättchen aus. Nach drei Stunden filtriert man durch einen Goochtiel, deckt mit Alkohol und wägt das Natriumsalz.

Verwendete Amide:

1,00 gr β -Amid + 1,00 gr α -Amid.	Erhaltenes Amid 0,95 gr Smp. 213°
1,00 gr β -Amid + 1,00 gr 1,5-Amid.	Erhaltenes Amid 0,95 gr Smp. 213°
1,00 gr β -Amid + 1,00 gr 1,6-Amid.	Erhaltenes Amid 0,96 gr Smp. 213°
1,00 gr β -Amid + 1,00 gr 2,7-Amid.	Erhaltenes Amid 0,95 gr Smp. 213°
1,00 gr β -Amid + 1,00 gr 2,6-Amid.	Erhaltenes Amid 0,94 gr Smp. 213°

Bemerkung über die Naphthalindisulfosäure-2,6.

Das Calciumsalz der Naphthalindisulfosäure-2,6 wird, wie schon Ebert und Merz fanden, beim Erhitzen auf ca 125° sozusagen unlöslich. Wir finden, dass es gelingt, das anhydrierte Calciumsalz leicht aus

wässriger Lösung abzuschneiden, wenn die Lösung des Salzes, allein oder im Gemenge mit andern Calciumsalzen, im geschlossenen Gefässe auf 130° erhitzt wird. Die Abscheidung ist quantitativ.

Das Bariumsalz der 2,6-Naphthalindisulfosäure enthält, wie das 1,5-Bariumsalz, genau 1 Molekel Wasser. Es ist noch schwerer löslich als das 1,5-Bariumsalz. Genaue Messungen liegen noch nicht vor.

Zürich, Org.-techn. Labor. d. Eidgen. Technischen Hochschule.

Über die Naphthylamindisulfosäuren 2,5,7 und 2,6,8

von

Hans Eduard Fierz-David und Maurice Braunschweig.

(16. X. 23.)

Die technische Bedeutung der isomeren Naphthylamindisulfosäuren 2,5,7 und 2,6,8 veranlasste uns, diese Verbindungen etwas näher zu studieren und insbesondere zu versuchen, ob es nicht möglich sei, ein Trennungungsverfahren aufzufinden, welches den bis dahin bekannten überlegen sei. Zu diesem Zwecke wurden die reinen freien Disulfosäuren hergestellt und daraus wurde eine grössere Zahl von Salzen gewonnen. Es zeigte sich, dass es möglich ist, mittelst der Magnesiumsalze eine befriedigende Trennung zu erzielen, die jedoch der a. a. O.¹⁾ beschriebenen kaum überlegen ist.

Die erhaltenen Säuren und die Krystalle der ganz reinen Verbindungen zeichnen sich, wie fast immer bei Naphthalinverbindungen, durch prächtige Formen aus, und wir danken Herrn Dr. *Widmer*, Assistenten Herrn Prof. Dr. *Paul Niggli's*, für die Herstellung der Zeichnungen und die Beschreibung der Krystalle.

Nachstehende Tabelle zeigt die Löslichkeiten der erhaltenen Säuren und Salze bei 20°.

¹⁾ *Fierz*, Farbenchemie II. Auflage, pag. 43.

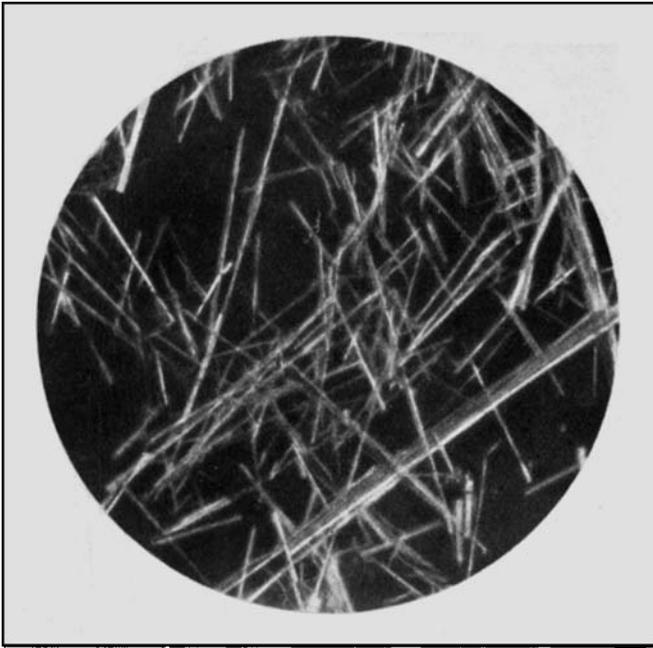


Fig. 1
2,5,7-Naphthylamindisulfosäure
60 mal vergrößert.

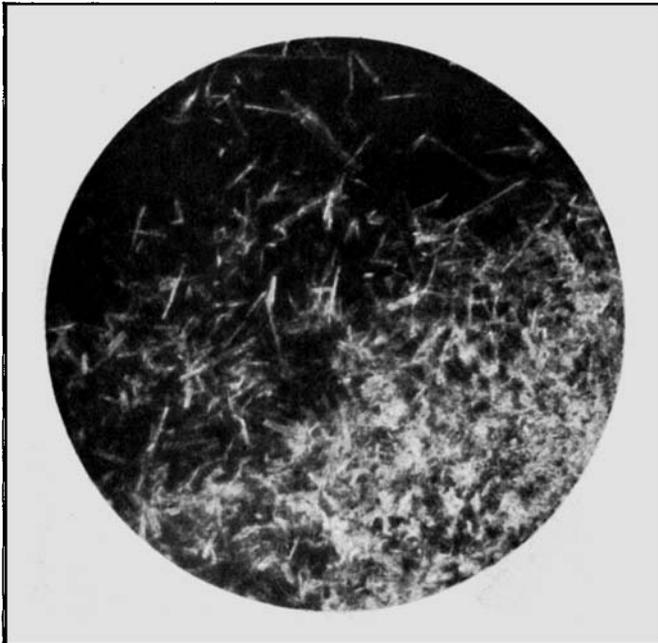


Fig. 3
2,6,8-Naphthylamindisulfosäure

Tabelle

Löslichkeit der Naphthylamindisulfosäuren 2,5,7 und 2,6,8 und deren Salze bei 20° C. in 100 gr gesättigter Lösung

		2,5,7			2,6,8
$C_{10}H_5NH_2(SO_3)_2H_2$	+ 5 H_2O	22,97	$C_{10}H_5NH_2(SO_3)_2H_2$	+ 4 H_2O	9,24
Na	+ 6 H_2O	72,2	Na	+ 3 H_2O	59,04
Na (sauer)	+ 4 H_2O	7,91	Na (sauer)	+ 4 H_2O	7,46
K	+ 2 H_2O	63,9	K	+ 2 H_2O	51,6
K (sauer)	+ 4 H_2O	2,58	K (sauer)	+ 2 H_2O	2,47
NH_4	+ 3 H_2O	68,1	NH_4	+ 2 H_2O	70,35
Mg	+ 8 H_2O	21,09	Mg	+ 8 H_2O	8,7
Ca	+ 4 H_2O	40,2	Ca	+ 3 H_2O	29,1
Sr	+ 4 H_2O	29,48	Sr	+ 3 H_2O	20,8
Ba	+ 3 H_2O	22,7	Ba	+ 3 H_2O	12,0
Zn	+ 8 H_2O	39,4	Zn	+ 8 H_2O	34,5
Pb	+ 6 H_2O	48,1	Pb	+ 1 H_2O	44,5
Co	+ 8 H_2O	29,4	Co	+ 8 H_2O	27,96
Ni	+ 6 H_2O	35,5	Ni	+ 6 H_2O	33,2

Experimentelles.

Herstellung der reinen Naphthylamindisulfosäuren 2,5,7 und 2,6,8.

