

[Helvetica](#)
[Chimica](#)
[Acta](#)

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

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

TABLE OF CONTENTS

Volume 7 Issue 1 , Pages 3 - 1088 (1924)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070101

Article

Über Ketene: XLVII. Mitteilung. Über die Konstitution der dimeren Ketene, ein Beitrag zum Valenzproblem der organischen Chemie (p 3-8)

H. Staudinger

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070102

Über Ketene: XLVIII. Mitteilung. Cyclobutanderivate aus Diphenylketen und Jhylenverbindungen (p 8-18)

H. Staudinger, A. Rheiner

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070103

Über Ketene: XLIX. Mitteilung. Cyclobutanderivate aus Dimethylketen und Jhylenverbindungen (p 19-22)

H. Staudinger, Paul Jos. Meyer

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070104

Über die Konstitution des Dicyclopentadiens (p 23-31)

H. Staudinger, A. Rheiner

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070105

Zur Kenntnis der spezifischen Wärme des graphitischen Kohlenstoffes und des Kokes (p 31-58)

P. Schlapfer, P. Debrunner

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070106

Über die fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen (p 59-61)

Gustav Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070107

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone I. Etude de la preparation de la Vanilline (p 62-74)

E. Briner, R. Patry, E. De Luserna

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070108

Les phenylendiamines biphenylees et la couleur de leurs produits d'oxydation (p 75-83)

Jean Piccard, Faik Abouchy

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070109

Höhere Terpenverbindungen XVIII. Über die Konstitution des Cadinens (p 84-94)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070110

Höhere Terpenverbindungen XIX. Zur Kenntnis des Cadinols aus dem Galbanumöl (p 94-105)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070111

Quelques nouveaux derives du butylene-1,2 (p 106-111)

Marcel de Montmollin, Pascal Matile

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070112

Studien über Arylazide. Dritte Mitteilung. Chinolather aus p-methylierten Arylaziden (p 112-122)

Eug. Bamberger, Jos. Brun

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070113

Studien über Arylazide. Vierte Mitteilung. Iminochinolather aus p-methylierten Arylaziden (p 123-131)

Eug. Bamberger, Jos. Brun, Ad. Hartmann

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070114

Elektrochemische Oxydation von Alkylathern des Phenols und der drei isomeren Dioxybenzole (p 131-143)

Fr. Fichter, Wilhelm Dietrich

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070115

Polysaccharide XXII. Zur Kenntnis der Lichenase und Reservecellulose (Lichenin) (p 144-154)

P. Karrer, M. Staub, A. Weinhagen, B. Joos

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070116

Polysaccharide XXIII. Über die Zerlegung der "Lichenase" in Teil-Enzyme (p 154-159)

P. Karrer, M. Staub, B. Joos

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070117

Polysaccharide XXIV. Über das Vorkommen von Lichenin (Reservecellulose) in Flechten und anderen Pflanzen. (5. Mitteilung über Lichenin) (p 159-162)

P. Karrer, M. Staub, J. Staub

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070118

Über eine neue Formel zur Darstellung der Rotationsdispersion
(p 163-167)

Friedrich Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070119

Über die Oxydation von Aminosäuren mit Wasserstoffperoxyd
und an der Anode (p 167-172)

Fr. Fichter, Fritz Kuhn

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070120

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse
1923 (p 173-176)

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070121

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 176)

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070122

Erratum

Erratum (p 176)

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070123

Article

Insektentötende Stoffe I. Über Isolierung und Konstitution des
wirksamen Teiles des dalmatinischen Insektenpulvers (p 177-201)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070124

Insektentötende Stoffe II. Zur Konstitution der Chrysanthemum-
monocarbonsäure und -dicarbonsäure (p 201-211)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070125

Insektentötende Stoffe III. Konstitution des Pyrethrolons (p 212-
235)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070126

Insektentötende Stoffe IV. Konstitution des Tetrahydro-
pyrethrons (p 236-244)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070127

Insektentötende Stoffe V. Synthese des Tetrahydro-pyrethrons,
des Reduktionsproduktes des Pyrethrolons (p 245-259)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070128

Höhere Terpenverbindungen XX. Über die Sesquiterpene und
Sesquiterpenalkohole des Campheröls (p 260-270)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070129

Höere Terpenverbindungen XXI. Konstitution und isomerisierung des α -Camphores (p 271-282)

L. Ruzicka, M. Stoll

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070130

Reserches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalitique (p 282-294)

E. Brigner, P. Ferrero, E. de Luserna

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070131

Sur la lactosane (p 295-297)

Ame Pictet Margaret M. Egan

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070132

Über die bei Verbindungsbildung stattfindende Kontraktion (p 298-307)

Fritz Ephraim

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070133

Reserches sur la reaction photochimique du brome ou de l'iode avec l'oxalate de potassium (p 307-324)

A. Berthoud, H. Bellont

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070134

Remarque sur la cinetique de la photosynthese de l'acide chlorhydrique (p 324-328)

A. Berthoud

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070135

Über die Rotationsdispersion des Quarzes (p 328-330)

Friedrich Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070136

Apparat zur Analyse von Oleum und anderen rauchenden Flüssigkeiten (p 330-332)

E. Bosshard

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070137

Synthese des 7-Hydroxy-4'-dimethylamino-flavons (p 333-336)

Heinrich Nageli, J. Tambor

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070138

Die Entscheidung der Polymorphiefrage bei den Formen des Bleioxyds (p 337-341)

V. Kohlschütter, P. Scherrer

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070139

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

IV. Mitteilung. Über Nitroderivate des β -Methylanthrachinons und einige Umwandlungsprodukte derselben (p 341-357)

R. Eder, C. Widmer, R. Bütler

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070140

Synthese von Polyoxy-phenylalaninen (p 357-363)

Fr. Schaaf, A. Labouchere

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070141

Polysaccharide XXV. Über die Methylierungsprodukte der Reservecellulose (Lichenin) (p 363-370)

P. Karrer, K. Nishida

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070142

Die Diffusionsgaselektrode (p 370-373)

Alfred Schmid

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070143

Recherches sur la chloruration du butylene et les proprietes du dichlorobutane (p 374-376)

E. Briner, J. Hausser, E. de Luserna

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070144

Errata

Errata (p 376)

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070145

Article

Insektentötende Stoffe VI. Untersuchungen über Cyclopentanolonderivate und ihr Vergleich mit dem Pyrethron (p 377-390)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070146

Insektentötende Stoffe VII. Synthesen der Chrysanthemumsäure und anderer Trimethylen-carbonsäuren mit ungesaurigter Seitenkette (p 390-406)

H. Staudinger, O. Muntwyler, L. Ruzicka, S. Seibt

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070147

Insektentötende Stoffe VIII. Versuche zur Herstellung von pyrethronähnlichen Alkoholen (p 406-441)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070148

Insektentötende Stoffe IX. Weitere Versuche zur Herstellung von Cyclopentanolonderivaten mit ungesättigter Seitenkette (p 442-448)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070149

Insektentötende Stoffe X. Über die Synthese von Pyrethrinen (p 448-458)

H. Staudinger, L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070150

Höhere Terpenverbindungen XXII. Zur Kenntnis der Lavo-pimarsäure (p 458-471)

L. Ruzicka, Fr. Balas, Fr. Vilim

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070151

Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-imines (p 471-473)

F. Kehrmann

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070152

Über die Volumveränderung, die bei Verbindungsbildung erfolgt (p 474-485)

Fritz Ephraim

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070153

Zur Analyse des Natrium-superoxyds (p 486-489)

E. Bosshard, Emil Furrer

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070154

Zur Kenntnis des Pinens V. Über eine Gewinnung des α - und β -Pinens (p 489-495)

L. Ruzicka, S. Pontalti

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070155

Über das Aufziehen von sauren Wollfarbstoffen des Orange II-Typus. (I. Mitteilung über Fäbevorgänge) (p 496-507)

Paul Ruggli, Albert Fischli

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070156

Über die analytische Bestimmung von Farbstoffen in Flotten. (II. Mitteilung über Fäbevorgänge) (p 507-513)

Paul Ruggli, Albert Fischli

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070157

Über das Aufziehen einiger substantiver Baumwollfarbstoffe. (III. Mitteilung über Fäbevorgänge) (p 514-517)

Paul Ruggli, Albert Fischli

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070158

Polysaccharide XXVI. Zur Spaltung des Lichenins in Glucose (p 518-519)

P. Karrer, M. Staub

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070159

Weitere Mitteilung über den Umsatz von Acetohalogenzuckern mit tertiären Basen (p 519-527)

P. Karrer, Angela Widmer, Joh. Staub

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070160

Über das Verhalten der Oxalsäure als Titersubstanz (p 528-534)

W. D. Treadwell, H. Johner

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070161

Eine Methode zur Darstellung von Aniliden des Glykokolls (p 534-536)

P. Karrer, William T. Haebler

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070162

Über die Rotationsdispersion des Camphers (p 537-540)

Friedrich Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070163

Die Reduktion des Citronellals (p 541-546)

H. Rupe, R. Rinderknecht

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070164

Camphan-carbinol (p 546-556)

H. Rupe, J. Brin

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070165

Über Isatin. Kondensation von Isatin mit

Phenylhydroxylamin (p 557-566)

H. Rupe, E. Stöcklin

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070166

Sur l'o-nitrotoluene-p-sulfonyl-p-anisidine et ses produits de nitration (p 567-574)

Frederic Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070167

Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen IV. Indol- und Furyl-brenztraubensaure (p 575-578)

Ch. Granacher, M. Gerö, V. Schelling

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070168

Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen V. 5-Indol-carbonsaure (p 579-586)

Ch. Granacher, A. Mahal, M. Gerö

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070169

Studien über die Rolle des Natriumphosphats bei der Zinnsäure-Phosphat-Erschwerung der Seide (p 587-604)

Fr. Fichter, Adolf Heusler

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070170

Rapport sur l'activite la Societe suisse de Chimie pendant l'annee 1923 (p 605)

Paul Dutoit

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070171

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1923 (p 606-607)

G. Engi

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070172

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 608)

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070173

Article

Essai de synthese de la dinaphtanthracene-diquinone (p 609-613)

Henri de Diesbach, Louis Chardonnens

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070174

Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones II (p 614-618)

Henri de Diesbach, Louis Chardonnens

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070175

Essais de synthèse de l'acide benzophénone-2,3',4'-tri-carbonique (p 618-627)

Henri de Diesbach, Paul Bulliard

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070176

Eine Bestimmung des Abscheidungspotentials von Aluminium in wässriger Lösung (p 627-637)

W. D. Treadwell, Hans Stern

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070177

Sur quelques cas spéciaux de la réaction de Grignard (p 638-640)

Henry Goudet, Henri Paillard

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070178

La coagulation de l'argile et les phénomènes de permutation et d'hydratation (p 641-643)

R. Gallay

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070179

Quelques dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone et synthèse de la dinaphtaline-anthracène-diquinone (p 644-653)

Henri de Diesbach, Victor Schmidt

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070180

Die Konstitution des Curcumons aus dem Curcuma-öl (p 654-669)

H. Rupe, Fr. Wiederkehr

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070181

Über β -Methyl- α,α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester (p 670-681)

H. Rupe, Fr. Becherer

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070182

Contribution à l'analyse physico-chimique par conductibilités des cendres végétales. I. Détermination de l'acide phosphorique (p 681-688)

Louis Deshusses, Jean Deshusses

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070183

Über Oxyhydrochinon-derivate der Isatogenreihe. (V. Mitteilung über Isatogene) (p 689-702)

Paul Ruggli, Werner Leonhardt

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070184

De l'action de la chaleur sur le saccharose (p 703-707)

Ame Pictet, N. Andrianoff

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070185

Constitution et synthese de l'isosaccharosane (p 708-713)

Ame Pictet, Paul Stricker

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070186

Synthese de l'heteroxanthine a partir d'un derive de l'imidazol (p 713-719)

J. Sarasin, E. Wegmann

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070187

Sur les sels quaternaires des imidazols (II) (p 720-723)

J. Sarasin, E. Wegmann

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070188

Über Kobaltiake der Schwefelstickstoffsäuren und über Sulfatokobaltiake (p 724-740)

Fritz Ephraim, Walther Flügel

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070189

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe V. Hydrierung des Tyrosins (p 740-758)

E. Waser, E. Brauchli

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070190

Über Anomalien der Rotationsdispersion. (IV. Mitteilung über Rotationsdispersion) (p 759-762)

Friedrich Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:46PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070191

Über Anhydride von Aminosäuren und Aminosäurederivaten (p 763-780)

P. Karrer, Ch. Granacher

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070192

Saponine I. Über das Sapogenin der weissen Seifenwurzel (Gypsophila-sapogenin) (p 781-789)

P. Karrer, W. Fioroni, Rose Widmer, H. Lier

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070193

Gammes de couleurs et synthèses dans la serie du biphenyle (p 789-799)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070194

L'atome d'oxygene et ses places de coordination (p 800-802)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070195

Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresol-methylather (p 803-813)

Fr. Fichter, Heinrich Ris

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070196

Notiz zur Formel des Anthranils (p 814-815)

E. Bamberger

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070197

Errata

Errata (p 815)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070198

Article

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1923 (p 816-824)

Published Online: Oct 24 2004 8:47PM

DOI: 10.1002/hlca.19240070199

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 824)

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701100

Article

Über den Angriff von Krystallen durch Kanalstrahlen (p 825-842)

W. Feitknecht

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701101

Isopren und Kautschuk, 7. Mitteilung. Über Homologe des Hydrokautschuks (p 842-848)

H. Staudinger, W. Widmer

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701102

Inversion du sucre et détermination de la concentration en ions hydrogène (p 849-854)

Marcel Duboux

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701103

Dissociation de quelques acides organiques dissous dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique (p 855-875)

M. Duboux, D. Tsamados

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701104

Höhere Terpenverbindungen XXIII. Zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure (p 875-885)

L. Ruzicka, Fr. Balas

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701105

Über exakte gasanalytische Methoden zur Analyse gasförmiger Brennstoffe (p 886-898)

E. Ott

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701106

Die Umlagerung von Isatogen-derivaten in Isatine. (VI. Mitteilung über Isatogene) (p 898-907)

Paul Ruggli, Werner Leonhardt

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701107

A propos de la séparation du mercure et de l'arsenic (p 907-909)

P. Wenger, M. Schilt

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701108

Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd (p 910-915)

Emil Baur, A. Perret

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701109

Polysaccharide XXVII. Zur Kenntnis der Lichenase (p 916-928)

P. Karrer, M. Staub

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701110

Polysaccharide XXVIII. Zur Kenntnis der Reservecellulose (Lichenin) (p 928-929)

P. Karrer, M. Staub

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701111

Über die optisch aktive α , β -Dibrom-propionsäure und α , β -Dichlor-propionsäure (p 929-931)

P. Karrer, W. Klarer

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701112

Sur une hexahexosane retirée de l'amidon (p 932-933)

Ame Pictet, Paul Stricker

Published Online: Oct 24 2004 8:44PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701113

Sur la trihexosane (p 934-935)

Ame Pictet, Rachel Salzmänn

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701114

Schwefel als Brückenatom im Mittelring einiger Anthracenabkömmlinge II (p 935-945)

A. Bistrzycki, Alfons Traub

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701115

Sur la 6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isoquinoline (p 945-950)

Louis Helfer

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701116

Sur le 2-oxy-5-methoxy-cyclohexylcarbinol (p 950-956)

Louis Helfer

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701117

Sur la couleur des quinone-imines simples et de leurs sels. (2communication). Quelques nouvelles quinone-imines et remarques sur leur stabilité (p 956-964)

Benjamin Cordone

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701118

Couleur et Constitution IX (p 964-968)

F. Kehrmann

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701119

Recherches sur l'obtention du chrome par voie électrolytique (p 968-972)

J. Sigrist, P. Winkler, M. Wantz

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701120

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 972)

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701121

Article

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe.

V. Über Synthesen ausgehend von Oxybenzochinon

(p 973-980)

F. Kehrmann, Fracoins Cherpillod

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701122

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe.

VI. Über einige sich vom Stilbazonium ableitende Farbstoffe

der Aposafraaninreihe (p 981-984)

F. Kehrmann, Eduard Falke

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701123

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe.

VII. Über 1-Amino-phenazin (p 984-991)

F. Kehrmann, Pierre Prunier

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701124

Über einige Oxonium-perbromide (p 992-995)

F. Kehrmann, Eduard Falke

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701125

Synthetische Versuche in der chininreihe IV. Über die Gewinnung aliphatischer Chinatoxine und monocyclischer China-ketone und -carbinole (p 995-1012)

L. Ruzicka, C. F. Seidel, Fr. Liebl

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701126

Über den Einfluss der Teilchengrösse von Farbstoffen auf

den Farbevorgang. (IV. Mitteilung über Farbevorgänge)

(p 1013-1018)

Paul Ruggli, Albert Fischli

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701127

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone II.

OBTENTION DU CAMPHRE (p 1018-1022)

E. Briner, Th. Egger, H. Paillard

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701128

Die katalytische Reduktion des Isobutylcyanides und des α -Cyanamphers (p 1023-1030)

H. Rupe, E. Hodel

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701129

Weiteres über Darstellung und Umwandlung der

Isonitrosoacetanilide (p 1031-1039)

P. Karrer, G. H. Diechmann, William T. Haebler

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701130

Polysaccharide XXIX. Zur Kenntnis des Chitins II und Konfiguration des Glucosamins (p 1039-1045)

P. Karrer, O. Schnider, A. P. Smirnof

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701131

Recherches sur la deshydratation catalytique des systemes phenols-alcools (p 1046-1056)

E. Briner, W. Plüss, H. Paillard

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701132

Konstitution und Farbe X. Zur Frage nach der Konstitution der farbigen Derivate des Triphenylmethans (p 1057-1062)

F. Kehrmann

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701133

Über Reduktion von Dioxy-dihydro-pyrazinather (p 1062-1064)

P. Karrer, Ch. Granacher

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701134

Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosaure, Toluol-o-sulfosaure und Benzol-p-disulfosaure, und die dabei auftretenden Persauren (p 1064-1078)

Fr. Fichter, Ernst Stocker

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701135

Beiträge zur Erschwerung der Seide mit Stannichlorid (p 1078-1082)

Fr. Fichter, Fritz Reichart

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701136

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1924 (p 1083-1088)

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701137

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 1088)

Published Online: Oct 24 2004 8:45PM

DOI: 10.1002/hlca.192400701138

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
Eing. Techn. Hochschule
Zürich

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

Manuskripte können an irgend ein Mitglied des Redaktionskomitees gesandt werden. Jede Arbeit muss den Namen des Autors und die Bezeichnung der wissenschaftlichen Anstalt, wo die Arbeit ausgeführt wurde, oder wenigstens den Wohnort des Autors tragen. Der Druck der Arbeiten (grösster zulässiger Umfang 32 Seiten) geschieht im allgemeinen in der Reihenfolge des Einlaufs; kurze Mitteilungen, die den Umfang von 6 Seiten nicht überschreiten, werden in das gerade unter der Presse befindliche Heft aufgenommen, wenn sie vier Wochen vor dem Erscheinungstag (siehe 4. Umschlagseite) eingeliefert worden sind. Die Autoren erhalten 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) bezw. Fr. 22.— (Ausland) und Einzelhefte à Fr. 4.— excl. Porto nachbezahlen. 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^o 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, (compte de chèques postaux V 3973).

Pour les *non-membres* de la Société le prix annuel d'abonnement est de frs. 30.— port en plus (Fr. 1.10 Suisse et Frs. 3.60 Étranger). 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 stampa, se ricevuti 4 settimane prima della pubblicazione (vedi 4^a pagina). Gli autori riceveranno gratis 25 estratti.

La quota annuale per i 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, nonché 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.

Per *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).

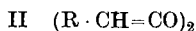
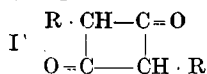
**Über Ketene: XLVII. Mitteilung¹⁾.
Über die Konstitution der dimeren Ketene, ein Beitrag zum
Valenzproblem der organischen Chemie²⁾**

von **H. Staudinger.**

(27. XI. 23.)

Die organische Chemie verdankt ihre Entwicklung in den letzten 50 Jahren wesentlich der Ausbildung der Strukturchemie, also der *Kekule'schen* Annahmen, wonach in einer Molekel jedes Atom nur mit einer ganz bestimmten Anzahl anderer Atome in direkter Beziehung steht. Diese Wertigkeitslehre hat in der neuesten Zeit durch die Kenntnis des Atomaufbaus eine tiefere Bedeutung erhalten; die Zahl der Valenzelektronen bestimmt die Wertigkeit eines Atomes. Das Bestreben der neueren Chemie geht dahin, auch für solche Verbindungen, die früher strukturchemisch nicht zu erfassen waren, Strukturformeln aufzustellen, wie es in der anorganischen Chemie durch die *Werner'sche* Koordinationslehre geschehen ist, die ebenfalls durch die neuen Vorstellungen über den Atombau gedeutet werden kann³⁾. Unter den organischen Verbindungen gibt es eine grosse Reihe von „Molekelverbindungen“, bei denen eine Formel im Sinne der alten Strukturchemie nicht möglich ist; aber auch hier muss das Bemühen dahin gehen, schliesslich Kenntnis zu erlangen, welche Atome der Komponenten einer Molekelverbindung die eigentliche Bindung herbeiführen. Man darf nicht auf ein derartiges Ziel verzichten, und sich nicht mit der Annahme begnügen, dass bei einer „Molekelverbindung“ Valenzkräfte von den einzelnen Molekeln ausgehen und so eine Bindung zustande komme.

Derartige Anschauungen sind speziell von Herrn *G. Schroeter*⁴⁾ geäussert worden, um Unterschiede zwischen Cyclobutanderivaten, die er durch Synthese hergestellt hatte, und polymeren Ketenen zu erklären, die nach seiner Auffassung valenzchemisch nicht zu verstehen sind. Nach *G. Schroeter's* Ansicht sind die von ihm durch Aufbau hergestellten Produkte eigentliche Cyclobutandionderivate der Formel I, während die als Cyclobutandionderivate bezeichneten dimeren Ketene nach ihm Polymolekeln darstellen, bei denen Valenzkräfte, die von der ganzen Molekel ausgehen, die Vereinigung ungesättigter Einzelmolekeln herbeiführen (vergl. Formel II).



¹⁾ Vorige Mitteilung: *Helv.* **6**, 321 (1923).

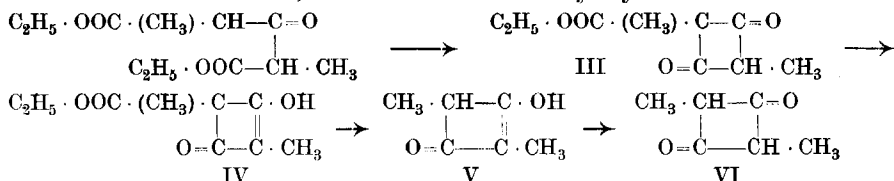
²⁾ Vergl. auch *Alfr. Rheiner*, Diss. Zürich, 1923, über dasselbe Thema.

³⁾ Vergl. *W. Kossel*, *W.* **49**, 229 (1916).

⁴⁾ Vergl. *G. Schroeter*, *B.* **49**, 2697 (1916).

Schon in einer früheren ausführlichen Arbeit suchte ich diese Annahme von *G. Schroeter* zu entkräften¹⁾; aber in einer Entgegnung²⁾ bleibt derselbe bei seiner Ansicht bestehen und greift zur Widerlegung der von mir vorgebrachten Auffassung nur vorgebrachten Fragen heraus, während er auf die wichtigsten Punkte meiner Beweisführung nicht eingeht. Bei der allgemeinen Bedeutung, die diese Frage für das Valenzproblem der organischen Chemie hat, möchte ich hier nochmals die Gründe anführen, die dafür sprechen, dass auch in den sehr labilen und zersetzlichen dimeren Ketenen Verbindungen im Sinne der alten Strukturchemie vorliegen und dass es nicht notwendig ist, auf Grund dieser Beobachtungen neue Vorstellungen über das Zustandekommen chemischer Verbindungen zu entwickeln.

Durch Kondensation von Dialkyl-aceton-dicarbonestern, z. B. von Dimethyl-aceton-dicarbonester, hat *Schroeter* Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonester (Formel III) erhalten, der als Enolverbindung auftritt, also den Dimethyl-cyclobutenolon-carbonester darstellt (vergl. Formel IV)³⁾. Daraus entsteht durch Verseifen z. B. Dimethyl-cyclobutenolon (V), ein fester, gut krystallisierter, nicht flüchtiger Körper vom Smp. 140°, eine einbasische Säure. Derartige Verbindungen sind nach *Schroeter* die eigentlichen Cyclobutandionderivate, und letzterer teilt er die Formel VI, also die des Dimethyl-cyclobutandions zu.



Aus den Ketenen können dimere Polymerisationsprodukte mehr oder weniger leicht erhalten werden; diese sind nun nach meiner Auffassung die eigentlichen Cyclobutandion-derivate, während sie nach *Schroeter*, wie gesagt, zum Teil Molekelverbindungen darstellen sollen, zum Teil aber auch normale Valenzverbindungen, wie das beständige Tetramethyl-cyclobutandion.

Diese Cyclobutandionderivate zerfallen nun in zwei Gruppen: Die tetrasubstituierten, aus Ketoketenen gewonnenen Produkte können wegen des Fehlens eines beweglichen Wasserstoffes sich nicht umlagern.



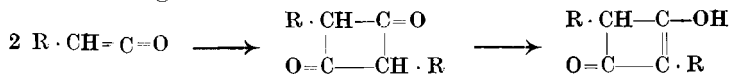
Die andern, aus Aldoketenen entstehenden haben mehr oder weniger grosse Tendenz, in Enolverbindungen — die einbasische Säuren darstellen

¹⁾ Vergl. *Staudinger*, B. **53**, 1085 (1920).

²⁾ Vergl. *Schroeter*, B. **53**, 1917 (1920).

³⁾ Vergl. B. **49**, 2697 (1916).

— überzugehen; es ist ja durch andere Arbeiten bekannt, dass gerade Ringbildung die Enolisierung stark begünstigt und den sauren Charakter der Enolverbindung verstärkt.



Die Polymerisation von Aldoketenen konnte am Methylketen, vor allem aber bei dem Phenylketen untersucht werden, wo das Diphenyl-cyclobutandion neben dem Diphenyl-cyclobutenolon zu isolieren war¹⁾.

1. Physikalisches Verhalten.

Für diese Auffassung und gegen die *Schroeter'sche* spricht — was schon in der frühern Arbeit angeführt wurde²⁾ — vor allem das physikalische Verhalten der Verbindungen. Aliphatische β -Diketone sind leichtflüchtige Verbindungen; der feste, schwerflüchtige, nicht unzersetzt destillierbare Körper *Schroeter's* vom Smp. 140° kann deshalb nicht die Diketonformel besitzen²⁾.

Die Hydroxylgruppe erhöht hier wie in andern Fällen den Schmelzpunkt und Siedepunkt und verursacht weiter verstärkte Löslichkeit in Wasser³⁾.

Gleiche Unterschiede beobachtet man auch bei dem polymeren Phenylketen; das eigentliche Diphenyl-cyclobutandion vom Smp. 73° ist im Vakuum unzersetzt flüchtig, während das Diphenyl-cyclobutenolon vom Smp. 155° sich beim Erhitzen zersetzt.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Herr *Lardy*⁴⁾ im Laboratorium von *V. Henri* in Zürich die Spektren der verschiedenen polymeren Ketene eingehend studiert hat, mit dem Ergebnis, dass diejenigen der polymeren Ketoketene unter sich Ähnlichkeit aufweisen. Abweichend davon ist das Spektrum des Diphenyl-cyclobutandions; eventuell ist diese Verbindung in Lösung schon teilweise enolisiert. Unterschiede zeigen die Spektren des Dimethyl-cyclobutenolons und Diphenyl-cyclobutenolons, die unter sich ähnlich sind; möglicherweise liegt hier nicht die Mono-enolverbindung, sondern die Di-enolform vor, so dass also diese Verbindungen eventuell als Cyclobutadiendiolderivate aufzufassen wären.



Die spektroskopischen Beobachtungen, über die Herr *Lardy* in nächster Zeit selbst berichten wird, machen eine weitere Untersuchung gerade dieser Verbindungen nötig.

¹⁾ Vergl. *Staudinger* und *Bereza*, B. 44, 533 (1911).

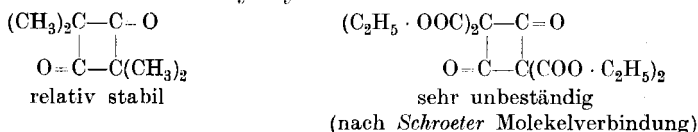
²⁾ Vergl. B. 53, 1087 (1920).

³⁾ Eine kurze Zusammenstellung über den Einfluss der Hydroxylgruppe auf Löslichkeit und Flüchtigkeit von organischen Verbindungen, vergl. *H. Staudinger*, „Anleitung zur organ. qualitativen Analyse“, Verlag Springer, Berlin, 1923.

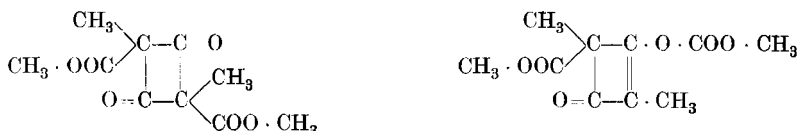
⁴⁾ Vergl. *G. Lardy*, Diss. Zürich 1923.

2. Verhalten beim Erhitzen.

Die tetrasubstituierten Cyclobutandionderivate, also die dimeren Ketoketene, zeigen beim Erhitzen eine ganz verschiedene Beständigkeit. Die einen sind relativ stabil und lassen sich unzersetzt destillieren, wie z. B. das Tetramethyl-cyclobutandion und überaus labil und entpolymerisieren sich sehr leicht, so dass sie sich nur im absoluten Vakuum unzersetzt destillieren lassen, wie z. B. der Cyclobutandion-tetracarbonsäure-ester oder der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbon säure-ester.



Schroeter betrachtet nun die einen, die relativ beständigen, als Cyclobutandionderivate, während die letztgenannten, sehr unbeständigen Körper Molekelverbindungen darstellen sollen. Zu dieser Auffassung wird er hauptsächlich dadurch geführt, dass er aus dem Dimethyl-cyclobutandion-dicarbon säure-dimethylester durch Behandeln mit Chlorkohlensäure-ester ein Produkt synthetisierte, das von dem dimeren Methylketen-carbonester verschieden ist¹⁾. *W. Dieckmann* und *A. Wittmann*²⁾ konnten in ihren schönen Untersuchungen zeigen, dass die *Schroeter*'sche Auffassung unzutreffend ist und die synthetisierte Verbindung das O-Carboxmethyl-derivat des Dimethyl-cyclobutenol-carbonesters ist.



Was nun die Beständigkeit der Cyclobutenolonderivate bei höherer Temperatur betrifft, so sei darauf hingewiesen, dass sich alle dimeren Ketene mehr oder weniger leicht entpolymerisieren lassen. Wie früher gezeigt werden konnte, neigen Vierringe allgemein zum Zerfall in zwei ungesättigte Bestandteile³⁾, und die Cyclobutandionderivate sind in der Regel labiler als die einfachen Cyclobutanderivate; denn, wie bekannt, löst sich die Bindung von einem Kohlenstoffatom mit zwei Carbonylgruppen leicht, wie die Spaltung von β -Dicarbonylderivaten und der Zerfall von Malonsäure in der Hitze zeigt.

Diese Tendenz zur Ringspaltung kann durch Substituenten noch verstärkt werden; vor allem wirkt hier die Carbonylgruppe wieder lockernd, und deshalb sind die dimeren Ketencarbonester, also der Cyclobutandion-tetracarbonsäure-ester, der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbon-ester und der Diphenyl-cyclobutandion-dicarbon-ester besonders labil.

¹⁾ Vergl. B. **49**, 2702 (1916).

²⁾ Vergl. B. **55**, 3331 (1923).

³⁾ Vergl. B. **44**, 521 (1911).

Erwähnt sei hier noch, dass sich zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit der Ketene und der Tendenz zum Zerfall der Cyclobutandionderivate keine Zusammenhänge finden; also Ketene, die leicht polymerisieren, können zum Teil beständige Cyclobutandionderivate liefern, wie z. B. Dimethylketen, oder auch sehr labile, wie z. B. Äthylketen-carbonester¹⁾.

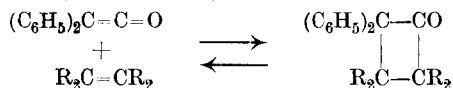
3. Verhalten gegen Reagentien.

Gegenüber Reagentien verhalten sich die Cyclobutandionderivate sehr verschieden; einmal können sie als Diketone in Reaktion treten, hauptsächlich dann, wenn der Ring, wie es bei dem Tetramethyl-cyclobutandion der Fall ist, relativ stabil ist. In andern Fällen tritt leicht Ringspaltung ein und das Verhalten, hauptsächlich gegen Alkalien, steht völlig in Parallele mit den entsprechenden Spaltungen der β -Dicarboxylverbindungen. Auf diese schon früher ausführlich erörterten²⁾ Zusammenhänge haben kürzlich *W. Dieckmann* und *A. Wittmann* hingewiesen und es ist dem nichts weiter zuzufügen, als dass sich gerade auch diese Reaktionen restlos nach der valenzchemischen Auffassung erklären lassen³⁾.

Auf die Konstitution der polymeren Camphoketene, die von *G. Schroeter* besonders behandelt wird, soll dabei hier nicht eingegangen werden, da kein Grund vorliegt, meine frühere Auffassung abzuändern.

4. Verhalten anderer Cyclobutanderivate.

Die dimeren Ketene sind meist mühsam erhältlich und vor allem die Produkte, die für die Erörterung der obigen Frage von Bedeutung sind. Es existieren aber eine ganze Reihe leichter zugängliche Cyclobutanderivate, die ebenfalls aus Ketenen gewonnen werden können und bei denen sich ähnliche Probleme ergeben wie bei den dimeren Ketenen. Es sind dies die von *E. Suter* hergestellten Anlagerungsprodukte von Diphenylketen an Äthylenderivate, die als Cyclobutanonderivate aufzufassen sind. Diese Vierringderivate sind zum Teil sehr labil und zerfallen schon bei geringem Erhitzen wieder in die Komponenten.



¹⁾ Die Verbindungen sind leider hier zu schwer zugänglich und sehr empfindlich, so dass genauere Untersuchungen erschwert sind. Es wäre natürlich wichtig, das Gleichgewicht zwischen den Ketenen und den Dimeren bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, um zu erfahren, ob hier umkehrbare Gleichgewichte sind (dies ist wahrscheinlich) oder ob sich das Gleichgewicht nur einseitig einstellt, wie es *E. Baur* in einigen Fällen beobachtet hat; vergl. *Z. ph. Ch.* **91**, 75 (1918); **93**, 240 (1918).

²⁾ *Ber.* **53**, 1085 (1920).

³⁾ Die Spaltung des Diäthyl-cyclobutandion-carbonesters mit Anilin soll nochmals untersucht werden; die Frage von *W. Dieckmann*, ob wirklich Äthylmalonester-anilid entsteht oder ein Aceton-dicarbonensäurederivat, ist natürlich berechtigt.

Als Beispiel sei das Produkt aus Diphenylketen und Styrol angeführt, ein fester, gut krystallisierter Körper, der in der Kälte aus den Komponenten entsteht, während er bei mässigem Erhitzen, schon bei 150—200°, glatt in die Bestandteile zerfällt.

Wäre die *Schroeter*'sche Auffassung zutreffend und wären die leicht spaltbaren polymeren Ketene Molekelverbindungen, so sollten auch hier derartige Molekelverbindungen vorliegen; vor allem auch deshalb, weil bei diesen Cyclobutanonderivaten eine Reihe anormaler Reaktionen auftreten. *A. Rheiner* hat sich darum eingehend mit der Untersuchung dieser Verbindungen befasst und in einer nachstehenden Arbeit wird das frühere Resultat bestätigt, dass normale Valenzverbindungen vorliegen, und dass bei den Derivaten des Diphenylketens die Phenylgruppen das anormale Verhalten verursachen. In einer andern Arbeit konnte nämlich Herr *Paul J. Meyer* zeigen, dass aus Dimethylketen hergestellte analoge Produkte sich normal verhalten.

So tragen auch diese Arbeiten dazu bei, zu zeigen, dass bei bestimmter Substitution der Cyclobutanring ausserordentlich unbeständig wird, dass also, um das Bild der *Baeyer*'schen Spannungstheorie anzuwenden, Substituenten die Spannung des Vierringes stark verändern und vergrössern können.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über Ketene: XLVIII. Mitteilung¹⁾.

Cyclobutanderivate aus Diphenylketen und Äthylenverbindungen

von *H. Staudinger* und *A. Rheiner*²⁾.

(27. XI. 23.)

In einer von *E. Suter* ausgeführten Arbeit wurden eine grössere Reihe Anlagerungsprodukte von Diphenylketen an Äthylenderivate mit reaktionsfähiger Doppelbindung beschrieben³⁾. So lagert sich Diphenylketen an Styrol, Cyclopentadien, Vinyläther und andere Äthylenderivate an und die Reaktionsprodukte — feste, gut krystallisierte Verbindungen — wurden als Cyclobutanonderivate aufgefasst, obwohl ihr Verhalten in vielen Richtungen sehr auffallend ist. So zeigen sie nicht die normalen Ketonreaktionen; vor allem ist der leichte Zerfall der Verbindungen beim Erhitzen bemerkenswert. Beides konnte dazu führen, nach der *Schroeter*'schen Auffassung, die in der vorigen Arbeit dargelegt ist, hier nicht normale Valenzverbindungen, sondern Molekel-

¹⁾ Vorige Mitteilung siehe vorstehend.

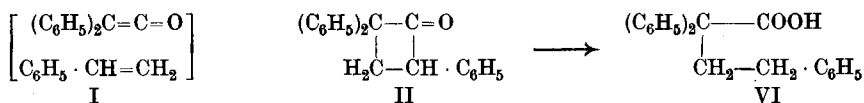
²⁾ Vergl. *Alfr. Rheiner*, Diss. Zürich 1923.

³⁾ Vergl. B. 53, 1092 (1920).

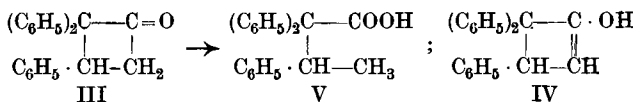
verbindungen zu vermuten, bei denen sich zwei ungesättigte Molekeln derart abgesättigt haben, dass bei beiden Komponenten die ungesättigten Eigenschaften verloren gegangen sind, ohne dass diesen Körpern eine bestimmte Konstitution zukäme (vergl. Formel I).

Versuche über das Diphenylketen-styrol.

In der früheren mit *E. Suter* ausgeführten Arbeit wurde angenommen, das Anlagerungsprodukt von Diphenylketen an Styrol besäße die Formel II; es sollte dies erklären, dass die Carbonylreaktionen ausbleiben, da es auch in andern Fällen bekannt ist, dass die Phenylgruppe in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe deren Reaktionsfähigkeit zurückdrängt.



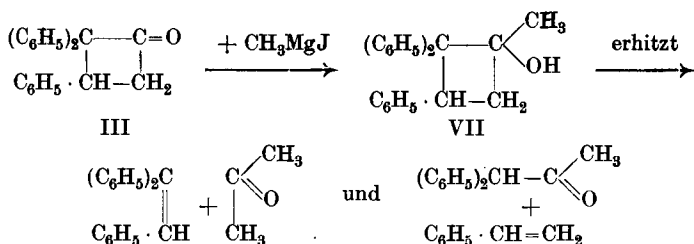
Eine erneute Untersuchung ergab nun, dass merkwürdigerweise diese Annahme nicht zutrifft, sondern dass das Reaktionsprodukt die Formel III besitzt.



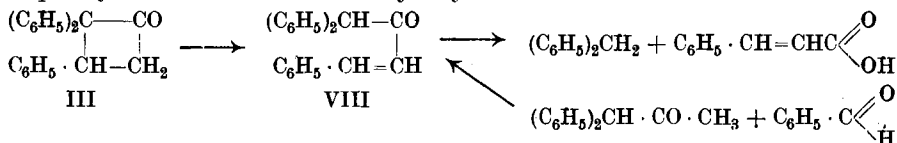
Die Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe, die von uns erneut festgestellt wurde, ist deshalb merkwürdig. Auffallend ist weiter, dass die CH₂-Gruppe in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe sich nicht mit Aldehyden, wie Benzaldehyd, kondensieren lässt und endlich dass die Verbindung keine Tendenz zum Übergang in eine Enolverbindung (vergl. Formel IV) zeigt. Bei der Einwirkung von Alkoholat wird vielmehr der Ring zu einer Säure aufgespalten, die darnach als α, α, β -Triphenylbuttersäure (Formel V) aufzufassen ist und nicht wie früher angenommen die α, α, γ -Säure darstellt (Formel VI).

Schliesslich gelang der Nachweis der Ketongruppe durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid, wodurch ein tertiärer Alkohol (vergl. Formel VII) entsteht. Dieser ist beständiger als das Ketonderivat¹⁾, zerfällt aber ebenfalls bei höherem Erhitzen unter Vierringspaltung; dieselbe kann zum Unterschied von der des Cyclobutanonderivates in zwei Richtungen vor sich gehen und man erhält zu ca. 80% asymmetrisches Diphenylaceton und Styrol und zu ca. 20% Triphenyläthylen und Aceton. Darnach ist die Konstitution dieses Körpers, wie auch des Cyclobutanonderivates III, sicher bestimmt.

¹⁾ Vergl. die vorige Arbeit, wo darauf hingewiesen wird, dass die Carbonylgruppe den Vierring lockert; beim Wegfallen der Carbonylgruppe muss deshalb eine beständigere Verbindung resultieren.



Auffallend ist die Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf das Diphenylketen-styrol: dabei entsteht nicht das erwartete 1,2,2,3-Tetraphenyl-cyclobutanol, sondern ein Isomeres des Ausgangskörpers. Dasselbe zeigt normale Ketonreaktionen und ist beim Erhitzen viel stabiler als das primäre Produkt; dies führte anfangs zur Vermutung, dass der neue Körper das eigentliche Triphenyl-cyclobutanon sei, während die primäre Verbindung tatsächlich eine Molekelverbindung darstelle. Dies ist aber nicht der Fall. Das neue Reaktionsprodukt ist aus dem Cyclobutanon durch Ringaufspaltung entstanden und stellt das Diphenylbenzalaceton (Formel VIII) dar. Die Konstitution dieses Körpers geht einmal daraus hervor, dass er sich mit Natriumalkoholat glatt in Diphenylmethan und Zimtsäure spalten lässt; weiter konnte er aus asymmetrischem Diphenylaceton und Benzaldehyd synthetisiert werden.



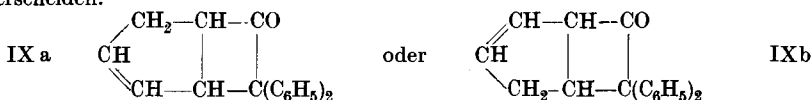
Auf welche Weise Phenylmagnesiumjodid diese Ringspaltung bewirkt, kann bis jetzt nicht sicher erklärt werden¹⁾.

Versuche über Diphenylketen-cyclopentadien.

In der früheren mit *E. Suter* ausgeführten Arbeit wurde ein kristallisiertes Reaktionsprodukt aus Diphenylketen und Cyclopentadien beschrieben, das noch leichter wie das vorige Produkt in seine Komponenten zerfällt und ebenso keine Ketonreaktionen zeigt. Dass aber hier trotzdem eine normale Valenzverbindung (Formel IX) vorliegt, konnte schon in der früheren Arbeit gezeigt werden²⁾, denn bei der

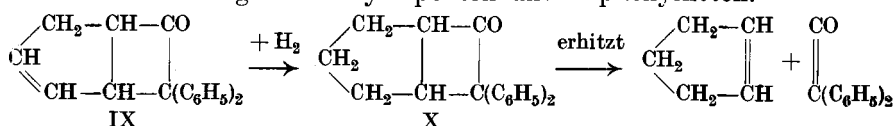
¹⁾ Vergl. darüber: *A. Rheimer*, Diss., S. 32.

²⁾ Bei der Anlagerung von Diphenylketen an Cyclopentadien sollten zwei Reaktionsprodukte IX a und IX b erhalten werden, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden.



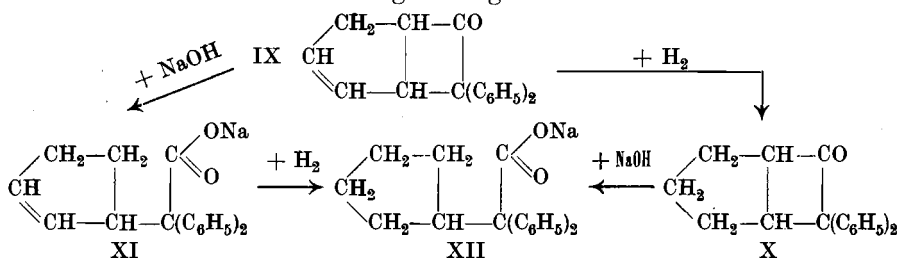
Bisher konnte aber hier nur ein Reaktionsprodukt gefasst werden, dessen Konstitution unsicher ist, ebenso wie die Konstitution aller Verbindungen, die noch eine Doppelbindung enthalten. Einfachheitshalber wird immer nur eine Formel angeführt. Bei den Reduktionsprodukten ist dagegen die Isomerie nicht mehr möglich. Stereoisomere Formen wie beim Dicyclopentadien können hier nicht auftreten.

katalytischen Reduktion nimmt das Produkt eine Molekel Wasserstoff auf und geht in ein gesättigtes Derivat (Formel X) über. Dieses ist viel beständiger als die ungesättigte Verbindung; bei höherem Erhitzen zerfällt es nur langsam in Cyclopenten und Diphenylketen.

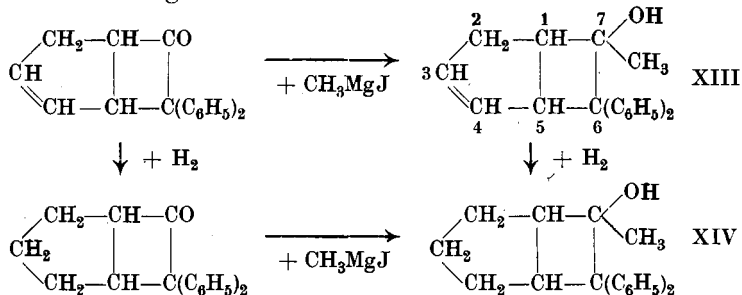


In einer nachfolgenden Arbeit über die Konstitution des Dicyclopentadiens wird darauf ausführlicher eingegangen und begründet, warum die ungesättigte Verbindung die grössere Tendenz zum Zerfall besitzt.

Beim Behandeln mit Alkalien erhält man aus dem Cyclobutanonderivat unter Ringöffnung eine Monocarbonsäure (Formel XI), der wie dem primären Reaktionsprodukt zwei Formeln zukommen können. Bei der katalytischen Reduktion geht sie in eine gesättigte Säure (XII) über. Dieselbe Säure wird durch Aufspaltung des hydrierten Cyclobutanonderivates X erhalten, was wieder als ein Beweis angesehen werden kann, dass trotz der Labilität des primären Reaktionsproduktes eine normale Valenzverbindung vorliegt.



Sowohl in dem primären Anlagerungsprodukt wie in dem Reduktionsprodukt lässt sich wie gesagt die Carbonylgruppe durch Ketonreagentien nicht bestimmen. Ihr Nachweis glückte schliesslich wie bei dem Keten-Styrol durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid. Man erhält wieder tertiäre Alkohole; und zwar konnte der gesättigte Alkohol XIV auch durch nachträgliche Reduktion des ungesättigten Alkohols XIII hergestellt werden.



Die pyrogene Spaltung dieser tertiären Alkohole ist noch nicht untersucht. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid verläuft auch hier wieder anormal, aber in anderer Weise als bei dem Styrolprodukt. Es entstand also weder der entsprechende tertiäre Alkohol, noch ein Aufspaltungsprodukt, sondern ein dimerer Körper, eventuell also ein Reaktionsprodukt aus zwei Diphenylketen und Dicyclopentadien. Versuche, dasselbe zu synthetisieren, hatten bisher keinen Erfolg, da sich an Dicyclopentadien nur ein Mol. Diphenylketen anlagert.

Zusammenfassung.

Die Reduktionsprodukte aus Diphenylketen und Äthylenderivaten sind trotz anormalen Verhaltens (leichte Spaltung und Fehlen der normalen Ketonreaktionen) als Cyclobutanonderivate anzusehen.

Experimenteller Teil.

Anlagerungsprodukt aus Diphenylketen und Styrol.

2,2,3-Triphenyl-cyclobutanon (vergl. Formel III).

Diese Verbindung (Smp. 135—136° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton) wurde entsprechend den Angaben von *E. Suter* hergestellt und lässt sich auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung reagiert der Körper auch nach 10-stündigem Kochen nicht, ebenso tritt keine Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Äther ein. Mit Kalium in Benzol erfolgt keine Einwirkung; es bildet sich auch beim Erhitzen nicht das erwartete Kaliumsalz eines Cyclobutenolonderivates. Mit Alkoholat wird der Körper zur *α,α,β*-Triphenylbuttersäure (Formel V) aufgespalten, Smp. 178—179⁰¹). Dieses Produkt entstand auch bei dem Versuch, Diphenylketen-Styrol mit Natrium in alkoholischer Lösung zu reduzieren.

1-Methyl-2,2,3-triphenyl-cyclobutan-1-ol (vergl. Formel VII).

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine Benzollösung von Diphenylketen-Styrol auf eine ätherische Lösung von Methylmagnesiumjodid einwirken lässt. Sie entsteht aber nur in guter Ausbeute, wenn man mit einem grossen Überschuss (5-fach) des *Grignard*'schen Reagenzes arbeitet und längere Zeit — ca. 1½—2 Stunden — in der Kälte schüttelt. Zum Aufarbeiten wird in bekannter Weise mit Eis versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der tertiäre Alkohol wird nach dem Abdampfen des Äthers als fester Körper erhalten, der sich aus Methyl- oder Äthylalkohol, worin er mässig löslich ist, oder noch besser aus Petroläther oder Ligroin, worin er schwer löslich ist, umkrystallisieren lässt. Farblose Krystalle vom Smp. 132°, Ausbeute ca. 87%.

0,2619 gr Subst. gaben 0,8455 gr CO₂ und 0,1669 gr H₂O

C ₂₃ H ₂₂ O	Ber. C 87,85	H 7,06%
	Gef. „ 88,07	„ 7,13%

¹⁾ Früher als *α,α,γ*-Säure beschrieben, B. 53, 1093 (1920).

Der tertiäre Alkohol liess sich weder mit Acetylchlorid noch mit Essigsäure-anhydrid in ein charakteristisches Acetylderivat überführen, in Übereinstimmung mit den allgemeinen Erfahrungen, dass tertiäre Alkohole nur geringe Tendenz besitzen, in Ester überzugehen.

Beim Erhitzen mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Phenylisocyanat auf 100° entsteht ein Reaktionsprodukt vom Smp. 181° , das sich nach der Analyse aus 1 Mol. des tertiären Alkohols und 2 Mol. Phenylisocyanat gebildet haben muss und eventuell den Diphenyl-allophansäure-ester darstellt.

0,1971 gr Subst.	gaben	0,5806 gr CO_2	und	0,1095 gr H_2O
0,1177 gr Subst.	gaben	5,75 cm^3 N_2 ($20,2^{\circ}$, 718,6 mm)		
0,2539 gr Subst.	gaben	12,3 cm^3 N_2 (20° , 715 mm)		
$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$	Ber.	C 83,2	H 6,2	N 3,23%
$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$,,	,, 80,40	,, 5,84	,, 5,07%
	Gef.	,, 80,36	,, 6,22	,, 5,38; 5,31%

Beim Erhitzen mit 1 Mol. Phenylisocyanat entsteht dasselbe Reaktionsprodukt, wobei ein Teil des Triphenyl-cyclobutanols unverändert bleibt. Beim Verseifen liefert es nicht den tertiären Alkohol zurück, sondern ein Aufspaltungsprodukt vom Smp. 135° , das auch beim Behandeln des tert. Alkohols mit Alkalien entsteht und nachher beschrieben wird.

Spaltung des 1-Methyl-2,2,3-triphenyl-cyclobutan-1-ols beim Erhitzen.