192 gr fein pulverisiertes, trockenes β -Naphthylaminsulfat werden in 750 gr Schwefelsäure-monohydrat unter gutem mechanischem Rühren in der Weise eingetragen, dass die Temperatur unter 60° bleibt. Hierzu benötigt man ungefähr 40 Minuten. Darauf erwärmt man noch eine Stunde auf 40°, wodurch die Base einmal sulfuriert wird. Eine Probe löst sich ohne Trübung in verdünnter Sodalösung auf. Nun gibt man vorsichtig innert ungefähr einer Stunde, unter äusserer Kühlung, 700 gr rauchende Schwefelsäure von 62,4% SO_3 hinzu und steigert, wenn alles gemischt ist, die Temperatur langsam auf 85°. Nach im ganzen drei Stunden ist vollkommene Disulfuration eingetreten, was man daran erkennt, dass nun eine Probe in der 10-fachen Wassermenge klar und bleibend löslich ist. Sowie dieser Punkt erreicht ist, setzt man die Erwärmung noch 8 Stunden fort, wobei man in der letzten Stunde noch auf 90° geht. Durch diese energische Einwirkung von Schwefeltrioxyd wird die Naphthylamindisulfosäure 2,5,7, sowie die Naphthylamindisulfosäure 2,1,5 glatt in die identische Trisulfosäure 2,1,5,7 übergeführt. Diese Sulfosäure ist ausserordentlich leicht löslich und kann zudem durch blosses Erwärmen wieder zur Naphthylamindisulfosäure 2,5,7 hydrolysiert werden. Die Masse wird nun auf 60° abgekühlt und unter stetem mechanischen Rühren in eine Mischung von 1300 gr Wasser und 1300 gr Eis gegossen. Die Temperatur be-

trägt, wenn alles gemischt ist, ca. 60°. Die Naphthylamindisulfosäure 2,6,8 fällt innert vier Stunden quantitativ aus, während die Naphthylamintrisulfosäure 2,1,5,7 ganz in Lösung bleibt. Man filtriert ab, presst sehr gut unter der Spindelpresse ab, und fällt die 2,6,8-Disulfosäure in folgender Weise um. Man löst den Presskuchen in der zehnfachen Menge siedenden Wassers und versetzt die klare Lösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure. Die Naphthylamindisulfosäure 2,6,8 fällt als Tetrahydrat aus und wird nach 24 Stunden abfiltriert. Durch Wiederholung dieser Reinigungsoperation gelingt es leicht, ein vollkommen schwefelsäurefreies Produkt zu erhalten. Man erhält im ganzen gegen 125 gr reine 100-proz. 2,6,8-Disulfosäure, oder ca. 41,3% der Theorie. Im Exsiccator, über 35-proz. Natronlauge, wird die anhaftende Salzsäure innert 8 Tagen ganz entfernt.

Die Mutterlauge der ersten Fällung wird eine Stunde unter Rückfluss gekocht und darauf erkalten gelassen. Innert 24 Stunden fällt das Pentahydrat der Naphthylamindisulfosäure 2,5,7 aus. Es wird genau gleich aufgearbeitet wie bei der 2,6,8-Säure beschrieben, nur braucht man zur vollständigen Fällung auf einen Teil wässrige Lösung zwei Teile konzentrierte Salzsäure, so dass eine ca. 20-proz. Salzsäure entsteht.

Man erhält ungefähr gleiche Teile der beiden isomeren Disulfosäure, oder rund 41% 2,6,8-Disulfosäure und 43% 2,5,7-Disulfosäure. Je nach der Arbeitsweise bekommt man etwas mehr oder weniger. In den Mutterlauge verbleiben ca. 16% Restsäuren und verloren gehen 1—1,5% der Theorie.

Die *Salze* dieser reinen Säuren wurden durch Auflösen reiner Carbonate erhalten. Die filtrierten Lösungen wurden auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis sich eine Krystallhaut bildete, darauf gab man etwas Wasser hinzu und liess an einem kühlen Orte krystallisieren. Die Mutterlauge wurde zur Bestimmung der Löslichkeit benutzt, wobei ein gewogener Teil zur Trockene verdampft und bei 125° getrocknet wurde.

Der Kürze halber ist hier auf die Wiedergabe der analytischen Daten ganz verzichtet, weil diese bereits in der Dissertation von *Maurice Braunschweig* in allen Einzelheiten beschrieben sind.

A. *Die Naphthylamindisulfosäure 2,5,7 und deren Salze.*
(Die Löslichkeiten findet man in der Tabelle).

Die freie 2,5,7-Säure krystallisiert in langen, schön ausgebildeten rhombischen Nadeln (siehe Figur 1), wenn sie aus salzsaurer Lösung erhalten wird. Dagegen erscheint sie in glänzenden Blättchen, wenn sie aus Wasser krystallisiert. Im Vakuumexsiccator verliert die Substanz nach und nach einen Teil des Krystallwassers.

Die Naphthylamindisulfosäure 2,5,7 enthält genau 5 Mol. Wasser, welche bei 120° zum Teil, bei 150° vollständig abgegeben werden. Die wässrige Lösung bläut Kongopapier wie verdünnte Schwefelsäure. Es war nicht möglich, durch die bekannten Methoden der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit befriedigende Zahlen zu erhalten, welche gestatten, die Stärke der Säure sicher anzugeben.

Das Natriumsalz enthält sechs Mol. Wasser, $C_{10}H_5NH_2(SO_3)_2Na_2 + 6 H_2O$. Es krystallisiert in feinen, verfilzten Nadeln, welche in der Hand im eigenen Krystallwasser schmelzen. (Löslichkeit siehe Tabelle.) Die letzte Molekel Wasser entweicht erst bei 150°.

Das saure Natriumsalz + 4H₂O krystallisiert in garbenförmigen rhombischen Nadeln.

Das neutrale Kaliumsalz + 2H₂O verliert bei 120° alles Wasser. Es bildet Rosetten rhombischer Nadeln.

Das saure Kaliumsalz + 4H₂O gibt bei 120° drei Wassermolekeln, bei 150° alles Wasser, ab. Es bildet feine, kurze, rhombische Prismen.

Das Ammoniumsalz + 3H₂O bildet rhombische Prismen und gibt bei 120° alles Wasser ab.

Die Erdalkalisalze krystallisieren alle monoklin.

Das Calciumsalz krystallisiert mit vier Molekeln Wasser, die bei 120° zu 75%, bei 150° ganz abgegeben werden. Der Habitus dieses Salzes ist pseudo-hexagonal. Siehe Figur 2.

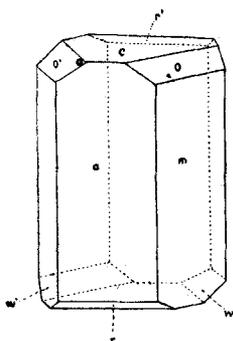


Fig. 2.

Calciumsalz der
2,5,7-Naphthylamindisulfosäure.
Monoklin-pseudo-hexagonal.
a (100), m (110), o (111) w ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)
r (10 $\bar{1}$), c (001), a : m = fast 60°

Das Strontiumsalz krystallisiert ebenfalls mit 4 Molekeln Wasser, die sich bei Erwärmen genau wie jene des Calciumsalzes verhalten.

Das Bariumsalz enthält nur drei Molekeln Wasser, die merkwürdigerweise alle schon bei 120° entweichen.

Das Magnesium-, Zink- und Kobalt-salz enthalten je 8 Molekeln Wasser, während das Blei- und das Nickelsalz deren 6 enthalten. Sie alle bilden schön ausgebildete rhombische Nadeln oder Prismen, von denen die Magnesiumverbindung durch eine oft kraterförmige Anordnung gekennzeichnet ist.

B. Die Naphthylamindisulfosäure 2,6,8 und deren Salze.

Die freie Naphthylamindisulfosäure 2,6,8 + 4H₂O bildet kleine, feine monokline Nadeln, die eine Auslöschungsschiefe von 11—13° aufzeigen (010). (Siehe Figur 3.) Sie verhält sich im übrigen genau gleich wie die 2,5,7-Säure, dagegen nimmt sie im Gegensatz zu jener in wässriger Lösung mit Natriumhypochlorit gar kein Brom auf, wogegen die 2,5,7-Säure genau ein Bromatom addiert, unter gleichzeitiger Bildung von HBr.

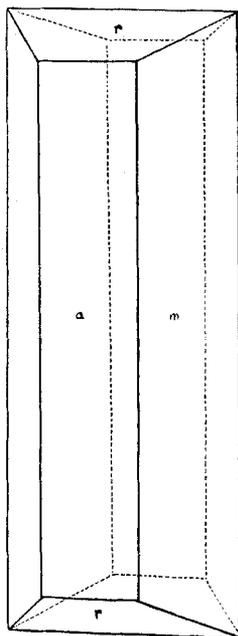


Fig. 4.

Saures Kaliumsalz der
2,6,8-Naphthylamindisulfosäure.
Prisma (110), vorderes
Pinakoid (100), Doma α (011).

Das normale Natriumsalz der 2,6,8-Säure bildet aus sehr konzentrierten wässrigen Lösungen schöne, ausgebildete Prismen, welche 3 Molekeln Wasser enthalten, von denen bei 120° zwei, bei 150° das dritte abgegeben wird.

Das saure Natriumsalz enthält 4 Molekeln Wasser, die bei 120° ganz abgegeben werden. Es bildet feine, lange Nadeln.

Das neutrale Kaliumsalz bildet schöne, glänzende Prismen mit 2 Molekeln Wasser, welche bei 120° ganz entweichen.

Das saure Kaliumsalz mit 2 Molekeln Wasser ist dadurch ausgezeichnet, dass es sein Wasser nicht vollständig abgibt, auch beim langen Erwärmen auf 150°. Es kristallisiert in sehr schönen, langen, rhombischen Krystallen (siehe Figur 4).

Das Ammoniumsalz enthält 2 Molekeln Wasser und ist monoklin.

Die Erdalkalisalze sind isomorph, monoklin und auch das Zink- und das Kobaltsalz gehören in die gleiche Reihe. Es sind tafelige Krystalle, welche in zwei verschiedenen Typen I und II auftreten (siehe Figur 5 und 6).

Das Calcium-, Strontium- und Bariumsalz enthalten je 3 Molekeln Wasser, wogegen das Zinksalz und das Kobaltsalz, obschon in die gleiche Reihe gehörend, deren 8 enthalten. Die Erdalkalisalze verlieren bei 120° 2 Molekeln Wasser, bei 150° alles Wasser, das Zinksalz

und das Kobaltsalz verlieren bei 120° 6 Molekeln Wasser, bei 150° alle 8 Molekeln.

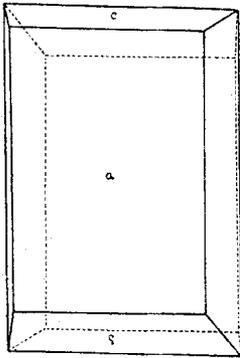


Fig. 5.

Typus I der monoklinen Salze
der 2,6,8-Naphthylamindisulfo-
säure. Ca-Salz.

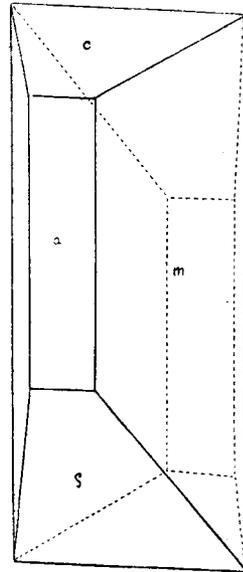


Fig. 6.

Typus II der monoklinen Salze
der 2,6,8-Naphthylamindisulfo-
säure. Zinksalz.

Das Bleisalz enthält 1 Molekel Wasser und bildet kugelige Aggregate kleiner Nadeln (rhombisch?). Das Wasser entweicht schon bei 120° .

Das Nickelsalz enthält 6 Molekeln Wasser und bildet grüne, strahlige, monokline Prismen. Bei 150° entweicht alles Wasser, wobei das Salz, wie auch das 2,5,7-Salz, hellgelb wird.

Zürich, Org.-techn. Labor. d. Eidgen. Techn. Hochschule.

Eine titrimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Natriums

von

Hans Müller.

(26. X. 23.)

Die Erkenntnis, dass die Bestimmung des Mineralstoffwechsels von ebenso grosser wissenschaftlicher wie praktischer Bedeutung ist, hat zur Ausarbeitung einer Anzahl mikrochemischer Bestimmungsmethoden geführt. Da es sich gezeigt hat, dass die Elemente in einem regulierten Gleichgewicht zueinander stehen, ist möglichst vollständige Bestimmung aller Komponenten erwünscht. Anlässlich einer grösseren Untersuchung über Ionenantagonismen im Blut in unserem Laboratorium zeigte sich von neuem der Mangel einer raschen, zuverlässigen Methode zur Bestimmung von Natrium. Wohl ist in letzter Zeit eine ganze Anzahl diesbezüglicher Arbeiten erschienen, die aber alle entweder nicht einwandfreie Resultate ergeben, oder aber zu zeitraubend sind, um sich für grössere Reihenversuche zu eignen, bei denen im Interesse einer Bilanzfestsetzung viele Bestimmungen der verschiedenartigsten Stoffe nebeneinander ausgeführt werden müssen. Von den heute gebräuchlichsten Methoden zur quantitativen Bestimmung von Natrium im Serum seien folgende kurz besprochen:

Kramer und *Tisdall*¹⁾ fällen das Natriumion direkt im Serum oder im enteissigten Blutfiltrat mit einer geeigneten Lösung von Kaliumpyroantimoniat in 30-proz. alkoholischer Lösung als Natriumpyroantimoniat, waschen mit 30-proz. Alkohol und wägen nach dem Trocknen bei 110° als $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Fehler 2,5%. Die Methode ist einfach und bequem, und ein grosser analytischer Fortschritt, leidet aber unter verschiedenen Mängeln:

1. Wenn der 95-proz. Alkohol nach der Fällung mit Kaliumpyroantimoniat nicht äusserst vorsichtig zugesetzt wird, so fallen Eiweisskörper ebenfalls aus und werden später mitgewogen.

2. Die Verf. geben selbst an, dass in der alkalischen Lösung auch Calciumphosphat gefällt wird, das aber wegen der geringen Menge keinen wesentlichen Fehler bedingen soll (ca. 0,6%). Diese Überlegung

¹⁾ Journ. of biol. Chem. **46**, 467—473 (1921).

ist richtig, solange normale Verhältnisse vorliegen. Sobald aber das Verhältnis $\text{Na}:\text{Ca}:\text{PO}_4$ — sei es in pathologischen Fällen oder nach Injektion der genannten Ionen — sich zugunsten letzterer ändert, so werden die Resultate nach unseren Beobachtungen vollkommen unbrauchbar. Das gleiche gilt übrigens auch bezüglich des Magnesiums.

3. Das Filtrieren kleiner Mengen Niederschläge durch Goochziegel ist leicht mit geringen Verlusten verbunden und das Trocknen und Wägen bis zur Gewichtskonstanz eine zeitraubende Arbeit, besonders wenn es sich um Serienbestimmungen handelt.

Nach einer Arbeit von *M. Richter-Quittner*¹⁾ können diese Mängel zum Teil behoben werden. Die Verfasserin verdünnt 5 cm³ Blut, Plasma oder Serum und dampft nach der Ultrafiltration wieder ein. Im eingengten Filtrat wird die Phosphorsäure abgeschieden und das neue Filtrat in der Siedehitze zur Fällung des Calciumions mit Ammoniumoxalat versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wird filtriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, und durch gelindes Glühen werden die Ammoniumsalze vertrieben. Der Rückstand mit Wasser aufgenommen ist nun zur Natriumbestimmung nach *Kramer* und *Tisdall* vorbereitet. Wohl ist diese Methodik viel allgemeiner anwendbar als die nach *Kramer* und *Tisdall*; für klinische Untersuchungen ist sie aber viel zu langwierig und kann überdies nur von geübten Analytikern mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden. (Nebenbei soll an dieser Stelle auf einen Druck- oder Rechnungsfehler aufmerksam gemacht werden. In der zitierten Arbeit *M. Richter-Quittner*, S. 421, 6. und 7. Zeile von unten steht: 11,98 mgr $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ entsprechen 1 mgr Na, statt 11,08 mgr $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ entsprechen 1 mgr Na. Der gleiche Fehler zeigt sich auch im Referat in den *B. d. ges. Phys. u. Pharm.* 17, 498²⁾.)