Beim vorsichtigen Erhitzen erleidet der tertiäre Alkohol zum Unterschied vom Ausgangsprodukt keine Ringspaltung in zwei ungesättigte Stücke, sondern eine Umlagerung zu einem offenkettigen Produkt, worauf nachher eingegangen wird. Destilliert man dagegen rasch unter Atmosphärendruck, so bilden sich durch Vierringspaltung Zerfallsprodukte; dabei muss die Vorlage zur Kondensation des Acetons gut gekühlt werden. Die einzelnen Bestandteile sind durch Vakuumdestillation leicht zu isolieren. Bei der Zersetzung von 20 gr Substanz wurden erhalten:

1. Aceton. In der auf -80° gekühlten Vorlage sammelte sich 1,1 gr farblose Flüssigkeit an, ein Gemisch von Aceton und etwas Styrol. Durch Lösen in Wasser und Ausschütteln mit etwas Petroläther wurden beide Substanzen getrennt, das Aceton als *p*-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 146° charakterisiert; das Styrol wurde in das Styroldibromid vom Smp. 72° übergeführt.

2. Styrol. Die zwischen $35-40^{\circ}$ bei 12 mm übergehende Fraktion (2,6 gr) bestand aus reinem Styrol, das durch Überführen in das Dibromid, Smp. 72° , identifiziert wurde. Durch Verarbeiten der folgenden Zwischenfraktion wurde noch 1,5 gr Styrol erhalten, gesamt ca. 4,7 gr.

3. Diphenylaceton. Das zwischen $160-180^{\circ}$ bei 12 mm übergehende Destillat (9,3 gr) stellt fast reines Diphenylaceton dar, das durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 60° schmolz (Mischprobe).

4. Triphenyläthylen. Die letzte Fraktion, Sdp. 200—220° bei 12 mm, ca. 3 gr, bestand aus unreinem Triphenyläthylen. Das anfangs ölige Produkt könnte erst nach wiederholter Hochvakuumdestillation und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein erhalten werden, Smp. 68° (Mischprobe).

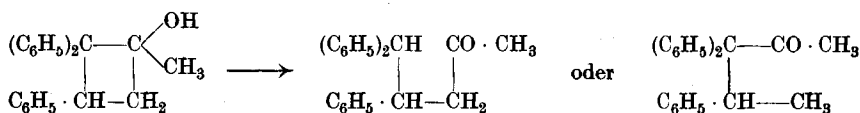
Umlagerung des 2,2,3-Triphenyl-1-methyl-cyclobutan-1-ols.

Destilliert man den tertiären Alkohol im Hochvakuum, so tritt wie gesagt keine Vierringspaltung ein, sondern es geht ein einheitlicher Körper über, der in der Vorlage erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 135°, nach weiterem Reinigen endlich bei 137° schmilzt, also wie das Ausgangsmaterial. Die Mischprobe ergibt aber eine starke Depression (Smp. ca. 110°).

0,2510 gr Subst. gaben 0,8054 gr CO₂ und 0,1644 gr H₂O

C ₂₃ H ₂₂ O	Ber. C	87,85	H	7,06%
	Gef. „	87,54	„	7,31%

Diese isomere Verbindung ist wahrscheinlich durch Ringaufspaltung entstanden, denn den gleichen Körper erhält man durch 6-stündiges Kochen des tertiären Alkohols mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge. Bei dem entsprechenden Produkt aus Cyclopentadien liess sich mit Semicarbazid die Ketongruppe nachweisen, so dass auch hier wahrscheinlich eine Ringöffnung im Sinne folgender Gleichung stattfindet.



Dieselbe kann mit der Aufspaltung des Triphenyl-cyclobutanons zur Triphenylbuttersäure verglichen werden.

Umlagerung des Triphenyl-cyclobutanons in Diphenyl-benzalaceton
(vergl. Formel VIII).

Durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Diphenylketen-Styrol erhält man nicht den entsprechenden tertiären Alkohol, sondern unter Ringaufspaltung entsteht das Diphenyl-benzalaceton.

Zu einer ätherischen Lösung des Grignard'schen Reagenzes wird eine Benzollösung des Diphenylketen-Styrols tropfenweise zugegeben und zum Beenden der Reaktion ca. 1—2 Stunden erwärmt. Es wird dann nach dem Aufarbeiten ein mit Krystallen durchsetztes Öl erhalten. Die Krystalle bestehen aus Diphenyl-benzalaceton. Durch fraktionierte Destillation des nicht krystallisierten Bestandteiles, der abgepresst wurde, liess sich eine grössere Menge Diphenyl, weiter Zimtsäure und endlich als höchst siedender Bestandteil Diphenyl-benzalaceton erhalten.

Bei Verwendung eines grösseren Überschusses von Brombenzol (3—5 Mol.) war die Ausbeute 50—70%. Das Diphenylbenzalaceton ist in Petroläther schwer löslich, leichter in heissem Alkohol oder

Äther und sehr leicht in Benzol, Smp. 112° nach dem Umkrystallisieren aus Äther; Sdp. 250° bei 18 mm.

0,2588 Subst. gaben 0,8400 gr CO₂ und 0,1417 gr H₂O
 0,6585 gr Subst. gelöst in 25,561 gr Benzol T₁ - T₂ = 0,463°
 C₂₂H₁₈O Ber. C 88,59 H 6,04% Mol.-gew. 298
 Gef. „ 88,55 „ 6,13% „ 283,8

Das Diphenyl-benzalaceton addiert leicht Brom; das Reaktionsprodukt, ein die Augen stark angreifender Körper, wurde nicht weiter untersucht. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht ein Gemisch von Benzoësäure und Diphenylessigsäure.

Beim 5-stündigen Kochen von 6 gr des Ketons mit 100 cm³ 10-proz. Natriumäthylatlösung werden aus der alkalischen Lösung 1,5 gr Säure erhalten, die nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Analyse sich als Zimtsäure erwies. Die neutralen Bestandteile wurden durch Vakuumdestillation gereinigt und so Diphenylmethan, Smp. 26°, gewonnen¹⁾.

Synthese des Diphenyl-benzalacetons (1,1,4-Triphenyl-3,4-buten-2-ons).
 (Gemeinsam mit Herrn cand. chem. W. Moser).

5 gr asymm. Diphenylaceton und 2,4 gr Benzaldehyd in 150 cm³ Alkohol gelöst, scheiden nach Zusatz von 1 cm³ 50-proz. Kalilauge nach 24-stündigem Stehen Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 111° schmelzen, und nach Mischprobe mit dem aus Diphenylketen-Styrol erhaltenen Produkt identisch sind.

0,2373 gr Subst. gaben 0,7712 gr CO₂ und 0,1299 gr H₂O
 C₂₂H₁₈O Ber. C 88,59 H 6,04%
 Gef. „ 88,65 „ 6,13%

Anlagerungsprodukt aus Diphenylketen und Cyclopentadien.

(Formel IX a oder b).

Das Reaktionsprodukt, das bei 89—90° schmilzt, lässt sich durch Zusammenbringen der Komponenten, wie früher mitgeteilt²⁾, leicht in quantitativer Ausbeute erhalten; dort ist auch schon die Aufspaltung zur Säure vom Smp. 125° (Formel XI) beschrieben, ebenso die Reduktion des Anlagerungsproduktes.

Diphenylketen-cyclopenten. (Formel X).

Dieses Produkt wurde nach den frühern Angaben durch Reduktion nach der Willstätter'schen Methode mit Platinmoor und Wasserstoff in alkoholischer Lösung erhalten, Smp. 92°. Beim höhern Erhitzen tritt Spaltung in Diphenylketen und Cyclopenten ein, aber zum Unterschied von dem unreduzierten Produkt ist die Verbindung viel beständiger und kann im absoluten Vakuum unzersetzt destilliert werden, Sdp. 168°

¹⁾ Interessant ist, dass Diphenyl-benzalaceton von Kaliummethylat nur langsam gespalten wird. Ein ähnlicher Unterschied in der Wirkung von methyl- und äthylalkoholischem Kali wurde von Staudinger und Endle, A. 401, 263 (1913), beobachtet.

²⁾ Vergl. B. 53, 1102 (1920); B. 44, 531 (1911).

bei 0,02 mm, ebenso geht es bei 210° bei einem Vakuum von 10 mm fast unverändert über. Über 200° tritt allmähliche Zersetzung ein, wie man an der Dunkelfärbung des Präparates bemerkt, aber auch bei langsamer Destillation unter Atmosphärendruck aus einem Kolben mit hohem Ansatz destilliert ein Teil des Materials unverändert über¹⁾.

Aus 10 gr Diphenylketen-cyclopenten wurden gewonnen: 1,5 gr Cyclopenten, Sdp. 41—42°, das durch Analyse charakterisiert wurde.

0,2251 gr Subst. gaben 0,7280 gr CO₂ und 0,2286 gr H₂O

C₅H₈ Ber. C 88,16 H 11,84%

Gef. „ 88,23 „ 11,36%

0,0871 gr Subst. verbrauchen 6,4 cm³ 0,2-n. Bromlösung statt 6,4 cm³

0,1383 gr Subst. verbrauchen 10,05 cm³ 0,2-n. Bromlösung statt 10,16 cm³

Aufspaltung des Diphenylketen-cyclopentens zu Cyclopentyl-diphenyl-essigsäure. Formel XII.

(Gemeinsam mit Herrn cand. chem. W. Widmer).

Im Gegensatz zum unreduzierten Produkt ist das Diphenylketen-cyclopenten wie in der Hitze so auch gegen alkoholisches Natron viel beständiger und wird langsam zur Säure aufgespalten. Nach 10-stündigem Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge sind nur $\frac{3}{4}$ des Diphenylketen-cyclopentens in Säure übergegangen, während ein Teil noch unaufgespalten ist; unter gleichen Bedingungen wird das Diphenylketen-cyclopentadien vollständig gespalten. Die Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 85°.

0,2395 gr Subst. gaben 0,7158 gr CO₂ und 0,1570 gr H₂O

C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 81,38 H 7,19%

Gef. „ 81,51 „ 7,33%

Zur Charakterisierung wurde die Säure in das Anilid übergeführt und zwar wurde durch Kochen mit Thionylchlorid in Petroläther das Säurechlorid gewonnen, das, ohne es zu isolieren, durch Umsetzen mit Anilin in das Anilid verwandelt wurde. Farblose Krystalle vom Smp. 139° nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

0,2416 gr Subst. gaben 9,1 cm³ N₂ (22°, 726 mm)

C₂₅H₂₅ON Ber. N 3,95% Gef. N 4,16%

Hydrierung der Cyclopentadienyl-diphenylessigsäure.

(Gemeinsam mit Herrn cand. chem. W. Widmer).

Die Säure XI (Smp. 125°), die durch Aufspaltung des Diphenylketen-cyclopentadiens erhalten wurde, nahm in Ätherlösung bei Gegenwart von 0,3 gr Platinmoor als Überträger in 1 Stunde 385 cm³ statt der berechneten 403 cm³ Wasserstoff auf. Dabei wurde die gleiche Cyclopentenyl-diphenyl-essigsäure vom Smp. 85° (Mischprobe) erhalten wie oben, und diese wurde weiter durch Überführen in das Anilid, Smp. 138—139° (Mischprobe) charakterisiert.

¹⁾ Dabei verbinden sich nicht etwa die Spaltstücke, Diphenylketen und Cyclopenten in der Kälte wieder miteinander; das einfache, ungesättigte Cyclopenten ist viel weniger reaktionsfähig als das Cyclopentadien und addiert Diphenylketen nur sehr langsam.

*Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Diphenylketen-cyclopentadien
(6,6-Diphenyl-7-methyl-(0,2,3)-bicyclo-3,4(?) -hepten-7-ols).*

Formel XIII.

(Mitbearbeitet von Herrn cand. chem. R. Fischer).

Zu einer aus 28,4 gr Methyljodid und 4,9 gr Magnesium in 50 cm³ absolutem Äther hergestellten *Grignard'schen* Lösung (5 Mol.) wurde eine Lösung von 10 gr Diphenylketen-cyclopentadien (1 Mol.) in 150 cm³ Äther tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde geschüttelt, dann durch Zusatz von Eis und verdünnter Schwefelsäure aufgearbeitet. Dabei wurden 8,1 gr des obigen Produktes erhalten = 76% Ausbeute. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Petroläther schmilzt der tertiäre Alkohol bei 130°.

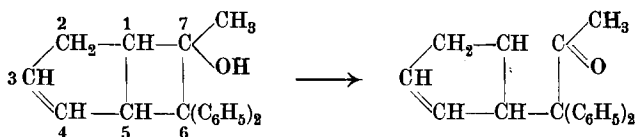
0,2594 gr Subst. gaben 0,8268 gr CO₂ und 0,1687 gr H₂O

C₂₀H₂₀O Ber. C 86,91 H 7,30%

Gef. „ 86,95 „ 7,28%

Bei Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäure-anhydrid, ebenso mit Benzoylchlorid, schliesslich auch durch längeres Erhitzen mit Phenylisocyanat konnten keine charakteristischen Derivate erhalten werden.

Aufspaltung zu einem Keton.



Wie der tertiäre Alkohol aus Diphenylketen-Styrol, so wird auch das obige Produkt durch Kochen mit alkoholischem Kali verändert und geht durch Ringöffnung in ein Keton über, das eventuell nach obiger Formulierung entstanden sein kann.

0,0914 gr Subst. gaben 0,2907 gr CO₂ und 0,0591 gr H₂O

C₂₀H₂₀O Ber. C 86,91 H 7,30%

Gef. „ 86,74 „ 7,24%

Die Ketongruppe konnte durch Überführen in ein Semicarbazon charakterisiert werden. Smp. 115°.

0,0879 gr Subst. gaben 10,00 cm³ N₂ (21°, 723 mm)

0,1008 gr Subst. gaben 11,65 cm³ N₂ (20°, 723 mm)

C₂₁H₂₃ON₃ Ber. N 12,58%

Gef. „ 12,57; 12,79%

6,6-Diphenyl-7-methyl-(0,2,3)-bicyclo-heptan-7-ol. Formel XIV.

Diese Verbindung kann auf zweierlei Weise erhalten werden:

Einmal durch Hydrieren des obigen ungesättigten tertiären Alkohols. 3 gr des Alkohols nahmen in ätherischer Lösung nach Zusatz von 0,3 gr Platinmoor innerhalb 25 Minuten 215 cm³ Wasserstoff auf, ber. 219 cm³. Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes 99° nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Weiter wird derselbe Körper dadurch gewonnen, dass man Diphenylketen-cyclopenten auf einen Überschuss von Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung einwirken lässt. Nach dem Aufarbeiten wurde ein Öl erhalten, aus dem sich Krystalle vom Smp. 98° ausschieden, die mit dem obigen Hydrierungsprodukt nach Mischprobe identisch sind. Nebenbei entsteht in geringer Menge ein Körper vom Smp. 246°, der viel schwerer löslich ist und so abgetrennt werden kann, aber noch nicht näher untersucht ist.

0,2811 gr Subst. gaben 0,8868 gr CO₂ und 0,2001 gr H₂O
 $C_{20}H_{22}O$ Ber. C 86,27 H 7,97%
 Gef. „ 86,07 „ 7,97%

Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid auf Diphenylketen-cyclopentadien.

Eine ätherische Lösung von Diphenylketen-cyclopentadien (1 Mol.) wurde zu einem Überschuss von Phenylmagnesiumjodid (4 Mol.) langsam zutropfen gelassen. Nach dem Aufarbeiten wurden aus der Ätherlösung Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Aceton, worin sie in der Kälte schwer löslich sind, bei 214° schmelzen. Der Körper hat nach Analyse dieselbe Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial. Wahrscheinlich liegt ein dimolekularer Körper vor; ob die Abweichung in der Molekulargewichtsbestimmung von einer partiellen Dissoziation herrührt, muss noch untersucht werden.

0,2749 gr Subst. gaben 0,8826 gr CO₂ und 0,1573 gr H₂O
 0,2829 gr Subst. gaben 0,9085 gr CO₂ und 0,1598 gr H₂O
 $C_{25}H_{22}O$ Ber. C 88,72 H 6,56%
 $C_{38}H_{32}O_2$ „ „ 87,65 „ 6,20%
 Gef. „ 87,59 „ 6,40%
 „ „ 87,61 „ 6,32%
 0,2754 gr Subst. in 19,004 gr Benzol, T₁ — T₂ = 0,170°
 0,6158 gr Subst. in 19,004 gr Benzol, T₁ — T₂ = 0,349°
 Mol.-Gew. für C₁₉H₁₆O Ber. 260
 $C_{38}H_{32}O_2$ „ 520
 Gef. 435; 474

Um dieses Produkt zu synthetisieren, wurde Dicyclopentadien mit 2 Mol. Diphenylketen in Petrolätherlösung längere Zeit in der Kälte zur Reaktion gebracht, dabei scheiden sich nach mehreren Tagen Krystalle aus, die bei 95° schmelzen, und mit dem Produkt aus Diphenylketen-cyclopentadien vom Smp. 90° eine starke Depression geben. Nach der Analyse liegt hier ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Diphenylketen an 1 Mol. Dicyclopentadien vor.

0,0586 gr Subst. gaben 0,1895 gr CO₂ und 0,0345 gr H₂O
 $C_{26}H_{32}O_2$ Ber. C 87,65 H 6,20%
 $C_{24}H_{22}O$ „ „ 88,38 „ 6,78%
 Gef. „ 88,22 „ 6,59%

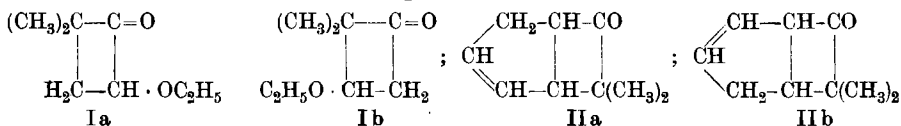
Über Ketene: XLIX. Mitteilung¹⁾.

Cyclobutanderivate aus Dimethylketen und Äthylverbindungen

von H. Staudinger und Paul Jos. Meyer²⁾.

(27. XI. 23.)

Die aus Diphenylketen und Äthylenderivaten erhaltenen Cyclobutanone zeigen auffallende Eigenschaften: der Ring ist sehr unbeständig und wird leicht gespalten, und die Carbonylgruppe ist nicht durch normale Reaktionen nachzuweisen. Diese Abnormitäten sind voraussichtlich durch die Phenylgruppe bedingt. Ein solch starker Einfluss dieses Substituenten ist schon in andern, ähnlichen Fällen beobachtet worden, so dissoziiert das Diphenylketen-chinolin ausserordentlich leicht, während das analoge Dimethylketenderivat relativ stabil ist³⁾. Auch die β -Lactame aus Diphenylketen und Dimethylketen zeigen in bezug auf Beständigkeit ähnliche Unterschiede⁴⁾. Cyclobutanonderivate aus Dimethylketen⁵⁾ sollten daher normales Verhalten zeigen. Das schwachfarbige Dimethylketen lagert sich ganz allgemein viel langsamer an ungesättigte Verbindungen an als Diphenylketen; so konnte z. B. mit Styrol bisher kein Reaktionsprodukt erhalten werden, weil die Polymerisationsgeschwindigkeit sowohl des Ketens wie des Styrols im Vergleich zur Additions geschwindigkeit zu gross ist. Nur mit Vinyläther und Cyclopentadien, zwei Verbindungen, die sehr additionsfähige Doppelbindungen haben, konnten Additionsprodukte gewonnen werden. Die Konstitution der erhaltenen Cyclobutanonderivate wurde bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärt; es kommen die folgenden Formeln in Betracht.



Wichtig ist, dass die Verbindungen das erwartete Verhalten zeigen. Das Reaktionsprodukt aus Vinyläther und Dimethylketen I a oder I b, ein Dimethyl-methoxy-cyclobutanon, ist eine farblose Flüssigkeit, die unzersetzt destilliert. Die Ketongruppe liess sich durch Überführen in ein Phenylhydrazon charakterisieren.

Das Additionsprodukt aus Cyclopentadien und Dimethylketen II a oder II b ist eine campherartig riechende Flüssigkeit, die ebenfalls

¹⁾ Vorige Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ Vergl. P. J. Meyer, Diss., Zürich 1922.

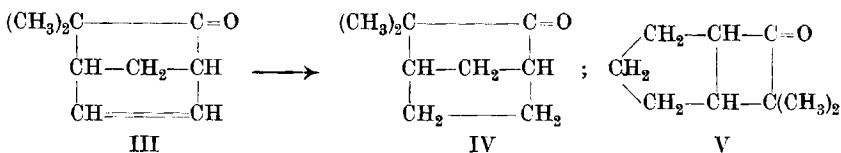
³⁾ H. Staudinger, H. W. Klever und P. Kober, A. 374, 1 (1910).

⁴⁾ Staudinger, B. 44, 521 (1911).

⁵⁾ Nichtsubstituierte Produkte, die man aus Keten erhalten sollte, sind nicht zugänglich, da das farblose Ketene zum Unterschied von farbigen Ketoketen nur geringe Additionsfähigkeit zeigt.

unzersetzt destillierbar ist und ein Semicarbazon bildet. Durch starkes Überhitzen der Dämpfe tritt Vierringspaltung unter Zerfall in Cyclopentadien und Dimethylketen ein.

Letzteres Produkt könnte noch durch Addition von Dimethylketen an Cyclopentadien in 1,4-Stellung entstanden sein (III), durch Reduktion dieses Produktes sollte aber Camphenilon (IV) entstehen.



Das Dimethylketen-cyclopentadien nimmt 1 Mol. Wasserstoff auf; das gesättigte Keten ist aber vom Camphenilon verschieden, wie ein Vergleich der Semicarbazone zeigte. Beim Erhitzen des gesättigten Ketons (V) tritt ebenfalls — allerdings schwerer als beim ungesättigten — Spaltung in Dimethylketen ein; ein Zeichen, dass auch hier noch der Vierring vorliegt.

Diese Untersuchung zeigt also, dass sich die Cyclobutanonderivate aus Dimethylketen normal verhalten, dass also der Vierring hier relativ stabil ist und die Ketongruppe sich charakterisieren lässt; das anormale Verhalten der Cyclobutanonderivate aus Diphenylketen ist also wesentlich auf den Einfluss der Phenylgruppen zurückzuführen.

Experimenteller Teil.

Dimethylketen und Vinyläther.

(Dimethyl-äthoxy-cyclobutanon) Formel I a und I b.

(Mitbearbeitet von Herrn cand. chem. W. Meuly.)

3 gr Dimethylketen¹⁾ und 3 gr Vinyläther werden bei -80° in Stickstoffatmosphäre zusammengegeben und darnach längere Zeit bei -20° stehen gelassen. Nach 3—4 Tagen ist die Farbe des Ketens verschwunden und eine geringe Menge Tetramethyl-cyclobutandion (dimeres Keten) hat sich als krystallinischer Körper ausgeschieden. Nach dem Entfernen des überschüssigen Vinyläthers durch Absaugen wird das zurückbleibende Gemisch in tiefsiedenden Petroläther aufgenommen und durch Ausfrieren bei -80° möglichst von polymerem Keten befreit. Aus der Petrolätherlösung konnte dann ein farbloses Öl erhalten werden, das zwischen $166\text{—}169^\circ$ unzersetzt destilliert.

¹⁾ Reines Dimethylketen kann leicht nach der früher beschriebenen Methode (B. 46, 3539 (1913)) erhalten werden. Eine vereinfachte Methode zur Darstellung von Dimethylketen wird in einer folgenden Arbeit beschrieben, vergl. *Felix*, Diss., Zürich 1923. Es empfiehlt sich dabei in allen Fällen, in Stickstoffatmosphäre zu arbeiten und nicht wie früher häufig empfohlen in Kohlendioxyd; es können nämlich unter bestimmten Bedingungen Anlagerungsprodukte aus Dimethylketen und Kohlensäure entstehen.

0,1888 gr Subst.	gaben	0,4665 gr CO ₂	und	0,1714 gr H ₂ O
0,1527 gr Subst.	gaben	0,3768 gr CO ₂	und	0,1346 gr H ₂ O
0,0882 gr Subst.	in	11,780 gr Benzol	T ₁ - T ₂ =	0,296°
0,0479 gr Subst.	in	13,655 gr Benzol	T ₁ - T ₂ =	0,134°
C ₈ H ₁₄ O ₂	Ber.	C 67,60	H 9,86%	Mol.-gew. 142,1
	Gef.	„ 67,40	„ 10,16%	„ 129
	„	„ 67,31	„ 9,87%	„ 133,5
Refr. d ₂₃	=	0,9238,	n _D	= 1,42530 Mol. 142,1
Ber.	39,1	(38,598 + Vierring-inkrement 0,5)		
Gef.	39,34.			

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wird das Keton in alkoholischer Lösung mit einer Eisessiglösung von 1 Mol. frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Stehen fällt beim Abkühlen das Hydrazon als krystallinischer Niederschlag aus, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in weissen Nadeln vom Smp. 70°. Das Hydrazon ist empfindlich und verschmiert rasch beim Stehen an der Luft zu einer harzigen Masse.

0,3154 gr Subst.	gaben	35,20 cm ³ N ₂	(25°, 726 mm)
C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	Ber.	N 12,06%	
	Gef.	„ 11,92%	

Cyclopentadien und Dimethylketen. Vergl. Formel II a und II b.

(Mitbearbeitet von Herrn cand. chem. A. Binkert.)

4 gr Dimethylketen und 6 gr Cyclopentadien werden bei - 80° unverdünnt zusammengegeben und während 12 Stunden bei - 20° stehen gelassen, wobei allmählich unter Entfärbung Reaktion eintritt¹⁾. Das Reaktionsprodukt, ein farbloses Öl vom Sdp. 72—73° bei 10 mm, besteht nach der Analyse aus einem Gemisch des Additionsproduktes mit Dicyclopentadien, das sich durch Vakuumdestillation nicht trennen lässt. Durch mehrmalige Destillation unter Atmosphärendruck wird das Dicyclopentadien entpolymerisiert und so kann das Anlagerungsprodukt, das bei 175—178° siedet, rein gewonnen werden. Es ist ein farbloses Öl, das einen typischen Camphergeruch besitzt und gegen Brom und Kaliumpermanganat ungesättigt ist.

0,3311 gr Subst.	gaben	0,9994 gr CO ₂	und	0,2727 gr H ₂ O
0,0855 gr Subst.	gaben	0,2487 gr CO ₂	und	0,0688 gr H ₂ O
C ₉ H ₁₂ O	Ber.	C 79,35	H 8,87%	
	Gef.	„ 82,35	„ 9,22%	
	„	„ 79,35	„ 9,00%	

Überhitzt man das Anlagerungsprodukt im Reagenzglas, so tritt deutlich der Geruch von Cyclopentadien und Dimethylketen auf; in grösserem Masstab wurde die Spaltung nicht ausgeführt.

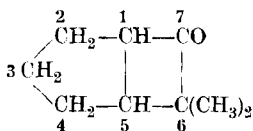
Zur Darstellung des Semicarbazons wurde das Keton in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur kann diese Reaktion unter Erwärmung vor sich gehen; in einem Fall wurde statt der Bildung eines Anlagerungsproduktes die eines hochpolymeren Ketens beobachtet, das in einer späteren Arbeit beschrieben wird.

stehen gelassen. Das nach 7 Tagen ausgeschiedene Semicarbazon wurde abfiltriert und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215°.

0,1001 gr Subst. gaben 0,2286 gr CO₂ und 0,0753 gr H₂O
 0,0936 gr Subst. gaben 18,8 cm³ N₂ (23°, 725 mm)
 C₁₀H₁₅ON₃ Ber. C 62,14 H 7,87 N 21,75%
 Gef. „ 62,30 „ 8,42 „ 21,61%

Reduktion des Ketons zu dem 6,6-Dimethyl-(0,2,3)-bicycloheptan-7-on.



Das ungesättigte Dimethylketen-cyclopentadien lässt sich durch Reduktion nach der *Willstätter'schen* Methode leicht in das obige Keton überführen, dessen Formel natürlich eindeutig ist, da hier nach Verschwinden der Doppelbindung keine Strukturisomeren mehr möglich sind.

2,3 gr ungesättigtes Keton nahm innerhalb 45 Minuten bei Gegenwart von 0,2 gr Platin in alkoholischer Lösung 400 cm³ Wasserstoff auf, statt 375 cm³. Das Reduktionsprodukt wird durch Destillation isoliert, Sdp. 176—178°. Es besitzt einen ausgesprochenen Camphergeruch; die geringe Menge erlaubte nicht eine völlige Reindarstellung.

0,1245 gr Subst. gaben 0,3534 gr CO₂ und 0,1157 gr H₂O
 C₉H₁₄O Ber. C 78,2% H 10,1%
 Gef. „ 77,43 „ 10,4%

Beim starken Überhitzen der Dämpfe im Reagenzrohr tritt auch hier deutlich der Geruch von Dimethylketen auf, was auf eine Vierring-spaltung hindeutet.

Das Semicarbazon aus dem reduzierten Keton schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Äther bei 224°. Es besitzt also den Schmelzpunkt des Semicarbazons des Camphenilons; die Mischprobe ergibt aber eine Depression von 20°, ferner krystallisiert das neue Produkt aus Methylalkohol sehr schlecht, zum Unterschied von dem Camphenilon-semicarbazon.

0,939 gr Subst. gaben 18,3 cm³ N₂ (22°, 722 mm)
 C₁₀H₁₇ON₃ Ber. N 21,50%
 Gef. „ 21,42%

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über die Konstitution des Dicyclopentadiens¹⁾

von H. Staudinger und A. Rheiner.

(27. XI. 23.)

Das von *Kraemer* und *Spilker*²⁾ aufgefundene Dicyclopentadien, ein dimolekulares Polymerisationsprodukt des Cyclopentadiens, zeigt die auffallende Eigenschaft, dass es sich sehr leicht beim höheren Erhitzen zu Cyclopentadien entpolymerisieren lässt. Das Verhalten des Cyclopentadiens und seines Dimeren ist im Grunde dem der Ketene und ihrer dimolekularen Polymerisationsprodukte gleich. Wenn die *Schroeter*'sche Auffassung richtig wäre, dass in den dimeren Ketenen Molekelverbindungen vorliegen, so sollte dies auch bei dem Dicyclopentadien der Fall sein. Dies ist aber wenig wahrscheinlich, da ja charakteristische Derivate des Dicyclopentadiens von *H. Wieland*³⁾ dargestellt worden sind.

Bei Zusammenlagern von 2 Mol. Cyclopentadien unter Vierringbildung sollten statt eines Produktes zwei strukturisomere Verbindungen (vgl. Ia und Ib) entstehen, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden; diese sollten weiter in je zwei stereoisomeren Formen, je einer cis- und einer trans-Form, vorkommen. Aus dem käuflichen Dicyclopentadien, das zum Teil flüssig war, konnte auch durch wiederholte Vakuumdestillation ein zweites Polymerisationsprodukt abgeschieden werden, das etwas höher siedet und einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt (19,5⁰) besitzt, als das bekannte Dicyclopentadien vom Smp. 32,5⁰. Welche der beiden untenstehenden Formeln dem einen oder andern Produkt zukommt, konnte nicht bewiesen werden, denn merkwürdigerweise führten die Oxydationen mit Kaliumpermanganat wie mit Ozon nicht zu den erwarteten Abbauprodukten, den entsprechenden Cyclobutan-tetracarbonsäuren⁴⁾.

Dass die beiden Dicyclopentadiene (Ia und Ib) sich nur durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden und nicht etwa stereoisomere Verbindungen sind, geht daraus hervor, dass sie durch die Reduktion unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff in ein und dasselbe Dihydro-dicyclopentadien II übergehen, das durch weitere katalytische Reduktion in das Tetrahydro-dicyclopentadien III über-

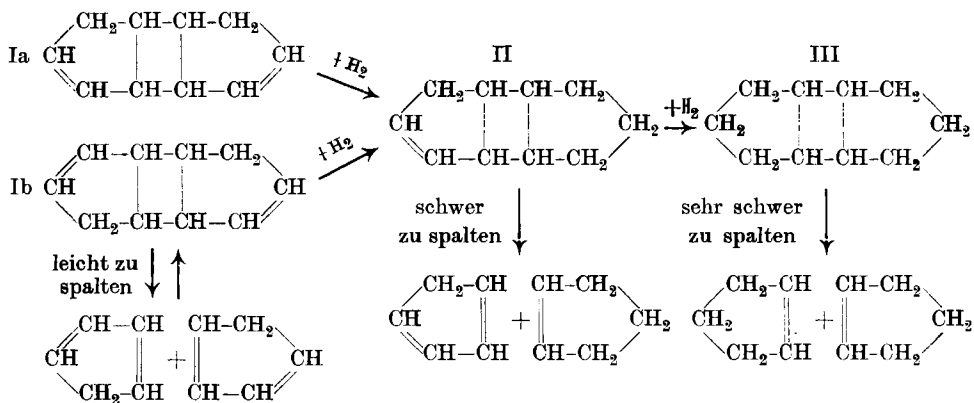
¹⁾ Vergl. *A. Rheiner*, Diss., Zürich 1923.

²⁾ Vergl. *B.* **29**, 552 (1896).

³⁾ Vergl. *H. Wieland*, *B.* **39**, 1492 (1906).

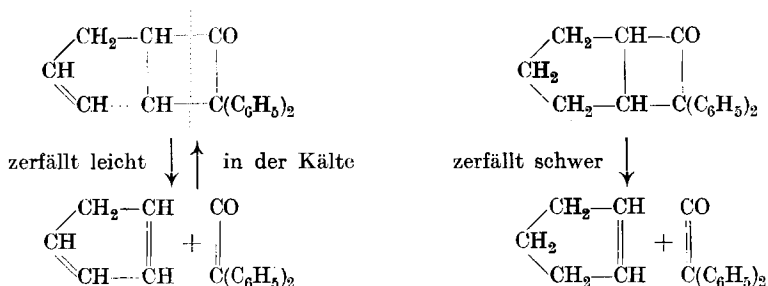
⁴⁾ Das bei der Einwirkung von Ozon erhaltene Ozonid liefert bei der Zersetzung harzige Produkte; diese Oxydation soll aber unter veränderten Bedingungen nochmals untersucht werden.

geführt wird, ein Produkt, das schon von *Eijkman*¹⁾ durch Reduktion von Dicyclopentadien nach der Methode von *Sabatier* und *Senderens* gewonnen worden ist.



Diese hydrierten Kohlenwasserstoffe können natürlich nicht mehr in strukturisomeren, sondern nur in stereoisomeren²⁾ Formen auftreten.

Interessant ist vor allem das Verhalten der hydrierten Dicyclopentadiene beim Erhitzen. Das Tetrahydro-dicyclopentadien III ist ausserordentlich beständig, auch unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierbar und lässt sich erst beim Leiten der Dämpfe über eine hellrotglühende Platinspirale unvollkommen zu Cyclopenten spalten. Das Dihydro-dicyclopentadien II ist im Vergleich zum Dicyclopentadien ebenfalls recht stabil und steht in der Beständigkeit zwischen dem vollständig hydrierten Produkt und dem unhydrierten; es zerfällt beim Erhitzen in Cyclopenten und Cyclopentadien. Die grössere Beständigkeit der gesättigten Produkte im Vergleich zu den ungesättigten ist schon mehrfach beobachtet; z. B. ist das Anlagerungsprodukt von Diphenylketen und Cyclopentadien³⁾ viel leichter zu spalten als das entsprechende Reduktionsprodukt.

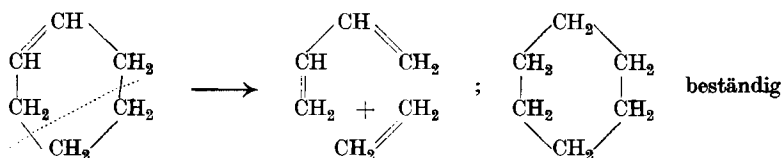


¹⁾ Vergl. *Eijkman*, C. 1903, II, 989.

²⁾ Über eine Umlagerung in ein ev. stereoisomeres Produkt, vergl. *Eijkman* l. c.

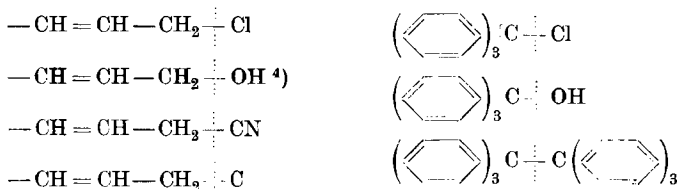
³⁾ Die leichte Spaltbarkeit ist hier auch weiter durch die Phenylgruppen bedingt, die wie ungesättigte Gruppen wirken. Vergl. vorstehende Arbeiten.

Weitere Beispiele finden sich auch bei andern Ringsystemen, z. B. lässt sich Limonen sehr leicht in zwei Molekeln Isopren pyrogen zersetzen, während Hexahydrocymol stabil ist. Einen ähnlichen Unterschied zeigt Cyclohexen im Vergleich zu Cyclohexan.

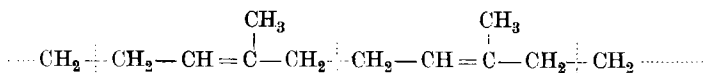


Hierher gehört auch die grössere Beständigkeit des Hydrokautschuks im Vergleich zum Kautschuk¹⁾.

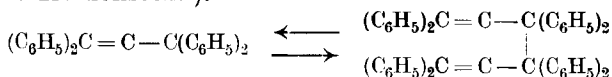
In allen Fällen kann die Unbeständigkeit der ungesättigten Verbindung auf eine und dieselbe Ursache zurückgeführt werden: Es ist bekannt, dass bei Allylderivaten²⁾ Substituenten an der CH₂-Gruppe besonders reaktionsfähig sind; ähnliches weiss man von den Benzyl-derivaten, vor allem von den Triphenyl-methyl-derivaten, die mit den Allylderivaten in bezug auf Lage der Doppelbindung verglichen werden können. Und wie hier das Halogenatom³⁾, die Hydroxylgruppen, die Cyangruppe und andre Reste locker gebunden sind, so auch ein weiteres Kohlenstoffatom; so kann die Kohlenstoffbindung in β -Stellung zu einer ungesättigten Gruppe als gelockert bezeichnet werden. Dies erklärt die leichten Spaltungen des Dicyclopentadiens, des Limonens, des Kautschuks, die sich so mit dem Zerfall des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl vergleichen lassen.



ferner:



Den Einfluss der Allylgruppe auf die Lockerung der Kohlenstoffbindung zeigt endlich die Existenz der Tetra-aryl-allyl-derivate mit dreiwertigem Kohlenstoff⁵⁾.



¹⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, *Helv.* **5**, 785 (1922).

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung von *J. v. Braun* und *G. Lemke*, *B.* **55**, 3538 (1922).

³⁾ Vergl. *H. Staudinger*, *W. Kreis* und *W. Schilt*, *Helv.* **5**, 746 (1922).

⁴⁾ Die leichte Umlagerung der Allyläther der Phenole ist durch die gleichen Ursachen bedingt; vergl. *Claisen* und *Eisleb*, *A.* **401**, 21 (1913); *J. pr.* [2] **105**, 65 (1922).

⁵⁾ Vergl. *K. Ziegler*, *B.* **55**, 2257 (1922) und *A.* **434**, 34 (1923).

Nach *Kronstein*¹⁾ soll beim Erhitzen des Cyclopentadiens ein unlösliches Polycyclopentadien entstehen. Da Cyclopentadien ein Butadienderivat ist, so könnte ein solches hochmolekulares Polymerisationsprodukt einem Kautschuk entsprechen und das Auffinden eines solchen Körpers wäre von grossem Interesse gewesen. Die *Kronstein*'schen Angaben sind jedoch unrichtig, wie auch schon die Beobachtungen von *M. Weger*²⁾ zeigen; dort wird angegeben, dass beim Erhitzen des Cyclopentadiens eine ganze Reihe höherer Polymerisationsprodukte entstehen. Es gelang uns durch verschieden langes Erhitzen von Cyclopentadien auf höhere Temperatur einmal ein Tricyclopentadien zu gewinnen, beim längeren Erhitzen ein Tetracyclopentadien neben einem unlöslichen Produkt, das ein noch höher polymerisiertes Cyclopentadien darstellt. Die Gewinnung einheitlich schmelzender Produkte ist hier erschwert; dies rührt vermutlich daher, dass Isomere z. B. mit verschiedener Lage der Doppelbindung wie beim Dicyclopentadien hier vorliegen können. Diese Polycyclopentadiene lassen sich durch Erhitzen wieder entpolymerisieren, dabei ist das Tricyclopentadien beständiger als das Tetracyclopentadien. Bei der Reduktion des Tetracyclopentadiens konnte unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff ein Reduktionsprodukt erhalten werden, das wieder viel beständiger ist und sich unzersetzt destillieren lässt. Diese Polycyclopentadiene sollen noch weiter untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Trennung der beiden Isomeren des Dicyclopentadiens.

Das käufliche Dicyclopentadien stellt in der Regel eine mit einer Flüssigkeit durchtränkte Krystallmasse dar. Zur Trennung wurde bei Zimmertemperatur im Kohlendioxidstrom abfiltriert; das feste Produkt ist das bekannte α -Dicyclopentadien vom Smp. 32,5°. Der flüssige Anteil siedet unscharf zwischen 65 bis 70° bei 12 mm und stellt ein Gemisch von dem α - und β -Produkt dar; und zwar ist das β -Produkt hauptsächlich in den höher siedenden Anteilen vorhanden. Nach mehrmaligem Fraktionieren wurde ein zwischen 68 bis 70° bei 12 mm siedender Anteil in Methylalkohol gelöst und das darin noch enthaltene Dicyclopentadien vom Smp. 32,5° durch wiederholtes Ausfrieren bei -80° grösstenteils entfernt. Nach dem Konzentrieren der Methylalkohollösung krystallisierte dann beim Abkühlen auf -80° das β -Dicyclopentadien aus und dieses wurde mehrmals aus wenig reinem Methylalkohol umkrystallisiert und zwar durch Lösen bei Zimmertemperatur und Ausfrieren bei -80°. Das reine Produkt schmilzt scharf bei 19,5°, die Mischprobe mit dem Dicyclopentadien vom Smp. 32,5° bei 24 bis 25°, sie ergibt also keine Depression.

¹⁾ Vergl. *Kronstein*, B. 35, 4151 (1902).

²⁾ Vergl. *Z. ang. Ch.* 22, 345 (1909).

0,3062 gr Subst. gaben 1,0162 gr CO₂ und 0,2535 gr H₂O
 0,3877 gr Subst. in 27,426 gr Benzol: T₁ - T₂ = 0,565°
 C₁₀H₁₂ Ber. C 90,85 H 9,15% Mol.-gew. 132
 Gef. „ 90,54 „ 9,26% „ 127,6

Durch die Bromtitration der beiden Dicyclopentadiene liess sich nur eine Doppelbindung nachweisen, denn:

0,3318 gr α -Dicyclopentadien verbrauchten 12,17 cm³ 0,2-n. Br-Lösung
 statt der für zwei Doppelbindungen ber. 25,08 „ 0,2-n. „
 0,3723 gr β -Dicyclopentadien verbrauchten 14,27 „ 0,2-n. „
 statt der für zwei Doppelbindungen ber. 28,18 „ 0,2-n. „

Beim Erhitzen verhält sich das β -Dihydro-dicyclopentadien völlig wie das α -Produkt und wird bei 170 bis 180° glatt zu Cyclopentadien entpolymerisiert.

Reduktion der Dicyclopentadiene zum Dihydro-dicyclopentadien.
 Vgl. Formel II.

38,7 gr α -Dicyclopentadien vom Smp. 32,5° werden in 100 cm³ absolutem Äther gelöst und nach Zugabe von 1 gr Platinmoor katalytisch reduziert, und zwar wurde die Reduktion nach 1½ Std. abgebrochen, nachdem 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen war. Um Autoxydation zu vermeiden, wurde das Platinmoor in Kohlendioxydatmosphäre abfiltriert und dann das Reduktionsprodukt durch Vakuumdestillation isoliert, Sdp. 103 bis 105° bei 12 mm. Das Dihydro-dicyclopentadien stellt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol weisse Krystalle vom Smp. 57° dar.

Flüssiges β -Dihydro-dicyclopentadien, Rohprodukt, wurde in der gleichen Weise mit 1 Mol. Wasserstoff reduziert und so ein völlig identisches Dihydro-dicyclopentadien vom Smp. 57° erhalten. Die Mischprobe beider Reduktionsprodukte ergab keine Depression; mit α -Dihydro-dicyclopentadien vom Smp. 32,5° gemischt, schmilzt das Dihydro-dicyclopentadien bei 19 bis 20°. Die Mischprobe mit dem Tetrahydro-dicyclopentadien, Smp. 76°, ergibt dagegen keine deutliche Schmelzpunktdepression.

0,4768 gr Subst. gaben 1,5626 gr CO₂ und 0,4528 gr H₂O
 0,6983 gr Subst. in 22,687 gr Benzol: T₁ - T₂ = 1,150°
 1,2815 gr Subst. in 22,687 gr Benzol: T₁ - T₂ = 2,052°
 C₁₀H₁₄ Ber. C 89,48 H 10,52% Mol.-gew. 134
 Gef. „ 89,42 „ 10,62% „ 136,5; 140,4

Die Bromtitration zeigte, dass noch eine Doppelbindung vorhanden war, denn 0,5154 gr Substanz verbrauchten 18,85 cm³ 0,2-n. Br₂-Lösung, statt der berechneten 19,21 cm³.

Pyrogene Zersetzung des Dihydro-dicyclopentadiens.

Das Dihydro-dicyclopentadien lässt sich unter Atmosphärendruck unzersetzt destillieren, Sdp. 183,5 bis 184,5°; es ist also viel beständiger als das Dicyclopentadien, das unter diesen Bedingungen voll-

ständig entpolymerisiert wird. Die Entpolymerisation des Dihydro-dicyclopentadiens gelingt besser durch Überleiten seiner Dämpfe im Vakuum über eine hellrot glühende Platinspirale.

30 gr Dihydro-dicyclopentadien wurden in einem Claisenkolben, in dessen einem verlängerten und birnförmig erweiterten Hals sich eine durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachte Platinspirale befand, unter Evakuieren auf 20 mm auf 75 bis 80° erhitzt und die entweichenden Dämpfe in Vorlagen, die mit Eiswasser, Äther-Kohlendioxyd und flüssiger Luft gekühlt waren, kondensiert.

In der mit Eiswasser gekühlten Vorlage befanden sich 7 gr Dihydro-dicyclopentadien vom Smp. 55°, das also auch unter diesen Bedingungen noch nicht vollständig gespalten war.

In der zweiten auf -80° gekühlten Vorlage war die Hauptmenge der Zersetzungsprodukte enthalten; der Hauptanteil siedet bei 40 bis 50° und stellt also ein Gemisch von Cyclopentadien und Cyclopenten dar. Bei mehrtägigem Stehen polymerisiert sich das darin enthaltene Cyclopentadien zum Dicyclopentadien, so dass dann das Cyclopenten durch Absaugen im Vakuum und Kondensation bei -80° abgetrennt werden konnte. Es siedet bei 41 bis 43° unter Atmosphärendruck und nach der Bromtitration erwies es sich als ziemlich rein, denn:

0,2164 gr Subst. verbrauchten 16,80 cm ³ 0,2-n. Br-Lösung, statt der für	
Cyclopenten berechneten 15,90 „ 0,2-n. „	verbraucht hätte.
während Cyclopentadien 31,8 „ 0,2-n. „	

Nach Entfernen des Cyclopentens wurde das zurückbleibende Dicyclopentadien durch Vakuumdestillation gereinigt und das α -Dicyclopentadien daraus isoliert; das Rohprodukt schmolz bei 30° und war mit einem Produkt von 32,5° nach der Mischprobe identisch.

Die in der flüssigen Luft kondensierten Anteile, Gase, die bei -80° flüssig waren und ev. durch pyrogene Spaltung der Ringsysteme entstanden sind, wurden wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht.

Tetrahydro-dicyclopentadien (Dicyclopenten)¹⁾

Dieses Produkt wurde von uns nach der *Willstätter'schen* Methode, also bei Gegenwart von Platinmoor in Äther aus α - und β -Dicyclopentadien und Dihydro-dicyclopentadien hergestellt. Die drei Produkte sind völlig identisch und schmelzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 77°. Das Reduktionsprodukt ist völlig gesättigt, nimmt in Schwefelkohlenstofflösung kein Brom auf und wird weiter auch von Kaliumpermanganat nicht oxydiert.

0,2669 gr Subst. gaben 0,8628 gr CO ₂ und 0,2823 gr H ₂ O
0,4997 gr Subst. in 24,376 gr Benzol: T ₁ - T ₂ = 0,783°
0,8200 gr Subst. in 24,376 gr Benzol: T ₁ - T ₂ = 1,269°
C ₁₀ H ₁₆ Ber. C 88,15 H 11,85% Mol.-gew. 136,2
Gef. „ 88,19 „ 11,84% „ 133,5 u. 135,2

¹⁾ Vergl. die Herstellung des Produktes nach der *Sabatier'schen* Methode: *Eijkman*, C. 1903, II, 989; Smp. 77°.

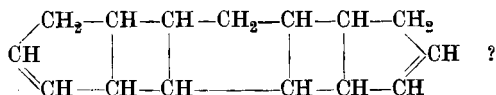
Spaltung des Tetrahydro-dicyclopentadiens.

Noch schwerer als das Dihydro-dicyclopentadien ist das völlig gesättigte Tetrahydroprodukt zu spalten. Aus 8 gr konnten durch Überleiten seiner Dämpfe im Vakuum über eine hellrotglühende Platinspirale erst nach Verlauf mehrerer Stunden 2,1 gr Cyclopenten, Sdp. 42°, gewonnen werden; der grösste Teil war in ein dickflüssiges Öl vom Sdp. 182° übergegangen, das nicht weiter untersucht wurde¹⁾.

Zur Charakterisierung des Cyclopentens wurde hier mit Kaliumpermanganat oxydiert:

0,2443 gr Cyclopenten in reinem Aceton verbrauchten 142 cm³ 0,1-n. KMnO₄ Ber. 143,5 cm.

Tricyclopentadien²⁾.



20 gr Dicyclopentadien (Gemisch von α - β) wurden während 6 Std. im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Bei der Hochvakuumdestillation wurde neben viel unverändertem Dicyclopentadien eine einheitliche Fraktion vom Sdp. 90 bis 92° bei 0,06 mm gewonnen, die sofort erstarrte und Tricyclopentadien darstellt. Das Produkt ist in Äther und Petroläther etwas schwerer als das Dicyclopentadien löslich, durch häufiges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man farblose Krystalle vom Smp. 60°.

0,1738 gr Subst. gaben 0,5775 gr CO₂ und 0,1442 gr H₂O

0,1605 gr Subst. in 33,141 gr Benzol: T₁ - T₂ = 0,132°

0,3599 gr Subst. in 33,141 gr Benzol: T₁ - T₂ = 0,301°

C₁₅H₁₈ Ber. C 90,85 H 9,15% Mol.-Gew. 198,22

Gef. „ 90,65 „ 9,28% „ 187,1 und 184,0

Bei höherer Temperatur ist die Verbindung beständiger als Dicyclopentadien und Tetracyclopentadien, es lässt sich in geringer Menge unzerstört destillieren. Merkwürdigerweise verhält sie sich auch gegenüber Brom anders; während sich bei dem Dicyclopentadien und Tetracyclopentadien mit Brom nur eine Doppelbindung direkt nachweisen lässt, lagern bei diesem Körper die beiden Doppelbindungen Brom an.

0,3599 gr Subst. verbrauchten 17,14 cm³ 0,2-n. Br₂-Lösung in Schwefelkohlenstoff, Ber. für 2 Doppelbindungen 18,16 cm³.

Tetracyclopentadien.

Das Tetracyclopentadien entsteht neben dem Tricyclopentadien und ev. höhern Polymerisationsprodukten bei längerem Erhitzen.

¹⁾ Möglicherweise liegt ein Umlagerungsprodukt vor und die Verbindung ist identisch mit dem Öl, das *Eijkman* aus dem Tetrahydro-dicyclopentadien durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure erhalten hat und als Stereoisomeres ansieht.

²⁾ Die Formel ist natürlich unbestimmt in bezug auf Lage der Doppelbindungen, es sind dieselben Isomeren möglich wie beim α - und β -Dicyclopentadien.

32 gr Dicyclopentadien (α und β) sind nach 20-stündigem Erhitzen auf 180° in eine weisse Krystallmasse übergegangen; daraus wurde durch Behandeln mit Äther Tricyclopentadien neben etwas unverändertem Dicyclopentadien entfernt. Die ätherunlöslichen Produkte (10,5 gr) werden zuerst mit heissem Methylalkohol, dann mit siedendem Benzol extrahiert und so in leicht- und schwerlösliche Bestandteile getrennt. Aus der Benzollösung schied sich hauptsächlich bei Alkoholzusatz ein Körper aus, der nach häufigem Umkrystallisieren aus Essigester bei 188 bis 190° schmolz und Tetracyclopentadien darstellt. Die etwas leichter löslichen und niedrigschmelzenden Produkte sind wahrscheinlich Gemische von verschiedenen Tetracyclopentadienen, ev. auch mit Tricyclopentadien verunreinigt, sie wurden bis jetzt nicht weiter untersucht. Das Tetracyclopentadien löst sich in Schwefelkohlenstoff, heissem Benzol und Chloroform leicht, schwerer in Essigester und Aceton, sehr schwer in Äther; in Petroläther ist es unlöslich.