Endlich sei noch die Methode von *Doisy* und *Bell* erwähnt³⁾. Die Verf. zerstören die organischen Substanzen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure, oder mit verdünnter Trichloressigsäure, und fällen die Eisensalze und Phosphate aus. Im Filtrat wird das Natrium als schwerlösliches, komplexes Natrium-Cäsium-Wismut-nitrit, $9 \text{CsNO}_2 \cdot 6 \text{NaNO}_2 \cdot 5 \text{Bi}(\text{NO}_2)_3$ gefällt, und in einer von Schwefelwasserstoff befreiten Leuchtgasatmosphäre 24—48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird filtriert, getrocknet

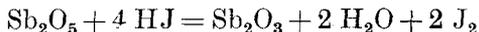
¹⁾ *Bio. Z.* 133, 417—431 (1923).

²⁾ Legt man der Berechnung das heute geltende Atomgewicht des Antimons von 120,2 zugrunde, so ist die genaue Umrechnungszahl 11,054 (1 gr : 0,4354).

³⁾ *Journ. of biol. Chem.* 45, 313—323 (1921).

und gewogen, oder zur kolorimetrischen Bestimmung in alkalischer Tartratlösung gelöst, mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin in essigsaurer Lösung versetzt und mit einer gleichbehandelten Standardlösung im Kolorimeter verglichen. Als dritte und beste Methode empfehlen die Verf. eine volumetrische Bestimmung des Niederschlags. Sie oxydieren ihn mit einer gemessenen Menge von 0,1-n. Kaliumpermanganat, entfärben mit 0,1-n. Oxalsäure und titrieren den Überschuss mit 0,1-n. Kaliumpermanganat zurück. Nach *M. Richter-Quittner* sollen aber nach dieser Methode keine brauchbaren Resultate erhalten werden. Von uns nachgeprüft wurde sie nicht, weil in den seltensten Fällen 5 cm³ Serum nur für die Natriumbestimmung zur Verfügung standen.

Alle diese besprochenen Methoden leiden an dem gemeinsamen Nachteil, dass sie nicht zur Mikrobestimmung ausgearbeitet werden können, und für Reihenuntersuchungen zu viel Zeit beanspruchen. Es besteht aber die Möglichkeit, in dem in der Hauptsache nach *Kramer* gefällten Natriumpyroantimoniat das Antimon volumetrisch zu bestimmen¹⁾. Die Fällung ist in 2 Stunden beendet, und die Schwerlöslichkeit dieses Salzes in 30-proz. Alkohol lässt die Möglichkeit bestehen, auch mikrometrisch genaue Resultate zu erzielen. Nach *A. Weller*²⁾ kann das fünfwertige Antimon nach folgendem Schema jodometrisch bestimmt werden:



Die fünfwertige Antimonverbindung wird mit Kaliumjodid und konz. Salzsäure zersetzt, das Jod im bekannten *Bunsen*'schen Apparat in eine mit Kaliumjodid beschickte Vorlage destilliert und mit Natriumthiosulfat titriert. Die Methode liefert ausgezeichnete Resultate. Gegen die Möglichkeit einer direkten Titration des Jods ohne vorherige Destillation fanden wir in der Literatur nur die Mitteilung *v. Knorre*'s³⁾. Nach seinen Beobachtungen findet ein fortwährendes Nachbläuen statt, so dass der Endpunkt nicht scharf zu fassen ist. Er schliesst daraus: „dass die Umsetzung in der Kälte zwischen Antimonpentachlorid und Jodkalium keine vollständige ist, oder wenigstens nur langsam erfolgt.“ Zahlreiche Versuche unsererseits bestätigten teil-

¹⁾ Ich verwende also das gleiche Prinzip, das *St. Gadiant* (Helv. **6**, 729) bei der Mg-Bestimmung verwandt hat. In seiner Arbeit ist auf Seite 733, Zeile 3 von unten 7,83 zu lesen (statt 8,83).

²⁾ *A.* **213**, 364 (1882); *W. D. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie II, 585 (1921).

³⁾ *Z. ang. Ch.* **1888**, 156.

weise diese Beobachtung. Es zeigte sich aber, dass sich unter gewissen Bedingungen auch in der Kälte eine vollständige Zersetzung erzwingen lässt, und der Umschlag ohne ein Nachbläuen mit der nötigen Schärfe eintritt. Systematische Untersuchungen führten zum Resultat, dass sowohl die Konzentration der Salzsäure als auch die des Kaliumjodids eine wesentliche Rolle spielen, und dass nur innerhalb gewisser Grenzen genaue Resultate erzielt werden. Einen Einblick in diese Verhältnisse soll in den beiden folgenden Tabellen ein Auszug aus den Protokollen geben.

Lösungen: $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6 H_2O$: 2,0 gr im Liter; HCl: 36%

I. Einfluss der Salzsäurekonzentration bei einem zweifachen Überschuss an Kaliumjodid.

No.	Konz. der Salzsäure	cm ³ $K_2H_2Sb_2O_7$	cm ³ 0,01-n. Thiosulfat		Umschlag
			gef.	ber.	
1	1%	2	0,56	3,57	scharf *)
2	2%	2	1,37	3,57	scharf *)
3	3%	2	2,80	3,57	scharf *)
4	4%	2	3,12	3,57	scharf *)
5	5%	2	3,44	3,57	scharf
6	6%	2	3,51	3,57	scharf
7	7%	2	3,55	3,57	scharf
8	8%	2	3,56	3,57	scharf
9	9%	2	3,57	3,57	scharf
10	10%	2	3,90	3,57	weniger scharf
11	11%	2	4,42	3,57	undentlich
12	12%	2	4,63	3,57	undentlich

*) sofort Nachbläuung.

II. Einfluss des Kaliumjodids bei einer Salzsäurekonzentration von 9%.

No.	Überschuss an KJ	cm ³ $K_2H_2Sb_2O_7$	cm ³ 0,01-n. Thiosulfat		Umschlag
			gef.	ber.	
1	1,5	2	3,57	3,57	sehr scharf
2	2,3	2	3,56	3,57	sehr scharf
3	3,6	2	3,57	3,57	sehr scharf
4	4,5	2	3,58	3,57	weniger scharf
5	5,1	2	3,67	3,57	schlecht
6	6,4	2	3,90	3,57	schlecht

Tabelle I zeigt, dass bei einer Salzsäurekonzentration von 7—9% vollständige Zersetzung bei sehr scharfem Umschlag stattfindet, während nach Tabelle II mehr als die vierfache der berechneten Menge an Kaliumjodid den Umschlagspunkt so unscharf macht, dass leicht übertitriert wird. Unter Beobachtung dieser Versuchsbedingungen wurden alle weiteren Versuche ausgeführt.

A. Natriumbestimmung in abgewogenen Mengen $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Die gewogene Substanz (0,1—0,3 gr.) wird in einem 100 cm³-Erlenmeyerkolben mit soviel cm³ einer 20-proz. Kaliumjodidlösung versetzt, dass mindestens die berechnete Menge, höchstens aber ein 4-facher Überschuss vorhanden ist (0,1 gr $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 0,1306$ gr KJ). Dann wird mit 5 cm³ konz. Salzsäure (36%) zersetzt, mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 20 cm³ verdünnt, und unter zeitweiligem Umschütteln 10 Minuten stehengelassen. Nach dieser Zeit wird mit 20 cm³ 5—8-proz. Salzsäure verdünnt und mit 0,1-n. Natriumthiosulfat titriert. Zur Berechnung wird die gefundene Anzahl cm³ Thiosulfat multipliziert mit

0,01271, um gr $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, oder
0,00115, um gr Na zu erhalten.

Folgende Zusammenstellung gibt einen Auszug der Resultate, die nach dieser Vorschrift erhalten wurden.

No.	cm ³ 0,1-n. Thiosulfat	gr $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		gefunden in % der angewendeten Menge
		gef.	abgewogen	
1	14,2	0,1805	0,1808	99,83 %
2	11,2	0,1424	0,1430	99,55 %
3	17,4	0,2212	0,2202	100,4 %
4	15,6	0,1983	0,1995	99,4 %
5	15,5	0,1970	0,1975	99,75 %
6	10,5	0,1335	0,1327	100,6 %
				Mittel: 99,92 %

B. Jodometrische Bestimmung kleiner Mengen $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Die Mikromethode gestaltet sich im Prinzip genau gleich, nur wird an Stelle der 20-proz. Kaliumjodidlösung eine solche von 2% verwendet und das ausgeschiedene Jod mit 0,01-n. Thiosulfat bestimmt.

Zur Titration wurde eine in 0,01 cm³ geteilte 2 cm³-Präzisionsbürette verwendet. Die analysierte Lösung enthielt im Liter 2 gr reinstes Kaliumpyroantimoniat. 1 mgr dieses Salzes verlangt theoretisch 1,23 mgr KJ, d. h. 0,1 cm³ der 2-proz. Kaliumjodidlösung mit einem genügenden Überschuss. Je 1 cm³ der 0,2-proz. Versuchslösung wurde mit 0,1 cm³ 2-proz. KJ-Lösung und 0,5 cm³ konz. Salzsäure zersetzt. Nach 10 Minuten wurde mit 0,9 cm³ Wasser verdünnt und mit 0,01-n. Thiosulfat titriert. Die gefundene Anzahl cm³ Thiosulfat mit 1,3515 multipliziert gibt mgr K₂H₂Sb₂O₇ · 6 H₂O. Nach dieser Methode erhielten wir folgende Resultate:

No.	cm ³ 0,01-n. Thiosulfat	mg K ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇ · 6 H ₂ O		gefunden in % der angewendeten Menge
		gef.	angewendet	
1	1,47	1,987	2,000	99,35 %
2	1,46	1,973	2,000	98,65 %
3	1,48	2,000	2,000	100,00 %
4	1,475	1,993	2,000	99,65 %
5	1,47	1,987	2,000	99,35 %
6	1,47	1,987	2,000	99,35 %
				Mittel: 99,4 %

C. Natriumbestimmung in einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt.

Vorrätige Natriumchloridlösung: 0,6063 gr NaCl im Liter
entsprechend : 0,237 gr Na im Liter

1 cm³ dieser Lösung wird mit 2 cm³ Kaliumpyroantimoniatreagens und 0,6 cm³ (1/5 vom Gesamtvolumen) 95-proz. Alkohol in einem 20 cm³ fassenden Zentrifugierglas gefällt. Nach 2 Stunden wird kurze Zeit zentrifugiert und die überstehende klare Lösung mit einer feinen, nach oben umgebogenen Kapillare abgesaugt. Dann wird der Niederschlag mit 2 cm³ 30-proz. Alkohol aufgewirbelt, zentrifugiert, abgesaugt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Zur vollständigen Entfernung des Alkohols erwärmt man die Gläser auf dem Wasserbad kurze Zeit bei 80—100°. Nach dem Abkühlen wird für jedes erwartete mgr Na 1 cm³ 2-proz. Kaliumjodidlösung, 1 cm³ konz. Salzsäure und 2 cm³ Wasser zugesetzt und nach 10 Minuten titriert. Die durch Titration mit 0,01-n. Thiosulfat gefundene Anzahl cm³ mit 0,115 multipliziert ergibt mgr Natrium.

Beleganalysen:

No.	cm ³ 0,01-n. Thiosulfat	mgr Natrium		gefunden in % der angewendeten Menge
		gef.	ber.	
1	2,05	0,236	0,237	99,6 %
2	2,04	0,235	0,237	99,2 %
3	2,07	0,238	0,237	100,4 %
4	2,03	0,234	0,237	98,73 %

D. Einfluss von Magnesium-, Calcium- und Phosphation auf die jodometrische Natriumbestimmung.

Nach *M. Richter-Quittner*¹⁾ wird die Natriumfällung mit Kaliumpyroantimoniat durch die im Blut normalerweise vorhandenen Kationen und Anionen beeinflusst. Wie schon erwähnt, trifft das nach unseren Beobachtungen nur zu, wenn sich das Verhältnis dieser Ionen zum Natriumion stark ändert. Es lag nun nahe zu untersuchen, ob diese möglicherweise mitausfallenden Niederschläge auch die volumetrische Bestimmung des Natriumpyroantimoniats beeinflussen. Die Verhältnisse wurden so gewählt, dass zu einer Natriumchloridmenge von bekanntem Gehalt, die etwa derjenigen in 0,1 cm³ Serum entsprach, die 10—20-fache Menge des normalerweise in 0,1 cm³ Serum vorhandenen Magnesiumions, Calciumions und Phosphations zugesetzt wurde. Mit andern Worten, wurde das natürliche Verhältnis Na⁺:Mg⁺⁺, Na⁺:Ca⁺⁺, Na⁺:PO₄⁻⁻⁻ 10—20-fach zugunsten letzterer Ionen verschoben.

Die angewendeten Lösungen hatten folgenden Gehalt:

NaCl: 0,237 mgr Na in 1 cm³; MgCl₂: 0,096 mgr Mg in 1 cm³; CaCl₂: 0,224 mgr Ca in 1 cm³, KH₂PO₄: 0,100 mgr P in 1 cm³.

Versuchsbedingungen und Resultate sind in den beiden nächsten Tabellen zusammengestellt:

No.	Na Cl cm ³	Mg Cl ₂ cm ³	Ca Cl ₂ cm ³	KH ₂ PO ₄ cm ³	Kaliumpyro- antim.-Reagens cm ³	H ₂ O cm ³	Alkohol 95 % cm ³
1	1	—	—	—	1	3,0	1,0
2	1	—	—	—	1	3,0	1,0
3	1	0,5	—	—	1	2,5	1,0
4	1	1,0	—	—	1	2,0	1,0
5	1	—	0,5	—	1	2,5	1,0
6	1	—	1,0	—	1	2,0	1,0
7	1	—	—	0,5	1	2,5	1,0
8	1	—	—	1,0	1	2,0	1,0
9	1	0,5	0,5	0,5	1	1,5	1,0
10	1	1,0	1,0	1,0	1	—	1,0

¹⁾ Bio. Z. 133, 420 (1923).

Die weitere Behandlung geschah genau wie unter C beschrieben und ergab folgende Resultate:

No.	cm ³ 0,01-n. Thiosulfat	mgr Natrium		gefunden in % der angewendeten Menge
		gef.	ber.	
1	2,05	0,236	0,237	99,6 %
2	2,04	0,235	0,237	99,2 %
3	2,06	0,237	0,237	100,0 %
4	2,07	0,238	0,237	100,4 %
5	2,09	0,240	0,237	101,3 %
6	2,10	0,2415	0,237	101,9 %
7	2,06	0,237	0,237	100,0 %
8	2,07	0,238	0,237	100,4 %
9	2,08	0,239	0,237	100,8 %
10	2,09	0,240	0,237	101,3 %

Aus der Zusammenstellung geht deutlich hervor, dass bei der jodometrischen Bestimmung des Natriumpyroantimoniats die Anwesenheit von Calcium-, Magnesium- und Phosphat-ion keinen wesentlichen Fehler verursacht; ebenso wirken auch etwa mitausfallende Eiweiss Spuren, die *Cramer* und *Tisdall* neuerdings durch eine vorausgehende Fällung beseitigen, bei der jodometrischen Bestimmung des Natriumpyroantimoniats kaum störend.

E. Natriumbestimmung in kleinen Mengen Serum.

0,1 cm³ Serum oder Plasma wird in einem kleinen Zentrifugierrohr mit Wasser auf 1 cm³ verdünnt, mit 1 cm³ Kaliumpyroantimoniat und tropfenweise mit 0,4 cm³ 95-proz. Alkohol versetzt. Nach zwei Stunden wird zentrifugiert und weiter behandelt wie unter C beschrieben wurde. Da normalerweise in 0,1 cm³ Serum 0,3—0,4 mgr Natrium vorhanden sind, so wird einerseits auch bei anormal hohem Natriumgehalt ein Zusatz von 1 cm³ 2-proz. Kaliumjodidlösung immer genügen, und andererseits bei Anwesenheit von wenig Natrium der Überschuss an Kaliumjodid nie zu hoch sein. Auf Grund dieser Überlegung soll bei der Natriumbestimmung für je 0,1 cm³ Serum 1 cm³ 2-proz. Kaliumjodidlösung angewendet werden.