0,2168 gr Subst. gaben	0,7214 gr CO ₂ und	0,1789 gr H ₂ O
0,0991 gr Subst. in	27,016 gr Benzol: T ₁ - T ₂ =	0,074°
0,2379 gr Subst. in	27,016 gr Benzol: T ₁ - T ₂ =	0,174°
C ₂₀ H ₂₄	Ber. C 90,85 H 9,15%	Mol.-Gew. 264,3
	Gef. „ 90,78 „ 9,23%	„ 252,8 und 258,1

Beim Erhitzen auf 180 bis 200° zerfällt das Tetracyclopentadien glatt in Cyclopentadien. Nach der Titration mit Brom zu schliessen, lagert nur eine Doppelbindung leicht Brom an, wir treffen also hier dasselbe Verhalten wie bei dem α - und β -Dicyclopentadien.

0,2379 gr Subst. verbrauchten 4,53 cm³ 0,2-n. Br₂-Lösung in Schwefelkohlenstoff
Ber. 9,00 cm³ für 2 A

Dagegen lagern gleich wie bei den Dicyclopentadienen die beiden Doppelbindungen leicht Wasserstoff an.

4,4 gr unscharf schmelzendes Tetracyclopentadien wurden in 100 cm³ Äther suspendiert und bei Gegenwart von 0,5 gr Platinmoor katalytisch reduziert. Nach 20 Minuten hatte die Lösung bereits 620 cm³ Wasserstoff statt der berechneten 695 cm³ verbraucht und nahm trotz weiterem Schütteln keinen Wasserstoff mehr auf. Das Hydrierungsprodukt ist etwas leichter in Äther löslich und wird durch Absaugen desselben erhalten. Es schmilzt von Anfang an schärfer als das Ausgangsmaterial; die Zahl der Isomeren wird nach Wegnahme der Doppelbindungen vermindert, so dass das Hydrierungsprodukt einheitlicher ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt das Tetrahydro-tetracyclopentadien scharf bei 200 bis 202°.

0,1298 gr Subst. gaben	0,4256 gr CO ₂ und	0,1238 gr H ₂ O
C ₂₀ H ₂₈	Ber. C 89,48 H 10,52%	
	Gef. „ 89,45 „ 10,67%	

Das reduzierte Produkt ist auch hier viel beständiger als das unreduzierte, ähnlich wie bei dem Dicyclopentadien, es lässt sich z. B. unzersetzt destillieren.

Hochmolekulares Cyclopentadien.

Dasselbe erhält man in geringer Menge als völlig unlösliches Produkt bei der Darstellung des Tetracyclopentadiens, in etwas grösserer Menge wurde es gewonnen, als Dicyclopentadien 48 Std. lang im Bombenrohr auf 180° erhitzt wurde. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bestand wieder aus Tri- und Tetracyclopentadien, die mittels Lösungsmitteln entfernt wurden. Ungelöst bleibt ein weisser Körper, ein Polycyclopentadien, dessen Molekulargewicht sich bis jetzt nicht bestimmen liess, da es in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich war. Zum Reinigen wurde es mit den verschiedenen Lösungsmitteln ausgekocht und das weisse kristallinische Pulver analysiert.

0,4350 gr Subst. gaben 1,4450 gr CO₂ und 0,3589 gr H₂O

(C ₅ H ₆)x	Ber. C 90,85	H 9,15%
	Gef. „ 90,62	„ 9,23%

Die Verbindung zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei ca. 285° in leichtflüchtige Spaltprodukte (wahrscheinlich Cyclopentadien), die aber bisher noch nicht näher charakterisiert wurden.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Zur Kenntnis der spezifischen Wärme des graphitischen Kohlenstoffes und des Kokes

von P. Schläpfer und P. Debrunner.

(6. XII. 23.)

I. Einleitung.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Vorschläge gemacht, die fühlbare Wärme des in Kokereien und Gaswerken erzeugten glühenden Kokes nutzbar zu machen, insbesondere zur Dampferzeugung. Aber erst das von der Firma *Gebrüder Sulzer A.-G.* in Winterthur ausgearbeitete Verfahren, die Abkühlung des Kokes in grossen Räumen mit Rauchgas in der Weise vorzunehmen, dass dieses mit Ventilatoren durch den glühenden Koks gepresst wird, sich dabei erhitzt und die aufgenommene Wärme hierauf in Wärmeaustauschapparaten, z. B. Dampfkesseln wieder abgibt, um nachher erneut im Kreislauf dem Koks zugeführt zu werden, bewährte sich im Grossbetriebe, nachdem es in einer Versuchsanlage im Gaswerk Zürich ausprobiert worden war. Der eine von uns (S.) hat im Sommer 1922 über das Verfahren berichtet¹⁾ und seither ist es Gegenstand verschiedener weiterer Aufsätze gewesen²⁾.

¹⁾ P. Schläpfer, „Über trockene Kokskühlung“, *Stahl und Eisen*, 1922, Heft 33.

²⁾ G. Cantieny, *Trockene Kokskühlung im Kokereibetriebe*, Glückauf, 1923, Heft 14 und 15; L. Lütintzky, *Trockene Kokskühlung*, 1922, Spamer, Leipzig.

Eine Grundlage zur richtigen technischen und wirtschaftlichen Beurteilung dieses Verfahrens ist die Kenntnis des Wärmehaltes des hoch erhitzten Kokes. In der Literatur fanden sich wohl eine Reihe von Angaben über seine spezifische Wärme vor, sie wichen aber stark voneinander ab, und in der Technik machte sich das Bedürfnis nach besserer Kenntnis derselben geltend. Wir begannen darum schon im Frühjahr 1921 mit Untersuchungen über die spez. Wärme verschiedener Koke in dem für die Wärmetechnik in Frage kommenden Temperaturbereich von 20 bis 1200° C und veröffentlichten auch einige Resultate im obenerwähnten Aufsatz. Wir verfolgten bei dieser Untersuchung also in erster Linie praktische Ziele.

Die von *Debye* und *Scherrer*¹⁾ gefundene Tatsache, dass die sog. schwarzen Kohlenstoffmodifikationen alle das dem Graphit zukommende Raumgitter besitzen, es also nur zwei Kohlenstoffmodifikationen, nämlich Diamant und Graphit gibt, liess es uns auch als wünschenswert erscheinen, Neubestimmungen der spez. Wärme verschiedener schwarzer Kohlenstoffmodifikationen mit in die Untersuchungen einzubeziehen. Es war zu erwarten, dass solche Sekundärmodifikationen, wie sie *Kohlschütter* nennt, gleiche spez. Wärmen ergeben, falls sie in genügend reinem Zustande geprüft werden. Selbst in der neuesten Literatur²⁾ finden sich aber noch gegenteilige Angaben. Die spezifische Wärme der Sekundärmodifikation des Kohlenstoffes soll z. B. mit deren abnehmendem spezifischen Gewichte zunehmen.

Die genaue Kenntnis der spez. Wärme des graphitischen Kohlenstoffes ist auch für die Berechnung von Gleichgewichten, wie z. B. des Generatorgleichgewichtes, nützlich.

Damit die Neubestimmungen auch streng wissenschaftlichen Anforderungen hinsichtlich Genauigkeit genügten, war es notwendig, das Versuchsmaterial richtig auszuwählen und vorzubereiten und die Messungen sehr sorgfältig durchzuführen.

Wir geben in den nachstehenden Ausführungen unsere Versuchsergebnisse nur auszugsweise wieder. Ausführlichere Angaben finden sich in der Diss. *Debrunner*, welche vollständig im Monatsbulletin des Schweizerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern, Jahrgang 1924, erscheinen wird, weshalb auf diese verwiesen werden kann.

Unmittelbar vor Abschluss unserer experimentellen Arbeiten erschienen Veröffentlichungen, die zum Teil den gleichen Gegenstand behandelten. Wir verweisen z. B. auf eine Arbeit von *Terres* und *Schaller*³⁾, betitelt „Untersuchungen über die spezifischen Wärmen von Graphit und Koksen im Temperaturbereich von 400 bis 1300° C“

¹⁾ *Debye* und *Scherrer*. Interferenzen an Teilchen im Roentgenlicht, Phys. Zeitschrift **18**, 291 (1917).

²⁾ *Ephraim*, Anorganische Chemie, 2. und 3. Aufl. 1923.

³⁾ *Terres* und *Schaller*, G. W. F. **1922**, 761.

und den Aufsatz von *Magnus*¹⁾ „Über die spezifische Wärme des Kohlenstoffs, Siliciums und Siliciumcarbids bei hohen Temperaturen“.

Während die erste Arbeit vorwiegend technischen Zwecken dienen soll, verfolgte *Magnus* in erster Linie theoretische Ziele. Beide Arbeiten nehmen auf die klassische *Weber*'sche Untersuchung²⁾ „Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium von der Temperatur“ Bezug und betonen, dass sie auch heute noch grundlegend sei. *Terres* und *Schaller* bestätigen die *Weber*'schen Zahlen für den Graphit im allgemeinen, während *Magnus* schon im Jahre 1915³⁾ darauf hingewiesen hat, dass die von *Weber* mit dem Mischkalorimeter gefundenen Zahlen einer Korrektur bedürfen, da die von ihm benützten Werte für die spezifische Wärme des Platins, mit deren Hilfe er die Temperatur des Versuchskörpers errechnete, ungenau seien.

Die von *Magnus* vorgenommenen Neubestimmungen der spezifischen Wärme des Platins führten zu der zwischen 150 und 850° C gültigen Formel

$$c_p = 0,03159 + 5,8468 \times 10^{-6} \times t$$

worin c_p die spezifische Wärme und t die Temperatur bedeutet. Die *Magnus*'schen Werte sind wesentlich tiefer als die seinerzeit von *Pouillet*⁴⁾ und *Violle*⁵⁾ angegebenen Zahlen. *Terres* und *Schaller* bestimmten die spezifische Wärme des Platins ebenfalls neu. Ihre Zahlen kommen aber der *Violle*'schen Werten nahe. Wir halten die *Magnus*'schen Zahlen für zuverlässiger.

Magnus verwendete seine Neubestimmungen zur Umrechnung der *Weber*'schen Zahlen für Diamant und Graphit und fand, dass nur beim Diamanten der für höhere Temperaturen errechnete Kurvenast sich gut an die, mit dem Eiskalorimeter gefundenen *Weber*'schen Zahlen für tiefere Temperaturen anschliesst, wenn die spezifische Wärme des Diamanten nach der Formel

$$c_p = 0,31456 + 3,824 \times 10^{-4} (t - 282) - 0,3168 \times 10^{-6} (t - 282)^2$$

berechnet wird.

Für Graphit stimmten die Neuberechnungen erst über 500° C einigermassen, weshalb er schon damals Neubestimmungen ankündigte. Über diese berichtet er eingehend in seiner kürzlich erschienenen Arbeit (l. c.), von der wir erst nach Abschluss unserer eigenen Versuche Kenntnis erhielten.

¹⁾ *Magnus*, W. [4] 70, 303 (1923).

²⁾ *H. F. Weber*, Pogg. Ann. 154, 413. Programm zur 56. Jahresfeier der Kön. Württ. land- und fortwirtschaftl. Akademie Hohenheim, Stuttgart (1874).

³⁾ *Maanus*. Über die spez. Wärme des Platins und des Diamantes bei hohen Temperaturen“, W. [4] 48, 983 (1915).

⁴⁾ *Pouillet*, Pogg. Ann. 149, 213 (1873).

⁵⁾ *Violle*, C. R. 85, 543 (1877).

Auch *Magnus* hebt hervor, dass solche Messungen nur dann neue Einblicke in das physikalische und chemische Verhalten der untersuchten Körper erkennen lassen, wenn sie einen bisher im allgemeinen nicht üblichen Grad der Genauigkeit aufweisen. Er verwendete bei seinen Untersuchungen das von ihm 1915 beschriebene grosse Kupferblockkalorimeter¹⁾. Zur Auswertung seiner Messungen arbeitete er eine neue Methode aus, die darauf beruht, dass die an das Kupferkalorimeter von der erhitzten Substanz abgegebene Wärmemenge durch eine möglichst gut angepasste Interpolationsformel als Temperaturfunktion dargestellt wird. Der in eine Platinhülle eingeschlossene Versuchskörper wurde in einem *Heraeus*-Ofen, dessen Temperatur genau gemessen werden konnte, erhitzt und ohne Wärmeverlust in das Kupferkalorimeter fallen gelassen. Die Neubestimmungen der spezifischen Wärme des Graphites führten *Magnus* zur Aufstellung folgender Formeln.

$$Q = 0,1520 \times t + 3,8885 \times 10^{-4} \times t^2 - 2,855 \times 10^{-7} \times t^3 + 1,4718 \times 10^{-10} \times t^4 - 4,385 \times 10^{-14} \times t^5$$

$$C_p = 1,824 + 9,3324 \times 10^{-3} \cdot t - 10,278 \times 10^{-6} \times t^2 + 7,065 \times 10^{-9} \times t^3 - 2,631 \times 10^{-12} \times t^4$$

worin Q den Wärmehalt, C_p die Atomwärme bei konstantem Druck und t die Temperatur bedeuten.

Unter Benutzung der Formel

$$C_p - C_v = A C_p^2 T$$

berechnet er die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, wenn

$$A = \frac{9 a^2 M}{C_p^2 \cdot \kappa \cdot \rho}$$

worin a der lineare Ausdehnungskoeffizient ist, M das Atomgewicht, κ die Kompressibilität und ρ die Dichte, alle Grössen bei derselben Temperatur gemessen. Er verglich hierauf die experimentell ermittelten C_v -Werte mit den, mit Hilfe der *Debye*'schen Temperaturfunktionen errechneten C_v -Werten, indem er für Diamant $\beta\nu = 1840$ einsetzte. Beim Graphit muss man sich vorstellen, dass die Atomwärmen sich aus zwei *Debye*-Funktionen zusammensetzen, deren eine die Schwingungen in der Ebene, die andere diejenigen in der Ebene senkrecht dazu darstellt. Die ν_{\max} Werte der *Debye*-Funktion sind keine Eigenfrequenzen der Atome. Sie stehen aber mit diesen in einem Zusammenhange, so dass Proportionalität zwischen beiden Grössen angenommen werden kann. Wenn man die *Debye*-Funktion für raumsymmetrische Anordnung mit $f(\beta\nu)$ bezeichnet und berücksichtigt, dass die zwei Koordinaten der Netzebene gleichwertig sind, die dritte Raumkoordinate verschieden ist, ergibt sich die Formel

$$C_v = \frac{1}{3} [2 f(\beta\nu_a) + f(\beta\nu_b)]$$

¹⁾ *Magnus*, Phys. Zeitschr. 14, 5 (1913).

Durch Probieren fand *Magnus*, dass für Graphit $\beta v_a = 2280$ und $\beta v_b = 760$ gesetzt werden kann. Unter Anwendung dieser Werte stimmten die beobachteten und berechneten C_v -Werte im Temperaturbereich von 350 bis 1000° C besonders gut überein.

Trotzdem wir die spez. Wärme der verschiedenen graphitischen Kohlenstoffmodifikationen unter sich gleich fanden und die Zahlen gut mit den *Magnus's*chen Werten übereinstimmen, haben wir die für Ceylon- und Retortengraphit experimentell gefundenen Zahlenwerte dazu benützt, um Formeln zur Berechnung des Wärmehaltes, der wahren und mittleren spezifischen Wärme für graphitischen Kohlenstoff, aufzustellen, wie unten gezeigt wird. Die Rechnungen sind von Hrn. stud. math. *Sack* durchgeführt worden, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Ebenso wurden Formeln für den gegossenen Quarz mit Hilfe der experimentell gefundenen Daten aufgestellt.

Wir nahmen unsere Messungen in einem adiabatischen Mischkalorimeter besonderer Konstruktion vor und schlossen unsere Versuchssubstanzen nicht in Platin, sondern bei einer Versuchsserie in Gold und nachher immer in Zylinder aus gegossenem Quarz ein. Deshalb wurden zunächst Neubestimmungen der spezifischen Wärme des Goldes und des gegossenen Quarzes notwendig. Über die spezifische Wärme des letzteren wurden 1920 von *Hengstenberg*¹⁾ Neubestimmungen veröffentlicht (siehe dort auch weitere Literatur). Er benutzte ebenfalls ein Kupferblockkalorimeter. Seine Werte weichen zum Teil wesentlich von denjenigen anderer Forscher ab, so dass wir uns zur Nachprüfung seiner Zahlen entschlossen. Unsere Neubestimmungen stimmen mit seinen Werten aber recht gut überein, so dass seine und unsere Werte heute wohl als die zuverlässigsten gelten können.

Der Koks besteht nie aus reinem Kohlenstoff, er enthält vielmehr stets Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel und mehr oder weniger grosse Mengen Asche als Verunreinigung. Seine spezifische Wärme ist in erster Linie vom Kohlenstoff- und Aschengehalt abhängig. Daneben kommt, wie wir zeigen konnten, sein Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in Betracht. Je mehr flüchtige Bestandteile ein Koks enthält, um so wasserstoffreicher ist er und um so stärker wächst seine spezifische Wärme an. Schon *Terres* und *Schaller* (l. c.) kamen zum Schlusse, dass die spezifische Wärme des Kokses sich als eine Summe darstellen lasse, wenn man für den Gehalt an brennbarer Substanz die spezifische Wärme des Graphites und für den Aschengehalt diejenige des Quarzes einsetze. Diese Annahme trifft nur für gut entgaste Produkte zu. Bei vielen, in der Technik hergestellten Kokssorten müssen bei der Berechnung der spezifischen Wärme auch die flüchtigen Bestandteile mitberücksichtigt werden.

¹⁾ *Hengstenberg*, Diss. Techn. Hochschule, Breslau 1919.

II. Experimenteller Teil.

1. Arbeitsmethode.

Für die Untersuchungen wurde ein adiabatisches Mischkalorimeter, das schon *Weiss, Piccard und Carrard*¹⁾ für die Bestimmung der spezifischen Wärme ferromagnetischer Substanzen brauchten, verwendet. Wir passten die Apparatur unsern Zwecken an, indem wir verschiedene praktische Vereinfachungen anbrachten. Der erhitzte Versuchskörper fiel in ein mit 4 Liter Wasser gefülltes Kalorimetergefäß. In diesem betrug die Temperaturerhöhungen 0,1 bis höchstens 3° C und es gelang, die Temperatur beim Vor- und Nachversuch während längerer Zeit vollständig konstant zu halten, so dass Strahlungs- und Leitungskorrekturen nicht notwendig waren. Dadurch wurde die Genauigkeit der Versuche erhöht. Wir erreichten dies in einfachster Weise, indem wir, ähnlich wie von *Schläpfer und Fioroni*²⁾ bereits berichtet wurde, in den Mantel eine entsprechend gewählte Menge heissen Wassers zufließen liessen. Da die Kalorimeterhülle sehr gut isoliert war, brauchten wir verhältnismässig wenig heisses Wasser und mussten die Temperatur des Mantelwassers kaum überhöhen.

Die Temperatur des Wassers im Kalorimetergefäß bewegte sich zwischen 17 bis 20° C. Als spezifische Wärme des Wassers wurde 1 angenommen, obwohl dieser Wert für unser Temperaturintervall nicht genau ist, wie die Messungen, die in den „Chem.-Physikalischen Tabellen von *Landolt-Börnstein*“ zusammengestellt sind, beweisen. Der Fehler, der so begangen wird, übersteigt aber nicht 0,5 Promille des Wasserwertes des Kalorimeters; ein Betrag, der bei der Berechnung der spezifischen Wärme der Versuchssubstanz nicht in Betracht fällt.

Die in den Einschlusskörper eingebrachte Substanz wurde bei 100° C in einem Dampföfen, bei höherer Temperatur in einem elektrischen Widerstandsofen bis zur Temperaturkonstanz erhitzt. Die Temperaturmessung wurde mit einem vom Eidg. Amt für Mass und Gewicht zu Beginn und nach Abschluss der Versuche geeichten Thermoemlemt aus Platin-Platinrhodium und einem Potentiometer, selbst bei hohen Temperaturen, auf mindestens 1° C genau durchgeführt.

Der Wasserwert des kupfernen Kalorimeters im Gewicht von 1058,2 gr wurde zu 100,53 cal. berechnet, da die spezifische Wärme des Kupfers mit Sicherheit auf 1—2% genau bekannt ist³⁾. Sie wurde zu 0,095 angenommen. Dazu kam der Wasserwert des *Beckmann*-Thermometers mit 1,12 cal. Endlich verwendeten wir 4 Liter Wasser, so dass der Gesamtwasserwert 4101,65 cal. betrug. Die Wärmekapazität des Kupfers betrug also nur 2,5% von derjenigen des Wassers. Beim Arbeiten bei höherer Temperatur verwendeten wir eine besondere Kalorimeterdeckelkonstruktion, wodurch sich der Wasserwert auf 4327,3 cal. erhöhte.

Da wir die Substanz stets in einem Einschlusskörper untersuchten, welcher an einem Platinfaden, der durchgeschmolzen wurde, aufgehängt war, berechneten sich Wärmetönung und die mittlere spezifische Wärme der Substanz nach den Formeln

$$W_t^t = \frac{\Sigma W - \Sigma W_{Pt} - \Sigma W_Q}{G_s}$$

$$c_m = \frac{W_t^t}{\Delta t}$$

worin ΣW die gesamte Wärmetönung, ΣW_{Pt} die Wärmetönung für das Platin, ΣW_Q die Wärmetönung für den Einschlusskörper, Δt die Temperaturänderung

¹⁾ *Carrard*, Diss. Zürich 1916. *P. Weiss, A. Piccard, A. Carrard*, „Calorimétrie des substances ferro-magnétiques“. Arch. Gen. [4] **42**, 378 (1916); **43**, 22, 113, 199 (1917).

²⁾ *Schläpfer und Fioroni*, Helv. **6**, 713 (1923).

³⁾ *D. R. Harper*. Specific Heat of Copper, Bulletin of the Bureau of Standards, **11**, 259 (1915).

des Versuchskörpers, G_s das Gewicht der Versuchssubstanz bedeutet. Der Wärmeanteil für den Einschlusskörper war verhältnismässig gross, während das Platin mit einem äusserst geringen Betrag an der Wärmetönung beteiligt war.

Um die gefundenen Werte für den Wärmeinhalt auf eine gemeinsame Basis zu beziehen, muss man die für einen bestimmten Temperaturbereich, z. B. 20,5 bis 1200° C gefundene Wärmetönung auf eine bestimmte Temperaturbasis z. B. $\tau = 20^\circ \text{C}$ umrechnen. Da τ bei allen nachstehenden Versuchen nahe bei 20°C liegt, ist eine Umrechnung von W_τ^t auf W_{20}^t leicht möglich, sobald ein Näherungswert der wahren spezifischen Wärme bei 20°C bekannt ist. Einen solchen zu errechnen ist aus den Versuchswerten möglich, wie folgende Überlegung zeigt: Es wurden die zwei Wärmeinhalte für $t = 98^\circ \text{C}$ und $t = \text{ca. } 300^\circ \text{C}$ dazu gewählt. Vorerst werden diese beiden Werte durch eine einfache Proportion auf ihre gemeinsame mittlere Kalorimeterendtemperatur τ reduziert, weil das zwischen den beiden Versuchswerten für τ liegende Kurvenstück als eine Gerade angesehen werden kann. Es können dann für jeden so erhaltenen korrigierten Wert W_τ^t zwei Gleichungen folgender Form aufgestellt werden:

$$W_\tau^t = a + (t - \tau) a + (t - \tau)^2 \beta$$

Setzen wir in obige Gleichung die den auf gemeinsames τ reduzierten Werten W_τ^t entsprechenden Zahlen ein, so können die beiden Koeffizienten a und β berechnet werden. Wählen wir als Basis 20°C , so erhalten wir die Gleichung:

$$W_{20}^\tau = a + (\tau - 20) a + (\tau - 20)^2 \beta$$

welche den Wärmeinhalt für das kleine Temperaturintervall $\tau - 20$ darstellt.

Nach Definition ist $dW = c \times dt$ und man erhält somit die wahre spezifische Wärme c^t durch Differenzieren der Gleichung für den Wärmeinhalt nach t , z. B.

$$c_{20} = \frac{dW}{dt}$$

Da hier das Temperaturintervall $\tau - 20$ sehr klein ist, lässt sich einfach schreiben

$$c_{20} = \frac{W_{20}}{\tau - 20}$$

Nun ist

$$W_{20}^t = W_\tau^t + W_{20}^\tau$$

wobei W_{20}^τ das Korrekturglied bedeutet und auch nach der Gleichung

$$W_{20}^\tau = (\tau - 20) \cdot c_{20}$$

erhalten wird.

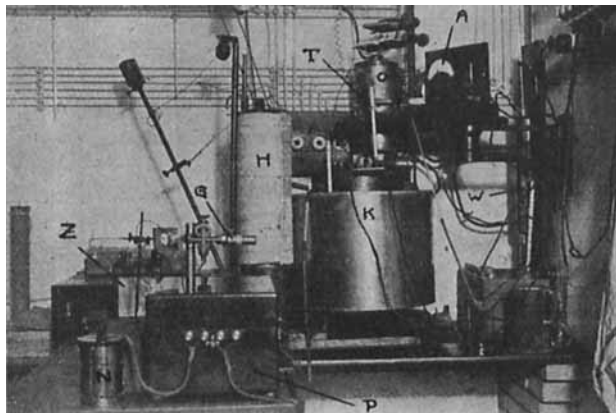
2. Apparatur.

Die gesamte Versuchsordnung ist in der photographischen Abbildung Fig. 1 dargestellt.

a) *Elektrischer Widerstandsofen*: Der verwendete Ofen O war ein elektrischer Widerstandsofen mit 2,7 Ohm Widerstand. Ein Widerstandsdraht aus Chromnickel, der in engen Windungen um ein Quarzrohr gewickelt wurde, ermöglichte es, Temperaturen bis 1300°C zu erreichen. Aus Mangel einer konstanten Gleichstromquelle (Akkumulatorenbatterie) wurde als Heizstrom Wechselstrom der städtischen Lichtleitung mit 110 Volt Primärspannung verwendet. Durch einen ebenfalls aus Chromnickeldraht bestehenden Regulierwiderstand W konnte die zugeführte Stromstärke beliebig geändert werden. Da die Spannung des zur Verfügung stehenden Stromes ziemlich stark schwankte, war es nicht möglich, bei gleicher Widerstandseinstellung längere Zeit konstante Temperaturen zu erhalten. Es genügte deshalb, die Stromstärke mit einem gewöhnlichen technischen Ampèremeter A zu messen. War im Ofen einmal eine gewisse Maximaltemperatur erreicht, so blieb sie gewöhnlich während ca. 1 Stunde bestehen, so dass während dieser Zeit die Messung ausgeführt

werden konnte. Es wurde vermieden, während der Zeit der grössten Stromschwankungen Messungen auszuführen.

Fig. 1. Versuchsanordnung.



A = Ampèremeter	H = Warmwasserapparat
W = Widerstand	G = Saitengalvanometer
O = Ofen	P = Potentiometer
K = Kalorimeter	N = Normalelement
T = Beckmann-Thermometer	Z = Akkumulator

Das Quarzrohr wurde oben durch Asbestwolle, unten durch einen abgedrehten, passenden Schamottestein verschlossen, um starke Luftströmungen im Innern des Rohres zu verhüten. Dieser wurde erst beim Überführen des Ofens über das Kalorimeter herausgenommen.

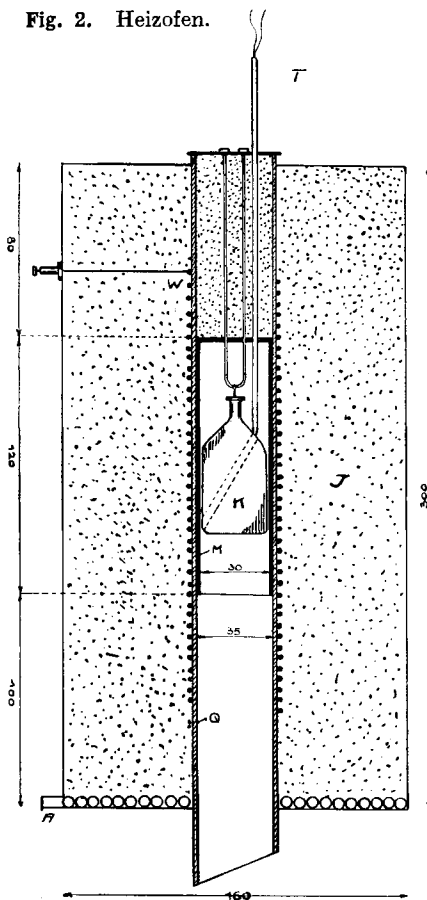
Um Strahlung des Ofens nach unten zu vermeiden, war derselbe an seinem Boden mit einem spiralig gerollten Bleirohr versehen, durch das beständig Wasser in ziemlich raschem Strom floss, so dass die untere Ofenfläche, auch bei höchsten Temperaturen, stets kalt blieb. Der Ofen konnte zudem in der Horizontalebene verschoben werden. Während der Anheizperiode wurde der Ofen zurückgeschoben und erst vor der Vornahme der Messung über das Kalorimeter gebracht. Dieses war so gut isoliert, dass selbst bei längerem Stehenlassen des Ofens über ihm keine Temperaturänderung des Kalorimeterwassers beobachtet werden konnte.

Im Innern des Quarzrohres war eine Nickelhülse aufgehängt, welche dazu diente, auf einer möglichst grossen Strecke gleiche Temperatur zu erzielen. Dies wurde so weitgehend erreicht, dass bei Höchstbelastung des leeren Ofens immer noch eine 4 cm lange Strecke ganz konstante Temperatur zeigte.

b) *Temperaturmessung*: Die Messung der Temperatur des Versuchskörpers geschah mittelst eines Thermoelementes aus Platin-Platinrhodium. Da die Genauigkeit der Messungen sehr von der exakten Bestimmung der Anfangstemperatur der Versuchssubstanz abhängig ist, wurde zu ihrer Bestimmung die Kompensationsmethode gewählt. Es stand uns dazu ein Potentiometer der Land- und Seekabelwerke zur Verfügung, das uns von Herrn Prof. *Debye* überlassen wurde.

Als Galvanometer wurde ein *Edelmann'sches* Saitengalvanometer benutzt. Das empfindliche Instrument gestattete, Ablesungen auf 0,01 Millivolt genau und 0,001 Millivolt schätzungsweise zu machen. Diese Genauigkeit genügte vollständig zur Messung ganzer Grade.

Fig. 2. Heizofen.



- | | |
|--------------------|------------------|
| T = Thermoelement | M = Nickelhülse |
| W = Heizwiderstand | Q = Quarzrohr |
| J = Isoliermasse | A = Kühlschlange |
| K = Versuchskörper | |

Der Hilfsstrom wurde einer Akkumulatorenzelle von 2 Volt mit grosser Kapazität (96 Ampèrestunden) entnommen. Diese ist notwendig, um einen Spannungsabfall während der Messungen tunlichst zu vermeiden. Vor jeder Messung wurde der Hilfsstrom gegen das Normalelement (geeichtes *Weston*-Normalelement von 1,018 Volt) verglichen und der Hilfswiderstand so lange verschoben, bis kein Ausschlag im Galvanometer mehr bemerkbar war.

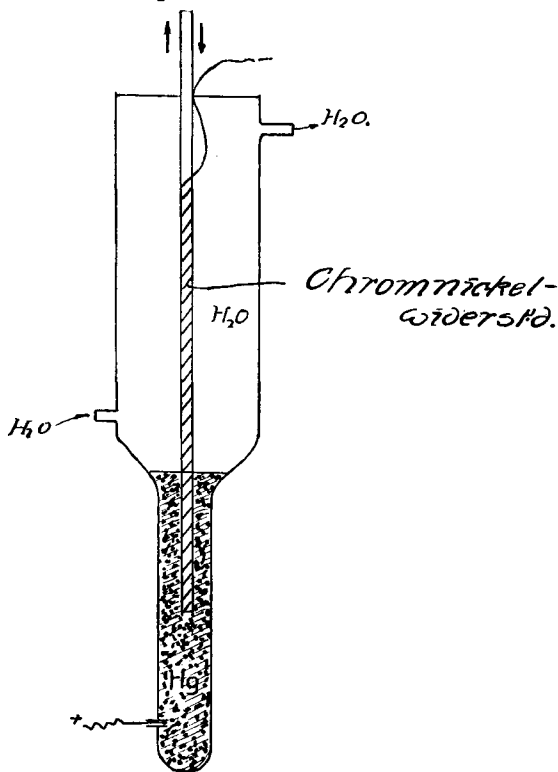
Hie und da auftretende Störungen rührten gewöhnlich von Kontaktfehlern her, welche sich im Galvanometer durch leises, rasches Vibrieren des Fadens bemerkbar machten. Diesem Übelstand war jeweilen rasch abzuhelpfen, indem alle blanken Kontaktflächen mit etwas Benzin oder Petrol gereinigt wurden. Diese Reinigung wurde öfters vorgenommen, wodurch viele unliebsame Störungen vermieden werden konnten. Auch zeigte sich anfänglich, dass die Messungen sehr leicht durch statische Aufladungen des Galvanometers sowie durch vagabundierende Ströme aus dem Heizstromkreis beeinflusst werden. Durch Erdschluss konnten diese Störungen leicht beseitigt werden. Um es auch vor allzu starken Stromstössen zu schützen, war in den Messstromkreis ein dreistufiger Tasterwiderstand eingebaut, der es er-

mögliche, den Stromkreis so zu schliessen, dass der Strom zuerst einen Widerstand von 10 000 Ohm, dann einen solchen von 2000 Ohm und schliesslich einen solchen von 0 Ohm zu überwinden hatte. Bei jeder Ablesung wurden der Reihe nach diese drei Widerstände eingeschaltet, wodurch der Messstromkreis geschlossen, das Galvanometer aber vor zu starken Stromstössen bewahrt wurde, indem sich zu grosse Ströme schon durch einen Ausschlag bei grösster Widerstandseinstellung bemerkbar machten.

Das Thermoelement aus Platin-Platinrhodium ward geeicht unter Berücksichtigung einer Temperatur der kalten Lötstelle von 20°C . Die Temperatur im Versuchszimmer war während des ganzen Tages nahezu gleich $18,5^{\circ}\text{C}$, die grösste beobachtete Temperaturdifferenz wich $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ von der Mitteltemperatur ab. Das Thermoelement war so eingesetzt, dass seine Schenkel noch ca. 12 cm aus dem Ofen herausragten. Zwischen dem Ofen und den Klemmen für die Pole des Thermoelementes war ein Schutzschild aus dickem Asbest angebracht, um die Abstrahlung an die kalte Lötstelle möglichst zu vermeiden. Durch ein Thermometer, das zwischen den Klemmen angebracht war, wurde festgestellt, dass die Temperatur daselbst nie wesentlich höher oder tiefer war als 20°C , weshalb eine Korrektur für diesen Teil des Messsystems nicht nötig war.

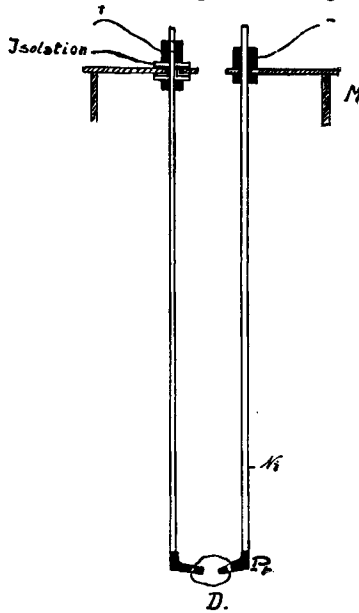
c) *Vorschaltwiderstand*: Um eine Erwärmung des Versuchszimmers und damit eine Beeinflussung des Kalorimeters durch den Vorschaltwiderstand zu vermeiden, wurde er in einfacher Weise konstruiert, wie aus beiliegender Fig. 3 hervorgeht.

Fig. 3. Vorschaltwiderstand.



d) *Aufhängevorrichtung*: Die von uns konstruierte sehr einfache Aufhängevorrichtung ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Fig. 4. Aufhängevorrichtung.



P_t = Platinpolschuh Ni = Nickelelektroden
M = Messingdeckel D = Aufhängedraht

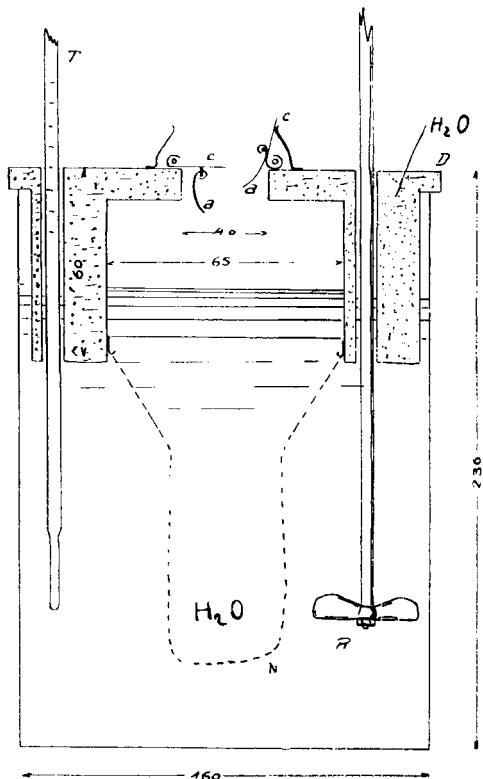
Die beiden durchlochten Platinpolschuhe wurden durch einen dünnen Aufhängedraht aus Platin verbunden, der mit Schwachstrom durchgebrannt wurde. Dieser wurde automatisch in dem Momente, wo sich der Schieberdeckel des Kalorimeters öffnete, eingeschaltet. So erreichten wir, dass das Kalorimeter nur sehr kurze Zeit unter dem strahlenden Einfluss des Ofens stand, so dass Temperaturveränderungen dadurch nicht eintreten, wie Blindversuche gezeigt haben.

e) *Flüssigkeitsofen*: Für Temperaturen unter 300°C benutzten wir einen genau gleich dimensionierten, elektrisch geheizten Flüssigkeitsofen, in welchem das Quarzrohr durch ein kupfernes Kühlerrohr ersetzt war. Die Temperatur in seinem Innern war sehr konstant und gleich derjenigen der Heizflüssigkeit.

f) *Kalorimeter*: a) *Temperaturmessung*: Anfänglich benutzten wir zur Messung des Temperaturanstieges im Kalorimeter ein elektrisches Platinwiderstandsthermometer mit der gleichen Versuchsanordnung, wie sie Carrard (l. c.) für seine Arbeit gebraucht hat. Dieses Instrument hätte uns gestattet, Temperaturen auf $\pm 0,0001^\circ \text{C}$ genau zu bestimmen. Schon nach einigen orientierenden Versuchen zeigte es sich aber, dass das Saitengalvanometer zu wenig empfindlich war, wodurch unsere Messungen ungenau wurden. Es traten dann noch andere Störungen auf, zu deren Behebung uns die nötigen Instrumente und Hilfsmittel fehlten. Um keine unnötige Zeit zu verlieren und keine teuren Neuanschaffungen machen zu müssen, wurden die Messungen mit Hilfe eines genau geeichten Beckmann-Thermometers ausgeführt. Dies durfte um so eher getan werden, als im Kohlenstoff ein Körper von relativ hoher spezifischer Wärme vorlag. Es durfte somit mit erheblichen Temperaturdifferenzen im Kalorimeter gerechnet werden, was die Genauigkeit in günstigem Sinne beeinflusste.

β) *Das eigentliche Kalorimeter*: Es bestand aus einem innen und aussen vernickelten und polierten zylindrischen Kupfergefäß. In dieses passte ein ebenfalls vernickelter Kupferdeckel mit doppeltem Boden, wodurch es möglich wurde, das Wasser des Kalorimeters in diesen hinaufzusaugen und so alle Metallbestandteile mit Wasser in Berührung zu bringen.

Fig. 5. Kalorimetergefäß.



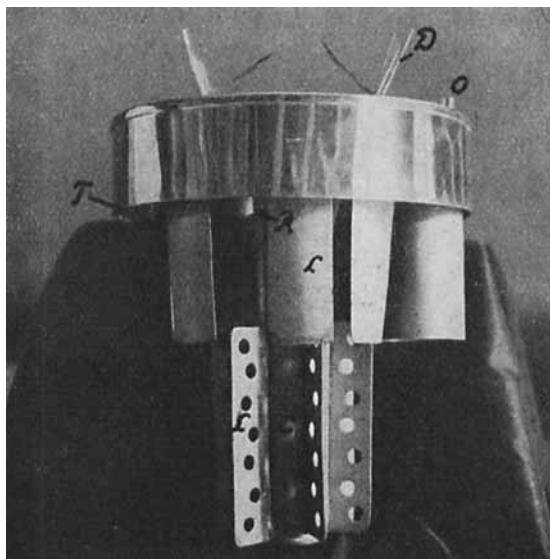
R = Rührer
 T = Beckmann-Thermometer
 a, c = Klappverschluss

Bei Temperaturen des Versuchskörpers von über 650°C wurde ein Deckel anderer Konstruktion verwendet. Ersterer wurde nicht mehr direkt ins Wasser fallen gelassen, sondern in einen Rezipienten aus ganz dünnem, vernickeltem Kupferblech. Nach 1— $1\frac{1}{2}$ Minuten wurde dann in diesen Wasser aus dem Kalorimeter eingeblasen wodurch der Wärmeaustausch sehr rasch vonstatten ging, ohne dass Verluste durch Abstrahlung eingetreten wären. Bei höheren Temperaturen wurde diese Versuchsanordnung gewählt, weil doch etwas Wasser verdampfen und verloren gehen kann, wenn der heisse Körper direkt mit ihm in Berührung kommt, obwohl die Klappen guten Schutz gegen solche Verluste bieten. Ein anderer, noch wichtigerer Grund war der, dass die angewandten Quarzkörper diese plötzliche Abschreckung nur 1—2 Mal aushielten und dann gewöhnlich sprangen. Die Photographie Fig. 6 zeigt den Bau dieses Deckels.

Der Wärmeaustausch ging bei diesem Deckel natürlich etwas langsamer vor sich, als beim direkten Einwerfen des Körpers in das Kalorimeter; die Messresultate blieben aber doch sehr genau.

γ) Rührvorrichtung: Besondere Aufmerksamkeit wurde der Rührvorrichtung geschenkt und z. B. dafür gesorgt, dass weder Wärme durch Reibung noch Schichtungen im Kalorimeterwasser auftraten. Der Rührer rotierte daher in einem Kugellager. Der zweite, in die äussere Hülle eingebaute Rührer war mit dem Kalorimeter-

Fig. 6. Kalorimeterdeckel für hohe Temperaturen.



C = Rezipient	O = Lufteinblasöffnung
D = Klappdeckel	R = Rühreröffnung
L = Kupferlamellen	T = Thermometeröffnung

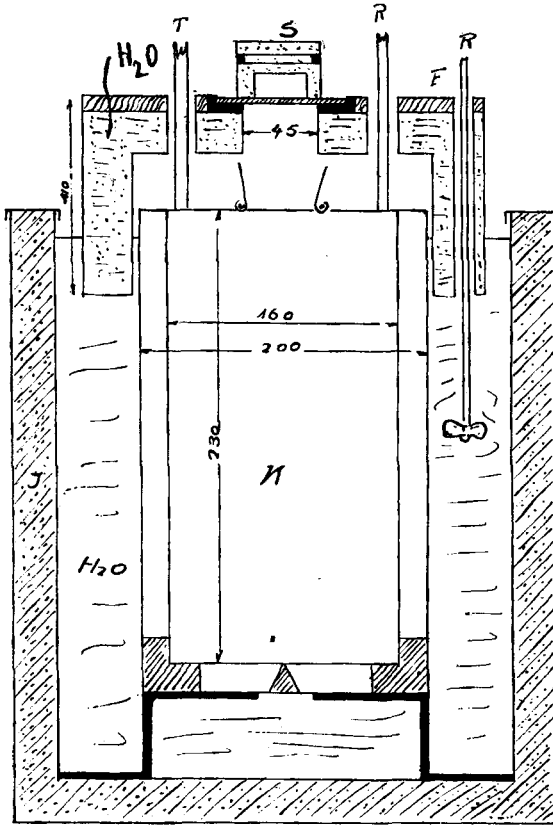
rührer zusammengekuppelt und beide durch einen Elektromotor angetrieben. Durch viele Blindversuche wurde gezeigt, dass Temperaturbeeinflussung durch die Rührer nicht vorkam. Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass das Kalorimeterwasser nur durch eine relativ kleine und fast immer verschlossene Öffnung mit der Aussenluft in Verbindung stand.

g) *Hülle*: Die Hülle des Kalorimeters besteht aus drei Teilen. Der äussere Korkmantel J und die Filzdecke F auf dem Deckel schützen das Wasser der Hülle vor Beeinflussung durch die Zimmertemperatur. Die Wasserhülle dient dazu, eine möglichst gleichmässige Temperatur im Innern des Kalorimeters zu erhalten. Damit diese vorzügliche Isolationshülle möglichst vollständig zur Wirkung gelangte, war der Deckel der Hülle ebenfalls doppelwandig gebaut worden, wodurch es möglich wurde, Wasser in diesen hinaufzusaugen, so dass mit Ausnahme der kleinen Einfallöffnung das Innere rings von Wasser umgeben war. Diese wurde durch einen kupfernen Gleitdeckel sehr dicht verschlossen. Ein an diesem befestigter Eisenstab konnte beim Schliessen eines elektrischen Stromkreises in ein Solenoid eingezogen werden. Dadurch wurde der Deckel geöffnet und zugleich durch einen Kontakt der Stromkreis für die Zündung des Aufhängedrahtes eingeschaltet. Dieser brennt augenblicklich durch und der Versuchskörper fällt in das geöffnete Kalorimeter, die Klappen hinter sich schliessend. In diesem Moment wird auch der Solenoidstrom unterbrochen und der Deckel gleitet infolge Federwirkung augenblicklich zurück, die Öffnung verschliessend. Der ganze Vorgang spielt sich in der kurzen Zeit von 3—5 Sekunden ab.

Von der Wasserhülle ist das Kalorimetergefäss noch durch einen Luftmantel getrennt, der den Temperaturausgleich im Innern vervollständigt.

Zu Beginn einer Messung wurde das Wasser in der Hülle auf gleiche Temperatur gebracht, wie dasjenige im Kalorimetergefäss. Aus einer ganzen Reihe von Blindversuchen war ersichtlich, dass dann das Kalorimeterwasser während mindestens

Fig. 7. Kalorimeterhülle.

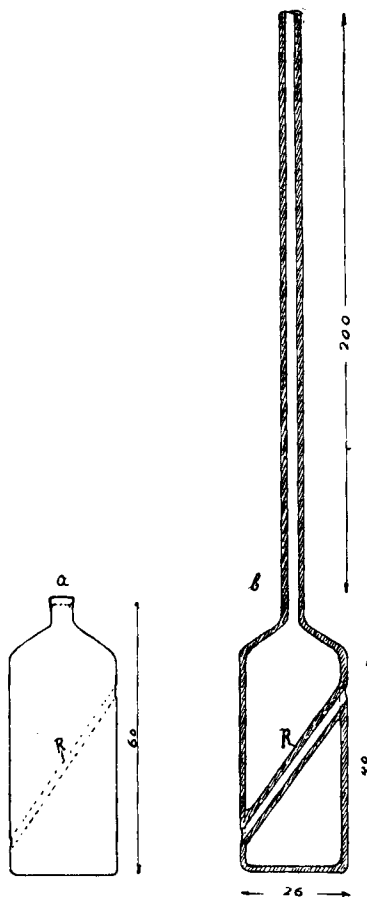


T = Thermometer	J = Korkisolation
S = Gleitdeckel	K = Kalorimeter
R = Rührer	F = Filzdecke

einer halben Stunde konstante Temperatur behielt, also weder Ein- noch Ausstrahlung bemerkbar waren. Auch die Temperatur des Hüllenwassers wurde mit einem *Beckmann*-Thermometer gemessen. Während der Zeit des raschen Temperaturanstieges im Kalorimeter liess man diesem diejenige des Hüllenwassers folgen, was auf einfachste Weise möglich war. In einem elektrisch geheizten Hilfsapparat wurde Wasser bei Siedetemperatur erhalten. Mit Rollen- und Hebelübertragung konnte ein Tauchgewicht in das siedende Wasser eingelassen werden, wodurch dieses verdrängt wurde und durch einen Abfluss direkt zum Wasser der Hülle floss. Eine kalibrierte Rolle zeigte an, wie tief das Tauchgewicht eingelassen werden musste, um so viel siedendes Wasser einzugeben, als nötig war, die gewünschte Temperaturerhöhung hervorzubringen. Auf diese Weise wurde jede Ein- und Ausstrahlung vermieden und dadurch die grösstmögliche Genauigkeit der Messungen erreicht.

h) *Einschlusskörper*: Die pulverisierte Substanz wurde bei einer Versuchsserie in einem zylindrischen Goldkörper von ca. 160 gr Gewicht von 50 mm Länge und 28 mm Durchmesser, in den ein Röhrchen zur Einführung des Thermoelementes eingelassen war, eingebracht und der Deckel mit 18-karät. Gold verlötet. Die Methode erwies sich nicht als praktisch. Wir verwendeten deshalb bei allen spätern Versuchen Quarzkörper, wie sie in Fig. 8 dargestellt sind.

Fig. 8. Einschlusskörper aus Quarz.



- a = zusammengeschmolzener Quarzkörper
 b = offener
 R = durchgehendes Röhrchen für das Thermoelement

Das durchgehende Quarzröhrchen R dient zur Einführung des Thermoelementes. Die Versuchskörper konnten nach dem Füllen bequem evakuiert und mit Hilfe des Sauerstoffgebläses zugeschmolzen werden. Sie erwiesen sich als praktisch und ziemlich widerstandsfähig, nur halten sie bei hoher Temperatur hohe Drucke nicht aus.

3. Versuchsergebnisse.

Wir geben nur die Versuchsergebnisse wieder, ohne auf Einzelheiten näher einzugehen, weil darüber, wie eingangs erwähnt wurde, an anderer Stelle referiert wird (s. *Debrunner* l. c.). Beim Gold, Quarz und den graphitischen Kohlenstoffmodifikationen ist die mittlere spez. Wärme für den Temperaturbereich 0 bis $t^{\circ}\text{C}$ angeführt, währenddem sich die bei Koksen angegebenen Werte auf den Temperaturbereich ca. 20 bis t beziehen, weil die Umrechnung in diesem Falle nicht nötig war.

Wir zeichneten nur die mittleren spezifischen Wärmen graphisch auf, weil bei dem kleinen Masstabe die von verschiedenen Forschern gefundenen Unterschiede der Wärmehaltkurven weniger deutlich zum Ausdruck gekommen wären. Da zudem nicht alle Forscher die experimentell gefundenen Daten zur Aufstellung von Formeln zur Berechnung des Wärmehaltes und der wahren spezifischen Wärme benutzten, letztere also gar nicht angeben konnten, sehen wir davon ab, diese in Kurvenform wiederzugeben.

a) *Spez. Wärme des Goldes*: Der aus Reingold hergestellte Versuchskörper wog 147.5 gr. Er enthielt geringe Mengen Kupferlot, herrührend vom Zerschmelzen der Zylindernaht. Es wurden 6 Messungen ausgeführt, und dabei folgende Resultate erhalten:

Tabelle I.
Spez. Wärme des Goldes:

Temperatur des erhitzten Versuchskörpers t	Wärmehalt pro gr W_{20}^t	Mittlere spez. Wärme pro gr cm_{20}^t	Wärmehalt pro gr W_0^t	Mittlere spez. Wärme pro gr cm_0^t
381,5	11,586	0,0320	12,150	0,0319
495,0	15,377	0,0323	15,941	0,0322
508,5	15,842	0,0324	16,406	0,0323
544,5	17,050	0,0325	17,614	0,0324
681,0	21,760	0,0329	22,324	0,0328
851,0	27,930	0,0336	28,494	0,0335

Zur Berechnung der spezifischen Wärme des Goldes können nachstehende Formeln benutzt werden:

$$\text{Wärmehalt pro gr: } W_{20}^t = 0,0308 \times (t - 20) + 341 \times 10^{-6} \times (t - 20)^2$$

$$\text{Wahre spez. Wärme pro gr: } c_{20}^t = 0,0308 + 6,82 \times 10^{-6} \times (t - 20)$$

$$\text{Mittl. spez. Wärme pro gr: } cm_{20}^t = 0,0308 + 3,481 \times 10^{-6} \times (t - 20)$$

b) *Spezifische Wärme des gegossenen Quarzes*: Zu unsern Messungen verwendeten wir den oben beschriebenen Quarzversuchskörper, der mit kleinen Quarzstückchen angefüllt war. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Die zur Berechnung des Wärmehaltes des Quarzes, der wahren und mittlern spezifischen Wärme, bezogen auf 0°C , errechneten Formeln lauten:

$$\text{Wärmehalt pro gr: } W_0^t = 0,18324 \times t + 0,10321 \times 10^{-3} \times t^2 - 0,13210 \times 10^{-7} \times t^3 - 0,99987 \times 10^{-11} \times t^4 - 0,889275 \times 10^{-14} \times t^5$$

$$\text{Wahre spez. Wärme pro gr: } c^t = 0,18324 + 0,20641 \times 10^{-3} \times t - 0,39629 \times 10^{-7} \times t^2 - 3,99946 \times 10^{-11} \times t^3 - 4,445375 \times 10^{-14} \times t^4$$

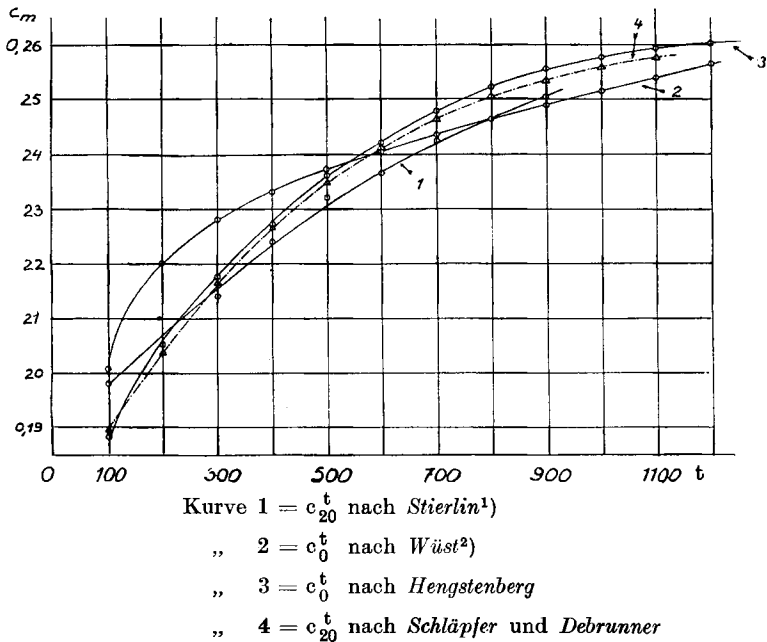
$$\text{Mittl. spez. Wärme pro gr: } cm_0^t = 0,18324 + 0,10321 \times 10^{-3} \times t^2 - 0,13210 \times 10^{-7} \times t^2 - 0,99987 \times 10^{-11} \times t^3 - 0,889275 \times 10^{-14} \times t^4$$

Wie aus der Tabelle II ersichtlich ist, sind die prozentualen Abweichungen zwischen den errechneten und gefundenen Werten bei 100° C noch ziemlich gross, bei höhern Temperaturen werden sie kleiner.

Tabelle II.
Mittlere spezifische Wärme des geschmolzenen Quarzes.

Temperatur des erhitzten Versuchs- körpers t	Wärmeinhalt pro gr Q_{20}^t	Mittlere spez. Wärme pro gr cm^t_{20}	Wärmeinhalt pro gr		Mittlere spez. Wärme pro gr	
			Q_0^t	Q_0^t	cm^t_{20}	cm^t_{20}
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
98,4	14,865	0,1896	18,225	19,017	0,1852	0,1932
304	61,600	0,2169	64,96	64,76	0,2137	0,2136
491	110,36	0,2343	113,72	112,49	0,2316	0,2290
613	142,74	0,2417	146,10	145,89	0,2383	0,2380
746	180,12	0,2481	183,48	183,50	0,2460	0,2460
890	220,02	0,2529	223,38	224,28	0,2510	0,2520
1046	263,27	0,2566	266,63	266,37	0,2549	0,2546

Fig. 9. Mittlere spezifische Wärme des geschmolzenen Quarzes.



In der Fig. 9 sind die von Stierlin, Wüst, Hengstenberg und uns gefundenen mittleren spezifischen Wärmen graphisch dargestellt, wobei die Hengstenberg'schen und Wüst'schen Zahlen auf 0° C, die übrigen

¹⁾ Stierlin, Diss. Zürich 1907.

²⁾ Wüst, Forschungsarbeiten, V. D. J. Heft 204. Berlin 1918.

Werte auf 20° C basieren. Schon aus der graphischen Darstellung ist ersichtlich, dass unsere und die von *Hengstenberg* gefundenen Werte am nächsten beieinander liegen. Um sie direkt vergleichbar zu machen, rechneten wir auch unsere Werte noch auf die Basis 0° C um, und stellten sie in der Tabelle III neben die *Hengstenberg*'schen Werte.

Tabelle III.
Mittlere spezifische Wärme des gegossenen Quarzes.

Temperaturbereich 0 bis t	Werte nach <i>Hengstenberg</i>	Werte nach <i>Schlöpfer und Debrunner</i>
100	0,1883	0,1853
200	—	0,2002
300	0,2174	0,2134
400	0,2270	0,2246
500	0,2351	0,2322
600	0,2420	0,2391
700	0,2478	0,2443
800	0,2522	0,2480
900	0,2553	0,2513
1000	0,2575	0,2540
1100	0,2591	0,2560

Unsere Werte sind etwas tiefer, als die von *Hengstenberg* gefundenen Zahlen. Die Kurven laufen aber fast parallel. Bei allen folgenden Untersuchungen wurden unsere Werte verwendet.

c) *Spezifische Wärme der graphitischen Kohlenstoffmodifikationen:*
Für diese Untersuchungen benutzten wir folgende Proben:

α. Einen reinen Ceylgraphit mit 0,35% Asche, den uns Herr Prof. Dr. *Niggli* aus der mineralogischen Sammlung der E. T. H. zur Verfügung stellte. Verbrennungswärme pro gr, bezogen auf wasser- und aschenfreie Substanz, 7848 cal. Der Graphit reagierte mit Kaliumpermanganat und geschmolzenem Natriumsulfat nicht, bildete aber Graphitsäuren.

β. Einen reinen silberglänzenden Retortengraphit, der nur Spuren von Asche enthielt, den wir selbst aus den Horizontalretorten eines Gaswerkes entnahmen. Verbrennungswärme pro gr 7906 cal. Er reagierte nicht mit Kaliumpermanganat, bildete aber keine merklichen Mengen Graphitsäuren und reduzierte geschmolzenes Natriumsulfat zu Sulfid.

γ. Eine sorgfältig gereinigte und ausgeglühte Buchenholzkohle. Die fein pulverisierte Holzkohle feuchteten wir mit Alkohol an und behandelten sie mehrere Tage mit Flussäure auf dem Wasserbad. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Lauge, Salzsäure und Wasser trockneten wir sie bei 100° C und erhitzen sie nachher mehrere Stunden im Quarzgefäß auf 1000° C. Die Holzkohle war fast aschenfrei, enthielt aber immer noch, wie die Elementaranalyse zeigt, Sauerstoff und etwas

Wasserstoff. (Bei neuen Versuchen, über die später berichtet werden soll, gelang es uns, fast reinen Kohlenstoff aus Holzkohle herzustellen, indem wir die chemisch behandelte Kohle während längerer Zeit auf 1400° C erhitzten.)

δ. Einen möglichst weitgehend von Asche befreien und entgasten Gaskoks vom Gaswerk Schlieren.

Wir reinigten den Koks in ähnlicher Weise, wie die Holzkohle, konnten aber die Asche nur bis auf 2,2% entfernen. Ebenso war der Koks noch schwefel-, sauerstoff- und stickstoffhaltig und enthielt auch noch geringe Mengen Wasserstoff.

Die mit diesen Kohlenstoffmodifikationen erhaltenen Werte sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Wird für den Aschengehalt des Kokes die spez. Wärme des Quarzes in Rechnung gesetzt, so findet man auch für den Kokskohlenstoff Werte, die sich mit denjenigen der andern graphitischen Kohlenstoffmodifikationen völlig decken. Wir haben in die Tabelle IV endlich auch noch die *Magnus*'schen und die von *Magnus* umgerechneten *Weber*'schen Werte aufgenommen, um die gute Übereinstimmung mit unsern Zahlen zu zeigen.

Für die Aufstellung von Formeln zur Berechnung des Wärmeinhaltes pro Gramm des graphitischen Kohlenstoffs, der wahren und mittlern spezifischen Wärme benutzte Herr *Sack* die in Tabelle IV eingetragenen 17 Werte für Ceylon- und Retortengraphit, weil diese beiden Produkte besonders rein waren. Dabei wurden nahe beieinander liegende Beobachtungen gemittelt in die Rechnung einbezogen. Die erhaltenen Formeln lauten:

$$\text{Wärmeinhalt pro gr: } W_0^t = 0,1517 \times t + 3,9043 \times 10^{-4} \times t^2 - 2,1908 \times 10^{-7} \times t^3 + 0,596 \times 10^{-11} \times t^4 + 2,8850 \times 10^{-14} \times t^5$$

$$\text{Wahre spez. Wärme pro gr: } c^t = 0,1517 + 7,8086 \times 10^{-4} \times t - 6,5724 \times 10^{-7} \times t^2 + 2,384 \times 10^{-11} \times t^3 + 14,425 \times 10^{-14} \times t^4$$

$$\text{Mittl. spez. Wärme pro gr: } cm_0^t = 0,1517 + 3,9043 \times 10^{-4} \times t - 2,1908 \times 10^{-7} \times t^2 + 0,596 \times 10^{-11} \times t^3 + 2,8850 \times 10^{-14} \times t^4$$

Unsere Untersuchungen haben einwandfrei ergeben, dass alle graphitischen Kohlenstoffmodifikationen in dem von uns untersuchten Temperaturbereich von ca. 100—1200° C die gleiche spezifische Wärme besitzen und daher alle andern Angaben aus der Literatur gestrichen werden müssen.

Vergleicht man die in der Tabelle IV angeführten Wärmeinhalte und mittlern spezifischen Wärmen miteinander, so erkennt man, dass die *Magnus*'schen und unsere Zahlen recht gut miteinander übereinstimmen. Bis etwa 800° C sind unsere Werte etwas höher,

zwischen 800 und 900° C aber um ein Geringes tiefer. Die umgerechneten, mit dem Mischkalorimeter bestimmten *Weber'schen* Werte stimmen zwischen 600—900° C ebenfalls mit den *Magnus'schen* und unsern Zahlen gut überein. Über 900° C, wo Messungen von *Magnus* fehlen, kommen sie unsern Werten sehr nahe. Seine mit dem Eiskalorimeter unterhalb 300° C bestimmten Zahlen dagegen können nicht Anspruch auf ebenso grosse Genauigkeit machen.

In Figur 10 haben wir die von verschiedenen Forschern gefundenen mittleren spezifischen Wärmen graphitischer Kohlenstoffmodifikationen als Funktion der Temperatur graphisch aufgetragen. Trotzdem sie nicht auf die gleiche Basis bezogen sind (0—22° C), sieht man, dass erhebliche Unterschiede in den gefundenen Resultaten bestehen. Die kürzlich von *Terres* und *Schaller* veröffentlichten Zahlen scheinen uns oberhalb 500° C, ähnlich wie die ursprünglichen *Weber'schen* Werte, zu hoch zu sein. Unter dieser Temperatur aber fallen sie zu rasch ab.

Die von *Kunz*¹⁾ für Holzkohle mitgeteilten Zahlen stimmen von 800° C an ausgezeichnet mit unseren eigenen Werten überein, nehmen aber bei tieferen Temperaturen ebenfalls viel zu schnell ab.

Tabelle IV.

Mittlere spezifische Wärme graphitischer Kohlenstoffmodifikationen.

Temperatur des erhitzten Versuchs- körpers t	Wärmeinhalt pro gr W_{20}^t	Mittlere spez. Wärme pro gr cm_{20}^t	Wärmeinhalt pro gr		Mittlere spez. Wärme pro gr	
			W_0^t beobachtet	W_0^t berechnet	cm_0^t beobachtet	cm_0^t berechnet
<i>Ceylon-Graphit.</i> Einwage = 11,6 gr, - 19,6 gr						
98,4	15,091	0,1925	18,131	18,500	0,1843	0,1881
326	79,713	0,2605	82,753	83,530	0,2538	0,2562
332	82,184	0,2634	85,224	85,570	0,2566	0,2577
457	127,52	0,2918	130,56	130,79	0,2856	0,2862
700	224,88	0,3307	227,92	228,63	0,3256	0,3266
816	273,74	0,3439	276,78	277,80	0,3391	0,3404
887	304,23	0,3509	307,27	308,31	0,3464	0,3476
902	310,95	0,3525	313,99	314,88	0,3481	0,3491
905	312,49	0,3531	315,53	316,18	0,3486	0,3494
1100	399,38	0,3698	402,42	402,88	0,3658	0,3659
<i>Retorten-Graphit.</i> Einwage = 13,0 gr, - 21,2 gr						
98,4	15,664	0,1998	18,704	18,500	0,1901	0,1881
338	84,238	0,2649	87,278	87,624	0,2582	0,2592
468,5	132,53	0,2955	135,57	135,18	0,2894	0,2885
617	192,17	0,3219	195,21	194,22	0,3163	0,3148
813	273,59	0,3450	276,63	276,52	0,3402	0,3401
963	340,33	0,3609	343,37	341,53	0,3565	0,3547
1161	428,22	0,3753	431,26	431,23	0,3715	0,3714

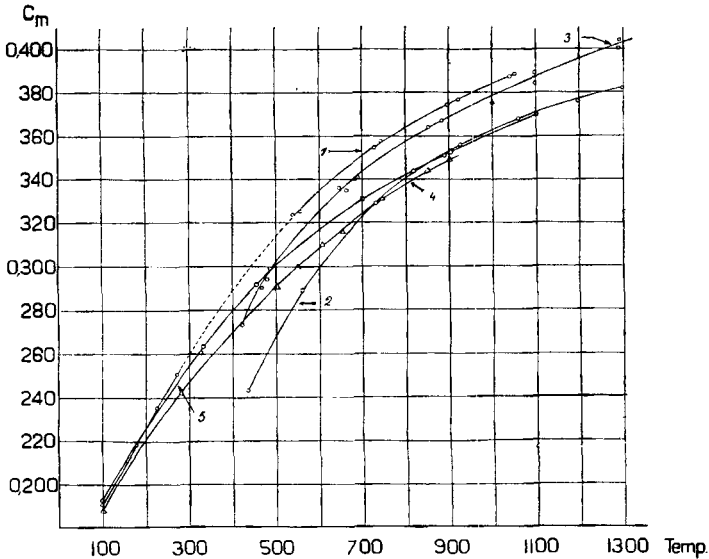
¹⁾ *Kunz*, Diss. Bonn 1904. Ann. Phys. [4] 14, 309 (1904).

Temperatur des erhitzten Versuchs- körpers t	Beobachtete Werte			
	W_{20}^t	Cm_{20}^t	W_0^t	Cm_0^t
<i>Buchenholzkohle.</i> Einwage = - 6,5 gr				
376	96,91	0,2722	99,95	0,2658
477	135,56	0,2966	138,60	0,2906
492	142,21	0,3013	145,25	0,2952
769	254,86	0,3403	257,90	0,3354
975	346,15	0,3625	349,19	0,3581
1045	376,69	0,3675	379,73	0,3634
<i>Reiner Gaskoks Schlieren,</i> entgast. Einwage = 11,95 gr				
421	113,71	0,2835	116,66	0,2768
575	173,08	0,3118	176,03	0,3061
659	206,95	0,3239	209,90	0,3185
810	270,10	0,3419	273,05	0,3371
970	339,64	0,3575	342,59	0,3532
1118	405,60	0,3694	409,55	0,3663
<i>Graphit nach Magnus.¹⁾</i>				
99,03	—	—	18,59	0,1877
282,0	—	—	68,22	0,2414
503,1	—	—	146,38	0,2910
552,3	—	—	165,87	0,3003
608,4	—	—	188,54	0,3099
654,3	—	—	206,67	0,3158
746,0	—	—	246,66	0,3306
848,9	—	—	291,79	0,3437
900,2	—	—	314,56	0,3494
<i>Graphit nach Weber, von Magnus umgerechnete Werte.</i>				
99,0	Eiskalorimeter	}	18,85	0,1904
178,0			38,93	0,2187
225,3			52,96	0,2351
273,2			68,53	0,2508
560,9			171,55	0,3058
578,1	Mischkalorimeter	}	177,52	0,3071
757,5			253,53	0,3347
774,5			261,09	0,3371
938,0			330,40	0,3528
965,6			342,34	0,3545
1093,4			398,03	0,3640
1104,6			403,21	0,3650

¹⁾ Diese Werte wurden von uns aus seinen experimentell gefundenen Wärmeinhaltsdaten berechnet.

Fig. 10.

Von verschiedenen Forschern gefundene mittlere spezifische Wärme graphitischer Kohlenstoffmodifikationen.



- Kurve 1 c_{22}^t = für Graphit nach Weber (unkorrigierte Werte)
 .. 2 c_{21}^t = „ Holzkohle nach Kunz
 .. 3 c_{21}^t = „ Graphit nach Terres u. Schaller
 .. 4 c_0^t = „ „ „ Magnus
 .. 5 c_{20}^t = „ „ „ Schläpfer u. Debrunner

Über die theoretische Bedeutung der Atomwärmen des Diamanten und des Graphits hat *Magnus* in seiner Abhandlung eingehend berichtet. Er sagt, dass die Atomwärme des Graphits bei konstantem Volumen bis etwa 760° C absoluter Zählung oberhalb derjenigen des Diamanten verlaufe, um sich schliesslich mit ihr zu vereinigen, bestätigt also die schon von *Weber* aufgestellte Behauptung, „dass jede wesentliche Differenz der spezifischen Wärme der Graphit- und Diamantmodifikation des Kohlenstoffs von der Rotglut an aufgehört hat“.

Magnus bemerkt dazu: „Allerdings gilt das streng genommen nur für C_v , während C_p infolge der etwa doppelt so grossen Ausdehnungsarbeit bei der Erwärmung für Graphit ständig grösser bleibt als für Diamant. Bei sehr hohen Temperaturen ist sogar eine neue Diskrepanz der C_v -Kurven zu erwarten.“

In der Abhandlung „Über das Problem des Diamanten“¹⁾ äussert sich *Baur* über die spez. Wärmen dagegen wie folgt:

„Es scheint mir nun, dass man nicht annehmen kann, dass der Ausgleich der spezifischen Wärmen, der in der Nähe von 900° gefunden wurde, bei beliebiger Erhöhung der Temperatur erhalten bleibt. Ich nehme vielmehr an, dass es sich um ein Durchschneiden der spezifischen Wärmen handelt und dass oberhalb 1000° die spezifische

¹⁾ Z. an. Ch. 92, 316 (1915).

Wärme des Diamanten hinauswächst. Man kann in dieser Annahme wohl dadurch bestärkt werden, dass die metastabile Phase tiefer schmilzt, vor dem Schmelzpunkt aber eine erhebliche Zunahme der Wärmekapazität einzutreten pflegt. Auch gilt es als eine Regel, dass die unterhalb eines Umwandlungspunktes instabile Phase die grössere spezifische Wärme besitzt. Danach müsste man dem Diamanten für die hohen Temperaturen die grössere Wärmekapazität zuschreiben.“

Wir nehmen heute zu dieser Frage noch nicht Stellung, sondern erwähnen lediglich, dass unsere C_p -Kurve von etwa 900°C absoluter Messung an mit der *Weber'schen* C_p -Kurve für Diamant zusammenfällt. Seine und unsere C_p -Werte für Graphit liegen über 1200°C (absolut) sehr nahe beieinander. Die C_p -Werte für Diamant fand er bei dieser Temperatur allerdings um ein Geringes tiefer (innerhalb der Versuchsfehlergrenze). Die nach *Debye* berechnete C_v -Kurve für Diamant ($\beta_v = 1840$) wird dagegen von den experimentell ermittelten C_v -Kurven für Graphit bei ca. 900°C gekreuzt und liegt auch noch bei 1273°C am höchsten. Erst genaue Neubestimmungen der spezifischen Wärme des Diamanten werden weitere Klarheit in dieser Frage bringen können. Wir beabsichtigen, solche in unserem Laboratorium auszuführen.

d) *Spezifische Wärme verschiedener Kokse.* Wir bestimmten die spezifische Wärme folgender Kokssorten:

1. Vertikalofenkoks Schlieren, der in der Kokskühlanlange verwendet wurde,
2. Ruhrzechenkoks *Prosper*,
3. holländischer Zechenkoks „*Emma*“ und
4. englischer Durham-Koks.

Ihre Elementaranalysen sind in der Tabelle V, die gefundenen spezifischen Wärmen in den Tabellen VI und VIa zusammengestellt.

Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte es sich, dass die Kokse bei höherer Temperatur Gas abspalten, weshalb wir sie nach dem Einbringen in den Versuchskörper solange auf ca. 1200°C erhitzen, bis die Gasabspaltung aufhörte. Wird die Erhitzung nur während kurzer Zeit vorgenommen, wie es verschiedene Forscher angegeben haben, so ist die Entgasung eine unvollständige. Da aber der Gasgehalt die spezifische Wärme beeinflusst, führten wir auch Versuche mit unentgasten oder nur teilweise entgasten Koksproben durch, wobei wir die Versuchskörper weniger hoch erhitzen. Auf diese Weise gelang es uns, den Einfluss des Gasgehaltes auf die spezifische Wärme experimentell zu ermitteln. Wir machen aber darauf aufmerksam, dass beim Arbeiten mit in zugeschmolzenen Quarzröhren eingeschlossenen, gashaltigen Substanzen Vorsicht geboten ist, weil die Quarzkörper unter heftiger Detonation explodieren können, was auch bei unsern Versuchen hie und da vorkam.

In der Fig. 11 sind die mittleren spezifischen Wärmen einiger untersuchter Kokse als Funktion der Temperatur graphisch aufgetragen. Man sieht daraus, wie weit sie durch den Aschengehalt einerseits und den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen andererseits beeinflusst werden können.

Fig. 11. Mittlere spezifische Wärmen verschiedener Kokssorten.

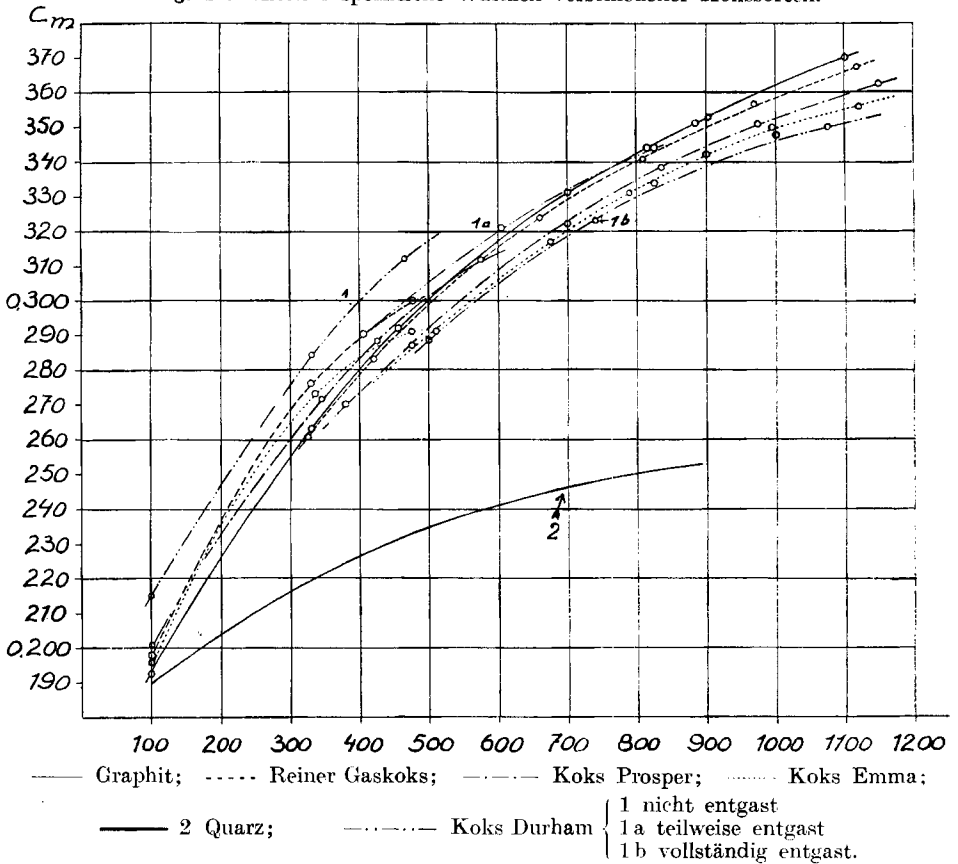


Tabelle V.
Elementaranalysen der Koksproben.

	Gaskoks Schlieren		Zechenkoks Prosper		Zechenkoks Emma		Giessereikoks Durham	
	urspr.	entgast	urspr.	entgast	urspr.	entgast	urspr.	entgast
Wasserfreie Probe.								
Gehalt an:								
Kohlenstoff %	87,0	87,1	90,2	90,3	87,2	87,2	82,5	84,0
Wasserstoff %	0,4	0,3	0,5	0,2	0,3	0,2	1,0	0,3
Sauerstoff } Diff. %	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	2,4	1,0
Stickstoff }								
Schwefel %	1,2	1,2	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9
Asche %	10,4	10,4	7,4	7,6	10,0	10,1	13,2	13,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
fixem Kohlenstoff. %	87,1		90,5		87,6		80,7	
flüchtigen Bestand- teilen %	2,5		2,1		2,4		6,1	

Tabelle VI.

Mittlere spezifische Wärmen verschiedener Kokse.

Temperatur des erhitzten Versuchskörpers t	Wärmeinhalt pro gr W_t^t	Mittlere spezifische Wärme pro gr cm_t^t
<i>Gaskoks Schlieren, entgast.</i>		
Einwage = 23,882 gr. $\tau = \sim 20^{\circ} \text{ C.}$		
98,4	15,809	0,2005
312	74,995	0,2558
347	85,032	0,2593
400	104,08	0,2735
477	131,20	0,2868
505	140,78	0,2901
577	170,46	0,3054
728	229,58	0,3244
800	259,88	0,3334
<i>Zechenkoks Prosper, unentgast.</i>		
Einwage = 19,931 gr. $\tau = \sim 20^{\circ} \text{ C.}$		
98,4	16,079	0,2051
330	82,026	0,2646
344,5	88,300	0,2721
426	117,13	0,2885
578	173,87	0,3116
<i>Zechenkoks Prosper, entgast.</i>		
Einwage = 12,564 gr. $\tau = \sim 20^{\circ} \text{ C.}$		
98,6	15,75	0,2003
387	99,02	0,2697
474	130,36	0,2869
702	219,49	0,3217
836	276,39	0,3387
975	335,22	0,3510
1153	410,58	0,3624
<i>Zechenkoks Emma, unentgast.</i>		
Einwage = 12,040 gr. $\tau = \sim 20^{\circ} \text{ C.}$		
98,4	15,398	0,1964
335	86,058	0,2732
473 ¹⁾	131,82	0,2910

¹⁾ Einwage = 14,557 gr.

Tabelle VIa.

Mittlere spezifische Wärmen verschiedener Koksse.

Temperatur des erhitzten Versuchskörpers t	Wärmeinhalt pro gr W_t^t	Mittlere spezifische Wärme pro gr cm_t^t
<i>Zechenkoks Emma, entgast.</i> Einwage = 13,458 gr. $\tau = \sim 20^\circ \text{ C.}$		
98,6	15,59	0,1983
385	98,87	0,2703
508	142,17	0,2909
674	207,11	0,3166
791	254,90	0,3308
826	269,26	0,3341
897	301,16	0,3435
991	339,65	0,3498
1119	391,44	0,3562
<i>Koks Durham, unentgast.</i> Einwage = 22,721 gr. $\tau = \sim 20^\circ \text{ C.}$		
98,4	16,89	0,2154
330	87,98	0,2838
463	138,30	0,3122
<i>Koks Durham, teilweise entgast.</i> Einwage = 12,536 gr. $\tau = \sim 20^\circ \text{ C.}$		
405	111,69	0,2901
604	187,59	0,3212
835	280,29	0,3439
<i>Koks Durham, entgast.</i> Einwage = 10,958 gr. $\tau = \sim 20^\circ \text{ C.}$		
98,6	15,98	0,2031
371	94,70	0,2693
496	137,56	0,2889
739	232,49	0,3232
1000	340,91	0,3479
1075	369,69	0,3503

Durch besondere Versuche konnten wir feststellen, dass die spezifische Wärme verschiedener Koksaschen ähnlich derjenigen des Quarzes ist; wir fanden sie z. B. für die Asche des Ruhrkokes *Prosper* und des Gaskokes Schlieren zu:

Tabelle VII.

Temperatur der erhitzten Asche t	Mittlere spezifische Wärme cm ^t _τ	Temperatur der erhitzten Asche t	Mittlere spezifische Wärme cm ^t _τ
<i>Asche aus Prosper-Koks.</i> Einwage = 3–10 gr. τ = ~ 20° C.		<i>Asche aus Gaskoks Schlieren.</i> Einwage = 4–9,5 gr. τ = ~ 20° C.	
381	0,2218	521	0,2307
539	0,2361	799	0,2369
666	0,2440	1000	0,2429
892	0,2516	—	—
1120	0,2561	—	—

Es ist daher zulässig, zur Berechnung der spezifischen Wärme der Kokse, die spezifische Wärme des Quarzes für die Asche einzusetzen. Für die brennbare Substanz darf nach *Terres* und *Schaller* die spezifische Wärme des Graphites benutzt werden. Sie haben darum zur Berechnung der mittleren spezifischen Wärme verschiedener Kokse die Formel

$$-\frac{x}{100} \times c_a^t + \frac{y}{100} \times c_K^t = cm$$

aufgestellt. Diese ist brauchbar, solange ein Koks gut entgast ist, also weniger als ca. 2 Gew.-proz. flüchtige Bestandteile enthält. Ist der Gasgehalt höher, wie dies übrigens bei vielen Kokssorten der Fall ist, so müssen in der Formel auch die flüchtigen Bestandteile mitberücksichtigt werden. Die Zunahme der spezifischen Wärme durch den Gasgehalt wächst ungefähr proportional dem letztern und ist hauptsächlich durch die Zunahme des Wasserstoffgehaltes bedingt. Die mittlere spezifische Wärme eines gashaltigen Kokses lässt sich deshalb ebenfalls berechnen, wenn man den Anteil seiner flüchtigen Bestandteile, bezogen auf wasserfreies Material kennt. Man ermittelt darum seinen Gasgehalt, addiert dazu den Gehalt an Asche; aus der Differenz 100 erhält man den ungefähren Gehalt an Kohlenstoff (fixer Kohlenstoff) und berechnet die spezifische Wärme nach der Formel:

$$-\frac{x}{100} \times c_a^t + \frac{y}{100} \times c_K^t + \frac{z}{100 \times s} \times c_G^t = cm$$

worin c_a^t die mittlere spezifische Wärme der Asche (Quarz), c_K^t diejenige des Graphites, c_G^t die mittlere spezifische Wärme des Gases pro Volumeinheit, x den Prozentgehalt an Asche, y den Prozentgehalt an fixem Kohlenstoff (bei *Terres* und *Schaller* den Gehalt an brennbarer Substanz), z den Gewichtsprozentgehalt an flüchtigen Bestandteilen und s das spezifische Gewicht der ausgetriebenen Gase bedeuten. Da das Koksgas zur Hauptsache aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff besteht, diese Gase aber dieselbe mittlere spezifische Wärme pro Volumeinheit haben, ist die Formel mit hinreichender Genauigkeit definiert. Für technische Berechnungen lässt sich für s im allgemeinen

0,45 einsetzen. Die mittlere spezifische Wärme des unentgasten Durham-Kokses berechnet sich mit Hilfe dieser Formel zu:

Temperatur	cm gefunden	cm errechnet
20 — 300° C	0,276	0,277
20 — 400° „	0,300	0,299
20 — 500° „	0,317	0,316
20 — 600° „	0,331	0,331
20 — 700° „	—	0,343
20 — 1000° „	—	0,370

Diese Formel ist um so praktischer, als es nicht möglich ist, die spezifische Wärme unentgaster Kokse bei hoher Temperatur experimentell einwandfrei zu bestimmen, denn sie spalten bei der Wiedererhitzung Gas ab. In der Technik fallen aber oft solche Kokse an, wenn die Entgasung nicht vollständig zu Ende geführt werden kann bis zum Momente des Ausstossens. Die Kurve 1 der Fig. 11 zeigt, wie stark die spezifische Wärme des Kokses durch die flüchtigen Bestandteile erhöht werden kann. Die Untersuchungen haben klar gezeigt, dass man sie auf einfache Weise für alle in der Technik in Frage kommenden Hochtemperaturkokse mit genügender Genauigkeit berechnen kann. Wie weit eine Berechnung für sog. Tieftemperaturkokse (Halbkokse) und andere feste Brennstoffe möglich ist, sollen weitere im Gange befindliche Untersuchungen zeigen.

III. Zusammenfassung.

1. Mit einem, seinerzeit von *P. Weiss*, *A. Piccard* und *A. Carrard* beschriebenen, unsern Versuchszwecken aber besonders angepassten adiabatischen Mischkalorimeter wurde die spezifische Wärme verschiedener graphitischer Kohlenstoffmodifikationen und Kokssorten im Temperaturbereich zwischen 20 bis ca. 1200° C bestimmt und die erhaltenen Versuchsergebnisse mit den von andern Forschern mitgeteilten Zahlen kritisch verglichen.

2. Es wurde gezeigt, dass die spezifische Wärme aller graphitischer Kohlenstoffmodifikationen gleich gross ist, selbst wenn sie sich chemisch verschieden verhalten. Die Versuchssubstanzen müssen aber richtig gereinigt und ausgeglüht werden, da die spezifische Wärme sonst durch diese Verunreinigungen beeinflusst wird.

3. Es wurde gezeigt, dass die spezifische Wärme der bei hoher Temperatur hergestellten Kokse mit genügender Genauigkeit berechnet werden kann, wenn deren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, Asche und fixem Kohlenstoff bestimmt wird.

4. Für Hilfszwecke wurde die spezifische Wärme des Goldes und des gegossenen Quarzes neu bestimmt. Die letztere wurde mit den von andern Forschern angegebenen Werten kritisch verglichen.

Zürich, Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe E. T. II. Nov. 1923.

Über die fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen¹⁾

von **Gustav Widmer.**

(6. XII. 23.)

Es ist stets als Mangel empfunden worden, dass es im Laboratorium mit den bekannten Fraktionieraufsätzen nicht möglich ist, kleine Substanzmengen (50 bis 20 cm³) vollkommen in einander löslicher Flüssigkeiten gut zu trennen. Die einen Aufsätze versagen wegen zu grossen Substanzverlustes durch Adhäsion im Apparat (*Hempel* und seine Kombinationen mit andern Systemen), die andern, weil sie zu kompliziert in Bau oder Bedienung sind (Verwendung von Thermostatenräumen, besondere Kühl- oder Köhlsiedeflüssigkeit). Vergleichende Untersuchungen über diese Aufsätze haben mich schliesslich zu einer Neukonstruktion geführt, die im wesentlichen eine Kombination der von *Duften* 1919²⁾ und *Golodetz* 1912³⁾ angegebenen Prinzipien darstellt. Dabei ging ich von der Voraussetzung aus, dass die Forderung eines möglichst geringen Substanzverlustes und einer hohen Trennungsschärfe unbedingt derjenigen einer grossen Destillationsgeschwindigkeit voranzustellen sei. Die Fig. 1 zeigt den Apparat für 20 cm³ im Schnitt. Er wird wie ein gewöhnlicher *Hempel*-Aufsatz auf den Siedekolben aufgesetzt. Die Dämpfe strömen von unten zwischen Aussen- und Mittelrohr aufwärts, und wenden sich bei der Verschmelzungsstelle von Aussen- und Innenrohr abwärts zwischen Mittel- und Innenrohr. Ein grosser Teil des höher siedenden Stoffes hat sich jetzt abgeschieden und fliesst teils aussen, teils durch den Syphon des Mittelrohrs in das Siedegefäss zurück. Die so vorfraktionierten Dämpfe wenden sich nun ins Innenrohr, das einen Glasstab mit lose aufgewundener massiver Glasspirale enthält. Im freibleibenden Raum strömen die Dämpfe im Gegenstrom auf ca. 1,2 m langem Spiralwege dem niederrieselnden Kondensat entgegen, und so kann sich längs dieses ganzen Weges der Austausch von Leicht- und Schwertsiedendem vollziehen. Dann bespülen die Dämpfe das Thermometer und gehen durch die Entbindungsröhre zum Kühler. Die Höhe des Thermometerstutzens ist so bemessen, dass in ihm bei gewöhnlicher Temperatur eben hinreichend Dampf verdichtet wird, um die Spirale zu berieseln. Der Aufsatz ist umgeben von einem Glasmantel, der ihn möglichst vor Wärmeschwankungen schützen soll.

¹⁾ Das Thema ist im vollen bearbeiteten Umfange veröffentlicht in meiner gleichnamigen Diss., Zürich E. T. H. 1923.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, T. 45 (1919).

³⁾ Chem. Ind. **35**, 102 und 141 (1912).

Der Apparat kann ohne weiteres bei Destillationen unter Atmosphärendruck bis etwa 170°C gebraucht werden. Bei Destillationen im Vakuum ist er verwendbar bis 190°C , entsprechend ca. 300°C bei Atmosphärendruck. Dieses Temperaturgebiet von ca. 40 bis 300°C schliesst fast alle praktisch vorkommenden Fälle ein. Über Fraktionierung noch höher oder tiefer siedender Körper siehe Diss.

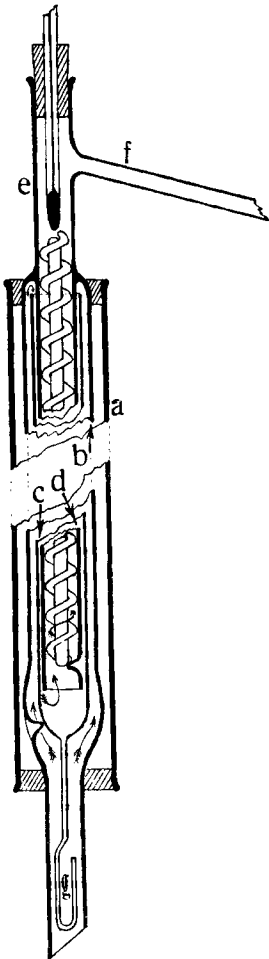


Fig. 1

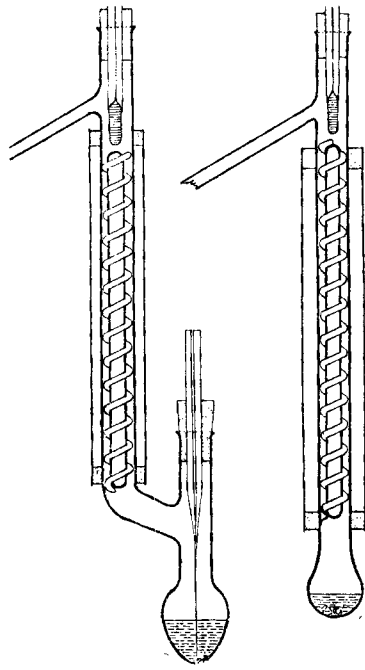


Fig. 2.

Der Apparat für 20 cm^3 ermöglicht, Substanzen mit normalen Dampfdruckverhältnissen¹⁾ sicher zu trennen, sobald die Siedepunkte ca. 10° auseinanderliegen. Durch wiederholte Fraktionierung liessen

¹⁾ Über die theoretischen Verhältnisse der Destillation siehe theoretischer Teil der Diss.

sich sogar noch Körper von 6° Siedepunktsdifferenz weitgehend zerlegen. Ich verweise auf die Beispiele Pentan-Isopentan und α - und β -Santalen in der Dissertation. Der Substanzverlust durch Adhäsion im Apparat beträgt samt dem Siederückstand ca. 3 bis 4 cm³, entsprechend 15 bis 20% bei 20 cm³ angewendeter Substanzmenge. Als Beispiel führe ich die Trennung von 10 cm³ Monoäthylanilin (Sdp. 204°) und 10 cm³ Diäthylanilin (Sdp. 213°) an. Bei einer Destillationsdauer von 2³/₄ Stunden wurde die Mischung zerlegt in 8,6 cm³ Monoäthylanilin, 2 cm³ Mittelfraktion und den Rest Diäthylanilin. — Sehr wertvoll kann sich der Apparat auch zur Analyse erweisen. So wurde z. B. aus 50 gr technischem Formaldehyd zur Bestimmung des Methylalkoholgehaltes 5,8 cm³ Methylalkohol in 2¹/₂ Stunden abdestilliert. Dabei erwies sich der erhaltene Methylalkohol als so rein, dass sich mit der äusserst empfindlichen Resorcin-Natronlauge-Reaktion darin kein Formaldehyd mehr nachweisen liess.

Um noch kleinere Substanzmengen fraktionieren zu können, wie die organische Analyse oft verlangt, habe ich auf Anregung von Herrn Prof. *Staudinger* den Apparat noch weiter verkleinert und vereinfacht. Fig. 2 (s. o.) zeigt diesen „Mikro-Fraktionierapparat“. Siedegefäss und Aufsatz sind verschmolzen, und im Aufsatz ist ein ca. 20 cm langer Glasstab mit aufgewundener Glasspirale als Füllkörper. Wie sein grösseres Vorbild ist er mit einem Glasmantel gegen Temperaturschwankungen geschützt. Als Beispiel für seine naturgemäss kleinere Trennungsschärfe gebe ich das Gemisch von 1 cm³ Alkohol und 1 cm³ Wasser wieder. Die Destillation lieferte bei 20 Minuten Dauer 0,8 cm³ Alkohol von 94% Alkoholgehalt (refraktometrisch bestimmt). Dann folgten 4 Tropfen Zwischenfraktion, dann Wasser. Im Kölbchen blieben als Rückstand ca. 0,5 cm³ Wasser entsprechend 25% der verwendeten Menge Mischung.

Die beschriebenen Apparate, die gesetzlich geschützt sind, werden geliefert von den Firmen *W. N. Gerber & Co.* vorm. *J. G. Cramer*, Napfgasse 3, Zürich, und *Greiner & Friedrichs*, Stützerbach in Thüringen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium d. Eidg. Techn.
Hochschule. Vorstand: Prof. Dr. *E. Bosshard*.

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone I.

Etude de la préparation de la Vanilline

par E. Briner, R. Patry et E. de Luserna.

(11. XII. 23.)

INTRODUCTION.

En corrélation avec des études antérieures¹⁾ entreprises en vue d'améliorer le rendement de la production de l'ozone, nous avons été amenés à examiner à un point de vue général l'emploi de ce corps comme oxydant.

Parmi les oxydants, l'ozone occupe en effet une place à part. C'est un corps gazeux à température ordinaire qui, au contraire d'autres oxydants usuels (permanganate, bichromate, etc.) ne laisse pas de résidu dans le système à oxyder. L'ozone est obtenu, comme on sait, en soumettant l'oxygène de l'air aux décharges électriques; c'est donc là une fabrication particulièrement intéressante pour les régions qui, ainsi que la Suisse, disposent de forces naturelles abondantes.

Ces qualités spéciales à l'ozone destinaient, semble-t-il, cet agent d'oxydation à un emploi généralisé. Or, en fait, son utilisation sur une échelle industrielle importante se limite à la stérilisation de l'eau. Cette application était d'ailleurs tout particulièrement indiquée précisément en raison de ce que l'ozone exerce son action sans abandonner de résidu et que de plus, ce qui est tout spécialement apprécié, l'air ozonisé aère l'eau au maximum lors de son passage.

A côté de la stérilisation de l'eau, il faut noter cependant à l'actif des emplois industriels de l'ozone, l'oxydation de l'isoeugénol en vanilline qui a déjà fait l'objet de réalisations techniques²⁾. Quant à l'utilisation de l'ozone comme agent de blanchiment, il ne semble pas non plus que les expériences industrielles, tentées dans cette direction, aient conduit à des résultats bien favorables.

En présence de ces applications limitées, il y a lieu de se demander pourquoi le chimiste, qui ne recule pas d'ordinaire devant des entreprises nouvelles, n'a pas considéré avec plus d'attention les avantages inhérents à l'emploi de l'ozone comme agent d'oxydation. En particulier, l'absence de résidu dans les systèmes soumis à l'oxydation devait désigner l'ozone pour la mise en œuvre d'oxydations organiques soignées.

Si l'on examine la question de plus près, — et il nous semble qu'actuellement elle vaut d'être examinée, — nous arrivons à cette première

¹⁾ *Briner et Durand*, J. Ch. phys. **7**, 1 (1909). — *Briner et Pinkus*, Recherches inédites.

²⁾ Voir plus loin les données bibliographiques sur cette industrie.

conclusion que le prix de revient de l'ozone ne peut être envisagé comme éliminatoire. Les quelques considérations suivantes le montrent.

Si l'on adopte, comme rendement de production de l'ozone 50 gr. au Kwh, rendement qui est obtenu dans les appareils industriels d'usage courant, le kilo d'oxygène actif nécessiterait une consommation de 60 Kwh¹⁾. Sur cette base, le kilo d'oxygène actif dans l'ozone reviendrait à 6 frs.-or, si le Kwh est fourni au prix relativement élevé de 10 cts.-or et à 3 frs.-or, si l'on bénéficie pour le Kwh du prix modéré de 5 cts.-or.

Or, en considérant les prix actuels, sur le marché français par exemple, du bichromaté de potasse et du permanganate de potasse, on calcule que l'oxygène actif dans ces deux agents d'oxydation reviendrait passablement plus cher que dans l'ozone: pour le kilo d'oxygène actif environ 27 frs. français dans le bichromate et environ 29 frs. français dans le permanganate, sans récupération des sous-produits, ce qui équivalait donc à environ 8 à 10 frs.-or.

Il faut ajouter encore que les rendements de production de l'ozone sont susceptibles de notables améliorations. Il résulte en effet de recherches récentes²⁾, qu'en associant la réfrigération et la dépression lors de l'effluation de l'oxygène, le rendement peut être porté à plus de 100 gr. au Kwh, ce qui permettrait d'abaisser le kilo d'oxygène actif dans l'ozone à 3 et 1,50 frs.-or sur la base du tarif de fourniture de forces adopté plus haut. Remarquons en outre que ces rendements, bien que supérieurs aux rendements courants, sont encore bien loin de la limite théorique: En se basant en effet sur l'énergie absorbée lors de la formation d'une molécule d'ozone (31 Cal. environ), on calcule qu'un Kwh., s'il était entièrement affecté à la formation de l'ozone, pourrait produire près de 1,5 kilo de ce corps, le rendement étant alors de près de 100 fois supérieur aux rendements considérés plus haut.

La limitation d'emploi de l'ozone a donc d'autres raisons parmi lesquelles il faut citer, en première ligne, la nécessité d'établir, pour les opérations d'oxydation au moyen de l'ozone, une installation génératrice composée de batteries d'effluveurs alimentés par du courant à haute tension. Avec le développement actuel de l'industrie électrotechnique, — on sait en particulier l'essor pris par cette industrie en Suisse, — la construction d'installations de ce genre ne constituerait assurément pas un grand obstacle. Cependant il est facilement compréhensible que, plutôt que d'avoir recours à cet appareillage complexe, le chimiste ait donné la préférence aux méthodes d'oxydation courantes, mettant en œuvre des agents tels que le permanganate, le bichromate, etc. qui ont fait leurs preuves depuis longtemps.

¹⁾ Nous comptons comme oxygène actif le $\frac{1}{3}$ de la molécule d'ozone produite, soit l'atome d'oxygène libéré par la décomposition de la molécule. Il n'est pas exclu cependant que dans certaines oxydations la molécule entière participe à l'oxydation. Voir sur ce sujet *Riesensfeld*, Z. an. Ch. **98**, 167 (1916).

²⁾ *Briner et Pinkus*, Recherches inédites ayant abouti à une demande de brevet.

En dehors de cette difficulté, l'ozone présente aussi d'autres points faibles vis-à-vis des autres oxydants usuels. C'est un corps qui se décompose facilement et cela d'autant plus rapidement que la température est plus élevée et que sa concentration est plus forte. On est donc contraint de l'utiliser aussi vite que possible après l'avoir préparé. Dans le cas des oxydations organiques, on peut de plus avoir à redouter des explosions en raison de la formation intermédiaire d'ozonides qui sont le plus souvent instables.

Jusqu'à présent l'ozone a été employé à des concentrations très faibles; dans la stérilisation de l'eau, la teneur de l'air ozonisé est de l'ordre de 1 à 2/1000, ce qui exige naturellement la mise en œuvre de grandes masses gazeuses. Mais actuellement grâce aux progrès accomplis dans la technique du froid, il est possible de produire et de conserver de l'ozone à des concentrations beaucoup plus élevées; de ce fait, les inconvénients qui viennent d'être signalés seraient atténués dans une large mesure.

Pour apprécier la valeur de l'ozone comme agent d'oxydation industriel, ce qui manque surtout, nous semble-t-il, ce sont des recherches méthodiques suffisamment nombreuses et visant spécialement la question du rendement, car les études faites jusqu'ici sur l'action de l'ozone, ont été exécutées principalement dans un but scientifique¹⁾. En effet, à notre connaissance du moins, on ne trouve dans la bibliographie que fort peu d'indications précises relatives aux quantités d'ozone consommées pour obtenir un effet d'oxydation donné. Les seuls rendements fournis intéressent les proportions transformées du corps à oxyder, comme si la valeur de l'ozone absorbé dans l'opération était négligeable.

Comme exemple particulièrement suggestif de l'insuffisance des données techniques concernant l'emploi de l'ozone, rappelons les conditions dans lesquelles, on propose industriellement de convertir à l'aide de l'ozone l'isocugénol en vanilline: Le brevet allemand No. 97 620, pris par *Otto, Verley* et *Trillat*, prescrit le mode opératoire suivant: «1 kilo d'isoeugénol est dissous dans 5 kilos d'acide acétique glacial et le tout est porté à 50°. On fait agir un kilo d'ozone, l'aldéhyde acétique formée distille, la vanilline restante est purifiée». Ainsi, pour utiliser l'ozone, corps instable, dont la destruction est fortement accélérée par l'élévation de température, on recommande d'opérer à chaud; on consent donc à perdre, par décomposition spontanée, une bonne partie de l'agent oxydant avant qu'il n'ait pu exercer son action. Jusqu'à quel point ces conditions sont-elles justifiées?

¹⁾ On connaît notamment les belles recherches d'ensemble que l'on doit à *Harries*. Elles ont été réunies en un volume: „*Untersuchungen über das Ozon und seine Wirkung auf organische Verbindungen*“. Berlin 1916. Consulter aussi à ce sujet: *Fonrobot*, „*Das Ozon*“. Stuttgart 1916.

Ces considérations nous ont conduits à entreprendre une étude rationnelle et méthodique du problème de l'utilisation de l'ozone. A cet effet, nous nous sommes proposé d'effectuer de nombreuses séries d'essais destinées à établir dans plusieurs cas, choisis de préférence parmi ceux qui possèdent un intérêt technique, l'action des différents facteurs, tels que concentration de l'ozone, température de l'opération, nature du milieu réactionnel, etc., susceptibles de jouer un rôle important dans l'oxydation.

Les premières données recueillies sont consignées ci-après; elles sont relatives à l'obtention de la vanilline à partir de l'isoeugénol.

I. APPAREILLAGE ET MÉTHODES DE TRAVAIL.

Production de l'ozone. Il existe plusieurs moyens de production de l'ozone; le seul qui soit à retenir dans le cas qui nous intéresse, est celui qui utilise l'énergie électrique en décharge obscure, connue sous le nom d'effluve, agissant sur l'air ou l'oxygène.

L'appareil que nous avons employé dans nos essais, se compose de deux effluveurs placés à la suite l'un de l'autre. Ils sont du type général proposé par *Berthelot*, mais comportent cependant quelques modifications, ainsi que le montre la description ci-après.

Chaque élément est constitué par un tube de 48 cm. de longueur et de 41 mm. de diamètre; à l'intérieur est placé concentriquement un tube de 45 cm. sur 35 mm. fermé à son extrémité inférieure. L'épaisseur du verre est de 0,8 mm.