Zu diesen Versuchen wurde ein relativ natriumarmes Rinder-serum verwendet. Der Zusatz einer bekannten Kochsalzmenge sollte zeigen, ob das zugesetzte Natrium wieder gefunden wird.

No.	cm ³ 0,01-n. Thiosulfat	mgr Natrium		wieder gef.
		im Serum	zugesetzt	
1	2,3	0,265	—	—
2	2,32	0,267	—	—
3	3,35	0,385	0,1185	0,119
4	4,38	0,504	0,237	0,238

Wie mich Versuche lehrten, erübrigt sich eine vorherige Ent-eiweissung, weil man durch die mehr als zwanzigfache Verdünnung ein Ausfallen des Eiweisses unter den gegebenen Bedingungen ver-hindert.

F. Zur Kritik der bisherigen Abschätzung der Natriummengen.

Die Umständlichkeit der bisher zur Bestimmung des Natriums üblichen Methodik hat dazu geführt, dass man sich vielfach in der biochemischen Literatur mit der leicht ausführbaren Chlorbestimmung begnügte, und aus den gefundenen Chlormengen auf die vorhandene Menge Natriumion schloss. Dass das, wie zu erwarten ist, zu ganz falschen Resultaten führt, haben uns zahlreiche im hiesigen Institut mit der neuen Methodik angestellte Versuche gelehrt. Der Quotient Cl : Na schwankt nach unsern Bestimmungen im Serum zwischen 80% und 66%, d. h. zwischen rund 4 : 5 und 2 : 3, also um 17,5% und das ungefähre Mittel von etwa 3 : 4 kann nur als ganz allgemeine Durchschnittszahl für das Blutserum angesehen werden.

Wie stark individuelle Faktoren den Quotienten beherrschen, mögen die folgenden Protokolle aus zwei Versuchen erläutern, bei denen ein und dieselbe Massnahme — Blutentziehung —, die zu einer Abnahme beider Elemente führte, bei dem einen, dem wasserreicheren Tiere zu einer Abnahme, bei dem anderen, dem wasserärmeren Tier zu einer Zunahme des Quotienten führte.

I. Kaninchen:

Gewicht: 2600 gr.

$\frac{1}{2}$ Stunde vor der Operation 40 cm³ Wasser per Schlundsonde in den Magen.
Lokalanästhesie mit Novocain.

Blutentnahme je 20 cm ³	mgr Na in 100 cm ³ Serum	mgr Cl in 100 gr Serum	Cl	Cl-Äquivalent
			Na	Na-Äquivalent
1000	308	326	118,2	74,91
1030	265	254	111,7	70,81
1100	259	233	109,7	69,50
1130	251	230	111,9	70,96
			} 111,1	} 70,49

II. Kaninchen:

Gewicht: 2430 gr.

Lokalanästhesie mit Novocain.

Blutentnahme je 20 cm ³	mgr Na in 100 cm ³ Serum	mgr Cl in 100 cm ³ Serum	Cl	Cl-Äquivalent
			Na	Na-Äquivalent
915	319	372	116,6	75,64
945	303	355	117,1	76,00
1015	274	344	125,6	91,44

Basel, Physiologisch-chem. Anstalt der Universität.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1923.

Avril.

74. *Adam (F.)*. Zur Kenntnis des Abbaues und Umbaues von Krystallen. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
75. *Aellig (Clara)*. Über Komplexe mit Schwefeldioxyd. Diss. Bern (Prof. Ephraim).
76. *Amann (J.)*. Essais d'actino-réfractométrie. Lausanne, Bull. Soc. vaudoise des Sc. nat. **55**, 30.
77. *Asher (Leon)* und *Schneider (Carlo)*. Ein Beitrag zum Nachweis von Adrenalin im arteriellen Blut der Tiere. Bern, Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **133**, 373.
78. *Bakke (A.)* et *Honegger (P.)*. La détermination du poids spécifique du lait frais. Vevey. Soc. Nestlé. — Le lait, **3**, 3.
79. *Bamberger (E.)*, *Baum (Marie)* und *Schlein (Leo)*. Über β -Naphthochinon- α -diazid. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — J. pr. **105**, 266.
80. *Bamberger (E.)*, *Böckling (O.)* und *Kraus (E.)*. Über β -Naphthochinon- β -diazid. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — J. pr. **105**, 251.
81. *Bamberger (E.)* und *Wildi (S.)*. β -Naphthochinon- α -diazid und methylalkoholisches Kali. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — J. pr. **105**, 278.
82. *Battelli (F.)* et *Stern (L.)*. La carnisapidine dans les différents tissus animaux. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — C. R. Soc. de biologie, **88**, 575.
83. *Battelli (F.)* et *Stern (L.)*. Le sarcochromogène dans les différents tissus animaux. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — C. R. Soc. de biologie, **88**, 679.
84. *Baur (E.)*. Über Phasengrenzkkräfte. Zürich. Lab. für physikal. Chem. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **103**, 39.
85. *Flatt (Robert)*. Studie über Hydratation und Löslichkeit. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
86. *Henri (Victor)*. Production de bandes étroites et de bandes larges dans le spectre d'absorption des corps en solution et à l'état de vapeurs. Zurich. — C. R. **176**, 1142.
87. *Hess (W. R.)*. Die Rolle der Vitamine im Zellchemismus. Zürich. Physiol. Inst. der Univ. — H. **127**, 196.
88. *Jungkunz (Robert)*. Beitrag zur Kenntnis des Sangajols. Basel. — Seifensieder-Ztg. **49**, 790, 803.
89. *Jungkunz (Robert)*. Über Naphthensäuren, Naphthenseifen und einige analytische Beobachtungen an Naphthensäuren. Basel. — Seifensieder-Ztg. **50**, 165, 177.
90. *Karrer (P.)* und *Joos (B.)*. Das Lichenin. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — Bio. Z. **136**, 537.

91. *Koestler et Bakke (A.)*. Le contenu des matières solides du lait calculé et trouvé analytiquement. Liebefeld, Station laitière de recherches, et Vevey, Soc. Nestlé. — *Le lait*, **3**, 200.
92. *Kohlschütter (V.) und Sedelinovich (Vl.)*. Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Über homologe und substituierte Bildungsformen. Bern. Univ. — *Z. El. Ch.* **29**, 30.
93. *Lifschitz (J.) und Kalberer (Otto E.)*. Über Chemilumineszenz und thermochemisches Verhalten von Organomagnesiumverbindungen. Wädenswil. — *Z. ph. Ch.* **102**, 393.
94. *Malet (Georges)*. Contribution à l'étude de la peroxydation de l'oxyde d'azote. Thèse. Genève (Prof. Briner).
95. *Maverick (George M.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atmosphère et sur l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz: azote, ammoniaque, hydrogène sulfuré et oxygène. Thèse. Genève (Prof. Guye).
96. *Pilloud (François)*. Contribution à l'étude de la formation de l'acide sulfurique dans le procédé des chambres. Thèse. Genève (Prof. Briner).
97. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Beiträge zur Untersuchung von Benzin und Benzol. Basel. — *Ch. Z.* **47**, 313.
98. *Rheiner (Alfred)*. Über die Auffassung der dimeren Polymerisationsprodukte als Cyclobutanderivate. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
99. *Rosenfeld (Simon F.)*. Zur Kenntnis der Filixkörper. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
100. *Rosenthaler (L.)*. Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Biochemie der Pflanzen. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — *Bio. Z.* **136**, 482.
101. *Rosenthaler (L.)*. Über einige biochemische Probleme und Verfahren. Bern. — *Ber. dtsh. Pharm. Ges.* **33**, 14.
102. *Rothlin (E.)*. Sur l'action physiologique de l'ergotamine, principe actif de l'ergot de seigle. Bâle. — *C. R. Soc. de biologie* **88**, 470.
103. *Rothlin (E.)*. Sur l'action toxique de l'ergotamine. Bâle. — *C. R. Soc. de biologie* **88**, 472.
104. *Schlatter (Carl)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atmosphère et sur l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz: oxyde de carbone, oxyde d'azote, acide chlorhydrique et oxygène. Thèse. Genève (Prof. Guye).
105. *Stern (L.) et Battelli (F.)*. Production d'hormones par les glandes endocrines in vitro. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — *C. R. Soc. de biologie* **88**, 573.
106. *Stern (L.) et Battelli (F.)*. Le sort de la carnisapidine et du sarcocromogène dans l'organisme animal. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — *C. R. Soc. de biologie* **88**, 681.
107. *Trebler (Henning)*. Über die Synthese des α -Pinens und die Konstitution einiger Pinenderivate. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ruzicka).
108. *Weibel (Josef H.)*. Reaktionen einiger Metallsalzlösungen unter erhöhten Temperaturen und Drucken. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
109. *Wiegner (G.), Crasemann (E.) und Magasanik (J.)*. Untersuchungen über Futterkonservierung. Das sogenannte Süßgrünfütter. Zürich. — *Landw. Vers.-Stat.* **100**, 143.
110. *Wild (H.)*. Elektrokapillarkurven in nichtwässrigen Lösungen. Zürich. Lab. für physikal. Ch. der Techn. Hochschule. — *Z. ph. Ch.* **103**, 1 und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
111. *Winkler (Paul Edouard)*. Recherches physico-chimiques sur les propriétés et l'électrolyse des solutions d'azothydrates alcalins. Thèse. Genève (Prof. Briner).