Les bords supérieurs des deux tubes sont soudés et sur cette soudure est ajusté un tube étroit (5 mm. de diamètre environ). La partie inférieure du tube extérieur est rétrécie et prolongée par un autre tube étroit. La surface extérieure a été dépolie puis successivement cuivrée et argentée par galvanoplastie, cette dernière opération étant nécessaire pour éviter la formation de vert-de-gris. Ce revêtement métallique forme l'armature extérieure. L'autre armature est constituée par du mercure introduit dans le tube intérieur. Pour diminuer la quantité de mercure nous avons immergé un mandrin de verre de grosseur telle qu'il laissait entre lui et le tube une couche de mercure continue de 1 à 2 mm. d'épaisseur.

Le second élément, en tous points semblable au premier, lui est joint par un tube étroit. La rentrée de l'air ou de l'oxygène, se fait par le bas du premier élément, puis le gaz ressort par le haut et un tube mince ramène le gaz au bas du second élément. Du sommet de ce dernier, le gaz chargé d'ozone passe dans un tube bifurqué dont les branches sont munies de robinets. A l'une d'elles, on ajuste un barboteur de *Lunge*, à l'autre, l'appareil où s'effectuera l'oxydation. Au cours de nos travaux, nous avons également été amenés à mettre à la place de cet appareil une ampoule à pointeau à quatre tubulures où se faisait la dissolution de l'ozone dans divers liquides.

Les effluveurs sont alimentés par du courant provenant d'un transformateur à haute tension recevant lui-même du courant alternatif à 60 volts. ; Le régime du courant est réglé par un jeu de rhéostats.

La température des effluveurs peut être variée au moyen de manchons contenant soit un mélange réfrigérant approprié, soit un liquide maintenu à la température convenable.

Mentionnons encore un anémomètre pour le contrôle du débit gazeux et les différents appareils (voltmètre et ampèremètre) servant à mesurer le régime du courant électrique.

La fig. 1 rend compte de l'ensemble de l'appareillage.

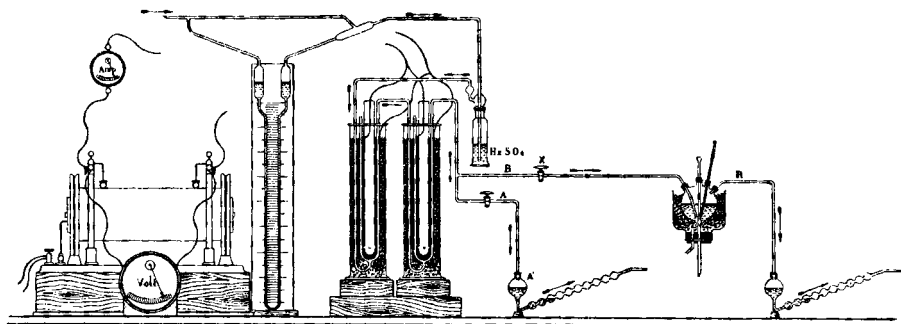


Fig. 1

Nous avons évalué les rendements de production de l'ozone en rapportant les quantités d'ozone fournies à l'énergie consommée.

On trouvera dans le tableau suivant les caractéristiques de la production de l'ozone, telle qu'elle a été réalisée dans nos essais. Le rendement de cette production y est exprimé en grammes par Kilowatt-heure.

Nature du courant gazeux	Voltage en volts	Température des effluveurs	Concentration de l'ozone		Grammes d'ozone par Kwh
			en poids	en volume	
Air	9000	temp. ord.	4,96%	2,99%	10,75
id.	9200	temp. -70° à -80° (neige carbonique-alcool)	12,06%	7,26%	28,19
Oxygène	9200	temp. ord.	10,16%	6,79%	26,3
id.	9200	temp. -70° à -80° (neige carbonique-alcool)	23,05%	15,38%	59,8

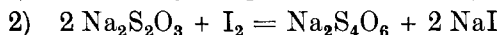
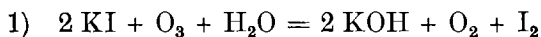
Remarque: Les chiffres ci-dessus ont été déterminés pour une durée de fonctionnement des effluveurs de $\frac{1}{4}$ d'heure. Pour une opération de plus longue durée, et du fait des variations de marche des appareils et de l'élévation de température, les rendements sont quelque peu diminués. La suite des expériences nous a montré que l'on peut tabler sur les concentrations suivantes pour des opérations de plusieurs heures.

Nature du courant gazeux	Mode de refroidissement des effluents	Concentration de l'ozone	
		en poids	en volume
Air Oxygène id.	Glace	4 à 6%	2 à 3%
	id.	10 à 12%	5 à 6%
	Neige carbonique-alcool	15 à 18%	8 à 9%

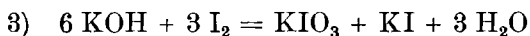
C'est avec des mélanges ozonés à ces trois teneurs que nous avons effectué toutes nos opérations.

Dosage de l'ozone. — Pour doser l'ozone formé, nous nous sommes servis de la propriété que possède ce corps de déplacer l'iode dans les iodures et en particulier dans l'iodure de potassium. Il y a lieu, cependant, de tenir compte du fait que cette réaction peut se passer de plusieurs manières suivant que le milieu réactionnel est neutre, alcalin ou acide.

La marche générale de la titration peut s'exprimer par les équations suivantes :



Si la solution est alcaline, on aura avec l'iode libéré dans l'équation 1)



et en acidulant



donc mise en liberté d'une quantité d'iode égale à celle qui s'était combinée lorsque la solution était alcaline. Il faut toutefois remarquer que la réaction en milieu alcalin n'est probablement pas aussi simple que nous l'avons mentionnée ci-dessus.

Ainsi pour éviter des causes d'erreur, *O. Brunck*¹⁾ conseille d'aciduler les solutions avant le passage de l'ozone avec la quantité théorique nécessaire d'acide sulfurique ou acétique. Ce mode de faire comporte donc la connaissance assez exacte de la quantité d'ozone mis en œuvre, quantité qu'il était difficile d'évaluer dans nos essais²⁾. Pour cette raison, nous avons préféré opérer en solution neutre, celle-ci devenant peu à peu alcaline, et aciduler à la fin de l'opération, avant la titration par l'hyposulfite de sodium. Cette méthode, qui n'est peut-être pas aussi exacte que celle préconisée par *O. Brunck*, est néanmoins tout à fait suffisante pour notre étude nécessitant surtout des résultats parfaitement comparables entre eux.

¹⁾ *O. Brunck*, B. 33, 1832 (1900).

²⁾ *Treadwell* (Lehrb. anal. Chem. t. 2, 573 (1919)) a également soumis cette méthode à une étude, de même que *Riesefeld* (loc. cit.) qui recommande d'ajouter de l'acide.

Remarque: Il arrive souvent qu'au moment de l'acidulation, il se produise un dépôt plus ou moins abondant d'iode. Nous avons alors ajouté un excès d'iodure de potassium jusqu'à dissolution du précipité, puis nous avons procédé à la titration comme à l'ordinaire.

Le choix du dissolvant. — En possession d'un appareillage permettant de produire de l'ozone à diverses concentrations, nous avons à rechercher les dissolvants de l'ozone les mieux appropriés au but poursuivi, qui était d'étudier l'action, sur un corps oxydable, de l'ozone soit sous forme de solution dans ce même dissolvant, soit sous forme gazeuse.

Les dissolvants à considérer doivent répondre à certaines conditions, à savoir: ne pas être ou être très peu attaqués par l'ozone, présenter un point d'ébullition suffisamment bas pour permettre la séparation du produit d'oxydation formé (dans le cas que nous avons étudié, la vanilline) en distillant le dissolvant; présenter un point de congélation assez bas pour que des opérations puissent être conduites à des températures inférieures à 0°. Toutes ces qualités ainsi que nous l'avons reconnu, ne se trouvent pas réunies d'une façon très satisfaisante dans le même dissolvant.

La bibliographie nous a fourni les noms de certains dissolvants déjà utilisés dans des recherches antérieures, relatives aux oxydations à l'aide de l'ozone. Tels sont par exemple, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'hexane, le benzène, l'acide acétique, l'acétone, la méthylcétone, le phosgène et l'éther de pétrole. Entre tous ces dissolvants, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme ont été les seuls qui se soient montrés réellement utilisables pour notre travail; et encore, ainsi qu'on le verra, le chloroforme a-t-il dû être éliminé.

*Fischer et Tropsch*¹⁾ ont constaté que l'ozone se dissout dans le tétrachlorure de carbone en donnant des solutions bleues. Ils ont reconnu, ce qui était d'ailleurs à prévoir, que la quantité d'ozone dissous est proportionnelle à la concentration en ozone de l'atmosphère gazeuse surmontant le dissolvant, l'abaissement de température favorisant la dissolution.

Dans nos essais, nous sommes arrivés aux mêmes résultats et nous avons en particulier mis à profit cette propriété pour déterminer le titre en ozone des solutions de ce corps dans le tétrachlorure de carbone. A cet effet, on déplace l'ozone en y faisant barboter un courant gazeux qui l'entraîne dans une solution d'iodure de potassium.

Voici quelques indications sur le mode d'obtention des solutions d'ozone dans le tétrachlorure de carbone. On détermine d'abord la teneur en ozone du gaz circulant dans le tétrachlorure, en le faisant circuler pendant un certain temps (10 minutes avant et 10 minutes après l'expérience pour obtenir une moyenne) dans une solution d'iodure de potassium soumise ensuite à l'analyse. Pour la préparation de la solution d'ozone, le mélange ozoné est dirigé dans une ampoule de forme

¹⁾ B. 50, 765 (1917).

spéciale représentée en R (fig. 1) qui contient 15 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone, jusqu'à saturation du liquide en ozone; la fin de l'opération, dont la durée ne dépasse pas une demi-heure environ, est marquée par la coloration en brun foncé d'une solution d'iodure de potassium placée à la suite dans un absorbeur.

Lorsqu'il s'agissait de préparer des solutions d'ozone ou d'opérer des oxydations avec l'ozone à des températures inférieures à -20° , on a eu recours quelquefois à la disposition représentée par la fig. 2.

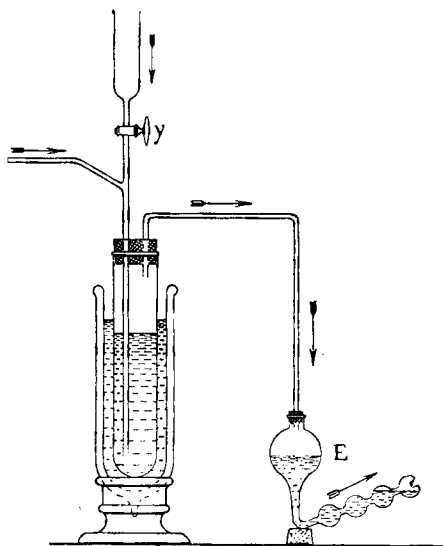


Fig. 2

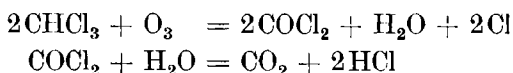
Dans le tableau ci-après, on trouvera les teneurs en ozone de diverses solutions ainsi préparées.

Nature du mélange	Concentration en ozone du mélange		Température de saturation	Ozone dissous dans 100 parties de CCl_4	Nombre de cm^3 d'ozone dissous dans 100 cm^3 de CCl_4
	en poids	en volume			
Air-ozone	11,19	7,47	0°	0,031	23,79
	11,94	7,97	0°	0,029	22,21
	11,76	7,85	-20°	0,040	30,93
	11,76	7,85	-20°	0,041	31,75
Oxygène-ozone	15,67	10,47	0°	0,038	29,30
	16,41	10,94	0°	0,048	36,00
	19,08	12,74	0°	0,052	39,47
	20,22	13,50	0°	0,058	44,64
	22,70	15,22	0°	0,065	49,96

Ces chiffres montrent que, même en utilisant un gaz relativement très concentré en ozone et en maintenant le tétrachlorure à une température de -20° , les concentrations en ozone de la solution sont très faibles.

Le tétrachlorure de carbone, à cause de son point de fusion, ne permet pas de descendre au-dessous de -20° . Désirant opérer à des températures inférieures, nous avons préparé des solutions d'ozone dans le chloroforme en procédant de même que pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

En réalisant la saturation à -60° , nous avons obtenu des solutions colorées en bleu intense. Mais en effectuant le dosage de l'ozone mis en œuvre, et de l'ozone récupéré, nous avons reconnu la perte d'une notable quantité de ce corps, ce qui démontre une attaque assez marquée du chloroforme par l'ozone. La réaction entre ces deux corps s'exprime par les équations suivantes:



Nos mesures ayant montré en outre que, toutes choses égales, le chloroforme dissolvait moins d'ozone que le tétrachlorure de carbone, nous avons dû nous limiter à l'emploi du tétrachlorure comme milieu réactionnel pour l'oxydation de l'isoeugénol par l'ozone.

Dosage de la vanilline. Il nous importait d'avoir un moyen de dosage de la vanilline nous fournissant des renseignements exacts sur les quantités formées de ce produit sans avoir à l'isoler à l'état de grande pureté. La purification nécessiterait en effet des séries de cristallisations, toujours accompagnées de pertes et ces pertes, si minimales soient-elles, ne seraient sans doute pas négligeables vis-à-vis des petites quantités de vanilline obtenues dans nos opérations.

Nous avons été conduits à adopter pour le dosage de la vanilline le mode opératoire suivant inspiré des indications contenues dans un ouvrage traitant des essais sur les matières alimentaires¹⁾.

L'oxydation terminée, la solution de vanilline dans le tétrachlorure de carbone est distillée au bain-marie. Le résidu est repris par l'éther; on ajoute ensuite à cette solution une solution de bisulfite de soude saturée et on agite. Après repos, on sépare la couche de bisulfite et on traite à nouveau la couche étherée par du bisulfite frais; l'opération est recommencée quatre fois. Les solutions bisulfitiques réunies sont ensuite décomposées par l'acide sulfurique à 50%, la vanilline mise en liberté est extraite à l'éther. On distille cette solution étherée au bain-marie. La vanilline restante est dissoute dans l'eau et la solution décolorée au noir animal. On la verse dans un flacon jaugé de 100 cm³ et complète le volume avec de l'eau distillée.

¹⁾ Manuel suisse des denrées alimentaires. Berne 1919. 266. Exposé de la méthode de *Th. von Fellenberg*.

La vanilline est dosée sur une partie aliquote par la méthode colorimétrique dont le principe est le suivant:

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré dans une solution aqueuse de vanilline additionnée d'un peu d'alcool à 95° contenant 1% d'alcool butylique, il se forme une coloration violette caractéristique. En préparant une échelle colorimétrique avec des solutions renfermant des quantités croissantes de vanilline, il nous a été possible par comparaison des teintes, de trouver assez exactement la teneur en vanilline de nos solutions d'isoeugénol soumises à l'ozonation et de déterminer ainsi le rendement de cette dernière opération.

II. ÉTUDE DE LA PRÉPARATION DE LA VANILLINE.

Dans l'introduction, nous avons eu l'occasion déjà de rappeler que cette oxydation avait fait l'objet de réalisations industrielles. Sur le succès de cette application les données bibliographiques ne sont pas concordantes. Selon certains auteurs, l'oxydation industrielle de l'isoeugénol par l'ozone aurait été abandonnée¹). Selon d'autres informations²), la fabrication de la vanilline par l'ozone aurait pris de nouveau de l'intérêt aux Etats-Unis, grâce à des conditions de travail aboutissant à réduire les pertes dues à la résinification, car ces pertes sont une des principales causes de la diminution des rendements. On a préconisé notamment pour empêcher cette résinification, un procédé³) consistant à soumettre à l'action de l'ozone une émulsion d'isoeugénol dans une solution de bisulfite de soude; la vanilline formée passant alors immédiatement dans la combinaison bisulfitique. Il a été également question⁴) de conduire l'oxydation de l'isoeugénol dans un solvant à point d'ébullition élevé, mais nulle part, ainsi que nous l'avons remarqué dans l'introduction, on ne trouve d'indication précise sur les quantités d'ozone consommé dans les opérations. Bien plus, certaines des conditions prescrites dans les brevets, notamment l'ozonation à chaud, — et nous avons déjà relevé ce point dans l'introduction, — paraissent même contraires à une utilisation rationnelle de l'ozone⁵).

Résultats obtenus. Il a été tout d'abord procédé à une série d'essais préliminaires consistant à mettre des solutions d'ozone dans le tétra-

¹) Voir à ce sujet *Ullmann*, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, **8**, 649.

²) *Journal of the Soc. of Chem. Ind.* [4] **41**, 69 (1922).

³) *E. C. Spurge*, D.R.P. 192565; U.S. Pat. 829100.

⁴) B. F. 421784 (1909).

⁵) Le Prof. *F. Fichter* a bien voulu nous faire savoir que, selon les résultats obtenus dans ses recherches relatives à l'oxydation électrochimique de l'isoeugénol, la résinification n'était pas imputable à l'oxydant, mais à la molécule même de l'isoeugénol. Celle-ci possède deux points faibles: l'hydroxyle phénolique et la double liaison. C'est ainsi que l'oxydation électrochimique du méthyl-isoeugénol, d'où l'hydroxyle a disparu par l'alcoylation, s'accomplit avec de très bons rendements. Nous aurons sans doute l'occasion de vérifier cette interprétation pour l'oxydation au moyen de l'ozone, en soumettant, comme le suggère le Prof. *F. Fichter*, le méthyl-isoeugénol à l'ozonation.

chlorure de carbone en présence de solutions d'isoeugénol dans ce même dissolvant. Nous voulions de cette façon nous rendre compte des particularités de l'ozonation ainsi conduite. Mais, en raison des concentrations très faibles en ozone des solutions de tétrachlorure saturées en O₃, les quantités de vanilline obtenues ont été trop faibles pour servir de base à une étude du rendement de l'oxydation ainsi pratiquée.

Dans les essais ultérieurs et en suivant le mode opératoire décrit plus haut, nous avons soumis à une étude systématique la production de la vanilline, telle qu'elle s'accomplit lorsqu'on fait barboter un gaz ozoné dans une solution d'isoeugénol dans le tétrachlorure de carbone. Les facteurs intéressant l'ozonation qui ont été plus particulièrement pris en considération dans notre étude sont la température de l'opération et la concentration de l'ozone, dans le gaz ozoné.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants, dans lesquels le chiffre significatif est ce que nous avons appelé le rendement de l'ozonation. Lors du passage du gaz ozoné dans la solution d'isoeugénol, une partie de l'ozone est consommé dans l'ampoule à réaction; une autre se retrouve dans les absorbeurs placés après¹⁾. La partie consommée elle-même se répartit en trois fractions: une fraction utile, celle portée sur la transformation de l'isoeugénol en vanilline; une 2ème fraction absorbée par d'autres réactions chimiques (notamment la formation des résines) et une 3ème fraction correspondant à l'ozone décomposé spontanément dans le barbotage. Cela posé, le rendement de l'ozonation, et le terme se justifie de lui-même, désigne la fraction de l'ozone consommé (exprimée en %) qui a servi à la formation de la vanilline.

Les conditions communes de travail à tous ces essais sont le débit du courant gazeux ozoné, 5 litres par heure; le système soumis à l'ozonation, 3 grammes d'isoeugénol dissous dans 100 cm³ de CCl₄.

Tableau 1

No. de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expérience	Ozone consommé en gr.	Vanilline formée en milligr.	Rendement de l'ozonation
		en poids	en volume				
I	-15°	4,9%	2,95%	215 min.	1,144	350	19,2%
II	-15°	5,3%	3,19%	270 ..	1,485	400	17,1%
III	0°	4,7%	2,83%	284 ..	1,405	300	13,2%
IV	+20°	4,9%	2,95%	300 ..	1,543	250	10,2%
V	+50°	5,2%	3,13%	285 ..	1,584	200	7,9%

On remarque, tout particulièrement en considérant les expériences II, III et V, de durées sensiblement égales, que le rendement de l'ozonation diminue très fortement avec l'accroissement de la température. Cette

¹⁾ Dans nos essais la proportion d'ozone retrouvée dans ces absorbeurs a toujours été faible, relativement à la proportion consommée.

diminution se manifeste d'ailleurs par la production de résines qui est d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

Tableau 2

No. de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expérience	Ozone consommé en gr.	Vanilline formée en milligr.	Rendement de l'ozonation
		en poids	en volume				
I	-15°	12,0%	8%	110 min.	1,621	500	19,5%
II	-15°	12,2%	8,13%	60 „	1,038	300	18,2%
III	-15°	12,2%	8,13%	60 „	1,044	300	13,2%
IV	0°	12,0%	8%	120 „	1,623	300	11,6%
V	0°	10,5%	7%	140 „	2,534	300	7,4%
VI	+20°	11,7%	7,80%	190 „	2,530	100	2,5%
VII	+50°	11,7%	7,80%	200 „	2,644	80	1,9%

La diminution du rendement apparaît d'une façon particulièrement nette en considérant les expériences I et IV de durées à peu près identiques.

Tableau 3

No. de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expérience	Ozone consommé en gr.	Vanilline formée en milligr.	Rendement de l'ozonation
		en poids	en volume				
I	-15°	18,6%	12,40%	90 min.	1,881	600	20,2%
II	0°	15,6%	10,40%	90 „	1,595	500	19,8%
III	0°	18,9%	12,60%	90 „	1,885	500	16,8%
IV	+20°	16,7%	11,13%	90 „	1,772	300	10,7%
V	+50°	17,5%	11,67%	90 „	1,853	200	6,8%

Tous les essais de cette série ont porté sur des durées identiques. Dans ces conditions de comparabilité complète, on notera que le rendement devient à peu près 3 fois plus élevé lorsque la température à laquelle s'effectue l'ozonation, passe de +50° à -15°.

Si la température exerce un effet très marqué sur le rendement de l'ozonation, il n'en est pas de même de la concentration en ozone du gaz ozoné, comme le prouvent les chiffres ci-après :

Numéro de l'essai	Temp. de l'ampoule à réaction	Concentration de l'ozone		Durée de l'expérience	Rendement de l'ozonation
		en poids	en volume		
I	-15°	12	8	110 min.	19,5
II	-15°	18,6	12,4	90 „	20,27
III	0°	15,6	10,4	90 „	19,8
IV	0°	18,9	12,8	90 „	16,8

Comparant les essais I et II, dont les durées sont légèrement différentes il est vrai, on constate une faible amélioration du rendement lorsque la concentration de l'ozone passe de 8 à 12% en volume. A 0° par contre, l'élévation de la concentration de l'ozone entraîne une légère diminution de rendement. Il est permis de conclure en tous cas de ces quelques résultats qu'il n'y a pas, au point de vue du rendement de l'ozonation, de désavantage très marqué à augmenter la concentration de l'ozone.

RÉSUMÉ.

Dans une introduction, nous montrons l'intérêt qu'il y a à reprendre méthodiquement l'étude de l'ozone comme agent d'oxydation.

Les recherches consignées dans ce premier mémoire ont trait à la production de la vanilline que nous avons étudiée à l'aide d'un appareillage et d'un mode opératoire appropriés.

Il en ressort comme principal résultat que, contrairement aux conditions préconisées jusqu'à présent pour l'oxydation de l'isoeugénol, l'ozone est d'autant mieux utilisé que l'on opère à des températures plus basses. Il y aurait aussi avantage à utiliser un gaz ozoné plus concentré qu'on ne l'a fait; on accélérerait ainsi l'oxydation sans que le rendement en soit sensiblement diminué.

En adoptant ces conditions de travail pour la production de la vanilline, on profiterait des progrès récents effectués dans la technique du froid et dans la fabrication de l'ozone. Grâce à ces progrès, en effet il devient possible d'obtenir de l'ozone avec de bons rendements, de conserver ce corps et de le faire agir à froid à des concentrations relativement élevées.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention accordée par l'*Aluminium-Fonds Neuhausen*. Nous nous permettons d'exprimer ici nos plus vifs remerciements au Comité de cette Fondation.

Laboratoire de chimie technique et théorique de l'Université de Genève.

Novembre 1923.

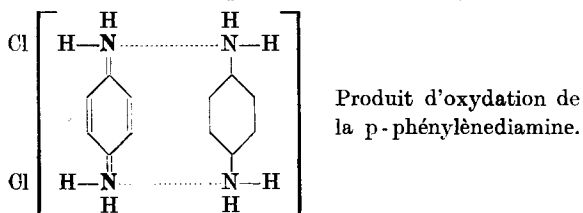
Les phénylènediamines biphenylées et la couleur de leurs produits d'oxydation

par Jean Piccard et Faïk Abouchy.

(26. XII. 23.)

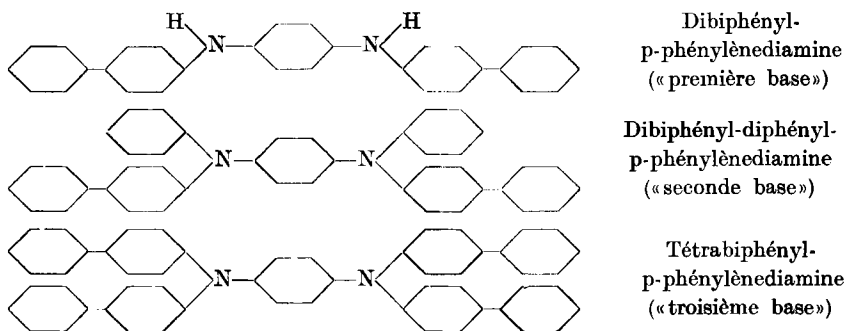
On connaît fort bien l'effet auxochromique des groupes méthyle, éthyle et phényle. On ne connaît par contre que très peu de matières colorantes contenant un groupe-biphényle.

Nous nous sommes proposé d'examiner l'effet auxochromique du biphenyle dans les cas les plus simples, par lesquels nous entendons les dérivés du chlorure de méri-quinonediimonium¹⁾:



En oxydant la diméthyl-phénylènediamine, *C. Wurster*²⁾ a obtenu le premier de ces corps. D'autres ont été décrits par *Willstätter* et *Piccard*³⁾ et par *Piccard*⁴⁾. Dans cette série, la tétraphényl-phénylènediamine est la plus lourde des bases dont les sels holo- et méri-quinoniques aient été étudiés jusqu'à ce jour.

Le présent travail traite de la synthèse et des propriétés des bases suivantes:



Le grand poids moléculaire de ces composés fut un obstacle sérieux à la réalisation de nos projets et ce n'est pas sans difficulté que nous avons obtenu ces trois bases à l'état vraiment pur.

¹⁾ Nous mettons en évidence l'azote du groupe ammonium en l'écrivant en caractère gras (voir *Helv.* **5**, 71 [1922]).

²⁾ *B.* **12**, 1803 (1879).

³⁾ *B.* **41**, 1458 (1908).

⁴⁾ *A.* **481**, 351 (1911).

Théoriquement on peut arriver à chacun de ces composés par de nombreux moyens, suivant que l'on parte d'une phénylènediamine ou du di-iodobenzène (éventuellement du dibromobenzène ou de l'hydroquinone) et selon l'ordre dans lequel on introduit les différents radicaux dans les groupes amino. Nous avons essayé un assez grand nombre de ces méthodes et elles n'ont pas toutes abouti.

La synthèse de la «seconde base» a été exécutée soit par l'introduction du groupe phényle dans la «première», soit par l'introduction du groupe biphenyle dans la diphényl-p-phénylènediamine. L'identification des deux produits ainsi obtenus a confirmé l'exactitude de nos deux synthèses. La «troisième base» a été synthétisée soit par l'introduction du groupe biphenyle dans la «première», soit par l'action de la dibiphénylamine sur le p-diiodobenzène. Seule la première base n'a été obtenue jusqu'à présent que par un seul moyen (dibromobenzène + aminobiphényle). Son identité est néanmoins mise hors de doute non seulement par le résultat de son analyse et par la nature de ses produits d'oxydation, mais surtout par le fait que cette première base a servi de point de départ à deux des quatre synthèses qui nous ont amenés à la seconde et à la troisième base.

Une fois la préparation et la purification de ces trois bases terminées, nous avons entrepris l'étude de leurs produits d'oxydation méri- et holo-quinoniques. Ici nous avons surtout essayé d'expliquer les différentes colorations observées.

Un coup d'œil sur les formules montre que ce n'est que la première de nos phénylènediamines qui peut donner comme produit d'oxydation une base, la dibiphényl-quinonediimine. Nous avons obtenu ce composé à l'état pur et nous l'avons analysé par titrage. Tout en étant moins basique que la diphényl-quinonediimine, il présente beaucoup d'analogies avec elle; mais ses réactions, plus caractéristiques par l'éclat des colorations produites, nous ont aidé à expliquer certains phénomènes de salification, phénomènes qui étaient restés encore un peu obscurs, quand on étudia la diphényl-phénylènediamine.

Chacune des deux premières bases nous a fourni un picrate méri-quinonique. L'identité de ces picrates a été prouvée au moyen d'une réduction qui chaque fois a donné la base leucoïque (Produit de départ). Les sels holo-quinoniques, trop instables, n'ont pas pu être isolés à l'état solide. Les produits d'oxydation de la troisième base, aussi bien le sel holo-quinonique que le sel méri-quinonique, n'ont pas pu être obtenus à l'état solide.

Résumons rapidement les observations faites:

Les sels méri-quinoniques de nos trois bases sont: vert bleuâtre, vert et vert jaunâtre. L'acide chlorhydrique, même concentré, ne suffit pas pour produire la dissociation en sel leucoïque et holo-quinonique. Il faut pour cela de l'acide sulfurique concentré. Dans ces conditions,

la seconde et la troisième base donnent des produits bleu violet et bleus. D'après cela on pouvait s'attendre à ce que la première base, oxydée, donnât en présence d'acide sulfurique une coloration violette.

Nous fûmes assez surpris en constatant que tel n'est pas le cas : Nous avons observé une couleur bleue, certainement plus profonde que celle produite par la seconde base dans les mêmes conditions. Nous avons fini par trouver l'explication : tandis que les sels holo-quinoniques de la seconde et de la troisième base ne peuvent être que des disels. la première base donne même en présence d'acide sulfurique concentré seulement un monosel. Pour obtenir le disel il faut ajouter de l'acide sulfurique fumant¹⁾. Dans ces conditions on obtient un bleu violacé et il est plus que probable que le disel est un composé violet.

Le tableau suivant condensera nos observations :

	base holo-	monosel holo-	disel holo-	sel méri-quinonique
Première base .	rouge	bleu	violet	vert bleuâtre
Seconde base .	—	—	bleu violet	vert
Troisième base .	—	—	bleu	vert jaunâtre

Nous avons aussi constaté un phénomène singulier que nous avons déjà observé à d'autres occasions : Tandis que l'acide formique²⁾ dissout les composés quinonimiques une fois phénylés ou une fois biphénylés ainsi que les dérivés deux fois phénylés ou biphénylés symétriquement avec la couleur de leurs sels, l'acide acétique glacial les dissout comme bases et ce n'est que l'addition de quelques pour cent d'eau qui rend l'acide acétique apte à former les sels. Une plus grande quantité d'eau précipite les composés quinonimiques sous forme de bases. Notons aussi que les bases contenant le groupe biphenyle sont encore moins basiques que les bases correspondantes avec un groupe phényle. Nous avons aussi observé que les bases leucoïques sont moins basiques que les dérivés holo-quinoniques, mais que les dérivés méri-quinoniques sont le plus fortement basiques. Les sels méri-quinoniques dérivés de la diphényl-phénylènediamine et de la dibiphényl-phénylènediamine sont encore solubles sans hydrolyse dans l'acide acétique fortement dilué.

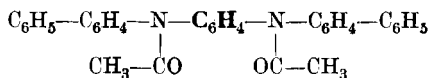
Tous les composés dont il est question ici ont un spectre d'absorption très «plat». Il n'y a pas de bandes distinctes et l'on ne saurait déterminer la position exacte des maxima d'absorption.

¹⁾ *Kehrmann* (B. 48, 1934 [1915]) a constaté que l'azobenzène produit un disel, si on le dissout dans l'acide sulfurique fumant.

²⁾ Il n'est pas impossible que l'acide formique absolument anhydre ne donne pas de sels non plus.

PARTIE SPÉCIALE.

Diacéto-dibiphényl-p-phénylènediamine.



Nous avons employé la méthode dont *Irma Goldberg* et *Marie Nimerovsky* se sont servies pour la synthèse de la triphénylamine¹). Nous avons chauffé pendant 14 heures 1,18 gr. de dibromobenzène avec 2,1 gr. de p-acéto-aminobiphényle dans 3 gr. de nitrobenzène en présence de 1,4 gr. de carbonate de potassium et un peu de cuivre catalytique, d'abord à 180° puis à 215°. Titrage de l'iodure de potassium formé, 91% de la théorie.

Par cristallisations successives dans le toluène et l'acide acétique, on obtient des cristaux incolores qui fondent à 245°. Rendement 25%.

Dibiphényl-p-phénylènediamine.

(«Première base»).

Le dérivé acétylé est décomposé par 2 heures d'ébullition avec de la potasse alcoolique (17% KOH). Le produit de l'hydrolyse est purifié par plusieurs cristallisations dans le toluène d'abord, puis dans l'acide acétique glacial. On obtient des paillettes de quelques millimètres de longueur qui sont incolores et présentent un reflet presque métallique. A 30° la solubilité dans l'acide acétique glacial n'est que de 1 : 5000. Plus soluble dans les dissolvants aromatiques. Point de fusion 256°.

0,1190 gr. de substance ont donné 0,3808 gr. CO₂ et 0,0653 gr. H₂O
 0,1845 gr. de substance ont donné 11,2 cm³ N₂ (16°, 721 mm, corr. 715 mm)
 $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2$ Calculé C 87,34 H 5,87 N 6,80%
 Trouvé „ 87,27 „ 6,14 „ 6,75%

La base se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique concentré et avec une très légère coloration verte dans l'acide acétique glacial. La solution acétique, traitée par du dioxyde de plomb ou du bichromate de soude, devient brun vert puis rouge. En solution benzénique on obtient par l'action du dioxyde de plomb directement une coloration rouge cerise. La solution dans l'acide sulfurique devient bleue par oxydation. Toutes ces colorations sont produites par la dibiphényl-quinonediimine (voir plus bas).

Dibiphényl-quinonediimine.



On dissout 0,05 gr. de la première base dans 300 cm³ d'acide acétique glacial et l'on oxyde avec la quantité calculée de bichromate de soude,

¹) B. 40, 2452 (1907). Voir pour détails *Piccard* et de *Montmollin*, *Helv.* 6, 1016 (1923). Voir aussi le travail de *F. Ullmann*, qui a introduit le cuivre comme catalyseur dans des réactions de ce genre (B. 36, 2838 [1903]). Voir aussi *Wieland*, A. 381, 217 (1911).

puis on précipite avec de l'eau. On augmente le rendement en ajoutant environ 200 gr. de carbonate de potassium. La diimine, précipité amorphe, est rouge sang. Rendement 82%, point de fusion 266°.

0,0322 gr. de substance furent réduits en présence d'un peu de HF par 5,55 cm³ de TiCl₃ 0,026-n.

C₃₀H₂₂N₂ Calculé: Poids moléculaire (équiv. 2H) 205

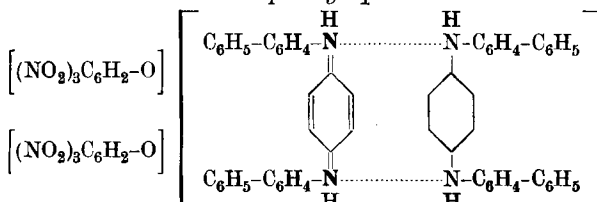
Trouvé: Poids moléculaire (équiv. 2H) 223

Le tableau suivant renseignera sur les réactions de cette diimine. Les solutions rouges contiennent la base, les bleues le monosel, les violettes le disel et les vertes contiennent le sel méri-quinonique. Les autres colorations proviennent de mélanges. Le tableau permettra de comparer ces couleurs avec celles produites dans des conditions analogues par la diphenyl-quinonediiimine: base jaune orangé, sel rouge violet (nous n'avons pas constaté nettement la présence de deux sels holo-quinoniques), sel méri-quinonique bleu.

	N=C ₆ H ₄ =N C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	N=C ₆ H ₄ =N C ₆ H ₅ C ₆ H ₅
Solution benzénique	rouge cerise	jaune orangé
Solution dans H ₂ SO ₄ conc.	bleu verdâtre	rouge violet
+ SO ₃	bleu violet	sans changement
Solution dans ac. acét. glacial	rouge brunâtre	jaune orangé
+ H ₂ SO ₄ ou HCl conc.	bleu	rouge violet
+ H ₂ O	violet (mélange)	rouge violet
+ beaucoup de H ₂ O	précipité orangé	sans changement
+ 5% H ₂ O	violet ardoise	rouge violet
+ beaucoup de H ₂ O	violet, puis précipité orangé	précipité jaune
Solution dans ac. formique	bleu	rouge violet

	<i>Base quinonique</i> + base leucoïque	<i>Base quinonique</i> + base leucoïque
Solution dans ac. acét. glacial	brun verdâtre	bleu vert
+ H ₂ O	vert	bleu
+ beaucoup de H ₂ O	sans changement	sans changement
+ HCl	vert	rouge violet
+ 3 vol. HCl	sans changement	sans changement
+ H ₂ SO ₄ conc.	vert, puis bleu	bleu, puis rouge violet
+ beaucoup de H ₂ O	vert	bleu
Solution dans ac. formique	vert	bleu

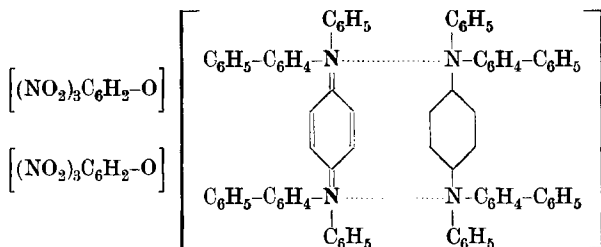
Picrate de méri-diphényl-quinonediiimonium.



l'acide acétique glacial. Solubilité dans le toluène bouillant 1:40. Comme il s'agit d'une base tertiaire, on ne peut pas en obtenir de produit quinonique par l'oxydation de sa solution benzénique. L'oxydation se fait en solution d'acide acétique glacial au moyen de bichromate de soude ou de dioxyde de plomb. On arrive ainsi à une solution verte du sel méri-quinonique. De même que le sel méri-quinonique précédent, ce composé n'est pas dissocié par l'acide chlorhydrique, mais seulement par l'acide sulfurique. Le sel holo-quinonique ainsi obtenu est bleu violet.

Il est difficile d'oxyder au-delà du composé méri-quinonique. Ni le bichromate en excès ni le dioxyde de plomb ne font virer le vert au bleu. Cependant le résultat est un peu meilleur si on ajoute du dioxyde de plomb à la solution acétique contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré. La solution devient alors bleue, mais le sel holo-quinonique obtenu n'est pas stable.

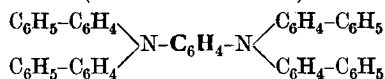
Picrate de méri-dibiphényl-diphényl-quinonediamonium.



On dissout 0,1 gr. de la seconde base dans 250 gr. d'acide acétique glacial et l'on oxyde au moyen de la quantité calculée de bichromate de soude. On ajoute environ 1 gr. d'acide picrique et l'on précipite par de l'eau. Le picrate est amorphe et très difficile à filtrer. Poudre vert jaunâtre. Point de fusion 169°. La solution benzénique est vert jaune. La solution acétique est verte et ne change pas de couleur si on la dilue avec un même volume d'eau. Par addition de beaucoup d'eau, le sel méri-quinonique est rapidement détruit. Par réduction on obtient la base leucoïque, identifiée par son point de fusion et celui de son mélange avec la «seconde base».

Tétrabiphényl-p-phénylènediamine.

(«troisième base»).



a) *Première synthèse*: On fait réagir comme dans les autres cas 1 gr. de la première base avec 1,34 gr. d'iodobiphényle et 3 gr. de nitrobenzène, 2 gr. de carbonate de potassium et une trace de cuivre catalytique. On cristallise la substance dans le toluène et dans l'acide acétique. Rendement effectif 78%.

b) *Seconde synthèse*: On chauffe pendant 15 heures 0,1 gr. de p-diiodobenzène avec 0,2 gr. de dibiphénylamine (base de *Wieland*¹⁾), 3 gr. de nitrobenzène, 2 gr. de carbonate de potassium et quelques grains de cuivre catalytique. Rendement déterminé par titrage: quantitatif, rendement effectif: 53%.

Les deux synthèses aboutissent au même corps: petits cristaux presque incolores. Point de fusion au-dessus de 280°.

0,1196 gr. de substance ont donné 0,3970 gr. CO₂ et 0,0642 gr. H₂O
 0,2584 gr. de substance ont donné 9,45 cm³ N₂ (18°, 710 mm, corr. 703 mm)

C ₃₄ H ₄₀ N ₂	Calculé	C 90,46	H 5,63	N 3,91%
	Trouvé	„ 90,53	„ 6,01	„ 3,97%

La «troisième base» est soluble sans coloration dans l'acide sulfurique concentré et elle se dissout avec une légère coloration vert jaune dans l'acide acétique. Oxydée par du bichromate de soude ou du dioxyde de plomb, cette solution nous donne le sel méri-quinonique vert. Ce vert est à la limite du jaune de second ordre: En couches très minces la solution est presque jaune et en couches épaisses elle apparaît vert bleuâtre. Le maximum d'absorption se trouve donc dans le violet et le minimum dans le vert bleu. Il est difficile de pousser l'oxydation jusqu'au sel holo-quinonique bleu. On peut y arriver par l'action du dioxyde de plomb et de l'acide chlorhydrique en solution d'acide acétique glacial. Le sel méri-quinonique n'est pas dissocié par l'acide chlorhydrique concentré, mais par l'acide sulfurique concentré, qui produit — à côté du composé leucoïque — le disel holo-quinonique bleu. Le sel méri-quinonique est très peu stable et nous n'avons pas obtenu de picrate.

CONCLUSIONS.

Nous utilisons aussi dans notre résumé les observations faites antérieurement:

Si dans la molécule rouge d'un sel de l'amino(2)-quinone-moimine(4) on introduit un phényle dans le groupe amino, on obtient une coloration violette, identique à celle obtenue par l'introduction de deux méthyles à la même place.

Dans les sels méri-quinoniques, — aussi bien dans ceux dérivés de la p-phénylènediamine que dans ceux dérivés de la benzidine ou dans les fuchsines — l'effet d'un phényle est déjà passablement plus fort que celui de deux méthyles.

Dans les trois séries holo-quinoniques (dérivés de la p-phénylènediamine, de la benzidine ou de la fuchsine²⁾) l'effet du phényle est incomparablement plus fort que celui de deux méthyles³⁾. —

¹⁾ A. 381, 217 (1911).

²⁾ *Jean Piccard* (B. 46, 1857 [1913]); trisels du violet cristallisé et trisels du bleu de Lyon.

³⁾ On pourrait expliquer ce phénomène en admettant que dans les groupes chromophoriques le phényle a une action supérieure à celle de deux méthyles et que dans les groupes auxochromiques un phényle vaut exactement deux méthyles. Dans les sels méri-quinoniques l'effet d'un phényle serait déjà plus considérable, celui-ci étant partiellement auxochromiques et partiellement aux groupes chromophoriques.

Dans la série des sels méri-quinoniques dérivés de la phénylène-diamine, de la benzidine ou des fuchsines l'effet d'un groupe biphényle est plus faible que celui de deux phényles, mais considérablement¹⁾ plus fort que celui d'un phényle.

Malgré cela les sels méri-quinoniques dérivés des benzidines phénylées ont une couleur encore plus profonde que les sels correspondants dérivés des phénylènediamines biphénylées.

S'il s'agit de bases et de sels holo-quinoniques, la différence entre l'effet des phényles et des biphényles est bien plus marquée:

Les sels holo-quinoniques dérivés des phénylènediamines biphénylées ont une couleur tout aussi profonde que les sels correspondants dérivés des benzidines phénylées.

Si dans le chlorure de méri-quinonediimonium on remplace l'anneau benzénique par un noyau biphénylique, on passe du jaune au bleu. Mais si l'on introduit le nouvel anneau de benzène dans le groupe NH₂ respectivement dans le groupe NH, on arrive seulement au rouge. Il faut ici deux benzènes pour atteindre le bleu.

De ces observations, nous croyons pouvoir tirer la règle peut-être assez générale suivante:

L'alourdissement d'une partie d'une molécule a beaucoup plus d'effet sur la couleur de cette molécule, si cet alourdissement a lieu dans la partie active du chromogène, que si le même changement a lieu dans la partie auxochromique du colorant.

DOSAGE DE L'AZOTE.

Le dosage de l'azote, opération difficile quand il s'agit de composés biphénylés, a été fait au moyen de chromate de plomb. Nous nous sommes aussi servis d'un nouvel azotomètre permettant d'évacuer le tube à combustion. Cette méthode, plus *rapide* et plus *exacte* que la méthode ordinaire, sera prochainement décrite d'une façon détaillée. Nous nous bornerons ici à faire remarquer la grande précision de cette méthode.

Substance	calculé	trouvé	erreur
Acétotoluidine . . . (contrôle)	9,40% N	9,46% N	+ 0,06%
Première base . . .	6,80% „	6,75% „	- 0,05%
Seconde base . . .	4,97% „	4,91% „	- 0,06%
Troisième base . . .	3,91% „	3,97% „	+ 0,06%

L'azotomètre en question a été fabriqué par la maison Dr. Bender & Dr. Hobein à Zurich.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ Phénomène qui n'était pas à prévoir à un tel degré, l'effet d'un groupe éthyle n'étant que très peu supérieur à celui d'un méthyle.

Höhere Terpenverbindungen XVIII¹⁾. Über die Konstitution des Cadinens

von L. Ruzicka und M. Stoll.

(28. XII. 23.)

Das Cadinen ist das in der Natur verbreitetste Sesquiterpen und kann in dieser Beziehung mit Pinen und Limonen verglichen werden. Gut ein Sechstel (etwa 50) aller bisherigen Angaben über das Vorkommen von Sesquiterpenverbindungen im Pflanzenreiche betreffen den Nachweis des Cadinens mit Hilfe seines bei 117° schmelzenden Dichlorhydrats und fast alljährlich werden noch neue Quellen für diesen Kohlenwasserstoff angegeben. Man hat schon früher²⁾ Konstitutionsformeln für Cadinen vorgeschlagen, die jedoch einer Begründung vollständig entbehren. Denn vor der Dehydrierung des Cadinens mit Schwefel zu Cadalin (I)³⁾ waren keine Umsetzungen desselben bekannt, die sich für eine genauere Ergründung des Aufbaus eignen würden. Gerade der Umstand, dass es *F. W. Semmler* trotz annähernd richtiger Anschauungen über die Konstitution des Cadinens nicht gelang, dieselben einigermassen experimentell zu stützen, dokumentiert die beträchtlichen Schwierigkeiten dieses Gebietes.

So waren auch die bisherigen Abbauprobe bei Cadinen wenig erfolgreich. *O. Wallach*⁴⁾ erwähnt, dass die Oxydation mit Chromsäure nur Fettsäuren liefere. Eine Oxydation mit Permanganat ist in der Literatur nicht beschrieben und dürfte bei einem Körper vom Bau des Cadinens nur wenig Aussichten bieten. Bezüglich des Abbaus mit Ozon beschränken sich *F. W. Semmler* und *K. G. Jonas*⁵⁾ auf die Bemerkung, dass dabei keine gut charakterisierten Derivate erhalten wurden. Ferner verlief ein Versuch von *F. W. Semmler* und *W. Jakubowicz*⁶⁾, Cadinen durch erhöhte Temperatur aufzuspalten, resultatlos.

Dagegen lieferte uns die Übertragung der kürzlich von *L. Ruzicka*, *H. Schinz* und *Jules Meyer*⁷⁾ beschriebenen Methode des dehydrierenden Abbaus mit Braunstein und 57-proz. Schwefelsäure auf Cadinen ein greifbares Ergebnis. Es entstanden dabei, wie aus dem Cadalinskelett zu erwarten war, Trimellithsäure (III) und Mellophan-säure (II). Für die Bildung der nebenbei beobachteten Benzolpenta-

¹⁾ XVII. Mitt. vergl. *Helv.* **6**, 1097 (1923).

²⁾ *F. W. Semmler*, *Ätherische Öle*, Leipzig (1906), II. 563; *F. W. Semmler* und *H. Stenzel*, *B.* **47**, 2558 (1914).

³⁾ *L. Ruzicka* und *Jules Meyer*, *Helv.* **4**, 505 (1921).

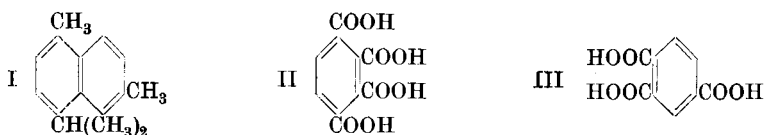
⁴⁾ *A.* **238**, 87 (1887).

⁵⁾ *B.* **47**, 2076 (1914).

⁶⁾ *B.* **47**, 2258 (1914).

⁷⁾ *Helv.* **6**, 1077 (1923).

carbonsäure kommen die gleichen Erklärungsmöglichkeiten in Betracht, wie sie für die Abietinsäurereihe ausführlich diskutiert worden



sind¹⁾: Eintritt neuer Carboxylgruppen in den Benzolring oder Entstehung aus Kondensationsprodukten. Die Gewinnung der Trimellithsäure aus Cadinen ist besonders kennzeichnend für die Leistungen der dehydrierenden Abbaumethode, da nach den unten folgenden Ausführungen der Ursprungsring der Trimellithsäure im Cadinen nur eine Doppelbindung aufweist und somit der Benzolring durch Dehydrierung entstehen muss. Dieser Dehydrierungsabbau wird in der Hauptsache vom Peroxydsauerstoff des Braunsteins geleistet, da beim Kochen des Cadinens mit 57-proz. Schwefelsäure allein nur eine geringe Einwirkung stattfindet.

Wir hatten zwar durch Dehydrierung von Monoterpenen mit Schwefel zu p-Cymol gezeigt²⁾, dass diese Arbeitsmethode wenigstens in bestimmten Fällen das normalerweise zu erwartende Dehydrierungsprodukt liefert. Da aber die Dehydrierung mit Schwefel die einzige direkte Stütze für unsere Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts des Cadinens und anderer zahlreicher Sesquiterpenverbindungen ist, so war es dennoch erwünscht, eine weitere Zuverlässigkeitsprüfung dieser experimentell so bequemen Methode durchzuführen. Eine solche ermöglichte uns die katalytische Dehydrierung des Cadinens mit Platinschwarz im Hochvakuum bei 300⁰, die gleichfalls zu Cadalin führte, dessen Pikrat und Styphnat mit den vermitteltst der Schwefelmethode gewonnenen Präparaten identisch waren.

Da somit die Frage nach dem Kohlenstoffskelett des Cadinens in einwandfreier Weise erledigt wäre, bleibt noch die Frage nach der Lage der einen Kohlenstoffdoppelbindung in der Molekel zu beantworten. Es wurde nämlich schon früher darauf hingewiesen³⁾, dass es auf Grund einer älteren Beobachtung von *F. W. Semmler* und *H. Stenzel*⁴⁾ beim Copaën jetzt möglich ist, im hydrierten Cadalingerüst der einen Cadinendoppelbindung die Lage an der Isopropylgruppe entsprechend dem Schema IV zuzuweisen. Um über die relative Lage der anderen Doppelbindung einen gewissen Anhaltspunkt zu gewinnen, führten wir zunächst einige einfache Reduktions- und Umlagerungsreaktionen mit Cadinen aus.

Wenn beide Doppelbindungen im gleichen Ringe gelagert wären, käme man zu den Formeln V—IX für Cadinen. Die Formeln V und VI mit konjugierter Doppelbindung konnten wir gleich ausschliessen, da

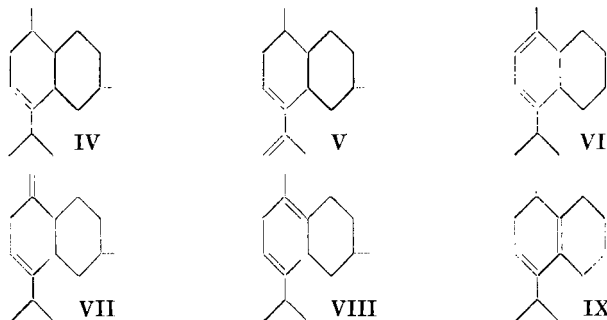
¹⁾ Helv. 6, 1084 (1923).

³⁾ Helv. 5, 352 (1922).

²⁾ Helv. 5, 356 (1922).