Mai.

112. *Abelin (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **137**, 273; **138**, 161.
113. *Balavoine (P.)*. Sur la multirotation des miels. Genève. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 125.
114. *Blumer (S.)*. Variationsstatistik als Hilfswissenschaft der Biochemie der Pflanzen. Variation des Amygdalingehaltes in den Samen einiger Prunusarten. Bern. — Bio. Z. **137**, 125.
115. *Bokkel Huinink (Gustav ten)*. Spektroskopische Untersuchungen zur Kenntnis des Chinonchromophors. Diss. Univ. Zürich (Dr. Lifschitz).
116. *Briner (E.)* et *Winkler (P.)*. Recherches physico-chimiques sur les propriétés et l'électrolyse des solutions d'azothydrates alcalins. Genève. Lab. de ch. techn. et théorique de l'Univ. — Helv. **6**, 429; J. ch. ph. **20**, 201.
117. *Dingemans (Elisabeth)*. Zur Kenntnis der Ketopiperazine. Diss. Univ. Zürich (Prof. Dubsy).
118. *Dumartheray (H.)*. De la couleur des miels naturels et artificiels. Berne. Lab. du service fédéral de l'hygiène publique. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 145.
119. *Eder (R.)* und *Widmer (C.)*. Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons. Weitere Beiträge zur Synthese der Chrysophansäure. Zürich. Pharm. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 419.
120. *Fichter (Fr.)*, *Fritsch (Albert)* und *Müller (Paul)*. Über die Zersetzung von Trichloressig-persäure. Basel. Anst. f. anorg. Ch. — Helv. **6**, 502.
121. *Fichter (Fr.)* und *Reeb (Hans)*. Das Verhalten der Alkalisalze der Cyclopropan-carbonsäure an der Anode, und die thermische Zersetzung der Butter-persäure. Basel. Anst. f. anorg. Ch. — Helv. **6**, 450.
122. *Gränacher (Ch.)*, *Gerö (M.)*, *Ofner (A.)*, *Klopfenstein (A.)* und *Schlatter (E.)*. Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen, Aminosäuren und Ketosäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 458.
123. *Gränacher (Ch.)* und *Mahal (A.)*. Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. Derivate des Oxindols. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 467.
124. *Henri (Victor)*. Spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur de chlorure de benzène. Détermination de la structure de la molécule. Zürich. — C. R. **176**, 1298.
125. *Hotz (H.)*. Kresolbestimmung in Kresolseifenlösungen mit und ohne Wasserdampfdestillation. Zürich. Kantonsapotheke. — Schw. Ap.-Z. **61**, 246.
126. *Karrer (P.)*. Zur Kenntnis polymerer Kohlenhydrate. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 402.
127. *Karrer (P.)*. 3,6-Diamino-9-benzyl-10-methyl-dihydroacridin. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 409.
128. *Karrer (P.)* und *Fioroni (W.)*. Die Verbrennungswärme der Kohlenhydrate. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 396.
129. *Karrer (P.)* und *Schlosser (A.)*. Untersuchungen über die Konfiguration der Aminosäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 411.
130. *Kehrmann (F.)* et *Mellet (R.)*. Phosphotungstates à 3TuO₂. Lausanne. Laboratoires de ch. anal. et de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 443.

131. *Kleiber (Max)*. Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in alkoholhaltigen Flüssigkeiten mit Hilfe der Wiegner'schen Destillationsgleichung. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **6**, 131.
132. *Koestler (G.)*. Der Kalkgehalt der Milch und dessen Bedeutung für die Käsebereitung. Liebefeld-Bern. — *Schweiz. Milchzeitung* **1923**, Nr. 35—42.
133. *Köhlschütter (V.)* und *Feilkecht (W.)*. Über das Verhalten von Calciumoxyd zu Wasser. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Helv.* **6**, 337.
134. *Müller (Wilhelm)*. Die colorimetrische Bestimmungsmethode der höheren Alkohole in Spirituosen. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **14**, 105.
135. *Müller (Wilhelm)*. Beitrag zur Wermutwein-Frage. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **14**, 142.
136. *Reverdin (Frédéric)*. Action de la lessive de potasse sur la chloracétyl-p-anisidine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 424.
137. *Rupe (H.)* und *Sulger (A.)*. Über gebromte Lactone aus Benzyliden-camphol-säure. Basel. Anst. für org. Ch. — *Helv.* **6**, 435.
138. *Ruzicka (L.)*. Über die Konstitution des Nerolidols (Peruviol). Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **6**, 483.
139. *Ruzicka (L.)*. Über die Totalsynthese des d,l-Nerolidols und des Farnesols. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **6**, 492.
140. *Sarasin (Jean)*. Sur les sels quaternaires des imidazols. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 370.
141. *Sarasin (Jean)*. Nouvelles synthèses dans le groupe de l'imidazol. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 377.
142. *Stäger (Hans)*. Die Schlamm bildung bei Transformatorölen. Baden. Org. Lab. der A.-G. Brown, Boveri & Cie. — *Helv.* **6**, 386.
143. *Tazawa (Ryozzi)*. Weitere Untersuchungen zur Erforschung der sogenannten Avitaminose. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — *Bio. Z.* **137**, 105.
144. *Tempel (Sarah)*. Beitrag zur Kenntnis der Arsenverbindungen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
145. *Yersin (Henri T.)*. Contribution à l'étude des dérivés anthracéniques béta et gamma substitués. Thèse. Genève (Dr. Goudet).

Juni.

146. *Briner (E.)* et *Malet (G.)*. Contribution à l'étude de la peroxydation de l'oxyde d'azote. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — *J. ch. phys.* **20**, 173.
147. *Chatelan (Justin)*. Sur la composition des écumes. Lausanne. Lab. de ch. minérale. — *J. ch. phys.* **20**, 123.
148. *Cloetta (M.)* und *Wünsche (F.)*. Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution proteinogener Amine und ihrer Wirkung auf Körpertemperatur und Blutdruck. Zürich. — *Arch. exper. Pathol.* **96**, 307.
149. *Debye (P.)* und *Hückel (E.)*. Zur Theorie der Elektrolyte. Gefrierpunkterniedrigung und verwandte Erscheinungen. Zürich. — *Physikal. Zeitschr.* **24**, 185.
150. *Fellenberg (Th. von)*. Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **14**, 161; *Bio. Z.* **139**, 371.