⁴⁾ B. 47, 2561 (1914).

sich Cadinen mit Natrium und Amylalkohol nicht zu einem Dihydroprodukt reduzieren liess. Für derart gelagerte konjugierte Doppelbindungen muss nach allen Erfahrungen bei alicyclischen Verbindungen



leichte Hydrierbarkeit unbedingt gefolgert werden. Über die Reaktionsfähigkeit einer konjugierten Doppelbindung nach Schema IX, wo also die eine Bindung die Kondensationsstelle zweier Ringe bildet, ist man in Ermangelung zuverlässig bekannter vergleichbarer Beispiele nicht genügend orientiert. Wir nehmen zwar an, dass die reaktions-träge Doppelbindung bei den Verbindungen der Fichtenharzsäuregruppe eine ähnliche Lage an Ringkondensationsstellen aufweist¹⁾; diese Arbeitshypothese bedarf aber noch einer eingehenderen experimentellen Klärung.

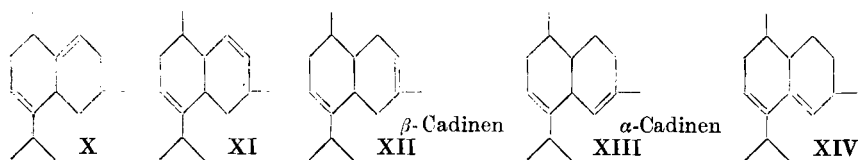
Die Ergebnisse der Ozonisation des Cadinens lassen jedoch alle Formulierungen mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen in einem Ringe — und somit auch die VII—IX — als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Wenn wir uns trotz der oben erwähnten abschreckenden Angaben *Semmlers* an die Untersuchung der Einwirkung von Ozon auf Cadinen heranzuwagen, so waren wir im klaren, dass wir uns bestenfalls mit einem bescheidenen Teilresultat würden begnügen müssen, welches sich aber im Zusammenhang mit unseren sonstigen weitgehenden Kenntnissen über den Bau des Cadinens vielleicht zur Aufhellung von Teilfragen verwerten lassen könnte. Dieser Untersuchungsrichtung liegt ja der schon früher geäusserte²⁾ und auch angewandte³⁾ Arbeitsplan zur Konstitutionsaufklärung der Sesquiterpenverbindungen vom Cadinen- und Eudesmoltypus zugrunde. Ein gut charakterisierbares Spaltprodukt konnten auch wir aus Cadinen-ozonid nicht gewinnen, dagegen liess sich nach dem Verestern der sauren Ozonidsplaltprodukte und fraktionierten Destillation der Ester im höchstsiedenden Anteile das Vorhandensein eines Dicarbonsäure-diäthylesters wohl der ungefähren Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_5$ oder $C_{19}H_{32}O_6$ nachweisen, der zwar nicht in reiner Form gefasst werden konnte, aber doch wohl noch alle

¹⁾ Helv. 6, 1084 (1923).

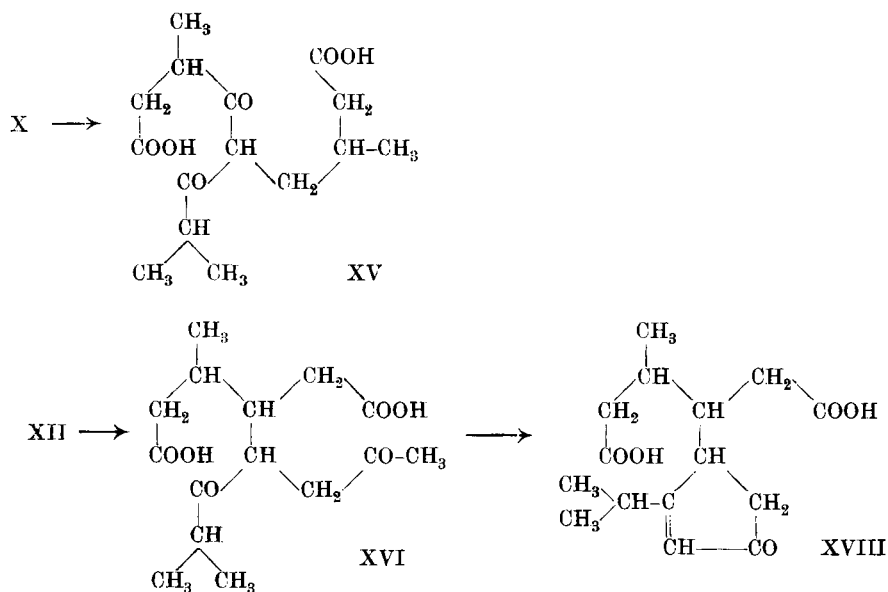
²⁾ Helv. 4, 506 (1921); 5, 926 (1922).

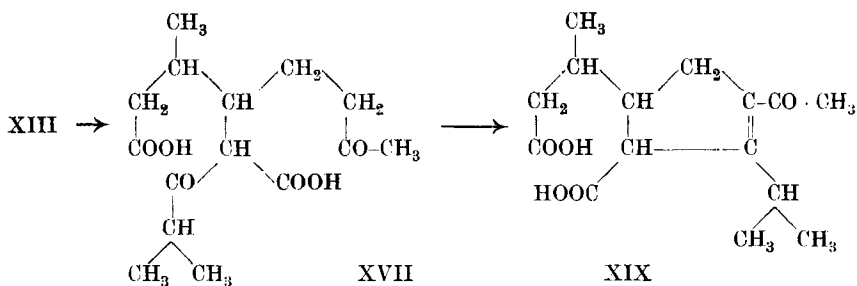
³⁾ Helv. 5, 927 (1922); 6, 846 (1923).

Kohlenstoffatome des Cadinens aufweist. Ein solcher Ester kann sich aus Cadinen nur dann bilden, wenn die beiden Kohlenstoffdoppelbindungen in verschiedenen Ringen sitzen. Von den fünf derart aus dem Schema IV abzuleitenden Formeln für Cadinen X—XIV kann die Formel XIV gleich ausgeschlossen werden, da sie infolge der konjugierten Doppelbindung eine Hydrierbarkeit des Cadinens mit Natrium und Amylalkohol zur Folge haben müsste. Die Konstitution XI kommt auch nicht in Betracht, da eine solche Verbindung nach den Gesetzmässigkeiten

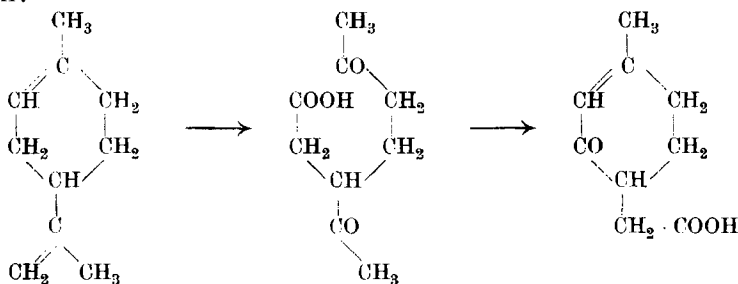


in der Terpenreihe sich durch Einwirkung von Säuren zu dem Kohlenwasserstoffe XII isomerisieren würde. Wir haben aber eine grosse Beständigkeit des Cadinens gegen kochende 10-proz. alkoholische Schwefelsäure festgestellt; das nach dieser Behandlung in guter Ausbeute regenerierte Produkt liefert wieder glatt das Cadinendichlorhydrat vom Smp. 117°. Die Zusammensetzung des erwähnten Dicarbonesters entspricht einer Dicarbonsäure der ungefähren Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_5$ oder $C_{15}H_{24}O_6$. Betrachten wir uns nun die aus den noch zur Diskussion stehenden Formeln X, XII und XIII durch Ozonidspaltung abgeleiteten Diketodicarbonsäuren XV, XVI und XVII, die alle die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O_6$ aufweisen, so ergibt sich zunächst, dass sich nur



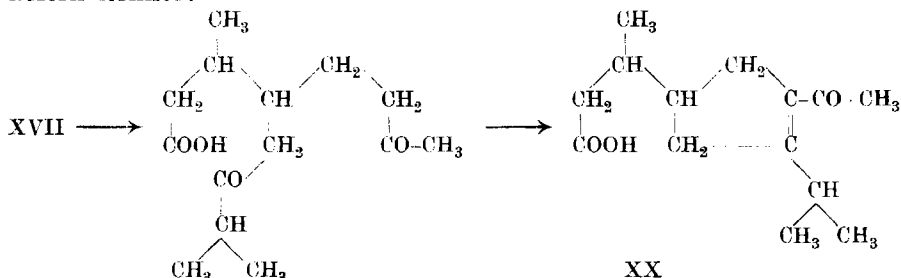


aus den Verbindungen XVI und XVII durch Wasserabspaltung in einfacher Weise ungesättigte Keto-dicarbonsäuren $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (XVIII und XIX) bilden können¹⁾, während dies bei dem Körper XV nicht möglich ist. Analoge sekundäre Ringbildungen sind schon früher von *C. Harries* und *H. Neresheimer*²⁾ bei der Ozonisation des Limonens beobachtet worden:



Die Formel X und ebenso auch alle analogen Formeln (VIII und XIV) mit einer Doppelbindung, die von einer Ringkondensationsstelle ausgeht, sind jedoch unwahrscheinlich, da sich bei anderen bicyclischen Systemen derartige Konfigurationen als unbeständig oder nicht existenzfähig erwiesen haben³⁾.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Verbindung XVII als β -Ketonsäure auch Kohlendioxyd verlieren und dann unter Wasserabspaltung die ungesättigte Keto-carbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (XX) liefern könnte:



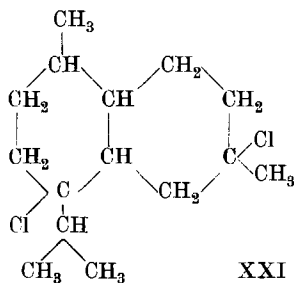
¹⁾ Es ist allerdings nicht sicher, wie weit in unserem Falle diese Kondensation auch wirklich stattgefunden hat.

²⁾ Vergl. *C. Harries*, Untersuchungen über das Ozon, Berlin (1916), S. 448.

³⁾ Vergl. *L. Ruzicka*, *Helv.* **3**, 789 (1920).

Ein derartiger Ester könnte in den tiefer siedenden Anteilen der Ester der Ozonidspaltprodukte enthalten sein. Das Gemisch verschiedener Verbindungen, das bei der Ozonisation des Cadinens entsteht, deutet vielleicht auch auf die Aufspaltung einfacher Kohlenstoffbindungen durch Ozon hin, wie sie kürzlich von *R. Koetschau*¹⁾ beim Dekahydronaphthalin beobachtet wurde. Die Anwendung der Ozonmethode bei derartigen Verbindungen wird dadurch jedenfalls wesentlich erschwert.

Wir sind somit zu den Formeln XII oder XIII für Cadinen²⁾ gelangt, zwischen denen sich vorläufig keine Entscheidung treffen lässt. Es ist möglich, dass das in der Natur vorkommende sowie das aus dem Dichlorhydrat vom Smp. 117° regenerierte Cadinen ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe darstellt, ähnlich wie sich auch vom Terpinen-dichlorhydrat zwei Terpinene ableiten, die immer nebeneinander vorkommen. Das Cadinen-dichlorhydrat ist jedenfalls als einheitliche Verbindung der Formel XXI aufzufassen:



Experimenteller Teil.

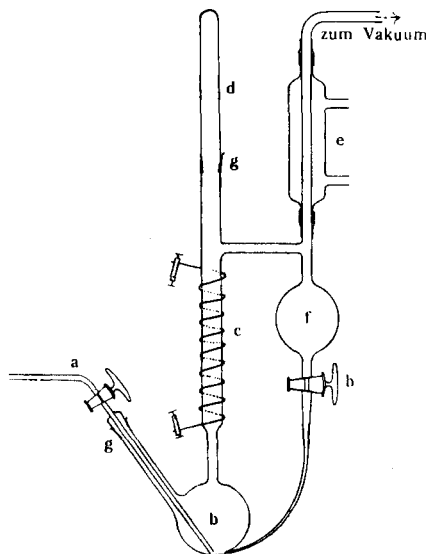
Katalytische Dehydrierung des Cadinens.

Die Operation wurde im abgebildeten Apparate durchgeführt, der unter Vermeidung von Kork- und Gummiverschluss die Substanz wiederholt im Vakuum über den gleichen Katalysator zu leiten gestattet, ohne dass ein Umfüllen nötig ist. Die Substanz wird in das Kölbchen *b* eingefüllt und durch die mittels des Schliffes *g* eingedichtete Hahnröhre *a* ein ganz schwacher Strom von Luft oder eines inerten Gases (wie Stickstoff) eingeleitet, um ein regelmässiges Sieden zu gewährleisten. In das Rohr *c* bringt man die Katalysatormasse, in der auch ein Thermometer befestigt wird; das eingeschliffene Röhrchen *d* dient zur Aufnahme des oberen Thermometerteiles. Die Dämpfe der Substanz gelangen nach Passieren der Katalysatorschicht und nach erfolgter Kondensation im Kühler *e* in die Kugel *f*; nachdem sich alle Substanz in letzterer angesammelt hat, kann sie durch den Hahn *h* in das Siedekölbchen abgelassen werden. Die Heizung des Katalysators

¹⁾ Z. ang. Ch. **36**, 519 (1923).

²⁾ XIII soll als α -Cadinen und XII als β -Cadinen bezeichnet werden.

geschah durch elektrischen Strom. Der Apparat kann auch für andere katalytische Operationen (wie Hydrierungen, Oxydationen etc.) verwendet werden.



Reines Cadinen wurde in diesem Apparate wiederholt bei etwa 0,5 mm über einen auf 300—310° erwärmten Katalysator, bestehend aus Platinschwarz und etwas Asbest, geleitet. Die blaugefärbte Flüssigkeit wurde einer fraktionierten Destillation unterzogen und die zwischen 150—160° (12 mm) siedenden Anteile ins Pikrat übergeführt. Dasselbe bestand nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol aus orangegefärbten Nadelchen, schmolz bei 115° und gab mit dem gleichschmelzenden Cadalinpikrat keine Depression. Der durch Erwärmen des Pikrats mit Natronlauge regenerierte Kohlenwasserstoff gab beim Versetzen mit Trinitro-resorcin ein Styphnat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form gelber Nadelchen erhalten wurde, die nach Smp. und Mischprobe 138° mit Cadalinstyphnat identisch waren.

Oxydation des Cadinens mit Braunstein und Schwefelsäure.

20 gr Cadinen wurden mit einem Gemisch von 500 gr konzentrierter Schwefelsäure und 600 gr Wasser am Rückflusskühler gekocht und im Laufe einiger Stunden dazu 370 gr Braunstein eingetragen. Nach ein-tägigem Kochen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, vom unveränderten Braunstein abgenutzt und die Lösung erschöpfend mit Äther im Extraktionsapparate extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers vollständig erstarrende Rückstand wurde mit Natronlauge neutralisiert und in überschüssige Silbernitratlösung eingegossen. Das abfiltrierte und scharf getrocknete Silbersalz wurde in

absolut ätherischer Lösung mit Methyljodid gekocht und die Reaktionslösung nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers werden 4,8 gr eines teilweise erstarrenden Methylestergemisches erhalten, das man bei 0,2 mm destillierte. Es wurden dabei folgende Fraktionen abgedestilliert:

- | | | | | |
|----|----------|--------|-------------------------------------|--|
| 1. | 140—150° | 0,9 gr | dickflüssig | |
| 2. | 150—170° | 1,0 gr | zähflüssig | |
| 3. | 170—180° | 1,4 gr | } zähe, teilweise erstarrende Masse | |
| 4. | 180—190° | 1,2 gr | | |

Fraktion 1. Da in derselben nach dem Siedepunkte der Trimellithsäure-methylester enthalten sein konnte, wurde sie mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt, wonach beim Erkalten der Rohrinhalt eine Krystallabscheidung aufwies. Das Reaktionsprodukt wurde am Wasserbade zur Trockne verdampft und der feste Rückstand einige Male aus einem Aceton-Benzolgemisch umkrystallisiert, indem die Acetonlösung der Substanz jeweils bis zur beginnenden Trübung mit Benzol versetzt wurde. Das so erhaltene Krystallpulver schmolz bei 225—226° und gab mit der bei 228° schmelzenden Trimellithsäure keine Depression.

0,1000 gr Subst. gaben 0,1895 gr CO₂ und 0,0291 gr H₂O

C₉H₆O₆ Ber. C 51,42 H 2,86%
Gef. „ 51,71 „ 3,25%

Fraktion 3. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol werden daraus Nadelchen vom Smp. 130° erhalten, die mit synthetischem¹⁾, bei 128° schmelzenden Mellophansäure-methylester gemischt keine Depression ergeben.

4,287 mgr Subst. gaben 8,58 mgr CO₂ und 1,79 mgr H₂O

C₁₄H₁₄O₈ Ber. C 54,18 H 4,54%
Gef. „ 54,59 „ 4,67%

Fraktion 2, die wohl aus einem Gemisch des Trimellithsäure- und des Mellophansäure-methylesters besteht, wurde nicht näher untersucht.

Fraktion 4. Bei dreimaligem Umlösen aus Methylalkohol wurden farblose Blättchen abgeschieden, die bei 145° schmolzen und mit dem bei 146° schmelzenden Benzolpentacarbonsäure-methylester, der von Abieten und Abietin ausgehend gewonnen wurde²⁾, gemischt den gleichen Smp. zeigten.

0,1069 gr Subst. gaben 0,2043 gr CO₂ und 0,0437 gr H₂O

C₁₆H₁₆O₁₀ Ber. C 52,16 H 4,40%
Gef. „ 52,13 „ 4,57%

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Cadinen.

3,5 gr Cadinen wurden mit 200 cm³ 57proz. Schwefelsäure, also einer Säure der gleichen Konzentration, wie sie bei obiger Oxydation

¹⁾ Helv. 6, 1089 (1923).

²⁾ Helv. 6, 1091 (1923).

mit Braunstein zur Verwendung gelangte, 36 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es tritt dabei nur eine geringe Verfärbung des Kohlenwasserstoffs ein, und bei der nachfolgenden Destillation wird ein unbedeutender Rückstand erhalten. Etwa die Hälfte des Destillats weist einen um 10° erhöhten Siedepunkt auf und geht bei $140\text{--}145^{\circ}$ (12 mm) über. Das farblose Öl zeigt $d_4^{17} = 0,9397$, was gegenüber der Dichte des Cadinens eine Zunahme um ca. 0,02 bedeutet, und demnach dem Eintritt weiterer 1--2 Doppelbindungen in die Molekel des Cadinens entspricht. Beim Versetzen des höchstsiedenden Anteils des Destillats mit wenig Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und Verdunstenlassen wird kein Pikrat abgeschieden.

Bei der Einwirkung 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure wird das Cadinen dagegen nicht wesentlich verändert. Nach eintägigem Kochen von 20 gr Cadinen mit 40 gr Alkohol und 4 gr konzentrierter Schwefelsäure und Destillieren des aufgearbeiteten Kohlenwasserstoffs über Natrium wurde die absolut ätherische Lösung desselben mit trockenem Chlorwasserstoffgas bei 0° gesättigt, nach eintägigem Stehen abgesaugt und der grösstenteils krystallisierende Rückstand mit wenig Alkohol verrieben. Die abfiltrierten Krystalle wurden aus Essigester umkrystallisiert und zeigen Smp. 117° und $[\alpha]_D = -38,4^{\circ}$ (in 5-proz. Chloroformlösung). Es liegt demnach unverändertes Cadinen-dichlorhydrat vor; wir fanden nämlich unter den gleichen Bedingungen für das gleichschmelzende Dichlorhydrat aus afrikanischem Copaivabalsamöl¹⁾ $[\alpha]_D = -38,7^{\circ}$. Nebenbei sei noch erwähnt, dass für alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche ein Cadinen zur Verwendung gelangte, das aus letzterem Dichlorhydrat durch mehrstündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge¹⁾ gewonnen wurde und folgende Daten aufwies:

Sdp. 130 bis 133° (12 mm), $\alpha_D = -107^{\circ}$, $n_D^{18} = 1,5085$, $d_4^{18} = 0,9208$

M_D ber. für $C_{15}H_{24}$] 66,14, gef. 66,15.

Behandlung des Cadinens mit Natrium und Amylalkohol.

4 gr Cadinen wurden mit 10 gr Natrium und 20 cm³ Amylalkohol im Ölbad auf 180° erhitzt und durch allmähliches Zufügen von genügend Amylalkohol das Natrium in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten wurde kräftig mit Wasser durchgeschüttelt und die Amylalkohollösung fraktioniert destilliert. Der von $125\text{--}135^{\circ}$ (12 mm) übergehende Anteil wurde nochmals über Natrium destilliert; von der bei etwa 130° (12 mm) siedenden Mittelfraktion bestimmte man die Konstanten, die auf unveränderten bicyclischen Kohlenwasserstoff hinweisen:

$n_D^{15} = 1,5083$, $d_4^{15} = 0,9200$, M_D ber. für $C_{15}H_{24}$] 66,14, gef. 66,19

Beim Kochen des Cadinens mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure (vgl. oben) und Überführen in das Dichlorhydrat wird neben dem

¹⁾ Vergl. auch Ber. von Schimmel & Co., 1909, II. 31.

festen Cadinen-dichlorhydrat noch eine kleine Menge eines flüssigen Produktes gewonnen; es war nun nicht ausgeschlossen, dass in demselben das Dichlorhydrat eines isomerisierten Kohlenwasserstoffs mit konjugierter Doppelbindung vorliegen könnte. Zur Prüfung dieser Frage wurde daraus der Kohlenwasserstoff regeneriert und der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol unterzogen, wobei aber auch wieder nur bicyclisches Produkt zurückgewonnen wurde. Beim Kochen des flüssigen Dichlorhydrats mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge wird das Halogen nicht vollständig abgespalten, was erst im Autoklaven bei etwa 170° gelang. Der bei 130—135° (12 mm) siedende Kohlenwasserstoff wurde wie oben mit Natrium und Amylalkohol gekocht und vom unverändert siedenden Reaktionsprodukt die Konstanten bestimmt:

$$n_D^{13} = 1,5115, d_4^{13} = 0,9239, M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} \quad 66,14, \text{ gef. } 66,25$$

Ozomisation des Cadinens.

Von den in verschiedener Weise durchgeführten Versuchen sei hier nur einer kurz beschrieben. Je 20 gr Cadinen wurden in 200 cm³ Eisessig mit Ozon behandelt, bis eine herausgenommene Probe der Lösung gegen Brom gesättigt war. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig verdünnt und bei 0° allmählich soviel einer Lösung von 25 gr Chromtrioxyd in 100 cm³ 50-proz. Essigsäure zugesetzt¹⁾, bis die Färbung der Chromsäure einige Minuten bestehen blieb. Hierauf wurde der Eisessig im Vakuum bei 80° abgesaugt und der Rückstand mit Äther einigemal ausgekocht. Aus 120 gr Cadinen wurden so etwa 70 gr eines braunen Öls erhalten, das mit 350 cm³ absolut-alkoholischer Salzsäure eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb. Der Alkohol wurde dann bei 35° im Vakuum zur Hälfte abgesaugt, der Rückstand mit Wasser und Äther geschüttelt und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther verdampft und die Ester im Hochvakuum fraktioniert. Es wird hiebei ein kontinuierlich siedendes Gemisch vom Sdp. ca. 80° bis über 200° (0,3 mm) erhalten, aus dem kein zuverlässig einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Die tieferen Fraktionen sind dünnflüssig und hellgefärbt, die höheren dagegen dick- bis zähflüssig und von gelbbrauner Farbe. Es seien hier nur die Untersuchungsergebnisse der bei 190—200° (0,2 mm) siedenden Fraktion angegeben:

0,1256 gr Subst.	gaben 0,3132 gr CO ₂ und 0,0963 gr H ₂ O	
0,1769 gr Subst.	gaben nach Zeisel 0,2112 gr AgJ	
C ₁₉ H ₃₀ O ₅	Ber. C 67,41	H 8,93 (C ₂ H ₅ O) ₂ 26,6%
C ₁₉ H ₃₂ O ₆	„ „ 64,07	„ 9,04 (C ₂ H ₅ O) ₂ 25,2%
	Gef. „ 68,03	„ 8,58 (C ₂ H ₅ O) ₂ 23,0%

¹⁾ Bezüglich der Arbeitsmethode vergl. *C. Harries* Untersuchungen über das Ozon, (Leipzig 1916), S. 453.

Die Analysenwerte bei einer anderen Versuchsreihe waren:

0,1173 gr Subst. gaben 0,2897 gr CO₂ und 0,0920 gr H₂O
 Gef. C 67,39 H 8,77%

0,0227 gr Subst. mit 0,2194 gr Campher gemischt gaben nach der Methode von *Rast* eine Schmelzpunktsdepression von 17°.

Mol. Gew. ber. für C₁₉H₃₀O₅ = 338, für C₁₉H₃₂O₆ = 356, gef. = 307.

Diese Fraktion war gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigt und gab in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine Grünbraunfärbung im Einklang mit den Formeln XVIII und XIX eines α, β -ungesättigten Ketons. Ein krystallisiertes Semicarbazon konnte weder aus diesem Ester, noch aus der durch Verseifung mit alkoholischem Kali hergestellten Säure gewonnen werden.

Zürich, Chem. Inst. der Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XIX ¹⁾.

Zur Kenntnis des Cadinols aus dem Galbanumöl

von L. Ruzicka und M. Stoll.

(28. XII. 23.)

Bei der weiten Verbreitung des Cadinens im Pflanzenreiche ist es bemerkenswert, dass man ein entsprechendes Wasseradditionsprodukt — also einen Sesquiterpenalkohol C₁₅H₂₆O, der bei der Wasserabspaltung Cadinen liefert — bisher erst einmal beobachtet hat. Es wird dies zum Teil damit zusammenhängen, dass die natürlichen Sesquiterpenalkohole nach unseren neueren Untersuchungen, mehr als man früher angenommen hatte, vielfach Gemische nicht nur stereoisomerer, sondern auch strukturisomerer Verbindungen darstellen, die zum Teil noch verschiedene Kohlenstoffgerüste (Cadinen- und Eudesmoltypus) besitzen können²⁾. In manchen Fällen kommen wieder primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole nebeneinander vor²⁾, so dass es als sehr wahrscheinlich gelten muss, dass sich einzelne Bestandteile solcher Gemische, die übrigens nur selten eingehender untersucht wurden, einer Identifizierung entzogen haben.

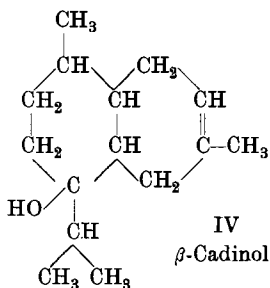
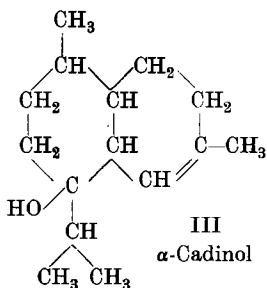
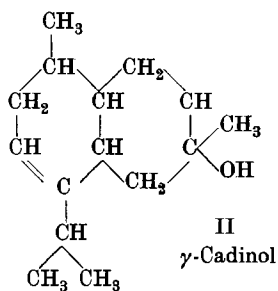
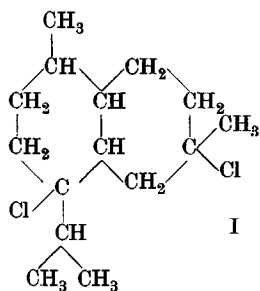
F. W. Semmler und *K. G. Jonas*³⁾ zeigten, dass im ätherischen Öle des Galbanumharzes ein Sesquiterpenalkohol C₁₅H₂₆O enthalten ist, der in sehr guter Ausbeute Cadinen-dichlorhydrat vom Smp. 117° liefert. Der als Cadinol bezeichnete Alkohol reagiert auch bei erhöhter Temperatur nicht mit Phtalsäure-anhydrid, muss also tertiärer Natur sein. Im Anschluss an die von uns für Cadinen-dichlorhydrat ermittelte¹⁾ Formel I kommen für Cadinol die Formeln II bis IV in Betracht.

¹⁾ XVIII. Mitt. vergl. Helv. 7, 84 (1924).

²⁾ Vergl. spätere Abhandlungen.

³⁾ B. 47, 2073 (1914).

Wir untersuchten daher, wie sich das Verhalten des Cadinols mit diesen Formelbildern in Einklang bringen lässt.

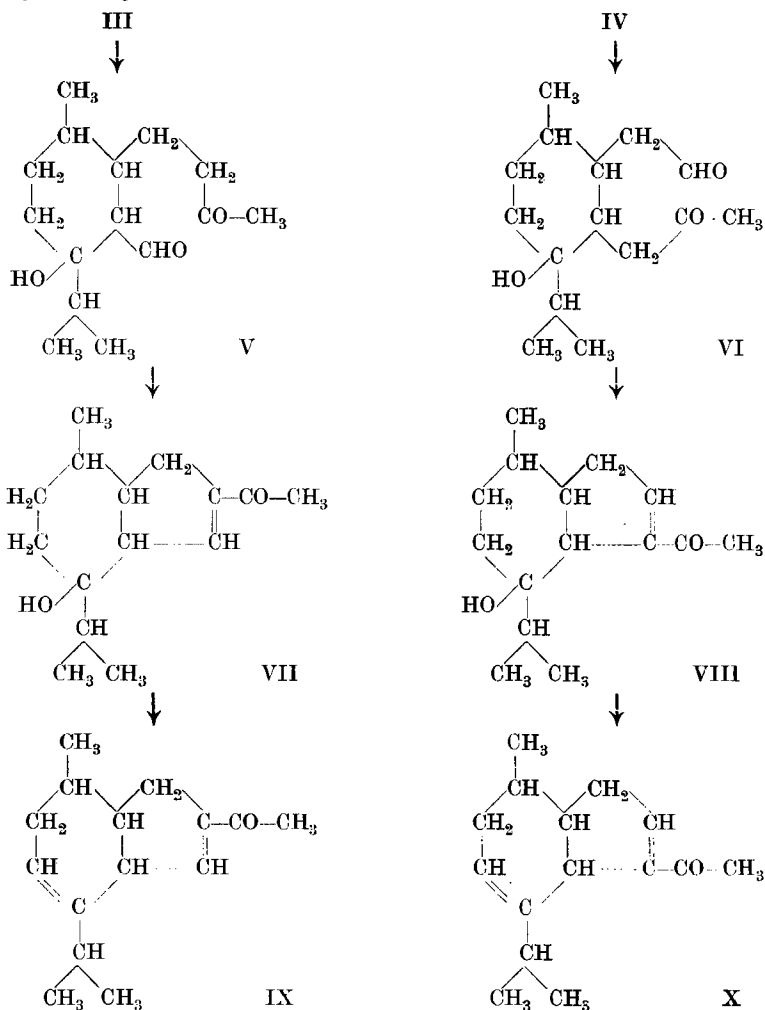


Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Eigenschaften des von uns benutzten Cadinols mit den von obigen Autoren angegebenen übereinstimmen, führten wir mit demselben zwei Abbaureihen mittelst Ozon durch, wobei folgendes Arbeitsprinzip massgebend war. Einmal sollte die Molekel an der Doppelbindung des Cadinols geöffnet werden und dann war das aus Dihydrocadinol durch Wasserabspaltung herzustellende Dihydrocadinen (XIX—XXI) abzubauen, wobei also Öffnung jener Doppelbindung stattfinden müsste, die den Ort der ursprünglich vorhandenen Hydroxylgruppe anzeigt. Die erhaltenen Resultate lassen sich am besten so interpretieren, wenn man annimmt, dass das Cadinol aus einem Gemisch mindestens zweier Formen besteht, unter denen das α - oder β -Cadinol (III und IV) (bezw. das Gemisch beider) vorherrscht und die γ -Form (II) mehr zurücktritt. Es können natürlich in kleinerer Menge auch noch andere isomere Alkohole vorhanden sein, die das Aufarbeiten der Oxydationsprodukte erschweren. Da es nicht gelingt, das Cadinol aus einem krystallisierten Derivate zu regenerieren, sind die beim Abbau erhaltenen Resultate nur mit Vorsicht zu verwerten, bieten aber ein charakteristisches Bild von den Verhältnissen der Sesquiterpenalkohole.

Die Ozonisation des Cadinols wurde nach der Vorschrift von C. Harries¹⁾ für die Überführung ungesättigter tertiärer Alkohole der Terpenreihe in die normalen Ozonide durchgeführt: Arbeiten in Petrol-

¹⁾ B. 45, 936 (1912).

ätherlösung mit schwachem Ozon. Die neutralen Ozonidspaltprodukte wurden zunächst mit Natronlauge zur Zerlegung der vorhandenen Peroxyde¹⁾ gekocht. Bei der fraktionierten Destillation konnte eine Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$ isoliert werden, deren Bildung man ausgehend von α - und β -Cadinol durch innere Kondensation des primär entstehenden Oxyketoaldehyds (V bzw. VI) unter Wasserabspaltung erklären kann und die danach die Formel VII oder VIII (bzw. ein Gemisch beider) eines ungesättigten Oxyketons besitzen müsste.

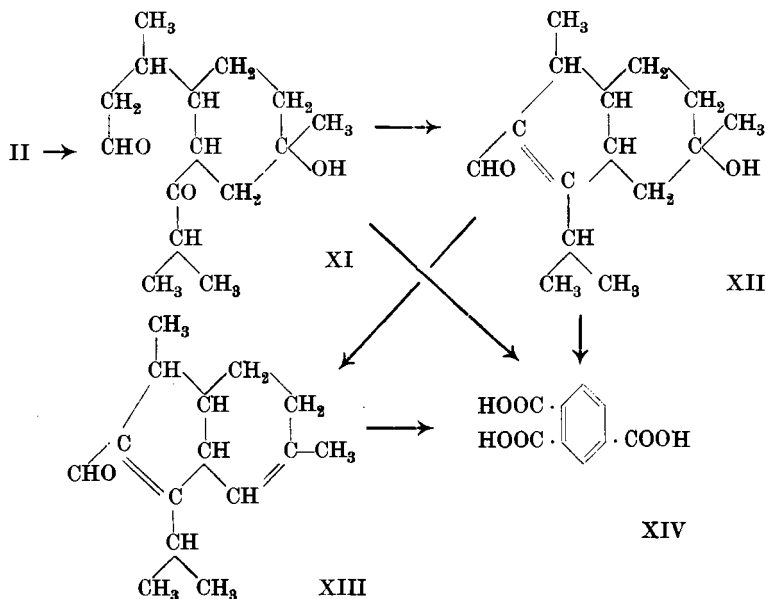


Im Einklang mit dieser Auffassung steht der Verlauf der Einwirkung kochender Ameisensäure auf die Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$, wobei das zu erwartende Wasserabspaltungsprodukt $C_{15}H_{22}O$ der Formel IX

¹⁾ Nach den Angaben von C. Harries, A. 410, 6 (1915).

oder X (bzw. ein Gemisch beider) entsteht, das danach ein zweifach ungesättigtes Keton vorstellen sollte. Dass aus den beiden Keto-Verbindungen kein krystallisiertes Semicarbazon zu erhalten war, mag einmal daher rühren, dass Gemische isomerer Verbindungen vorliegen, und dann entstehen auch aus α, β -ungesättigten Ketonen neben den normalen Semicarbazonen noch Semicarbazid-anlagerungsverbindungen, die sich natürlich gegenseitig am Krystallisieren hindern dürften.

Man kann sich eine ähnliche Abbaureihe auch aus dem γ -Cadinol formulieren (XI—XIII). Dass jedoch dem erhaltenen Keton $C_{15}H_{22}O$ wahrscheinlicher die Formel IX bzw. X (und nicht XIII) zukommen dürfte, folgt aus dem dehydrierenden Abbau desselben mit Braunstein

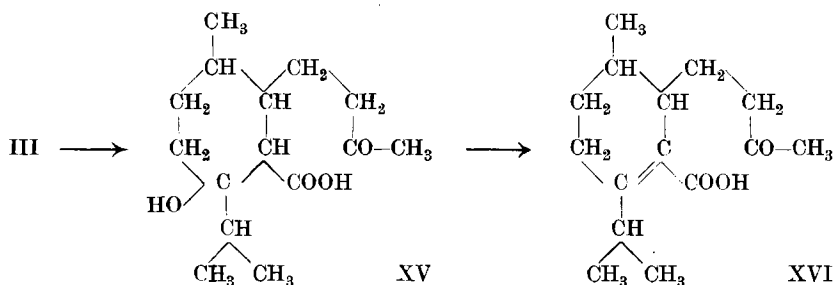


und Schwefelsäure, wobei Mellophansäure entstand, während sich aus einer Verbindung der Formel XIII dabei Trimellithsäure (XIV) bilden müsste. Dagegen scheint im Nachlaufe von der Destillation des Ketonalkohols $C_{15}H_{24}O_2$ ein Körper der Zusammensetzung XI vorhanden zu sein. Es liess sich zwar aus diesem Nachlaufe keine analysenreine Verbindung herausfraktionieren, aber beim dehydrierenden Abbau desselben entstand neben Mellophansäure auch Trimellithsäure, deren Bildung auf das Vorhandensein von etwas γ -Cadinol im Ausgangsalkohol hinweist.

Die Ergebnisse der Untersuchung der sauren Ozonidspaltprodukte des Cadinols lassen sich in ähnlicher Weise erklären. Bei der fraktionierten Destillation der aus den Rohsäuren hergestellten Methyl-ester konnte der Ester einer Säure $C_{15}H_{24}O_4$ in analysenreiner Form

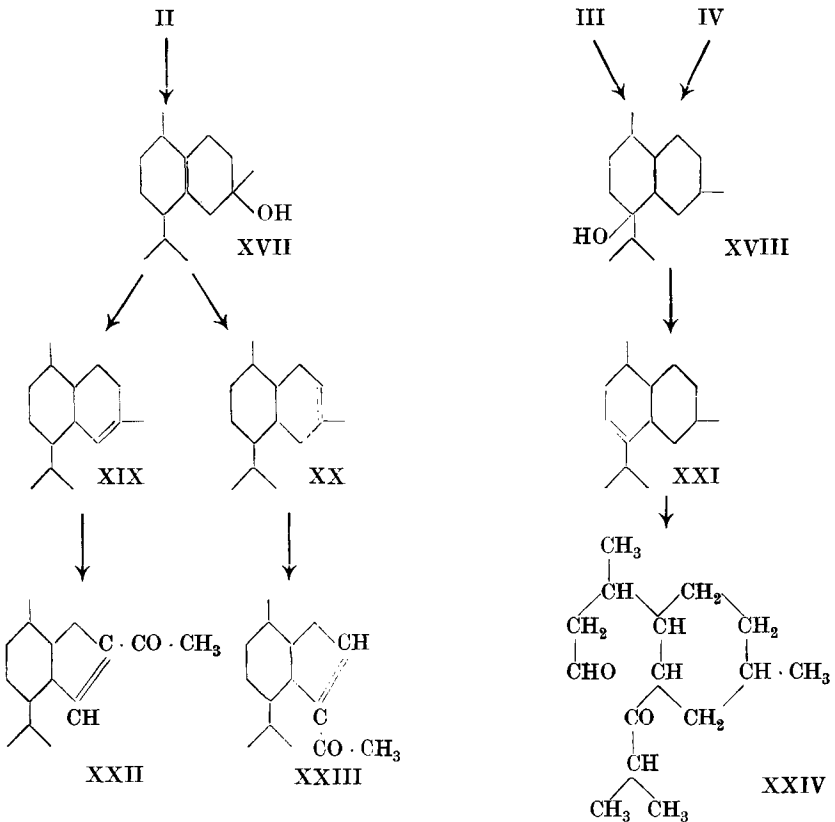
gewonnen werden. Es war hier die Entstehung entweder eines Oxyketo-esters oder aber des Peroxyds eines Keto-esters anzunehmen. Da die Verbindung Peroxydreaktion zeigt, durfte man letzteres vermuten, und tatsächlich erhielt man beim Kochen des Esters mit Kalilauge die Ketonsäure $C_{15}H_{24}O_3$, während eine Oxyketonsäure, die beim Destillieren kein Wasser abgespalten hätte, auch gegen kochendes Alkali beständig sein müsste.

Dass die als ursprüngliches saures Ozonidspaltprodukt entstehende Oxyketonsäure (bzw. deren Peroxyd) schon beim Destillieren so leicht Wasser abspaltet, deutet vielleicht auf die Bildung aus α -Cadinol hin, denn die daraus abzuleitende Oxyketonsäure XV kann als β -Oxy-säure beim Erhitzen in die entsprechende ungesättigte Ketonsäure XVI übergehen, die in unserer Verbindung $C_{15}H_{24}O_3$ wohl auch in der Hauptsache vorliegt.



Aus α - und β -Cadinol leitet sich das gleiche Dihydro-cadinol XVIII ab, das bei der Wasserabspaltung (diese wurde durch Kochen mit Ameisensäure bewerkstelligt) wieder nur ein Dihydro-cadinen XXI liefern muss. Das Dihydro- γ -cadinol XVII könnte dagegen zwei Dihydro-cadinene ergeben (XIX und XX). Das von uns so gewonnene Dihydro-cadinen liefert beim Kochen der neutralen Ozonidspaltprodukte mit Natronlauge einen neutralen Körper der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$, dem wir unter Zugrundelegung der oben gemachten Annahme, dass sich die Ozonidspaltprodukte des Cadinols in der Hauptsache von der α - bzw. β -Form ableiten, die Formel XXIV geben. Dass aus diesem Ketoaldehyd trotz Kochen mit Alkali kein inneres Kondensationsprodukt unter Wasserabspaltung wie bei den Verbindungen V oder VI entsteht, kann nur durch die andersartige Lagerung der Ketongruppe erklärt werden. Das aus den Dihydrocadininen XIX und XX zu erwartende ungesättigte Keton XXII bzw. XXIII konnte entsprechend dem angenommenen geringen Gehalte des Cadinols an der γ -Form und der von uns in dieser Richtung verarbeiteten verhältnismässig kleinen Materialmengen nicht gefasst werden.

Bei der Ausführung obiger Untersuchung konnten Mittel verwendet werden, die dem Einen von uns von der *van t'Hoff*-Stiftung zur Verfügung gestellt worden sind, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.



Experimenteller Teil.

Reinigung des Cadinols.

Aus 700 gr Galbanumöl der Firma *Schimmel & Co.* wurden durch fraktionierte Destillation im *Ladenburg*-kolben 125 gr der bei 147 bis 162° (12 mm) siedenden, das Cadinol enthaltenden, dickflüssigen, bläulichgrün gefärbten Fraktion erhalten. Zur Entfernung etwa vorhandener Ester und saurer Anteile wurde das Produkt mit alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Abddestillieren des Alkohols, Versetzen mit Wasser und Aufnehmen in Äther erhielt man etwa 120 gr des unverändert siedenden Öls, das immer noch grünblau gefärbt war. Auch bei längerem Erwärmen mit Tierkohle nimmt die Färbung kaum ab. Da das so gewonnene Produkt der katalytischen Hydrierung aussergewöhnlichen Widerstand entgegensetzt, wurde es weiteren Reinigungsprozessen unterzogen. Ein Versuch zur Veresterung mit Benzoylchlorid und Pyridin lieferte nur schlechte Ausbeuten an Benzoat, so dass dieser Weg praktisch nicht in Betracht kam.

Ein farbloses Produkt konnte erhalten werden beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol. Das Rohcadinol wurde im gleichen

Volumen Amylalkohol gelöst und mit der dreifachen Gewichtsmenge Natrium im Ölbade auf 170° erhitzt. Das Natrium wurde durch allmähliches Zufügen von genügend Amylalkohol in Lösung gebracht, nach dem Erkalten schüttelte man mit Wasser gut durch und unterwarf die Amylalkohollösung der fraktionierten Destillation. Fast die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes besitzt den unveränderten Siedepunkt und ist farblos. Zur Charakterisierung wurden die Daten einer bei 155 bis 156° (12 mm) siedenden Mittelfraktion bestimmt (c), die einem bicyclischen einfach ungesättigten Alkohol C₁₅H₂₆O entsprechen. Vergleichsweise sind hier die Daten einer gleichsiedenden Fraktion des mit Kalilauge gekochten grünblauen Rohcadinols (b) und die von F. W. Semmler und K. G. Jonas¹⁾ für das nicht mit Alkali behandelte analoge Produkt vom Sdp. 155 bis 165° (12 mm) (a) angegeben:

a) $\alpha_D = + 22^\circ$	n _D = 1,50702	d ₂₀ = 0,9720	M _D = 67,97
b) $\alpha_D = + 15,5^\circ$	n _D ¹⁵ = 1,5104	d ₄ ¹⁵ = 0,9738	M _D = 68,29
c) $\alpha_D = + 7,7^\circ$	n _D ¹⁴ = 1,5054	d ₄ ¹⁴ = 0,9665	M _D = 68,25
M _D ber. für C ₁₅ H ₂₆ O $\bar{1} = 68,12$			

Durch die Behandlung mit Natrium und Amylalkohol hat also sowohl die Dichte und Lichtbrechung wie auch die Polarisierung schwach abgenommen.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung dieses Cadinols bei 0°, Absaugen des Äthers nach eintägigem Stehen und Versetzen mit etwas Alkohol wird die Hauptmenge des Produkts ins Cadinen-dichlorhydrat vom Smp. 117° umgewandelt, ähnlich wie bei der analogen Behandlung einer hochprozentigen Rohfraktion des Cadinens.

Erhitzen des Cadinols mit Zinkstaub.

Es wurde versucht, die Hydroxylgruppe des Cadinols durch Erhitzen mit Zinkstaub zu reduzieren, um das so zu erwartende Dihydrocadinen weiter abbauen zu können. Da auch eintägiges Erhitzen des Cadinols mit Zinkstaub im Bombenrohr auf 250° nur eine geringe Ausbeute an Kohlenwasserstoff zur Folge hatte, wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches während eines Tages bei 300° gehalten, worauf das Reaktionsprodukt vollständig von 125 bis 135° (12 mm) siedet. Nach nochmaligem Destillieren über Natrium geht die Hauptmenge bei 129 bis 131° (12 mm) als farbloses Öl über, das praktisch vollständig aus Cadinen besteht, dem höchstens geringfügige Mengen an Dihydrocadinen beigemischt sein können.

¹⁾ B. 47, 2073 (1914).

$n_D^{17} = 1,5022$ $d_4^{17} = 0,9107$ M_D ber. für $C_{15}H_{24}$ $\left| \begin{array}{l} \bar{2} \\ \bar{2} \end{array} \right. = 66,14$ gef. = 66,19
 0,1129 gr Subst. gaben 0,3645 gr CO_2 und 0,1223 gr H_2O
 $C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,23 H 11,77%
 Gef. „ 88,10 „ 12,12%

Aus diesem Produkt wurde in guter Ausbeute das bekannte Cadinendichlorhydrat (Smp. und Mischprobe 116⁰) erhalten. Es fand also beim Erhitzen mit Zinkstaub, wohl infolge der schweren Reduzierbarkeit der Hydroxylgruppe des Cadinols, in der Hauptsache Wasserabspaltung statt.

Darstellung des Dihydro-cadinols (XVIII).

Auch das gereinigte farblose Cadinol ist trotz sorgfältiger vorheriger Destillation aus einem mit Korkstopfen versehenen Kolben nur äusserst schwierig katalytisch hydrierbar¹⁾. Die Reduktion wurde in Essigesterlösung bei 70⁰ in Gegenwart von Platinschwarz durchgeführt, wobei die Wasserstoffaufnahme bald zum Stillstand kommt und auch durch Aktivieren des Katalysators mit Luft nur unvollständig wieder in Gang gebracht werden kann. Das Reaktionsprodukt wurde daher einigemal durch Destillation gereinigt und mit neuem Platinkatalysator zur Reduktion angesetzt, bis die für ein Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen war und das Reaktionsprodukt gegen Brom gesättigt erschien. Bei einigen Versuchen, wo die Hydrierung besonders schwierig durchführbar war, wurde nach der Aufnahme der Hauptmenge des berechneten Wasserstoffs das unvollständig reduzierte Reaktionsprodukt in Petrolätherlösung mit Ozon bis zur Brombeständigkeit behandelt und dabei das noch vorhandene Cadinol als Ozonid niedergeschlagen. Die vom letzteren abgessene Lösung enthält dann reines Dihydro-cadinol. Dieses siedet bei etwa 150 bis 153⁰ (12 mm) als farbloses Öl und zeigte folgende Konstanten:

$\alpha_D = + 23^0$ $n_D^{16} = 1,4948$ $d_4^{16} = 0,9579$ M_D ber. für $C_{15}H_{28}O$ = 68,58 gef. = 68,23
 0,1179 gr Subst. gaben 0,3478 gr CO_2 und 0,1270 gr H_2O
 $C_{15}H_{28}O$ (XVIII) Ber. C 80,30 H 12,58%
 Gef. „ 80,46 „ 12,05%

Wasserabspaltung aus Dihydro-cadinol.

Das Dihydro-cadinol wurde mit der doppelten Gewichtsmenge 90-proz. Ameisensäure 30 Min. am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser und Sodalösung gut durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum destilliert. Da hierbei das gesamte Reaktionsprodukt unter 135⁰ (12 mm) siedet, die Wasserabspaltung also vollständig ver-

¹⁾ Dieser Umstand kann nicht etwa mit der schweren Hydrierbarkeit der Cadinol-doppelbindung erklärt werden, da Cadinen leicht katalytisch hydriert wird (vergl. F. W. Semmler und K. G. Jonas, B. 47, 2075 [1914]). Es muss vielmehr dem Cadinol eine geringe Menge eines unbekanntes Katalysatorgiftes beigemischt sein.

laufen war, wurde nochmals über Natrium destilliert und von der bei 129 bis 131° (12 mm) siedenden Hauptmenge des farblosen Öls die Konstanten bestimmt:

$\alpha_D = +19,8^\circ$ $n_D^{13} = 1,4952$ $d_4^{13} = 0,8999$ M_D ber. für $C_{15}H_{26}$ | 1 = 66,60 gef. = 66,83
 0,0835 gr Subst. gaben 0,2681 gr CO_2 und 0,0931 gr H_2O
 $C_{15}H_{26}$ Ber. C 87,30 H 12,71%
 Gef. „ 87,60 „ 12,48%

Es liegt also das Dihydro-cadinen (XXI) vor.

Ozonisation des Dihydro-cadinens (XXI).

8 gr des oben gewonnenen Dihydro-cadinens wurden in 80 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung mit Ozon abgesättigt. Das Ozonid blieb gelöst und wurde durch Absaugen im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das als zähe Masse zurückbleibende Produkt wurde mit 20 cm³ Wasser 2 Stunden im Ölbad auf 120° erhitzt, in Äther aufgenommen und durch Schütteln mit Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Jeder dieser Anteile wurde noch eine Stunde im Ölbad mit 5-proz. Natronlauge zur Zerstörung etwa vorhandener Peroxyde gekocht und nach der üblichen Aufarbeitung im Hochvakuum destilliert. Aus dem 5 gr betragenden sauren Anteil konnte keine eingermassen einheitliche Verbindung isoliert werden. Der Sdp. desselben liegt zwischen 115° und 170° (0,2 mm) und die Analyse zweier bei ca. 140° (a) und 160° (b) 0,2 mm siedender Fraktionen deutet darauf hin, dass ein Gemisch der erwarteten Ketonsäure und des sehr beständigen Peroxyds derselben vorliegt¹⁾:

	$C_{15}H_{26}O_2$	Ber. C 70,9	H 10,2%
(Ketonsäure von XXIV)			
	$C_{15}H_{26}O_4$	Ber. „ 66,7	„ 9,6%
(Peroxyd des obigen)			
	a) Gef. „	68,2	„ 9,8%
	b) „ „	68,1	„ 9,5%

Ein kristallisiertes Semicarbazon konnte aus diesen Fraktionen nicht erhalten werden.

Der neutrale Teil wurde in zwei Fraktionen zerlegt:

a) Sdp. ca. 110° (0,2 mm), farbloses dickflüssiges Öl.

0,0908 gr Subst. gaben 0,2498 gr CO_2 und 0,0868 gr H_2O
 $C_{15}H_{26}O_2$ (XXIV) Ber. C 75,56 H 10,99%
 Gef. „ 75,06 „ 10,69%

b) Sdp. ca. 145° (0,2 mm), schwach gefärbtes zähflüssiges Öl.

0,1151 gr Subst. gaben 0,3033 gr CO_2 und 0,1030 gr H_2O
 $C_{15}H_{26}O_3$ Ber. C 70,81 H 10,30%
 (Peroxyd von XXIV) Gef. „ 71,88 „ 10,01%

¹⁾ Die Behandlung mit 5-proz. Natronlauge war zu dessen Zerlegung anscheinend nicht energisch genug.

In der Fraktion a) liegt wohl der Keto-aldehyd und in der Fraktion b) das entsprechende Peroxyd vor. Aus keiner dieser Substanzen konnte ein krystallisiertes Semicarbazon gewonnen werden.

Ozonisation des Cadinols.