151. *Fritsch (Albert)*. Über Peroxyde und Persäuren und die Bildung von Kohlenwasserstoffen und Estern bei der Kolbe'schen Reaktion. Diss. Basel (Prof. Fichter).
152. *Gaulis (Madeleine)*. Sur la lignine et ses relations avec la houille. Thèse. Genève (Prof. Pictet).
153. *Geilinger (Hans)* und *Schweizer (Karl)*. Über das Wesen der Neutralrotreaktion in Bakterienkulturen. Bern. Bakteriolog. Lab. des Gesundheitsamtes. — *Bio. Z.* **138**, 72, 92.
154. *Girtanner (Walter Hermann)*. Zur Kenntnis des 2,3-Naphtocumarinols. Diss. Bern (Prof. Tambor).
155. *Kalberer (Otto E.)*. Über die Chemilumineszenz einiger Organomagnesiumhalogenide. Diss. Univ. Zürich (Dr. Lifschitz).
156. *Kohlschütter (V.)* und *Neuenschwander (Nelly)*. Zur Kenntnis des chemischen Verhaltens disperser Substanzen. Über disperses Aluminiumoxyd. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — *Z. El. Ch.* **29**, 246.
157. *Krähenbühl (Emil)*. Zur Morphologie dünner Schichten. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
158. *Lenz (Emil)* und *Ludwig (Fritz)*. Vergleichende quantitative und qualitative Untersuchungen über die Wirkung der Spasmolytica auf experimentelle Spasmen. Bern. Pharmakol. Inst. der Univ. — *Zeitschr. exp. Med.* **33**, 192.
159. *Locher (Fritz)*. Zur Kenntnis der Aminosäuren. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
160. *Neuenschwander (Nelly)*. Zur Kenntnis topochemischer Reaktionen. Kolloidierung und chemischer Angriff disperser Metalloxyde. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
161. *Reymond (Edouard)*. Etude de l'action du chlore et du gaz chlorhydrique secs sur divers silicates. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
162. *Rosenthaler (E.)* und *Seiler (K.)*. Über das Lautenschläger'sche Verfahren zur Bestimmung von Aldehyden. Bern. — *Fr.* **62**, 385.
163. *Rosenthaler (E.)* und *Seiler (K.)*. Über eine mikrochemische Bestimmung der Blausäure. Bern. — *Fr.* **62**, 388.
164. *Schmid (Hans)*. Über Anlagerungen an Methylenampher. Über optisch-aktive Derivate des Aminocamphers. Diss. Basel (Prof. Rupe).
165. *Staudinger (Hermann)*. Anleitung zur organischen qualitativen Analyse (Berlin) Zürich.
166. *Stern (L.)* et *Battelli (F.)*. La nature du sarcochromogène et du sarcochrome des tissus animaux. Genève. Lab. de physiol. de l'Univ. — *C. R. Soc. de biologie* **89**, 28.
167. *Sulger (August)*. Über Benzylidencampholsäure. Diss. Basel (Prof. Rupe).
168. *Teyssie (Marcel)*. Contribution à l'étude de l'action de l'acide nitrique sur les cétones et les alcools secondaires. Thèse. Genève (Dr. Goudet).
169. *Wilde (P. R. de)*. Sur l'insensibilisation de la nitroglycérine contre les chocs mécaniques par l'addition de dérivés nitrés aromatiques. Brigue-Gamsen. Soc. suisse des explosifs. — *Mon. scient.* **67**, 121.

Jullet.

170. *Binkert (August)*. Über die Alkalisalze von o-Diketonen und die Benzilsäure-Umlagerung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
171. *Bistrzycki (A.)* und *Fässler (Karl)*. Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die Anhydride der Diphenyl-malein-, der Homophthal- und der Diphensäure. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — *Helv.* **6**, 519.

172. *Briner (E.) et Rossignol (M.)*. Recherches sur la formation de l'acide sulfurique par le procédé des chambres. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. — Helv. **6**, 647.
173. *Diesbach (Henri de)*. Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **6**, 539.
174. *Diesbach (Henri de), Schmidt (Victor) et Decker (Eugène)*. Une préparation simple de l'acide pyromellithique. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **6**, 548.
175. *Dittmar (Moritz)*. Beiträge zur vergleichenden Chemie der Phlobaphene. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
176. *Ephraim (Fritz)*. Über die Löslichkeit von Kobaltiaiken. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **56**, 1530.
177. *Fanconi (G.)*. Zur Frage der sogenannten künstlichen Globulins. Basel. Hygien. Inst. der Univ. — Bio. Z. **139**, 321.
178. *Fichter (Fr.) und Humpert (K.)*. Über Oxydationen mit Fluor. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **6**, 640.
179. *Flatt (Robert)*. Über Atomvolumen und Löslichkeit. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 698.
180. *Jung (A.)*. Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Löslichkeit der Harnsäure. Basel. Physiol.-chem. Anst. der Univ. — Helv. **6**, 562.
181. *L'Éplattenier (Bernard)*. Sur la constitution des naphtindols et sur une nouvelle synthèse des N-alcoylindols substitués. Thèse. Genève (Dr. Bischler).
182. *Mellet (R.)*. Sur une méthode d'analyse des phosphotungstates alcalins. Lausanne. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **6**, 656.
183. *Müller (Walter)*. Über einige Azimidverbindungen. Campherylurethane und deren physiologische Wirkung. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
184. *Paraud (Georges Ed.)*. De quelques méthodes de dosage de l'antimoine et de la séparation de cet élément d'avec l'étain. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
185. *Pictet (Amé et Jaques)*. Sur l' α -1-glucosyl-2-glucose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 617.
186. *Pictet (Amé) et Gavalis (Madeleine)*. Sur la lignine et ses relations avec la houille. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 627.
187. *Pictet (Amé) et Reichel (Frank H.)*. De l'action du chloral sur les glucosanes. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 621.
188. *Rivier (H.) et Schalch (J.)*. Sur la constitution de quelques iminosulfures. Neuchâtel. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 605.
189. *Roussy (Jean Jacques)*. Recherches sur les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain et sur leur solubilité dans les sulfures alcalins. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
190. *Ruggli (P.), Bolliger (A.) und Leonhardt (W.)*. Über Additionsprodukte der Isatogene. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **6**, 594.
191. *Rupe (H.) und Becherer (F.)*. Eine neue gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **6**, 674.
192. *Ruzicka (L.) und Balas (Fr.)*. Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure und über die Einteilung der Fichtenharzsäuren. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 677.
193. *Ruzicka (L.), Balas (Fr.) und Schinz (H.)*. Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntnis des Fichtelits und der Stereochemie hydrierter Phenanthrenderivate. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 692.

194. *Buzicka (L.)* und *Schinz (H.)*. Höhere Terpenverbindungen. Isomerie-Erscheinungen bei den Fichtenharzsäuren der Abietinsäuregruppe. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 662.
 195. *Schaaf (Fritz)*. Das Molekulargewicht von Benzaldehydkupfer und die Bildung von Benzaldehydkupfer-pyridin. Basel. Physikal.-chem. Anst. der Univ. — Helv. **6**, 535.
 196. *Tomaschek (Margit)*. Zur Kenntnis der Divinylketone. Diss. Bern (Prof. Tambor).
 197. *Treadwell (W. D.)* und *Chervet (D.)*. Über den Einfluss des Alkalis auf die Titration einiger Metalle mit Ferrocyanid. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 550.
 198. *Treadwell (W. D.)*. Theoretische Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 559.
 199. *Treadwell (W. D.)*, *Janett (S.)* und *Blumenthal (M.)*. Über die Titration von Silberion und Chlorion in Gegenwart von Schutzkolloiden. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 513.
 200. *Vallotton (Charles Adolphe)*. Synthèse des 7-Oxy-2'-chlorflavons. Diss. Bern (Prof. Tambor).
 201. *Wenger (P.)* et *Dürst (N.)*. Contribution à l'étude du dosage du cuivre et de la séparation de cet élément d'avec le cadmium. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **6**, 642.
 202. *Wiki (B.)*. De l'eucodal. Genève. Lab. de thérap. de l'Univ. — Revue méd. de la Suisse romande **43**, 451. A. P.
-