Das Cadinol wurde in Portionen von 20 gr in 200 cm³ tiefsiedenden Petroläthers (der von ungesättigten Bestandteilen frei war) gelöst und bei 0° ein Ozonstrom durchgeleitet, der durch Waschen mit 5-proz. Natronlauge und konz. Schwefelsäure gereinigt war¹⁾. Das Ozonid fällt dabei als dicke gelbliche Masse aus. Nachdem eine herausgenommene Probe der Petrolätherlösung gegen Brom gesättigt war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt und der Rückstand mit dem dreifachen Volumen Wasser zunächst auf 100° und dann 3 Stunden auf 120° erhitzt. Die von drei solchen Versuchen gesammelte Substanz wurde in Äther aufgenommen und durch Schütteln mit Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Der neutrale Teil wurde dann noch mit 10-proz. Natronlauge 1 Stunde zur Zersetzung vorhandener Peroxyde gekocht und in Äther aufgenommen.

A. Untersuchung der neutralen Ozonidsaltprodukte.

Die so aus 60 gr Cadinol nach dem Verdampfen des Äthers erhaltenen 40 gr öligere Produkte wurden mehrmals zunächst im Hochvakuum und dann bei 12 mm fraktioniert. Zur Orientierung sei das quantitative Ergebnis der ersten Fraktionierung angeführt:

1. 100 bis 140° (0,2 mm) 12 gr helles, dünnflüssiges Öl.
2. 140 bis 160° (0,2 mm) 13 gr helles, ziemlich dickflüssiges Öl.
3. 160 bis 175° (0,2 mm) 11 gr schwach gefärbtes, dickflüssiges Öl.

In analysenreiner Form konnte durch Fraktionierung nur eine bei 180 bis 184° (12 mm) siedende Substanz erhalten werden. Diese besteht danach wahrscheinlich aus dem ungesättigten Ketonalkohol VII bzw. VIII:

0,1289 gr Subst. gaben 0,3606 gr CO₂ und 0,1181 gr H₂O

0,0963 gr Subst. gaben 0,2686 gr CO₂ und 0,0909 gr H₂O

0,0187 gr Subst. gaben in 0,2482 gr Campher eine Smp.-Depression von 15°.

$C_{15}H_{24}O_2$ (VII bzw. VIII)	Ber. C 76,21	H 10,24%	Mol.-Gew. 236
	Gef. „ 76,31; 76,10	„ 10,25; 10,56%	„ „ 201

Die tiefer, zwischen 150 bis 170° (12 mm) siedenden Anteile bestehen nach der Analyse wohl aus einem Gemisch dieses Ketonalkohols und des Wasserabspaltungsprodukts desselben $C_{15}H_{22}O$ (IX bzw. X).

Dieses zweifach ungesättigte Keton konnte aus dem bei 180 bis 184° (12 mm) siedenden Ketonalkohol in annähernd analysenreiner Form gewonnen werden. Letzterer wurde mit dem dreifachen Gewicht 95-proz. Ameisensäure eine Stunde gekocht, mit Wasser gefällt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit

¹⁾ Vergl. C. Harries, B. 45, 936 (1912).

Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Die bei 140 bis 145° (12 mm) als farbloses dünnflüssiges Öl siedende Hauptfraktion wurde näher untersucht:

0,0839 gr Subst. gaben 0,2519 gr CO₂ und 0,0761 gr H₂O
 0,0187 gr Subst. gaben in 0,2215 gr Campher eine Smp.-Depression von 17°.
 C₁₅H₂₂O (IX bzw. X) Ber. C 82,53 H 10,13% Mol.-Gew. 218
 Gef. „ 81,91 „ 10,15% „ „ 199

Von keiner der beschriebenen neutralen Verbindungen konnte ein krystallisiertes Semicarbazon erhalten werden. Gegen Brom in Schwefelkohlenstoff verhalten sich alle Fraktionen ungesättigt.

B. Oxydation der neutralen Ozonspaltprodukte mit Braunstein und Schwefelsäure.

Keton C₁₅H₂₂O (IX bzw. X). 4 gr des oben erhaltenen Produktes wurden mit 125 gr Schwefelsäure und 150 gr Wasser gekocht und dazu 90 gr Braunstein eingetragen. Nach zweitägigem Kochen wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, vom unveränderten Braunstein abfiltriert und die wässrige Lösung mit Äther erschöpfend extrahiert. Das Extrakt wurde über das Silbersalz durch Kochen mit Methyljodid in die Methylester übergeführt und diese im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Das gesamte Produkt sott zwischen 160 bis 180° (0,3 mm) und lieferte beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol reinen Mellophansäure-methylester, der bei 128° schmolz und mit einem gleich schmelzenden Vergleichspräparat keine Depression gab.

0,0822 gr Subst. gaben 0,1652 gr CO₂ und 0,0352 gr H₂O
 C₁₄H₁₄O₈ Ber. C 54,18 H 4,54%
 Gef. „ 54,83 „ 4,78%

Fraktion 3, vom Abschnitt A, Sdp. 160 bis 175° (0,2 mm) (enthält vielleicht XI). Diese Substanz wurde in der gleichen Weise mit Braunstein oxydiert und aus dem Oxydationsprodukt wurden die Methylester hergestellt. Die bei 140 bis 150° (0,3 mm) siedende Esterfraktion krystallisiert beim Aufnehmen in wenig Methylalkohol nicht und wurde daher durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 140° verseift. Nach dem Verdampfen der Salzsäure im Wasserbade wurde der feste Rückstand aus Aceton-Benzol umkrystallisiert. Das erhaltene Krystallpulver schmolz bei 226° und gab mit Trimellithsäure keine Smp.-depression. Die höher zwischen 160 bis 180° (0,3 mm) siedenden teilweise erstarrenden Esterfraktionen lieferten beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol den bei 128° schmelzenden Mellophansäure-methylester, der mit einem Vergleichspräparat dieser Substanz keine Smp.-depression gab.

0,0884 gr Subst. gaben 0,1750 gr CO₂ und 0,0371 gr H₂O
 C₁₄H₁₄O₈ Ber. C 54,18 H 4,54%
 Gef. „ 54,04 „ 4,69%

C. Untersuchung der sauren Ozonidspaltprodukte.

Aus 60 gr Cadinol wurden 15 gr saurer Ozonidspaltprodukte erhalten. Dieselben neutralisierte man mit Natronlauge und führte sie durch Eingiessen in Silbernitratlösung in die Silbersalze über. Letztere wurden scharf getrocknet und durch Kochen mit Methyljodid in absolut-ätherischer Lösung in die Methyl ester umgewandelt. Die Hauptmenge der Ester sott nach dreimaligem Fraktionieren bei 140 bis 145° (0,2 mm) als schwach gefärbtes dickflüssiges Öl, das kein krystallisiertes Semicarbazon lieferte.

0,1085 gr Subst. gaben 0,2706 gr CO₂ und 0,0909 gr H₂O

0,1342 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,1190 gr AgJ

C₁₅H₂₆O₄ Ber. C 68,04 H 9,28 CH₃O 11,00%

Gef. „ 68,05 „ 9,37 „ 11,70%

(Peroxyd des Methyl esters von XVI)

Die Substanz gab mit Kaliumjodid die Peroxydreaktion und war gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigt. Um aus dem anscheinend vorliegenden Peroxyd des Ketonsäure-methyl esters die Ketonsäure selbst zu gewinnen, wurde das Produkt mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit soviel Wasser versetzt, dass eine 10-proz. Kalilauge entstand, und dann 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Sättigen mit Ammonsulfat wurde mehrmals mit Äther ausgezogen und die nach dem Abdestillieren der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung erhaltenen Säuren im Hochvakuum destilliert. Das Destillat gab keine Peroxydreaktion mehr. Zur Analyse wurde ein bei ca. 140° (0,3 mm) siedender Anteil von der Hauptfraktion abgetrennt:

0,0976 gr Subst. gaben 0,2557 gr CO₂ und 0,0829 gr H₂O

C₁₅H₂₄O₃ (XVI) Ber. C 71,36 H 9,59%

Gef. „ 71,48 „ 9,50%

Die gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigte Substanz gab kein krystallisiertes Semicarbazon.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Quelques nouveaux dérivés du butylène-1,2

par Marcel de Montmollin et Pascal Matile.

(29. XII. 23.)

Des recherches dont nous espérons publier prochainement les premiers résultats ayant exigé la préparation de certains dérivés du butylène-1,2 et notamment les chlorhydrines et bromhydrines, nous ne voulons pas renvoyer davantage l'exposé de la préparation de ceux de ces corps qui n'ont pas encore été décrits.

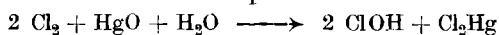
Il va de soi que des travaux se basant sur de telles substances sont actuellement grandement facilités par le fait que l'alcool butylique normal¹⁾ est devenu un réactif des plus accessible grâce à sa préparation industrielle par voie biochimique.

Nous sommes partis du butylène-1,2 préparé par la méthode de *Senderens*²⁾ en déshydratant l'alcool butylique normal par le phosphate d'aluminium à 320°, méthode permettant d'obtenir très facilement de grandes quantités du corps désiré, exempt d'isomères, l'isobutylène étant retenu comme l'indique l'auteur, par l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau.

α-Chlorhydrine du butylène, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

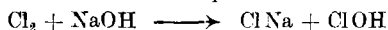
L'acide hypochloreux nécessaire fut préparé par différentes méthodes:

Par l'action du chlore sur une suspension d'oxyde mercurique dans l'eau en agitant et refroidissant, nous avons obtenu des rendements bruts de 95% calculés suivant l'équation:



(On sait que par voie sèche on ne dépasse guère le 50%.)

Cependant la méthode de *Sandmeyer*³⁾, consistant à saturer de chlore une solution de soude caustique en refroidissant:



se révéla plus pratique encore.

Enfin nous avons aussi expérimenté l'élégante méthode indiquée récemment par *Detoeuf*⁴⁾: scission hydrolytique de la monochlorurée, méthode qui donna également d'excellents résultats.

Ajoutons enfin que l'obligation de mettre en œuvre des solutions pures d'acide hypochloreux est heureusement exclue dans notre cas.

¹⁾ Nous tenons à remercier ici la maison „*Prodor S. A.*“ à Genève et les „*Distilleries des deux Sèvres*“ à Melle qui ont bien voulu mettre ce produit à notre disposition à titre gracieux.

²⁾ Bl. [4] 1, 692 (1907).

³⁾ B. 18, 1767 (1885).

⁴⁾ Bl. [4] 31, 102 et 171 (1922).

L'expérience a démontré, en effet, que ni les rendements ni la composition du produit brut ne sont influencés par le degré de pureté du réactif.

Ceci est d'importance puisque, en dépit de nos soins, la purification de solutions d'acide hypochloreux par distillation sous pression réduite occasionna toujours une perte par décomposition d'environ 50%¹⁾.

L'absorption du butylène dans l'acide hypochloreux se fait en agitant et refroidissant. La solution limpide d'abord se trouble peu à peu et des gouttelettes huileuses se séparent. On décante, sépare, sature la partie aqueuse de sel de cuisine, extrait à l'éther et sèche sur du sulfate de sodium. L'éther chassé par distillation, le produit brut total est alors fractionné dans le vide, puis à pression ordinaire.

La chlorhydrine²⁾ bout à 141°: liquide incolore, à odeur non piquante, rendement 40 à 50% (par rapport au butylène employé).

0,1316 gr. ont donné	0,1737 gr. ClAg
0,1566 gr. „ „	0,2062 gr. ClAg
C ₄ H ₉ OCl calculé Cl	32,72%
trouvé „	32,65; 32,58%

La constitution a été prouvée par oxydation au moyen du mélange chromique; on obtient la 1-chlorméthyl-éthyl-cétone (point d'ébullition 135—137°).

A côté de la chlorhydrine, on obtient, comme produits secondaires: le dichlorobutane-1,2; la 1-chlorméthyl-éthyl-cétone et des produits chlorés supérieurs non identifiés.

Le *dichlorobutane* obtenu bout à 121—122°.

0,1854 gr. ont donné	0,4168 gr. ClAg
C ₄ H ₈ Cl ₂ calculé Cl	55,90%
trouvé „	55,62%

Son identification en tant que produit 1,2-dichloré est exposée ci-après.

La *chlorméthyl-éthyl-cétone* CH₃ · CH₂ · CO · CH₂Cl a un point d'ébullition (135 à 137°)³⁾ très voisin de celui de la chlorhydrine (141°). Ceci explique les difficultés que présente leur séparation par distillation fractionnée. Aussi étudions-nous, pour l'avenir, un moyen chimique de séparation.

Son odeur est très piquante. Elle donne avec la phénylhydrazine un dérivé jaune cristallin (point de fusion: avec décomposition, 210 à 215°) qui sera étudié plus loin.

¹⁾ La meilleure méthode de préparation de solutions de ClOH pur, en toutes concentrations, reste à nos yeux celle consistant à dissoudre Cl₂O dans l'eau (voir *O. Billeter*, *Helv.* **1**, 486 (1918)).

²⁾ *Grabowsky* et *Saybzeff* (*A.* **179**, 328 (1875)) signalent cette substance, mais sans l'isoler.

³⁾ *Kling* indique 134 à 136°. *Bl.* [3] **33**, 325 (1905).

Dichlorobutane-1,2, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Ce corps a été obtenu mais non décrit par *W. H. Perkin jr.*¹⁾ par chloruration du chlorure de butyle normal; son point d'ébullition serait d'environ 125°. Nous avons donc dû le préparer dans le but d'identifier le dérivé dichloré dont il est question ci-dessus.

On recevait simultanément dans un flacon contenant de l'eau et muni d'un agitateur, du chlore et du butylène. L'huile formée et décantée, était lavée avec du carbonate de sodium, puis avec de l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et distillée; point d'ébullition (28 mm): 31°; point d'ébullition (725 mm): 121—122°; liquide incolore à odeur non désagréable.

0,1995 gr. ont donné 0,4495 gr. ClAg
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ calculé Cl 55,90%
 trouvé „ 55,62%

L'identité de ce corps avec le dérivé ci-dessus décrit est donc évidente.

Il se forme en même temps un *trichlorobutane* (probablement: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$); point d'ébullition (28 mm): 62—63°; point d'ébullition (725 mm): 165—168°.

0,2468 gr. ont donné 0,6556 gr. ClAg
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$ calculé Cl 65,94%
 trouvé „ 65,72%

Bromhydrine du butylène, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

L'acide hypobromeux préparé à voie humide au moyen de brome et d'oxyde mercurique, fut additionné au butylène de la même manière que l'acide hypochloreux. La bromhydrine extraite à l'éther fut fractionnée dans le vide: liquide incolore à odeur non piquante; point d'ébullition (11 mm): 56—58°.

0,1259 gr. ont donné 0,1540 gr. BrAg
 0,1634 gr. „ „ 0,1997 gr. BrAg
 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OBr}$ calculé Br 52,29%
 trouvé „ 52,05; 52,01%

La formule de constitution fut établie comme précédemment: par oxydation au moyen du mélange chromique on obtient la bromométhyl-éthyl-cétone; point d'ébullition: 145°²⁾.

En outre, par déshydratation au moyen d'anhydride phosphorique on obtient un mélange de bromobutènes ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CHBr}$ et $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$; point d'ébullition: 95—102°).

Ici de nouveau en même temps que la bromhydrine il se forme: la *1-bromométhyl-éthyl-cétone*, liquide incolore à odeur très piquante point d'ébullition (11 mm): 42—44°; point d'ébullition (725 mm): 145°.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 616 (1912).

²⁾ Van Reymenant, C. 1901, I. 95.

cétone à partir de laquelle la phénylhydrazine nous a également donné une belle substance cristalline jaune, fondant avec décomposition à 200—205°, et dont il est question ci-après.

On retrouve aussi du dibromobutane-1,2 ainsi que des produits bromés supérieurs.

Dans la fraction du point d'ébullition 79—80° nous avons identifié une *bromhydrine monobromée*:

0,1849 gr. ont donné	0,2982 gr. BrAg
C ₄ H ₈ OBr ₂	calculé Br 68,96%
	trouvé „ 68,65%

Etude des produits obtenus par l'action de la phénylhydrazine sur la chloro- et la bromo-méthyl-éthyl-cétone.

Sur la cétone chlorée: la belle substance jaune dont il a déjà été question ci-dessus, recristallisée dans l'acide acétique glacial, se présente sous l'aspect de paillettes cristallines d'un beau jaune d'or.

0,1826 gr. ont donné	35,6 cm ³ N ₂ (24°, 725 mm), soit 21,38%
0,1549 gr. ont donné	30,7 cm ³ N ₂ (23°, 723 mm), soit 21,74%

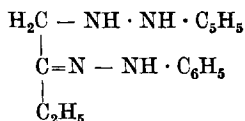
Sur la cétone bromée: la substance obtenue est d'un aspect nettement différent. Recristallisée également dans l'acide acétique glacial, elle forme des cristaux beaucoup plus fins et d'un jaune plus verdâtre.

0,1986 gr. ont donné	37,65 cm ³ N ₂ (24°, 728 mm), soit 20,87%
0,1863 gr. ont donné	35,4 cm ³ N ₂ (22°, 725 mm), soit 20,97%

L'identification définitive de ces deux substances n'étant pas encore terminée, nous nous bornons, pour le moment, aux remarques suivantes:

1. Les chloro- et bromo-méthyl-éthyl-phénylhydrazones auxquels on pouvait s'attendre doivent être d'emblée exclus, puisque le calcul donne pour le dérivé chloré: 14,25 % de N et pour le dérivé bromé 11,62.

2. Puisqu'on obtient un peu moins du double de la quantité d'azote attendue, il faut en conclure, que 2 mol. de phénylhydrazine ont réagi. On doit donc avoir à faire soit à une osazone (N calc. 21 %) soit à une phénylhydrazido-phénylhydrazine (N calc. 20,9 %) de la constitution suivante:



3. La première solution est exclue, vu que la butanolal-bis-phénylhydrazone (osazone de l'éthyl-cétol) a été décrite par Wolff¹⁾ comme un corps fondant à 116°.

Il reste donc la deuxième solution qui semble devoir être admise.

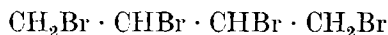
¹⁾ A. 288, 20 (1905).

Mais la raison pour laquelle nos deux cétones chlorées et bromées ne donnent pas le même produit reste inexplicquée. Nous espérons être à même d'éclaircir ce point dans une prochaine publication.

La bromhydrine du butylène-1,2 s'obtient aussi à partir du 1,2-dibromobutane, en passant par le diacétate, mais avec un mauvais rendement¹⁾.

Diacétate de butylène, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)$.

Le dibromobutane a été préparé par absorption du butylène-1,2 dans le brome, en refroidissant. Il se forme en même temps environ 5% de tribromobutane $\text{CH}_3 \cdot (\text{CHBr})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$; point d'ébullition (10 mm): 104—105°, et un peu de tétrabromobutane



point de fusion: 118—119°.

Pour obtenir le diacétate nous avons chauffé pendant 4 heures à l'ébullition le dibromobutane avec l'acétate de potassium fondu et pulvérisé, et un peu d'acide acétique glacial.

Le diacétate obtenu avec un rendement de 30% est un liquide incolore à odeur agréable; point d'ébullition: 196—199°.

0,1719 gr. subst. ont donné 0,3497 gr. CO_2 et 0,1258 gr. H_2O

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ calculé C 55,18 H 8,04%

trouvé „ 55,48 „ 8,18%

Dans la réaction ci-dessus, en même temps que le diacétate, il se forme, en grande quantité (43%), du *bromobutène* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}=\text{CH}$; ce dernier corps prenant naissance par l'action de potasse alcoolique sur le dibromobutane.

Bromo-acétate de butylène, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$

Ce corps se forme quand on sature d'acide bromhydrique gazeux le diacétate, sans refroidir: liquide légèrement jaunâtre, à odeur agréable; point d'ébullition (15 mm): 76°.

0,1813 gr. subst. ont donné 0,1735 gr BrAg

0,1731 gr. subst. ont donné 0,1684 gr BrAg

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ calculé Br 41,03%

trouvé „ 41,07; 41,39%

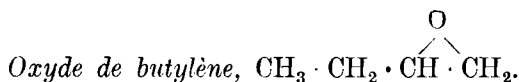
Ce corps saponifié par ébullition avec l'alcool méthylique pendant 6 heures, donne la bromhydrine; point d'ébullition (13 mm): 58°.

0,2170 gr. subst. ont donné 0,2650 gr. BrAg

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OBr}$ calculé Br 52,29%

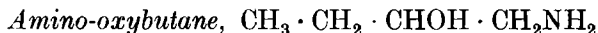
trouvé „ 51,96%

¹⁾ Cette méthode a été appliquée à l'éthylène par *Henry*, Bull. acad. roy. Belg. 1901, 235; 1906, 495.



Ce corps s'obtient par introduction de la chlorhydrine ou de la bromhydrine du butylène dans une solution concentrée de potasse caustique; l'oxyde distille, rectifié, il bout à 58,5 à 59°: liquide incolore à odeur agréable.

0,2222 gr. ont donné 0,5415 gr. CO₂ et 0,2194 gr. H₂O
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ calculé C 66,66 H 11,11%
 trouvé „ 66,49 „ 11,05%



5 gr. d'oxyde de butylène furent mélangés à un litre d'ammoniaque à 25% et abandonnés un jour à la température de l'eau courante. Par distillation et rectification, on obtient un liquide épais presque incolore à odeur d'amine; point d'ébullition: 168—170°. Nous l'avons identifié à l'amino-oxybutane obtenu par réduction du nitrobutanol¹⁾.

L'étude de ces corps dont, nous le disions en débutant, diverses applications seront indiquées ultérieurement, est poursuivie. Nous cherchons notamment les conditions permettant leur préparation en grandes quantités. Pour la bromhydrine, nous étudions entre autres l'application de la méthode de *Read* et *Hook*²⁾ par simple introduction de l'alcoylène dans l'eau de brome.

Nous avons en outre préparé la chlorhydrine β ,



(dont nous avons aussi besoin pour nos recherches) à partir de la chlorhydrine α . Ce «renversement» de la chlorhydrine peut se faire de manière relativement aisée en remplaçant le chlore de la chlorhydrine α par le groupe acétyle, puis en chlorant le butylène-glycol monoacétylé ainsi obtenu par le chlorure de thionyle et enfin en chassant l'acétyle par ébullition avec l'alcool méthylique³⁾.

Ces opérations seront décrites dans un prochain mémoire.

¹⁾ *Tordoir*, Bull. acad. roy. Belg. **1901**, 695.

²⁾ Soc. **117**, 1214 (1920).

³⁾ Voir *Henry*, Bull. acad. roy. Belg. **1902**, 445 et 535.

Studien über Arylazide.

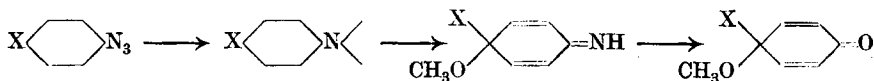
Dritte Mitteilung.

Chinoläther aus p-methylierten Arylaziden

von Eug. Bamberger und Jos. Brun.

(28. VII. 23.)

Die Theorie des Gegenstands ist in früheren Mitteilungen behandelt¹⁾.



Im folgenden wird nachgewiesen, dass aus p-methylierten Arylaziden Iminochinoläther entstehen, die in Form der entsprechenden Chinoläther in reinem Zustand abgeschieden wurden. Die Isolierung der Iminochinoläther selbst bildet den Gegenstand der unmittelbar folgenden (vierten) „Mitteilung über Arylazide“²⁾. Einzelheiten findet man in der Dissertation von Jos. Brun³⁾ „Über die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Aryldiazoimide“ und Ad. Hartman⁴⁾ „Über die Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Arylhydroxylamine und Arylazide“.

2,4-Xylyl-1-azid $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{N}_3$, Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure⁵⁾.

200 gr Xylylazid werden in 40 Portionen von je 5 gr mit der 3½ bis 4-fachen Menge alkoholischer Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure und 2 Vol. über Kalk destillierter Alkohol) bei Zimmertemperatur in halbstündigen Abständen kräftig durchgeschüttelt. Der sofort unter Stickstoffentwicklung beginnenden Temperaturerhöhung ist durch rechtzeitige Kühlung mit Eiswasser möglichst vorzubeugen. Die nach einiger Zeit aufgehörende Gasentwicklung setzt bei schwachem Anwärmen auf 30 bis 35° wieder ein und hört nach weiteren 1½ Std. endgültig auf.

Die Lösung wird (portionenweis) unter vermindertem Druck vom Alkohol befreit, indem durch stetigen Zusatz von Wasser die Konzentration der Schwefelsäure verhindert wird. Flüchtige Anteile werden in zwei gekühlten Vorlagen kondensiert; im Kolben hinterbleibt eine

¹⁾ A. 424, 239 (1921) Tabelle A, sub. IV; s. a. sub. III, p. 237. Literaturzitate ibid. 239, 237.

²⁾ Vgl. die erste und zweite Mitteilung über Arylazide, Helv. 6, 935, 942 (1923). S. Note 2 der ersten Mitteilung über Arylazide, Helv. 6, 935 (1923).

³⁾ Zürich 1902, p. 78—119.

⁴⁾ Zürich 1905, p. 102—108. Vgl. S. 120, Note 1 dieser Mitteilung.

⁵⁾ Exp. Beleg zu Ann. 424, 275. Tabelle B XX, 1a. Parallelversuch zu XX, 1 (1921).

braunrote Flüssigkeit. Die in das Kühlrohr und die Siedekapillare hinaufdestillierten sowie die im Kolben abgeschiedenen Krystalle (Filtrat *D*) werden gemeinsam auf Ton gestrichen (0,9 gr), mit Dampf destilliert (0,5 gr, Smp. 105 bis 106°) und aus Gasolin umkrystallisiert. Farblose, dünne Tafeln von quadratischem Habitus oder (aus Alkohol) gerippte Platten; meist Durchwachsungszwillinge, identisch mit p-Xylohydrochinon-diäthyläther ($\text{CH}_3 \cdot \overset{1}{\text{O}}\overset{2}{\text{A}} \cdot \overset{5}{\text{O}}\overset{4}{\text{A}} \cdot \text{CH}_3$) (Smp. 106° bis 107°¹).

0,1122 gr Subst. gaben 0,3055 CO₂ und 0,0959 H₂O
 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ Ber. C 74,23 H 9,28%
 Gef. „ 74,24 „ 9,50%

Die Identität wurde analytisch (durch Zerlegung in Äthyljodid und p-Xylohydrochinon vom Smp. 209 bis 210°) und synthetisch (durch Äthylierung von p-Xylohydrochinon mit alkoholischem Kali und Äthyljodid) bestätigt²).

Das Filtrat *D* hinterlässt beim Verdunsten ein Öl, das nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (*a*), von überschüssiger Natronlauge (*b*) und schliesslich nach folgeweitem Ansäuern und Alkalisieren mit Soda (*c*) ausgeäthert wird. Der Rückstand von *a* (5,1 gr) erstarrt nach längerem Stehen in der Kälte grossenteils krystallinisch. Die abgesaugten Krystalle lassen sich durch kochendes Wasser in den darin kaum löslichen p-Xylohydrochinon-diäthyläther (0,2 gr) und in p-Xylochinon ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \overset{3}{\text{O}} \cdot \overset{5}{\text{O}}$) (0,8 gr. gelbe Nadeln, Chinongeruch, Smp. 123°) zerlegen³).

0,1297 gr Subst. gaben 0,3363 CO₂ und 0,0695 H₂O
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ Ber. C 70,95 H 5,88%
 Gef. „ 70,55 „ 5,93%

Aus dem vom Krystallgemisch abgesaugten Öl wurden weitere Mengen Xylohydrochinon-diäthyläther (etwa 0,2 gr) und Xylochinon (0,1 gr) in reinem Zustand isoliert, während die ölig bleibenden Teile (etwa 1 gr.) mit *A*₁ (s. später) vereinigt wurden.

Die Rückstände von *b* (0,3 gr, nach Xylidin riechend) und von *c* (0,05 gr) werden mit *B* und *C* (s. unten) gemeinsam verarbeitet.

Die im Kolben nach Entfernung des Alkohols verbliebene Flüssigkeit haben wir nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure, bis kein Xylochinol mehr im Extrakt⁴) (*A*) nachweisbar war, mit Äther extrahiert, unter Eiskühlung mit überschüssiger konz. Natronlauge versetzt (Abscheidung schwarzer, zu filtrierender Klumpen (2,5 gr)), abermals extrahiert (*B*) und schliesslich nach folgeweitem Zusatz von Schwefel-

¹) Städel und Hölz, B. 18, 2932 (1885).

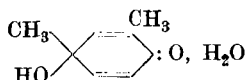
²) Näheres Brun, Diss. S. 83—85.

³) Zur Hauptsache offenbar während der Verarbeitung aus dem Xylohydrochinon entstanden.

⁴) Während der Extraktion bildete sich bis zum nächsten Morgen offenbar infolge der Hydrolyse des Iminoxylochinols von neuem Xylochinol.

säure und Pottasche zum dritten Male ausgeäthert (C), ohne dass in diesem letzten Extrakt ein aminophenolartiger Stoff nachzuweisen war.

Das 7 bis 8 Liter betragende A wurde vor dem Trocknen auf $\frac{1}{4}$ eingeeengt, von gelbbraunen Nadeln K¹⁾ (6 gr) filtriert, getrocknet und vom Äther befreit. Der Rückstand (104 gr.) lässt sich durch 30-maliges Ausziehen mit je 50 cm³ Wasser von 60 bis 70° zerlegen; da das wasserlösliche Öl durch's Filter ging, musste jedesmal etwas Äther zugefügt werden. Ätherische Schicht A₁, wässrige W. Letztere wird bei vermindertem Druck unter Einschaltung zweier gekühlter Vorlagen auf $\frac{1}{4}$ konzentriert und dem Kondensat mit Äther 3,5 gr eines bald teilweise erstarrenden Öls entzogen. Die auf Ton abgesaugten Krystalle sind fast reines p-Xylochinon (1,8 gr, Smp. 120 bis 122°); der Toninhalt (1,5 gr) kommt zu A₁. Die von leicht flüchtigen Stoffen teilweise befreite wässrige Lösung — auf dem Wasserbad in flachen Schalen eingedunstet und von reichlich ausgeschiedenen Harzen filtriert — setzt beim Stehen in der Kälte bald glänzende Nadeln von fast reinem 2,4-Dimethylchinolhydrat



ab (Smp. nach dem Trocknen im Vakuum über H₂SO₄ 72 bis 73° statt 74°; alle typischen Reaktionen; Smp. des p-Nitrophenyl-azo-xylyls 128 bis 129°²⁾). Ausbeute nach Aufarbeitung der Mutterlauge 10 gr.

0,1363 gr Subst. gaben 0,3481 CO₂ und 0,0922 H₂O

C₉H₁₀O₂ Ber. C 69,56 H 7,25%

Gef. „ 69,65 „ 7,52%

Das als Rückstand von A₁ hinterbleibende, dickflüssige, braunrote Öl wird zum Zweck der Reduktion des darin enthaltenen p-Xylochinons in Wasser suspendiert, mit Schwefeldioxyd behandelt, der abgestuften Dampfdestillation unterworfen und die Kondensate (1, 2, 3) — sofern sie nicht Krystalle enthalten — mit Äther ausgezogen. 1. ergibt 20,5 gr gelbrotes Öl, das durch Schütteln mit 2-n. Natronlauge

¹⁾ Diese (Smp. 255–260°) lassen sich mittels Natronlauge in weisse, seideglänzende, bei 93–94° schmelzende, in überschüssiger Lauge lösliche Nadeln verwandeln, die von Äther, Gasolin, absol. Alkohol leicht, von Wasser wenig aufgenommen werden. Säuert man ihre alkalische Lösung an, so fallen weisse, mikrokristallinische, in Äther schwer lösliche Flocken vom Smp. 260 bis 265° aus — anscheinend identisch mit K. Aus erkaltendem Amylalkohol erscheinen sie in schwach seideglänzenden, haarfeinen, gitterartig angeordneten Nadeln, die unter Zersetzung und teilweiser Sublimation bei 280 bis 282° schmelzen, schwer in Äther, Benzol, Ligroin löslich sind und sich ebenfalls in überschüssiger Lauge lösen; aus dieser lässt sich durch 2–3malige Extraktion die bei 93 bis 94° schmelzende Substanz völlig wieder ausschütteln. Es scheint, dass die hochschmelzenden Krystalle von der Lauge nicht als solche, sondern unter Umwandlung in die niedrig schmelzenden, in Äther leicht löslichen aufgenommen werden. Näheres über diese nicht aufgeklärten Verhältnisse (Lacton und zugehörige Säure?) s. *Brun.* Diss. S. 103–108. Dort auch die Analysen beider Verbindungen.

²⁾ B. 33, 3656 (1900); 35, 1425 (1902).

in saure (5,5 gr = α) und neutrale Stoffe (13,4 gr = β) zerlegt wird. In 2 sind glänzende Blättchen von Xylohydrochinon-diäthyläther suspendiert (Smp. 103 bis 104°; etwa 0,1 gr), deren Filtrat, 3,2 gr enthaltend, wiederum mit 2-n. Natronlauge in Saures (1 gr = α') und Neutrales (2 gr = β') getrennt wird. 3. enthält in 1 Liter Kondenswasser nur 0,5 gr Ätherlösliches, darunter Spuren von (mit etwas warmem Wasser ausziehbarem) 2,4-Dimethylehinol und — ausser viel Harz — ein alkalilösliches Öl, das mit α' vereinigt wird.

Der Dampfdestillationsrückstand wird heiss filtriert (Filtrat = F) und der Filterinhalt (16 gr) wiederholt mit verdünnter Natronlauge verrieben. Unter Hinterlassung eines schwarzen, amorphen Pulvers (5 gr) geht eine Säure in Lösung, die durch Salzsäure in braunen, amorphen Flocken (8 gr.) ausgefällt und nach der „Reinigung“¹⁾ in aschefreiem Zustand analysiert wurde:

0,1151 gr gaben 0,3146 CO₂ und 0,0706 H₂O. Gef. C 74,55 H 6,78%
aus welchen Zahlen sich die Formel C₁₇H₂₀O₅ berechnet, auf die wir selbstredend keinen Wert legen.

F gibt an Äther 5 gr einer braunen Krystallkruste ab, aus der durch zweimalige Krystallisation aus heissem Wasser (Zusatz von Tierkohle und schwefliger Säure) 3,2 gr reines p-Xylohydrochinon CH₃ · CH₃ · OH · OH (Smp. 211 bis 212°) gewonnen werden.

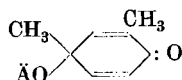
0,1130 gr Subst. gaben 0,2888 CO₂ und 0,0764 H₂O
C₈H₁₀O₂ Ber. C 69,68 H 7,24%
Gef. „ 69,72 „ 7,51%

Es ist offensichtlich während der Verarbeitung durch Umlagerung von Xylochinol entstanden. β und β' , ein hellgelbes Öl von angenehm ätherischem Geruch (vereinigt 15,4 gr) ergeben bei der Destillation unter einem Druck von 14 mm:

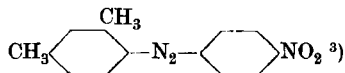
I. 96 bis 97° (3,5 gr); II. 97 bis 98° (2,8 gr); III. 98 bis 100° (2,6 gr); IV. 100 bis 104,5° (1,6 gr). Analyse von II:

0,1431 gr Subst. gaben 0,3779 CO₂ und 0,1067 H₂O
C₁₀H₁₄O₂ Ber. C 72,28 H 8,43%
Gef. „ 72,04 „ 8,32%

Das Öl ist identisch mit dem aus C₆H₃CH₃CH₃NH(OH) und schwefelsäurehaltigem Alkohol²⁾ erhaltenen 2,4-Xylochinol-äthyläther



und verwandelte sich daher bei der Einwirkung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin unter Abspaltung von Alkohol in p-Nitrophenylazo-xylyl



¹⁾ Brun. Diss. S. 94.

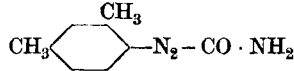
²⁾ B. 40, 1912 (1907).

³⁾ B. 33, 3656 (1900); 35, 1425 (1902); 40, 1913 (1907).

(Smp. 128 bis 129°); direkt identifiziert mit dem aus 2,4-Dimethylchinol und p-Nitrophenylhydrazin dargestellten Präparat

N Ber. 16,47% Gef. 16,51%

und bei der Einwirkung von Semicarbazid in p-Xylyl-azo-carbonamid¹⁾

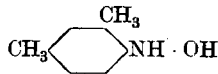


(Smp. 136 bis 137°)

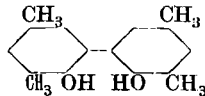
N Ber. 23,72% Gef. 23,60%

Dem Destillationsrückstand (etwa 3,9 gr) lassen sich durch Dampfdestillation weitere Ölmengen entziehen, die bei der Behandlung mit 2-n. Natronlauge noch 1 gr xylenolartig riechendes Öl ergaben (es wurde mit α und α' vereinigt), während die neutralen Anteile (0,8 gr) mit obiger Vakuumfraktion IV vereinigt wurden.

Die alkalilöslichen Anteile von A_1 , d. h. α und α' , werden einer nochmaligen Dampfdestillation unterworfen, bei der zuerst nur Öltröpfchen, dann auch Krystalle übergehen (1 gr, Smp. 130 bis 135°, leicht löslich in Ätznatron), die abgesaugt und folgeweise aus warmem Gasolin und verdünntem Alkohol umgelöst werden. Farblose, glänzende Nadeln von konstantem Smp. 137,5 bis 138°, die sich bei direktem Vergleich mit dem aus



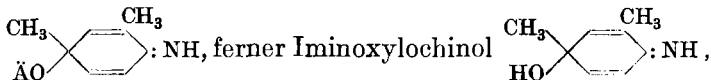
sowie aus 2,4-Dimethylchinol dargestellten Dixylenol



identisch erweisen²⁾. Die von den Dixylenolkrystallen abgesaugten Öltröpfchen werden samt dem Kondenswasser mit Äther ausgeschüttelt (4,5 gr) und erweisen sich als Xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$). Hellblaue Eisensfärbung; Smp. des durch Nitrierung erhaltenen $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{5}{\text{N}}\text{O}_2 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$ ³⁾ 71 bis 71,5°.

N Ber. 8,38%; Gef. 8,55%.

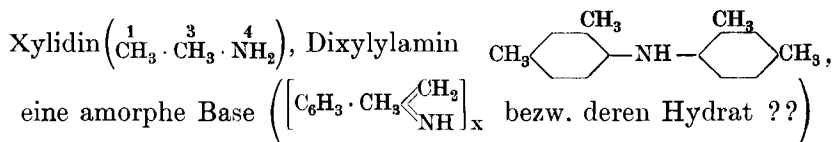
Extrakt B ergibt 60,8 gr eines dunkelroten, dickflüssigen Rückstands, der vor allem Iminoxylochinol-äther



¹⁾ B. 33, 3657 (1900); 35, 1425 (1902); 40, 1912 (1907).

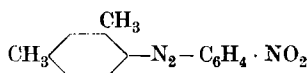
²⁾ B. 40, 1927, 1950, 1952 (1907); 46, 789 (1913); vgl. auch Di- ψ -Cumenol ibd. 36, 2038 (1903).

³⁾ Lako, A. 182, 32 (1876).



und harzige Stoffe unaufgeklärter Natur enthält. Die Trennung gelingt auf folgende Weise:

Man kocht das Öl stundenlang unter Rückflusskühlung mit der zehnfachen Menge Wasser, bis das stromweise entweichende Ammoniak nicht mehr nachweisbar ist; dadurch werden die Basen Iminoxylochinol-äther und Iminoxylochinol in (neutralen) Xylochinol-äther bzw. Xylochinol und Ammoniak zerlegt. Engt man die in der Hitze filtrierte Lösung auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens ein, so krystallisiert beim Erkalten reines 2,4-Dimethylchinolhydrat. Der Filtrerrückstand wird mit dem doppelten Volumen zweifach normaler Salzsäure schwach erwärmt und nach dem Erkalten im Scheidetrichter (der etwa 3,8 gr dickes, fadenziehendes, in Äther, Säuren und Alkalien unlösliches Harz zurückhält) mit Äther durchgeschüttelt. Die obere Schicht *a* (über die untere, wässrig-salzsäure *b* s. später) hinterlässt 15 gr dunkelrotes, dickflüssiges Öl, durch das zuerst gewöhnlicher, dann überhitzter Dampf geleitet wird. Ersterer nimmt 7,8 gr (mit Äther zu sammelndes) gelbrotes Öl mit sich, das durch Schütteln mit 2-n. Salzsäure (diese nimmt etwa 1 gr nach Xylidin riechendes Öl auf, das mit den übrigen Anteilen der gleichen Base [s. unten] vereinigt wird), dann mit 2-n. Natronlauge (sie löst gegen 0,3 gr xylenolartig riechender Stoffe) gereinigt und schliesslich bei einem Druck von 13 mm fraktioniert wird. Fr. I 95,5 bis 97° (3,8 gr.) und Fr. II 97 bis 98° (1,5 gr) sind hellgelb gefärbter 2,4-Dimethylchinol-äthyläther (Smp. des daraus dargestellten

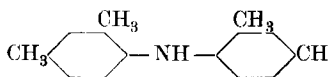


[s. oben] 128 bis 129°); Fr. III (0,3 gr) — zur Hauptsache das Gleiche — wird mit Fr. IV der Vakuumdestillation von *A* (Sdp. 100 bis 104,5°; s. oben) vereinigt und durch Destillation noch 1,5 gr reiner 2,4-Xylochinol-äther gewonnen.

Das nach diesem mit überhitztem Dampf übergehende, zähe Öl (6,9 gr) wird durch Destillation bei 13 mm Druck in 3 Teile zerlegt (Sdp. von I 99 bis 130°; 0,9 gr; von II 130 bis 190°; 0,8 gr; von III 190 bis 192°; 3,2 gr), von denen die zwei letzten nach mehreren Monaten zu einem Brei von Krystallen gestehen, die nach starker Abkühlung auf Ton gestrichen und aus heissem Alkohol (Tierkohle) umkrystallisiert werden. Durchsichtige, harte, beiderseits zugespitzte (monokline?) Prismen vom konstanten Smp. 58 bis 58,5°. Unlöslich in Wasser, Laugen und Säuren. Nach dem Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung krystallisiert bei teilweiser Verdunstung des

Äthers das salzsaure Salz in glänzenden Prismen, die unter Zersetzung bei 166° (unkorr.) schmelzen und durch Wasser langsam dissoziiert werden. Aus der alkoholisch-salzsauren Lösung wird durch Natriumnitrit ein öliges Nitrosamin erhalten (typische *Liebermann'sche* Reaktion).

Zusammensetzung und Eigenschaften¹⁾ lassen keinen Zweifel, dass das von Müller²⁾ beschriebene *Dixylylamin*



vorliegt³⁾:

0,1212 gr Subst. gaben 0,3783 CO₂ und 0,0935 H₂O

0,1222 gr Subst. gaben 0,3811 CO₂ und 0,0942 H₂O

0,1 gr Subst. gaben 6,1 cm³ N₂ (19°, 730 mm)

0,1231 gr Subst. gaben 7,3 cm³ N₂ (17,5°, 716 mm)

C ₁₆ H ₁₉ N	Ber. C 85,33	H 8,44	N 6,22%
	Gef. .. 85,03; 85,13	.. 8,59; 8,57	.. 6,71; 6,44%

Die wässrig-salzsaure Schicht *b* (s. oben) scheidet bei fraktionierter Ausfällung mit Lauge, solange sie noch sauer ist, amorphe, braunschwarze, zu filtrierende Flocken (etwa 2,5 gr), dann nach Zusatz überschüssigen Natrons gleichartige Flocken nebst einem dunkelroten Öl aus. Man filtriert nochmals, wäscht gut mit Äther und vereinigt die Flocken (3 gr.) mit den zuerst erhaltenen (= *Fl*). Das Filtrat samt Waschäther wird mit Äther ausgezogen und der Rückstand (11,9 gr) der abgestuften Dampfdestillation unterworfen. Die erste Fraktion enthält 9,9 gr Öl, aus dem etwa 8,4 gr fast reines Xylydin (C¹H₃ · C³H₃ · N⁴H₂) bei gewöhnlichem Druck herausdestilliert werden (Hauptmenge Sdp. 212 bis 215°; Smp. der Acetylverbindung 129 bis 130° konstant); die zweite Fraktion, mit überhitztem Dampf übergelend, liefert 2 gr dickes Öl, dem durch verdünnte Salzsäure weitere 0,5 gr Xylydin entzogen werden, während der säureunlösliche Teil noch Dixylylamin ergibt, das mit den rohen Anteilen dieser Substanz (s. oben) gemeinsam verarbeitet wird.

Die vereinigten Flocken (*Fl*) lösen sich fast restlos in verdünnter Salzsäure, werden durch Lauge wieder gefällt und durch salpetrige Säure in ein mit α -Naphtholat rot „kuppelndes“ Diazoniumsalz übergeführt. Krystallisationsversuche waren erfolglos. Man löste in Salzsäure, filtrierte von etwas Ungelöstem, fällte wieder mit Ätzlauge und schied die Base so oft aus ihrer benzolischen Lösung mit Gasolin ab, bis sie den konstanten Zersetzungspunkt 75° zeigte; bei dieser Tem-

¹⁾ Näheres Diss. *Brun.* S. 114.

²⁾ B. **20**, 1042 (1887).

³⁾ Aus C₆H₄ · C¹H₃ · N⁴₃ und H₂SO₄ wurden Krystalle erhalten, die vielleicht das homologe Ditolylylamin sind. Vgl. unsere vorangehenden Mitteil. „Umwandlung p-methylierter Arylazide in Imichinole und Chinole“, *Helv.* **6**, 942 (1923).

peratur schrumpft sie zusammen und bläht sich dann zu einer schaumigen, nicht schmelzenden Masse auf. Hellbraunes, amorphes, lockeres Pulver.

0,1211 gr Subst. gaben 0,3374 CO₂ und 0,0812 H₂O

0,1077 gr Subst. gaben 9,8 cm³ N₂ (23°, 719 mm)

C₈H₁₁ON Ber. C 70,07 H 8,03 N 10,22

Gef. „ 70,77 „ 7,44 „ 9,94

Wir legen auf das Analysenergebnis wegen der amorphen Beschaffenheit der Base keinen Wert. Vielleicht gehört sie in die Klasse der Homologen des „Benzylenimids“ bzw. dessen Hydrats.

Resultat. Aus 200 gr Xylylazid $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}$, Alkohol und konz. Schwefelsäure wurden an reinen Stoffen erhalten:

1) 14,9 gr 2,4-Dimethylchinol-äthyläther (während der Verarbeitung aus Imino-dimethylchinol-äther entstanden). 2) 11,2 gr 2,4-Dimethylchinol (während der Verarbeitung aus Imino-dimethylchinol entstanden). 3) 3,2 gr Xylohydrochinon + 2,7 Xylochinon. 4) 1 gr Xylohydrochinon-diäthyläther. 5) 5 gr Xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$). 6) 1 gr Dixylenol. 7) 8,4 gr. Xylidin ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}\text{H}$). 8) 3 gr Dixylylamin. 9) 4 gr Krystalle vom Smp. 280°. 10) 8 gr. amorphe Säure (C₁₇H₂₉O₅??). 11) 4 gr amorphe Base—Harz.

Theoretisches über die Entstehungsweise der verschiedenen Reaktionsprodukte, auch von Xylenol und Xylidin, findet man an anderer Stelle¹⁾.

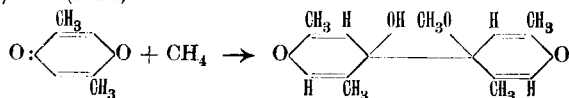
Die Bildung des Dixylylamins unterscheidet sich grundsätzlich wohl nicht von der des Xylidins — ebensowenig wie die des Dixylenols von der des Xylenols²⁾.

Bei dieser Gelegenheit tragen wir nach, dass das einmal von uns aus schwefelsäurehaltigem Alkohol und 2,4-Xylochinol in Spuren erhaltene „chinonartige Oxydationsprodukt von der vermutlichen Formel C₁₆H₁₆O₄“³⁾ bei Verwendung eines Gemischs von 100-proz. Schwefelsäure und Oleum in etwas grösserer Menge entstand (aus 24 gr Chinol etwa 0,5 gr). Leider waren wir nicht in der Lage, es zu untersuchen.

Bei der Oxydation von 2,4-Xylochinol mit n. Ferrichlorid in der Wärme bildet sich Xylochinon ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}_2$) (Smp. 122 bis 123°); ebenso mit gepulvertem Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, wobei jedenfalls Xylohydrochinon (Wirkung der Mineralsäure) als Zwischenprodukt auftritt. Auch beim Erwärmen des Xylochinols mit Salpetersäure bemerkt man den Geruch des Xylochinons.

¹⁾ Vgl. p. 112, Note 1 dieser Mittel. Über Bildung von Xylidin und Xylenol A. **424**, 290—294 (1921), auch dortige Zitate in Fussnoten.

²⁾ B. **40**, 1950, 1927, 1952 (s. a. 599) [1907]; **46**, 789 [1913]. S. a. *Bamberger* und *Blangey* A. **384**, 282 (1911):

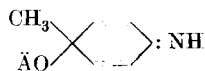


³⁾ B. **40**, 1950 (1907).

p-Tolylazid $\text{CH}_3\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{N}_3$, Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure.
(Selbständig bearbeitet von Adolf Hartmann¹⁾).

Die folgenden Versuche dienten lediglich dem Nachweis, dass auch aus *p*-Tolylazid die entsprechenden Iminochinoläther und Chinoläther erhältlich sind. Unter Verzicht auf die Darstellung der ersteren in reinem Zustand wurden sie durch kochendes Wasser in (Ammoniak und) die Chinoläther verwandelt und als solche isoliert. Von der genauen Aufarbeitung anderer Reaktionsprodukte wurde Abstand genommen²⁾, zumal die Bildung harziger und sonstiger amorpher Stoffe diejenige der uns allein interessierenden Chinolabkömmlinge äusserst stark überwuchert.

Je 30 gr Tolylazid³⁾ und je 140 gr alkoholische Schwefelsäure, hergestellt durch Mischen von 170 cm³ hundertprozentiger Säure und 370 cm³ über Kalk und Natrium destilliertem Alkohol, wurden auf 4 Kölbchen (mit Thermometer und Calciumchloridverschluss) verteilt und — unter anfänglicher Kühlung mit Eiswasser — geschüttelt, bis die Temperatur innerhalb 50 Std. von + 8° bis auf 30° gestiegen war⁴⁾. Unter starker Schaumbildung geht das Azid allmählich in Lösung. Man giesst den Inhalt der vier Gefässe in je 600 gr Eis und Wasser, extrahiert häufig unter Eiszusatz mit Äther, der anscheinend ausser Harz und wenig Säuren zur Hauptsache unverändertes Azid (4,7 gr) aufnimmt⁵⁾ und wiederholt die Operation nach Zugabe überschüssiger Natronlauge bei 0°, indem man 3 Ätherauszüge (*A*₁, *A*₂, *A*₃) herstellt, deren letzter nur wenige, im Wesentlichen anscheinend amorphe Verbindungen unaufgeklärter Natur enthält⁶⁾. Der Rückstand von *A*₁ (67,2 gr; dunkelbraun, zähflüssig, nur zum geringen Teil in verdünnter Salzsäure löslich) besteht zur Hauptsache aus amorphen, verharzten Stoffen, denen die spärlichen, darin durch Reaktionen nachweisbaren Mengen Iminotoluchinol-äthyläther



durch einen Dampfstrom in Form von Toluchinol-äther



(und Ammoniak) entzogen werden. Im Rückstand verbleiben etwa 56 gr z. T. in verdünnter Schwefelsäure lösliche, braunschwarze Harz-

¹⁾ der daher die alleinige Verantwortung für die folgenden Angaben trägt. „Über die Einwirkung alkohol. Schwefelsäure auf Arylhydroxylamine und Arylazide.“ Diss. Zürich 1905, p. 92–101. Experimenteller Beleg zu Ann. **424**, 269, Tabelle B XVIII, 1'a Parallelversuch zu XVIII, 1' (1921).

²⁾ Vgl. A. **424**, 269, Note 1 (1921).

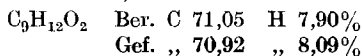
³⁾ Näheres in obiger Diss. p. 92–101.

⁴⁾ S. A. **424**, 269 Tabelle B XVIII, 1'a (1921).

⁵⁾ Vielleicht (?) auch ein wenig Toluchinoläther s. unten.

⁶⁾ S. Diss. Hartmann, S. 100.

massen¹⁾. Das Kondensat, in dem titrimetrisch 0,4862 gr Ammoniak — entsprechend 4,92 gr Iminotoluchinol-äther, falls das Ammoniak nur ihm entstammt — festgestellt wurden, gab an Äther ein durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure trennbares Gemisch von p-Toluidin (etwa 2,5 gr; Smp. des Rohprodukts 40 bis 42°, der rohen Acetylverbindung 149°) und Toluchinol-äthyläther (4 gr; ziemlich rein) ab. Letzterer schmolz nach der Krystallisation aus warmem Gasolin konstant bei 52,5⁰²⁾.



Mit p-Nitrophenylhydrazin kondensierte er sich zu p-Nitrophenyl-azo-p-toluol $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ vom Smp. 180 bis 181⁰³⁾.

Strömender Dampf entzog dem Äther A_2 neben Spuren von p-Toluidin 0,1 gr Toluchinol-äther, während sich im Rückstand über 9,5 gr nicht oder sehr schwer flüchtige Stoffe fanden, von denen sich gegen 4 gr in Säuren lösten und beim Alkalisieren amorph wieder ausfielen.

Resultat. Aus (annähernd) 120 gr p-Tolylazid, Alkohol und Schwefelsäure wurden an ziemlich reinen Stoffen erhalten:

1) 4,3 gr Toluchinol-äthyläther (3,6 gr ziemlich rein), entstanden während der Verarbeitung aus Iminotoluchinol-äther. 2) 0,4862 gr Ammoniak. 3) gegen 2,2 gr p-Toluidin. Sehr viel amorphe Basen (auch Säuren) und Harze.

p-Tolylazid $\text{CH}_3 \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N}_3$, *Methylalkohol und konz. Schwefelsäure.*

(Selbständig bearbeitet von *Adolf Hartmann*).⁴⁾

Je 135 gr einer durch Mischen von 100 cm³ hundertprozentiger Säure mit 230 cm³ absolutem Holgeist hergestellten Schwefelsäure wurden in 2 Portionen von je 45 gr Tolylazid eingetragen und erst 10 Std. bei 13 bis 22°, dann 2 Tage bei 25 bis 30° geschüttelt. Verarbeitung wie beim voranstehenden Versuch. Das ätherische Extrakt der auf viel Eis und Wasser gegossenen Lösung hinterliess etwa 20 gr eines durch Dampfdestillation zu reinigenden, zur Hauptsache (16,5 gr) offenbar aus unverändertem Azid bestehenden Öls (Geruch; Sdp. 75° bei 13 mm), dem ausser Harz ein phenolartig riechender, mit Ferrichlorid sich violett färbender, aus ätherischer Lösung mit Natronlauge ausziehbarer Stoff (0,2 gr; p-Kresol?) beigemischt war⁵⁾. Nach Zusatz überschüssiger Lauge stellte man auch hier 3 Ätherauszüge (A_1 , A_2 ,

¹⁾ S. *Hartmann*, Diss. S. 95, 96.

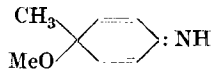
²⁾ Bisher unbekannt.

³⁾ B. **35**, 1427 (1902).

⁴⁾ Vgl. Note 3, S. 120. Näheres in der Diss. S. 102—108. Exp. Beleg zu A. **424**, 268, Tabelle B; XVIII, 1a, Parallelversuch zu XVIII, 1 (1921).

⁵⁾ Vielleicht (?) auch ein wenig Toluchinol-methyläther; s. unten.

A_3) her. Der Rückstand von A_1 (37 gr) wurde in 800 cm³ 2-n. Schwefelsäure gelöst, von Harzklumpen filtriert, bei 0° rasch ausgeäthert (den Auszug verarbeitete man gemeinsam mit obigen 20 gr) und nach dem Alkalisieren wieder ausgeäthert. Aus dem eingeeengten Extrakt schieden sich gegen 3 gr einer nach dem Umlösen aus heissem Alkohol bei etwa 207° schmelzenden, nach der Diazotierung mit β -Naphtol rot „kuppelnden“ („benzylenimidartigen“ ??) Base ab, deren Filtrat nach Entfernung des Äthers 1,9 gr zähes, bald den Geruch nach Ammoniak und Chinoläther annehmendes Öl ergab. Es enthielt ganz wenig Iminotoluchinol-methyläther



und wurde zwecks Hydrolyse und gleichzeitiger Reinigung mit strömendem Dampf behandelt. Unter Hinterlassung von hartem Pech, dem sich durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Ausfällung mit Lauge 10 gr amorpher Basen entziehen liessen, ging (durch Äther extrahierbarer) Toluchinol-methyläther



(etwa 1 gr; Smp. 37 bis 40°), ferner 0,3 gr (durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verd. Schwefelsäure abtrennbares) p-Toluidin und 0,1785 gr Ammoniak (titrimetrisch bestimmt) über.

Rückstand A_2 ergab bei der Dampfdestillation neben wenig p-Toluidin weitere 1,1 gr und A_3 0,2 gr Toluchinol-äther. Die gesamten Rohprodukte dieses Äthers von den Schmelzpunkten 37 bis 48° wurden aus heissem Gasolin (Tierkohle) bis zur Konstanz des Smp. umkrystallisiert. Weisse, bei 63,5 bis 64° schmelzende Blättchen von ähnlich erfrischem Geruch wie der oben erwähnte Toluchinol-äthyläther vom Smp. 52,5°.

0,1641 gr Subst. gaben 0,4210 gr CO₂ und 0,1071 gr H₂O

C₈H₁₀O₂ Ber. C 69,57 H 7,25%

Gef. „ 69,96 „ 7,29%

Smp. des daraus mit p-Nitrophenylhydrazin dargestellten p-Nitrophenyl-azo-p-tolyls 180 bis 181°¹⁾.

Resultat. Aus 73,5 gr (90 — 16,5 gr) p-Tolylazid, Methylalkohol und Schwefelsäure wurden erhalten: 1) 2,3 gr Toluchinol-methyläther (nicht ganz rein), entstanden während der Verarbeitung aus Iminotoluchinol-methyläther. 2) 0,1785 gr Ammoniak. 3) 0,8 gr p-Toluidin. 4) Wenig p-Kresol (?²⁾). Grosse Mengen amorpher Basen und Harze.

Auch bei diesem Versuch kam es lediglich auf die Isolierung des reinen Chinoläthers an³⁾.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnikums.

¹⁾ B. 35, 1427 (1902).

²⁾ Vgl. Resultat des Versuchs auf S. 119.

³⁾ S. A. 424, 268. Note 2 (1921).

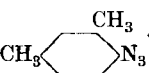
Studien über Arylazide.

Vierte Mitteilung.

Iminochinoläther aus p-methylierten Arylaziden¹⁾

von Eug. Bamberger, Jos. Brun und Ad. Hartmann.

(28. VII. 23.)

2,4-Xylyl-1-azid CH_3 , Methylalkohol und sehr konz. Schwefelsäure.

110 gr Azid und 440 cm³ einer aus 140 cm³ Schwefelsäuremonohydrat (*Kahlbaum*) und 280 cm³ entwässertem Holgeist hergestellten Lösung wurden bei 13°, später bei 20° 5 Tage auf der Maschine, nachher mit der Hand 12 Std. geschüttelt. Obwohl noch Öltropfen auf der Säure schwammen, wurde auf Schnee und etwas 2-n. Schwefelsäure gegossen (Temperaturabfall auf —20°), 17mal bei 0° mit Äther ausgezogen (Extrakt *A*, 2 Lit.), erst mit gepulvertem Ammoniumcarbonat abgestumpft (Temp. —10°), dann mit Natronlauge alkaliert und wieder sofort ausgeäthert. Während dieser Operation fällt braunschwarzes Harz und braunes Öl aus. Es werden 5 Auszüge (1 Liter), dann weitere 12 hergestellt (1,5 Liter). Extrakte *B*₁ bzw. *B*₂.

*B*₁ hinterlässt 63 gr dunkel rotbraunes Öl. Es wird in 100 cm³ stark gekühlter, 2-n. Schwefelsäure gelöst, wiederholt mit Äther extrahiert (Extrakt *B*₁, *a*) und, wie oben, mit Ammoniumcarbonat und Lauge wieder gefällt, nachdem Harzflocken durch Filtration entfernt sind. Das beim Alkalisieren abgeschiedene Öl wird von beträchtlichen Mengen Harz auf dem Filter getrennt und nach dem Waschen mit Äther durch öftere Extraktion mit diesem Mittel gesammelt (Extrakt *B*₁, *b*). In gleicher Weise wird das Öl aus *B*₂ (23 gr) verarbeitet (Extrakt *B*₂, *a* und *B*₂, *b*). *B*₁, *a* und *B*₂, *a* werden vereinigt, ebenso *B*₁, *b* und *B*₂, *b*. Das Prinzip der Verarbeitung ist im wesentlichen das beim Xylyl-hydroxylamin benützte³⁾. Destillation von *B*₁, *b* und *B*₂, *b* (42 gr) bei 16,5 mm Druck (Rückstand *R*. s. später).

¹⁾ Vgl. die voranstehende „Dritte Mitteil. über Arylazide“; *Helv.* **6**, 935 (1923); dort auch „Hinweise auf Theoretisches“. Siehe die Noten S. 112, Nr. 2 und 1—3.

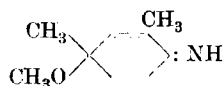
²⁾ Exp. Beleg zu *A.* **424**, 277, Tabelle B, XX 1'a. Vgl. auch XX, 1. S. a. S. 275, Note 1 (1921). Der Versuch ist von *A. Hartmann* (Diss. Zürich S. 55—74; s. vorstehende Mitteil.) und mir ausgeführt (das Resultat ist l. c. S. 277, Z. 2 von oben angeben) und von *Dr. Brun* im kantonalen Lehrerseminar in Hitzkirch bei Luzern auf meine Bitte 1922—1923 wiederholt worden. Das folgende bezieht sich auf diesen letzten Versuch. Da es in beiden Fällen nur auf die Isolierung der Iminochinoläther ankam, wurden die übrigen Produkte nur flüchtig untersucht, so dass manche übersehen sein mögen. Vgl. l. c. S. 276 sub. XX, 1'a, Note 3. Ferner auch „Zweite Mitteil. über Arylazide“ hinter „Resultaten“, *Helv.* **6**, 945, 948 (1923); auch den Schlusssatz der „Dritten Mitteil. über Arylazide“ vorstehend.

E. Bamberger.

³⁾ *B.* **40**, 1920 u. ff. (1907).

Fr.	I	II	III	IV
Temperatur	98°-101°	101°-102,5°	102,5°-105°	105°-115°
Ölbad	130°	140°	150°	185°
gr	1,4	3,5	3,7	2,6
Farbe	gelblich	gelblich	gelb	rötlich-gelb

Imino-2,4-xylochinol-methyläther



(aus Xylyl-hydroxylamin)¹⁾ siedet bei 94 bis 95° (Druck 13 mm).

Alle Fraktionen zeigen die Eigenschaften dieses Äthers²⁾, enthalten aber — wie das Verhalten der sauren, mit Nitrit versetzten Lösungen gegen Naphtolate zeigt — geringe Mengen Xylidin (s. unten), Fr. II so wenig, dass die Schärfe der von meinem (*E. B.*) früheren Privatassistenten Dr. *Rudolf* ermittelten analytischen Zahlen nicht beeinträchtigt wird:

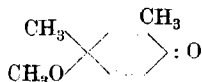
0,2212 gr Subst. gaben 0,582 CO₂ und 0,1738 H₂O

0,0692 gr Subst. gaben 6,2 cm³ N₂ (18°, 717 mm)

C₉H₁₃NO Ber. C 71,52 H 8,61 N 9,27%

Gef. „ 71,75 „ 8,73 „ 9,92%

Durch Hydrolyse mit kochendem Wasser im geschlossenen Rohr wurde der Äther in Ammoniak (86,64% der berechneten Menge³⁾) und 2,4-Xylochinol-methyläther



(Smp. 40 bis 40,5°) zerlegt. Dieser erwies sich identisch mit dem aus Xylyl-hydroxylamin⁴⁾ dargestellten; zum Überfluss wurde er noch mit

¹⁾ *ibid.* 1929. ²⁾ *ibid.* 1929.

³⁾ Vielleicht zu wenig, weil die Reaktion umkehrbar ist (?). Herr Prof. *Hartmann* in Aarau hat ein von Dr. *Brun* kürzlich (1922) dargestelltes Präparat des Methyläthers auf meine Bitte im geschlossenen (a) und im offenen (b) Gefäß unmittelbar nach Absendung dieser Abhandlung hydrolysiert und fand im ersten Fall tatsächlich etwas weniger NH₃, nämlich:

Fr. I (a) — 73,1%; (b) — 76,7% Fr. III (a) — 82,1% (b) — 84,1%.

Der Unterschied zwischen diesem und dem im Text mitgeteilten Ergebnis (von 1904) liegt (z. Teil) jedenfalls daran, dass die jetzige Hydrolyse (1923) erst nach etwa zehnmonatlicher Aufbewahrung des Iminoäthers (im geschlossenen Glasgefäß) ausgeführt wurde, der Äther daher durch den Alkaligehalt des Glases bereits merkbar zersetzt (hydrolysiert) war, wie der sehr deutliche Geruch nach NH₃ erkennen liess (vgl. B. 40, 1923 (1907)). Vgl. übrigens die quantitative Hydrolyse des Imino-Xylochinol-äthyläthers von *Hartmann* beim folgenden Versuch (p. 129). — Wir konnten der Frage, ob die Reaktion umkehrbar ist, nicht mehr gründlich nachgehen und betrachten sie daher als offen.

⁴⁾ B. 40, 1931 (1907).

p-Nitrophenylhydrazin in p-Nitrophenyl-azo-xylyl (Smp. 128,5 bis 129,5^o) übergeführt¹⁾.

Das aus der 2. Fraktion des Iminoäthers mit Chlorkalk dargestellte Chlorimid

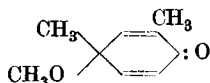


schmolz nach der Dampfdestillation und Krystallisation aus Gasolin konst. bei 62,5 bis 63,5^o, wie das aus Xylyl-hydroxylamin dargestellte Präparat²⁾ und wie die Mischung:

0,1877 gr Subst. gaben 0,1448 gr AgCl (*Hartmann*)
 0,2078 gr Subst. gaben 0,1231 gr Ag (entspr. 0,0404 Cl)
 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ONCl}$ Ber. Cl 19,11%
 Gef. „ 19,07; 19,43%

Der sehr harzige Rückstand *R* (s. oben, 27 gr) wurde zur Hydrolyse des darin enthaltenen Imino-xylochinoläthers der abgestuften Dampfdestillation unterworfen (Rückstand *R'*) und das Kondensat in neutrale, saure und basische Anteile zerlegt.

Die neutralen Stoffe (überwiegend) bestehen zur Hauptsache aus 2,4-Xylochinol-methyläther



(Smp. konstant 40 bis 40,5^o); die basischen enthalten Xylidin ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$) (Smp. der Acetylverbindung konst. 129 bis 130^o), die sauren (wenig) vorwiegend Xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$), das mit *A* weiter behandelt wird (s. unten).

Die nicht erstarrten basischen, neutralen und sauren Anteile von *R* werden — jeder für sich — nach halbjährigem Stehen nochmals strömendem Dampf ausgesetzt, wobei weitere Mengen obigen Xylidins, sehr wenig nach dem Impfen auskrystallisierender Xylochinol-äther und ein phenolartig riechendes Öl erhalten werden. Letzteres wird gemeinsam mit *A*, die nicht erstarrten neutralen Stoffe gemeinsam mit *B*₁, *a* + *B*₂, *a* (s. unten) verarbeitet.

Im stark verharzten Rückstand *R'* befindet sich wenig der Dampfdestillation entgangenes Xylidin, ferner saure und neutrale Stoffe (0,8 gr), die zu *A* kommen.

*B*₁, *a* + *B*₂, *a* (s. oben) hinterlässt 25 gr rotes Öl, das durch Dampfdestillation (Rückstand *R''*) fast vollständig, zum Teil erst nach Ein-saat eines Krystalls von 2,4-Xylochinol-äther zur Krystallisation gebracht wird. Die so gewonnenen Nadeln betragen annähernd 20 gr und sind direkt rein (Smp. 40 bis 40,5^o). Was auch dann noch flüssig

¹⁾ ibid. 1923, 1932. ²⁾ ibid. 1929.

bleibt, wird mit Ätzlauge ausgezogen, um ihm Xylenol zu entziehen, das mit *A* zu weiterer Bearbeitung gelangt.

R'', ein fadenziehendes Harz, gibt beim Schütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure an diese (ausser bei längerem Stehen sich absetzendem und durch Filtration zu entfernendem Harz) etwa 1 gr Xylidin ab, das sich zuvor nicht mit Dampf verflüchtigt hatte und nach dem Alkalisieren mit Wasser übergekocht wird; ferner äusserst wenig einer Base, die nach ihrer Reaktion¹⁾ 2,4-Imino-xylochinol enthält (?). Das beim Überkochen Zurückbleibende ist 2,4-Xylochinol



von dem beim *Bamberger-Hartmann'schen*²⁾ Versuch etwa 1 gr in reinem Zustand isoliert wurden. Analyse von *Hartmann*³⁾.

0,2178 gr Subst. gaben 0,5575 CO₂ und 0,1464 H₂O

C ₈ H ₁₀ O ₂	Ber. C 69,56	H 7,25%
	Gef. „ 69,85	„ 7,47%

Das Xylochinol ist ohne Zweifel durch Hydrolyse des Imino-xylochinols erzeugt⁴⁾. Der nach der Extraktion mit Salzsäure im Äther verbleibende Teil von *R''* ergibt ein stark nach Chinon riechendes, nach längerem Stehen im Vakuum erstarrendes Öl. Die entölten, goldgelben Nadeln sind reines, vermutlich aus Xylohydrochinon hervorgegangenes Xylochinon.

Aus Extrakt *A* (s. oben) lagern sich beim Trocknen über Calciumchlorid weisse, beim Erhitzen in schneeartigen Flocken sublimierende Krystalle ab, die sich schwer in kaltem Wasser, auf Zusatz von Natronlauge aber allmählich beim Erwärmen lösen. Beim Ansäuern fallen gelblich weisse Flocken aus, die nach der Krystallisation aus siedendem Amylalkohol bei etwa 265° schmelzen. Schwer löslich in Äther, Gasolin, abs. Alkohol. Löst man sie unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge und zieht die alkalische Lösung einige Male mit Äther aus, so erscheint beim Ansäuern der wässrigen Schicht nur eine Trübung, während der Äther beim Verdunsten Krystalle hinterlässt, die nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 89 bis 90° schmelzen. Vermutlich handelt es sich um die nämlichen Verbindungen, die in der „Dritten Mitteilung über Arylazide“⁵⁾ kurz erwähnt sind. Ihre Menge reichte zu näherer Untersuchung nicht aus.

¹⁾ Diese wurde vor dem Überkochen mit Wasser festgestellt.

²⁾ S. p. 123, Note 2. Die Schwefelsäure war übrigens bei diesem nicht 100-, sondern 99,2-proz.

³⁾ Diss. p. 71.

⁴⁾ Über seine Bildung bei Verwendung wasserfreier Alkohole s. A. 424, 279—281 (1921).

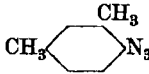
⁵⁾ S. 114, Note 1 unter der Bezeichnung „K“.

Das ätherische Filtrat der „schneeartigen Flocken“ liefert 15 gr eines Öles, das der abgestuften Dampfdestillation unterworfen wird. (In dem sehr harzigen Rückstand ist weder Xylohydrochinon noch Xylochinol nachweisbar.) Die erste Fraktion, etwa 14 gr enthaltend, wird nach Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure einige Zeit mit schwacher Natriumsulfidlösung — zwecks Reduktion allfällig vorhandenen Xylochinons zu Xylohydrochinon — erwärmt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht ergibt, abgesehen von Spuren Xylochinol (Reaktion), sehr wenig Halbflüssiges, das mit Ferrichlorid Chinongeruch entwickelt, ohne aber die für Xylohydrochinon bezeichnenden Farbenercheinungen¹⁾ zu zeigen; Natronlauge ruft lediglich (beim Schütteln und Erwärmen zunehmende) Verdunklung hervor. Die ätherische Schicht hinterlässt ein Öl, das nach dem Verreiben mit Ätzlauge und Filtration (durch ein Nassfilter) 10 gr beträgt und durch Destillation bei 13 mm Druck gereinigt wird. Es besteht zur Hauptsache aus unverändertem Xylylazid (Geruch; N-Bestimmung von *Hartmann*). Die Lauge nimmt annähernd 1 gr Öl auf; es zeigt nach dem Abblasen mit Dampf das typische Verhalten des Xylenols ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$) und wurde als Nitro-xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{5}{\text{N}}\text{O}_2$) identifiziert. Goldgelbe Nadeln von konst. Smp. 71 bis 71,5°, ebenso der Smp. eines Sammlungspräparats und der Mischung.

Aus der zweiten Fraktion obiger 15 gr wurden nur 0,5 gr eines dünnflüssigen Öls gewonnen, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die auf Ton abgesaugten, goldgelben Nadeln schmelzen, aus Gasolin umgelöst, bei 112 bis 113° (nicht auf Konstanz geprüft), riechen nicht nach Chinon und lösen sich in Wasser beträchtlich mit gelber Farbe auf. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge weinrot; Salzsäure ruft das Gelb wieder hervor. Ferrichlorid bewirkt keinen Chinongeruch, aber Verdunklung der Farbe; Zink und Salmiaklösung entwickeln beim Erwärmen nicht den Geruch des Xylenols (Unterschied von Xylochinol). Nähere Untersuchung war nicht möglich.

Resultat. Aus 110 gr Xylylazid ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}_3$) und sehr konz. methylalkoholischer Schwefelsäure wurden erhalten: 15 gr Imino-2,4-xylochinol-methyläther (roh; etwa 12 gr (?) rein); — 20 gr 2,4-Xylochinol-methyläther (rein; während der Verarbeitung aus ersterem entstanden); — sehr wenig 2,4-Xylochinol (in einem andern Versuch etwa 1 gr rein); — Spuren 2,4-Imino-xylochinol (?); — 1 gr Xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$) (roh) — 3 gr Xylidin ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$) (roh); — 0,5 gr Xylochinon ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{5}{\text{O}} \cdot \overset{6}{\text{O}}$) (roh); — sehr wenig Krystalle vom Smp. 112 bis 113°; — sehr wenig Krystalle vom Smp. 265°. Sehr viel harzige und andre amorphe Stoffe. 10 gr Azid zurückerhalten.

¹⁾ B. 33, 3653 (1900).

2,4-Xylyl-1-azid , Äthylalkohol und sehr konz. Schwefelsäure)¹.

(Selbständig bearbeitet von A. Hartmann)²).

10 Kölbchen mit je 25 gr einer durch Mischen von 200 cm³ 100-proz. Schwefelsäure und 400 cm³ zweimal über Kalk destilliertem Alkohol hergestellten, alkoholischen Schwefelsäure und je 14 gr Xylylazid wurden 12 Std. geschüttelt, indem die Temperatur durch Kühlung dauernd auf 20° gehalten wurde (einmal stieg sie auf 37°). Man goss auf 1,3 Liter Eiswasser, schüttelte 8mal bei 0° mit Äther aus und wusch wiederholt mit etwas verd. Schwefelsäure (Extrakt I). Die saure Lösung wurde mit stark gekühlter Natronlauge alkalisiert (Temp. nie über 0°) und das ausfallende Öl möglichst rasch — das ausfallende Glaubersalz wirkte sehr verzögernd — erst 3mal (Extrakt IIa) dann 9mal (Extrakt IIb) mit Äther extrahiert. Die wässrige Schicht (ca. 6 Liter) enthielt, den Reaktionen nach, sehr wenig Xylochinol und Xylohydrochinon (s. später).

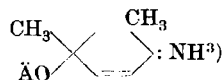
Das aus II a gewonnene Öl (63gr) wird in 1200cm³ eiskalte, n.-Schwefelsäure gegossen, rasch 5mal ausgeäthert (Extrakt Ia s. unten), mit Natronlauge wieder gefällt und schleunigst erst 3mal, dann 7mal mit Äther ausgezogen, wobei die Temperatur stets unter 0° gehalten wird. (Extrakte II a bzw. II β; letzterer wird mit II b vereinigt.)

IIa hinterlässt 35 gr grösstenteils in verd. Schwefelsäure lösliches Öl; es wird bei einem Druck von 17 mm fraktioniert:

Fr.	I	II	III
Temperatur	108°-110°	110°-114°	114°-121°
Ölbad	140°	160°	185°
gr	4,2	4,25	0,8

Dem Rückstand (25 gr dunkelbraunes, beim Erkalten zum Harzklumpen erstarrendes Öl) lassen sich mit strömendem Dampf 2,5 gr Xylidin (s. unten) nebst Xylochinoläther und Xylohydrochinon-diäthyläther (s. unten) entziehen, die mit den andern „neutralen Ölen“ (s. den Schluss) weiter verarbeitet werden.

Sämtliche Fraktionen sind restlos in verd. Schwefelsäure löslich; die sauren Lösungen trüben sich beim Erwärmen und nehmen dabei den erfrischend angenehmen Geruch des Xylochinol-äthers an. Sie enthalten Imino-2,4-xylochinol-äthyläther



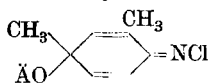
¹) Experimenteller Beleg zu A. 424, 277, Tabelle B XX, 1a (1921); vgl. auch XX, 1. Im übrigen gilt — abgesehen von der Person des Bearbeiters — Note 1 und 2 auf S. 123 dieser Mitteil. ²) Diss. S. 75—91. ³) B. 40, 1922 (1907).

aber auch etwas (unreines?) Xylidin und „kuppeln“ nach Zusatz von Nitrit mit Naphtolaten. Der Iminoäther wurde durch die Analyse:

0,1938 gr Subst. gaben 0,5187 gr CO₂ und 0,1652 gr H₂O
 0,1563 gr Subst. gaben 11 cm³ N₂ (10°, 734 mm)
 C₁₀H₁₅NO Ber. C 72,72 H 0,09 N 8,48%
 Gef. „ 72,98 „ 9,48 „ 8,25%

und ausserdem durch Hydrolyse mit kochendem Wasser (in geschlossenem Rohr) identifiziert, wobei Ammoniak (I: 92,1; II: 91% der Theorie) und 2,4-Xylochinoläthyläther¹⁾ entstanden.

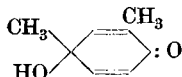
Um den Imino-chinoläther auch durch ein krystallisiertes Derivat zu kennzeichnen, wurde jede Fraktion mit Chlorkalklösung geschüttelt, wobei das Öl der ersten sofort, das der zwei folgenden langsamer erstarre. Die abgesaugten Nadeln zeigten den Geruch des Chlorimids des Imino-2,4-xylochinol-äthyläthers



and schmolzen wie dieses²⁾ bei 31° (*Brun*).

Die vereinigten Extrakte II β und II β hinterlassen 24,8 gr Öl; es wird zwecks Hydrolyse des Imino-chinoläthers der Destillation mit Dampf unterworfen, wobei sich 0,4 gr Xylidin (C¹H₃·C³H₃·N⁴H₂) und 5 gr nach Xylochinol-äther riechendes, neutrales Öl verflüssigte, auf das wir am Schluss zurückkommen. Der Dampfdruckstand gibt

Äther 6,5 gr zähes Öl ab, das man mit kochendem Wasser auszieht. auf dem Filter bleibt je 1 gr nach Chinon riechendes Öl; da darin Xylohydrochinon vermutet wurde, kochte man es unter Zusatz von Ferrichlorid mit Wasser und gewann aus dem Kondensat Xylochinon (C¹H₃·C²H₃·O³·O⁴) (rein kaum 0,02 gr; Smp. 123°). Aus dem kurz mit Tierkohle behandelten und auf ein kleines Volumen eingeeengten Filtrat krystallisierten weisse Nadeln von 2,4-Xylochinol



(Smp. der wasserfreien Krystalle roh 72,5°, statt 73 bis 73,5°), das mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin als p-Nitrophenyl-azoxylyl (Smp. 128,5 bis 129,5° konst.) identifiziert wurde³⁾.

Die vereinigten 2 Extrakte I und I α (s. oben) ergeben 37,5 gr schwach nach Chinon riechendes Öl. Es wird mit wässriger schwefliger Säure reduziert und fraktioniert mit Dampf abgeblasen. Aus der kochend von dunklem Harz abfiltrierten, rückständigen Lösung, in der 2,4-Xylochinol nachweisbar ist, lassen sich gegen 0,05 gr Xylohydrochinon (Smp. 212 bis 213°) isolieren, wenn man sie einige Zeit kocht, abermals von Harz befreit, mit Tierkohle fast entfärbt und stark einengt.

¹⁾ *ibid.* 1923.

²⁾ *ibid.* 1924.

³⁾ *ibid.* 1932.

In der ersten Fraktion des Destillats befinden sich 8,5 gr neutrales (zur Hauptsache aus 2,4-Xylochinol-äther bestehendes) und etwa 0,3 gr in Ätzlauge lösliches Öl (s. unten). Die mit der zweiten und dritten Dampffraktion übergehenden Tropfen erstarren zum Teil. Die abgesaugten Krystalle (0,35 gr; Smp. 103°) stellen nach dem Umlösen aus Gasolin weisse Blättchen vom konst. Smp. 106 bis 107° dar und erweisen sich bei direktem Vergleich identisch mit dem früher als Umlagerungsprodukt des 2,4-Xylochinol-äthyläthers erhaltenen Xylohydrochinon-diäthyläther ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{O}}\text{Ä} \cdot \overset{5}{\text{O}}\text{Ä}$)¹⁾.

Das flüssig Bleibende (2 gr) wird gemeinsam mit dem durch Ätherextraktion gesammelten Öl der vierten Fraktion (0,98 gr) in neutral (1,67 gr) und saure (0,6 gr) Bestandteile zerlegt und diese Öle — die neutralen enthalten wiederum viel 2,4-Xylochinol-äther — den entsprechenden, zuvor isolierten Partien hinzugefügt. Die ebenfalls vereinigten Säuren werden zwecks Beseitigung von Harz nochmals durch Dampfdestillation gereinigt und so 0,4 gr gelbes, intensiv phenolar riechendes, spielend in Ätzlauge lösliches Öl gewonnen, dessen Identifizierung mit Xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{O}}\text{H}$)²⁾ leider versäumt wurde.

Alle „neutralen Öle“ — einschliesslich der bei der quantitativen Hydrolyse des Iminochinol-äthers entstandenen —, die ihren Gehalt an Xylochinol-äther schon durch den Geruch verrieten (etwa 20 g wurden unter einem Druck von 12 mm destilliert. Beim Erscheinen brauner, sich nicht mehr kondensierender Dämpfe wurde die Operation unterbrochen. Aus dem Rückstand (4 gr Harz) liess sich nichts Isolierbares isolieren.

Fr.	I	II	III	VI	V
Temperatur	90°-95°	95°-95,5°	95,5°-100°	100°-106°	106-126°
Bad	125°	130°	130°	135°	140°
gr	2,6	3	4,95	2	1,5

Im Kühler hatten sich einige Krystalle abgeschieden; selbst in Öl der letzten Fraktion schieden sich Blättchen aus. Auf Ton gestrichen, schmolzen sie (0,1 gr) bei 106 bis 107° und zeigten sich identisch mit Xylohydrochinon-diäthyläther ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{O}}\text{Ä} \cdot \overset{5}{\text{O}}\text{Ä}$). Das abgesaugte Öl bestand im Wesentlichen aus 2,4-Xylochinoläthyläther



identifiziert durch Analyse von Fr. II:

0,1823 gr Subst. gaben 0,4817 gr CO₂ und 0,1379 gr H₂O

C₁₀H₁₄O₂ Ber. C 72,29 H 8,43%

Gef. „ 72,08 „ 8,40%

¹⁾ B. 40, 1919, 1920, 1926, 1957 (1907).

²⁾ Vgl. den voranstehenden Versuch.

³⁾ B. 40, 1912 (1907).

Aus Fr. III stellte man mit p-Nitrophenylhydrazin zwecks weiterer Identifizierung die orangefarbigen Nadeln des p-Nitrophenyl-azo-xylyls¹⁾ dar (Smp. konstant 128,5⁰ bis 129,5⁰).

Resultat: Aus 140 gr Xylylazid ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}_3$) und sehr konz. alkoholischer Schwefelsäure wurden erhalten: 9,25 gr Imino-2,4-xylochinol-äthyläther; — 14 gr 2,4-Xylochinol-äthyläther; — 1,5 gr 2,4-Xylochinol; — 0,05 gr Xylohydrochinon $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{O}}\text{H} \cdot \overset{5}{\text{O}}\text{H}$; — 0,35 gr Diäthyläther der letzteren; — 0,02 gr Xylochinon $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{O}} \cdot \overset{5}{\text{O}}$; — 1 gr Xylidin ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{N}}\text{H}_2$)²⁾; — 0,4 gr Xylenol ($\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{3}{\text{C}}\text{H}_3 \cdot \overset{2}{\text{O}}\text{H}$)²⁾.
ehr viel Harz und Stoffe unaufgeklärter Natur.

Das Resultat ist ganz ähnlich dem beim Studium der Einwirkung hr konz. alkoholischer Schwefelsäure auf Xylyl-hydroxylamin erhaltenen³⁾.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnikums.

Elektrochemische Oxydation von Alkyläthern des Phenols und der drei isomeren Dioxybenzole

von Fr. Fichter und Wilhelm Dietrich.

(5. X. 23.)

Die elektrochemische Oxydation des Phenols⁴⁾ liefert zweierlei Arten von Produkten; durch Einführung von Sauerstoff entstehen Hydrochinon bzw. Chinon, und Brenzcatechin, und durch Kernverknüpfung das o,p'- und das p,p'-Diphenol, der Oxyphenyläther sowie höher molekulare, bis jetzt noch nicht rein herauspräparierte Kondensationsprodukte. Ausser diesen Körpern oder statt derselben findet man nach längerer Elektrolyse auch die Abbauprodukte des Chinons bzw. des Brenzcatechins, nämlich Fumarsäure, oder, beim Erhitzen ohne Diaphragma, Bernsteinsäure und endlich noch einbasische Fettsäuren in kleiner Menge.

¹⁾ *ibid.* 1923, 1932.

²⁾ Bei dem in meiner Abwesenheit ausgeführten Versuch hat Herr *Hartmann* die Identifizierung dieser öligen Verbindungen durch Darstellung krystallisierter Abkömmlinge leider versäumt (vgl. den voranstehenden Versuch, bei dem Xylidin und Xylenol identifiziert wurden). Gleichwohl dürfte an der Identität mit obigem Xylidin bzw. Xylenol kaum zu zweifeln sein.
E. Bamberger.

³⁾ *B.* **40**, 1918 (1907).

⁴⁾ *E. Drechsel*, *J. pr.* [2] **29**, 229 (1884); **34**, 135 (1886); **38**, 65 (1888). *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, *B.* **47**, 2003 (1914). *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, *Bl.* [4] **19**, 281 (1916). *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*, *Helv.* **2**, 583 (1919). — Bezüglich Oxydation des Chinons siehe *R. Kempf*, *J. pr.* [2] **83**, 329 (1911).

Wir haben nun untersucht, in welcher Weise der Verlauf der elektrochemischen Oxydation verändert wird durch Einführung von Alkylgruppen an Stelle des Wasserstoffs im Phenolhydroxyl.

I. Anisol und Hydrochinon-monomethyläther.

Als Anode diente ein zylindrisches, vor jedem Versuch auf der Innenseite mit einer frischen Schicht von elektrolytisch erzeugtem Bleidioxyd überzogenes Bleigefäß, als Kathode ein mit Flügeln versehener, in der Mitte des Gefäßes rasch sich drehender Bleikolben; wurde mit Diaphragma gearbeitet, so steckte dieser Bleikolben in einer mit 2-n. Schwefelsäure gefüllten Tonzelle, die mit ihm rotierte und so die Rührung besorgte. Eine Suspension von Anisol in n. Schwefelsäure bildete den Elektrolyten. Das Oxydationsprodukt ist, wenn man ohne Diaphragma arbeitet, ein Gemisch von Chinhydron und Hydrochinon; wenn man mit Diaphragma arbeitet, entsteht ausschliesslich Benzochinon, das nach der Extraktion aus dem Äther in gelben Krystallen vom Smp. 114° herauskommt.

0,2351 gr Subst. gaben 0,5737 gr CO₂ und 0,0800 gr H₂O

0,1571 gr Subst. gaben 0,3842 gr CO₂ und 0,0524 gr H₂O

C ₆ H ₄ O ₂	Ber. C 66,65	H 3,73%
	Gef. „ 66,57; 66,72	„ 3,81; 3,73%

Der einfache Reaktionsverlauf machte es möglich, die Oxydation durch jodometrische Titration des Elektrolyten zu verfolgen und so die günstigsten Bedingungen zu ermitteln. Nachdem festgestellt war, dass als Konzentration der Schwefelsäure am besten die normale gewählt wird, fanden wir, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, die höchste Stromausbeute (ber. nach der Gleichung C₆H₅ · O · CH₃ + 2 O + 4 Farad = CH₃ · OH + C₆H₄O₂) von 87,7% bei einer anodischen Stromdichte von 0,0036 Amp./cm² nach 34,9 Amp.-Min., und die höchste Stoffausbeute von 71,6% bei derselben anodischen Stromdichte nach 96,2 Amp.-Min. Das sind überraschend gute Ausbeuten im Vergleich mit den aus Phenol erhaltenen, wo das Maximum der Stoffausbeute an Hydrochinon bei einer anodischen Stromdichte von 0,0025 Amp./cm² und einer Strommenge von 102 Amp.-Min. mit 22,8% erreicht wurde; dabei sind allerdings die andern aus dem Phenol entstehenden Produkte nicht mit in Rechnung gezogen.

Die Oxydation verläuft offenbar beim Anisol auf viel einfacheren Bahnen als beim Phenol selbst. Im Anisol I ist das zur Methoxylgruppe paraständige Wasserstoffatom besonders reaktionsfähig¹⁾, es entsteht darum als erstes Oxydationsprodukt Hydrochinon-monomethyläther II, der dann unter Abspaltung von Methylalkohol zu Chinon III oxydiert wird.

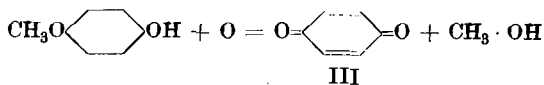
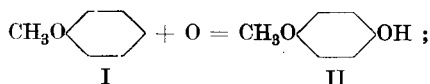
¹⁾ Vgl. auch *R. Scholl und Chr. Seer* *B. 55* 220 (1099)

Tabelle 1.

Einfluss von Strommenge und Stromdichte auf die Chinonausbeute an der Bleidioxyanode.

Elektrolyt: 1,1 gr Anisol (0,01 Mol.) in 100 cm³ n. H₂SO₄

Anodische Stromdichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	0,1-n. Na ₂ SO ₃ cm ³	Chinon gr	Stoff- ausbeute %	Strom- ausbeute %
0,0018	22,12	59,0	0,32	29,1	86,5
„	42,28	87,47	0,47	42,7	66,2
„	78,48	111,55	0,60	54,5	45,5
„	114,7	105,66	0,57	51,8	29,6
„	129,9	95,71	0,517	47,0	23,7
0,0036	26,33	65,09	0,352	32,0	79,6
„	34,93	95,14	0,514	46,7	87,7
„	76,45	141,1	0,76	69,1	59,2
„	96,2	146,0	0,788	71,6	48,8
„	113,7	120,7	0,652	59,3	34,2
0,0054	35,44	52,04	0,281	25,5	47,1
„	57,72	82,4	0,445	40,4	45,9
„	75,29	104,5	0,564	51,3	44,6
„	89,46	100,2	0,553	50,3	36,8
„	114,2	70,99	0,383	34,6	20,0
0,0072	23,54	33,21	0,18	16,3	45,5
„	38,73	56,41	0,305	27,7	46,9
„	57,97	87,09	0,47	42,7	48,3
„	87,59	118,4	0,639	58,1	43,4
„	117,7	119,7	0,646	58,7	32,7



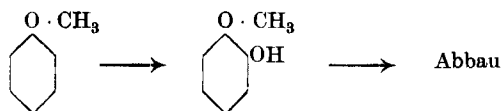
Die Richtigkeit dieser Anschauung liess sich leicht beweisen einerseits durch elektrochemische Oxydationsversuche mit Hydrochinon-monomethyläther, die laut Tabelle 2 zu Stoffausbeuten von nahezu 100% führten, und andererseits durch den Nachweis des Methylalkohols bei der elektrolytischen Oxydation von Anisol; der Alkohol ist nach Reduktion der Elektrolytlösung mit Zinkstaub durch Abddestillieren leicht zu fassen.

Tabelle 2.

Elektrolyt 1,24 gr Hydrochinon-monomethyläther (0,01 Mol.) in 100 cm³ 2-n. H₂SO₄

Anodische Stromdichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	0,1-n. Na ₂ SO ₃ cm ³	Chinon gr	Stoff- ausbeute %	Strom- ausbeute %
0,0012	16,51	70,0	0,378	35,0	68,2
„	40,35	169,4	0,915	84,7	67,6
„	53,29	197,6	1,067	98,8	60,6

Allerdings wird das Anisol auch unter den günstigsten Bedingungen nie restlos zu Chinon oxydiert, sondern es entsteht daneben stets das bei organischen elektrolytischen Oxydationen fast unvermeidliche letzte Abbauprodukt Kohlendioxyd, und zwar umso mehr davon, je länger die elektrochemische Oxydation dauert. Man kann daraus schliessen, dass sich das Kohlendioxyd durch Weiteroxydation des Chinons bildet; seine Bildung wäre auch auf dem Wege über Guajakol denkbar, nach

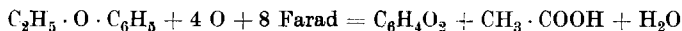


Guajakol oder Brenzcatechin liessen sich allerdings nie nachweisen.

An Platinanoden ergibt die Oxydation des Anisols ebenfalls Chinon, aber an Stelle von Methylalkohol wird Formaldehyd gefunden, und die Stoff- und Stromausbeuten an Chinon liegen nur in der Gegend von 1 bis 2%, weil infolge der energischeren Oxydationswirkung Kohlendioxyd zum Hauptprodukt wird.

2. Phenetol.

Die Bildung von Chinon aus Anisol verlangt das Herauswerfen der Methylgruppe; diese Reaktion setzt eine gewisse Beweglichkeit des Alkylrestes voraus, die eventuell bei den Homologen vermindert ist. Wir untersuchten deshalb das Verhalten des Phenetols in schwefelsaurer Suspension an der Anode, fanden aber hier als Hauptprodukt ebenfalls Chinon, und daneben Essigsäure, so dass also die Gleichung lautet



Über die Ausbeuten an Bleidioxidanoden unterrichtet Tabelle 3.

Tabelle 3.

Elektrolyt: 1,2 gr Phenetol (0,01 Mol.) in 100 cm³ 2-n. H₂SO₄

Anodische Stromdichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	0,1-n.Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Chinon gr	Stoff- ausbeute %	Strom- ausbeute %
0,0012	22,28	13,76	0,074	6,85	39,6
„	38,66	57,94	0,313	28,97	96,5
„	73,89	100,9	0,545	50,45	87,9
„	86,39	106,4	0,574	53,20	79,2
„	110,6	67,57	0,365	33,78	39,2

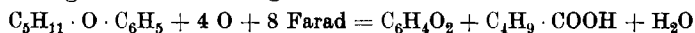
Die Stoffausbeuten halten sich ungefähr im selben Rahmen wie beim Anisol bei vergleichbarer Stromdichte, sind aber etwas niedriger; die Stromausbeuten sehen sehr günstig aus, weil offenbar am Anfang der Elektrolyse die Oxydation des Äthylalkohols nicht bis zu Essigsäure fortschreitet, so dass obige Gleichung keine richtige Rechnungsgrundlage abgibt.

Bei länger fortgesetzten Elektrolysen nimmt die zerstörende Oxydation des Chinons bis zu Kohlendioxyd mehr und mehr überhand und wird schliesslich zur Hauptreaktion.

Die Platinanode wurde beim Phenetol ebenfalls mit der niedrigen Stromdichte von 0,0012 Amp./cm² betrieben und ergab dann Stoffausbeuten bis 2,3% und Stromausbeuten bis 4%.

3. Phenol-isoamyläther.

Der Phenol-isoamyläther, dargestellt nach den Angaben von Cahours¹⁾, Orndorf und Hopkins²⁾ und Eykman³⁾, bildete ein farbloses Öl vom Siedepunkt 215°. Als Oxydationsprodukte an der Bleidioxylanode ergaben sich Chinon, Isovaleriansäure und Kohlendioxyd. Auf Grundlage der Gleichung



berechnen sich folgende Ausbeuten.

Tabelle 4.

Elektrolyt: 1,64 gr Phenol-isoamyläther (0,01 Mol.) in 100 cm³ 2-n. H₂SO₄

Anodische Stromdichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	0,1-n.Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Chinon gr	Stoff- ausbeute %	Strom- ausbeute %
0,0012	48,0	55,6	0,30	27,7	74,5
„	71,05	87,8	0,474	43,9	79,5
„	97,83	91,0	0,491	45,5	59,8
„	131,6	74,9	0,404	37,5	34,2
„	181,5	72,1	0,389	36,0	25,5

¹⁾ A. 88, 227 (1855).

²⁾ Am. 15, 521 (1893).

³⁾ R. 12, 181 (1893).

Wieder sind die Stoffausbeuten bedeutend niedriger im Vergleich zum Phenetol, und auch die (auf Grund der Gleichung zu günstig berechneten) Stromausbeuten treten ein wenig zurück; dafür nimmt, wie wir durch Messungen festgestellt haben, die Kohlendioxydbildung einen breiteren Raum ein.

Der Vergleich der drei Phenoläther mit den Alkylen Methyl, Äthyl und Isoamyl ergibt somit, dass in allen drei Fällen die Oxydation demselben Verlauf folgt und als Hauptprodukt Chinon liefert, unter Abspaltung des Alkyls, das seinerseits beim Anisol als Alkohol auftritt und bei den höhern Homologen in steigendem Umfang zu der entsprechenden Carbonsäure oxydiert wird. Der wesentlichste Unterschied zwischen den drei homologen Äthern beruht darauf, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Löslichkeit in wässriger Schwefelsäure abnimmt und darum der Angriff immer schwieriger wird; das nötige Oxydationspotential ist dann aber zu hoch für das sich bildende Chinon, so dass dieses der zerstörenden Oxydation mehr und mehr anheimfällt.

4. Hydrochinon-dimethyläther.

Es wurde schon im 1. Abschnitt berichtet über die elektrochemische Oxydation des Hydrochinon-monomethyläthers, der sich als Übergangsstufe zwischen Anisol und Chinon einschiebt. Wir haben nun auch den Hydrochinon-dimethyläther der elektrochemischen Oxydation unterworfen; allein, obschon man vermuten könnte, die Verstopfung der beiden Phenolhydroxyle durch Methyl erlaube es, die Oxydation in andere Bahnen zu lenken, so erhielten wir auch hier wiederum als Hauptprodukt Chinon (neben Methylalkohol und Kohlendioxyd). Entsprechend der verminderten Angreifbarkeit sind freilich die Ausbeuten wesentlich geringer als beim Hydrochinon-monomethyläther.

Tabelle 5.

Elektrolyt: 1,38 gr Hydrochinon-dimethyläther in 100 cm³ 2-n. H₂SO₄

Anodische Stromdichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Chinon gr	Stoff- ausbeute %	Strom- ausbeute %
0,0012	49,25	36,1	0,195	18,0	11,8
„	63,01	52,2	0,282	26,1	13,3
„	96,66	85,1	0,459	42,5	14,1
„	118,4	97,2	0,525	48,6	12,2

5. Guajakol.

Aus Guajakol hat *G. Bertrand*¹⁾ mit Hilfe von Laccase das Tetraguajakochinon $C_{28}H_{24}O_8$ erhalten. Bei der Ähnlichkeit, die in vielen Fällen biochemische und elektrochemische Oxydation aufweisen²⁾, untersuchten wir das Verhalten von Guajakol³⁾ an der Anode; aber hier trat nie das Tetraguajakochinon auf, sondern die Oxydation bewegte sich auf ganz andern Wegen.

Bei den ersten Versuchen konnten wir überhaupt nur Abbau feststellen, was ja nicht Wunder nimmt, wenn man die analogen Verhältnisse beim Brenzcatechin⁴⁾ berücksichtigt. Arbeitet man mit Diaphragma, so erhält man als Abbauprodukt neben Kohlendioxyd Fumarsäure; ohne Diaphragma wird diese sekundär zu Bernstein-säure reduziert. Vergleichsversuche mit äquivalenten Mengen von Brenzcatechin und Guajakol unter identischen Bedingungen ergaben, dass die Ausbeute an Fumarsäure aus Guajakol — sie betrug z. B. mit 12 Farad pro Mol bei einer anodischen Stromdichte von 0,0043 Amp./cm² 2,6 gr Fumarsäure aus 6,2 gr Guajakol, das entspricht etwa 45% Stoffausbeute und 52% Stromausbeute — stets etwas höher ist als aus Brenzcatechin; die vorhandene Methoxygruppe vermag offenbar die Reaktion in einer ganz bestimmten Richtung zu begünstigen.

Bald beobachteten wir nun bei Anwendung reichlicherer Guajakolmengen und bei kürzerer Elektrolysendauer das Auftreten einer harzartig klebrigen dunklen Ölschicht, und in dieser fanden wir einen neuen Stoff, einen Diphenylabkömmling. Elektrolysiert man zu lange, so verschwindet die Ölschicht schliesslich wieder.

Die Bedingungen, die sich nach und nach als die günstigsten ergaben, waren folgende: 62 gr Guajakol (0,5 Mol) wurden in 600 cm³ 2-n. Schwefelsäure teils gelöst, teils suspendiert, und in einem zylindrischen, innerlich voroxydierten Bleigefäss mit einer Stromdichte von 0,0082 Amp./cm² elektrolysiert, wobei ein rotierender Bleikolben als Rührer und als Kathode wirkte. Nach beendeter Elektrolyse wurde die wässrige Schicht, nach Abheben der zähen Ölschicht, mit Äther gründlich extrahiert; sie ergab dabei stets eine kleine Menge Brenzcatechin, das durch seine Reaktionen leicht erkannt werden kann und das offenbar durch Verseifung des Guajakols infolge des Ansteigens der Säure-

¹⁾ C. R. **137**, 1269 (1903).

²⁾ *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **27**, 487 (1921).

³⁾ Wir sprechen der Chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Cie.* auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aus für die liebenswürdige Überlassung von reinem Guajakol.

⁴⁾ Vergl. *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*, *Helv.* **2**, 584 (1919).

konzentration an der Anode entsteht. Ausserdem fand sich hier ziemlich viel Bernsteinsäure bzw. Mischungen von Bernsteinsäure und Fumarsäure.

Die ölige Schicht wurde mit Äther verdünnt, um sie bequemer trocknen und von Schwefelsäure völlig befreien zu können, und dann nach Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert (12 mm); dabei ging zuerst bei ca. 100° unangegriffenes Guajakol über, hierauf bei 145° ein wenig Brenzcatechin, das sich in der Vorlage zu farblosen Nadeln verdichtete, und zwischen 180 und 240° ein zähflüssiges, gelbliches, nach und nach erstarrendes Destillat, dessen Siedepunkt bei wiederholtem Fraktionieren sich auf 210—220° einstellte. Zurück bleibt eine undestillierbare, verkohlte Masse, die offenbar aus noch höher molekularen Produkten der Oxydation und Kondensation besteht¹⁾. Die Tabelle 6 orientiert über die Ausbeuteverhältnisse; die Zahlen sind nicht durch exakte Analysen, sondern durch direkte Wägung der Fraktionen bestimmt.

Tabelle 6.

Elektrolyt: 62 gr Guajakol in 500 cm³ 2-n. H₂SO₄; anodische Stromdichte 0,0082 Amp./cm²

Strommenge Amp.-Stdn.	Guajakol egeneriert gr	Brenz- catechin gr	hochsiedende Fraktion gr	Destill- rückstand gr	Bernstein- säure gr
13,4	55	0,3	1,1	1,2	1,6
26,8	41	0,4	3,2	3,5	9,5
40,2	38	0,45	3	3,7	13
53,6	32	0,6	3	3,7	17,2

Je länger die Elektrolyse dauert, desto mehr steigen die Anteile an undestillierbaren Rückständen, Bernsteinsäure und Kohlendioxyd, während die Ausbeute an der krystallisierbaren hochsiedenden Fraktion mit einer Strommenge entsprechend 2 Farad auf 1 Mol Guajakol am besten ist.

Die bei 210—220° im Vakuum siedende Fraktion verwandelt sich nicht völlig in Krystalle, sie bleibt immer etwas harzig, und ist offenbar noch ein Gemenge verschiedener einander nahestehender Stoffe. Durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat auf dem

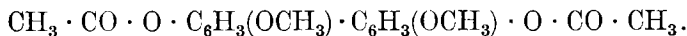
¹⁾ In Ergänzung zu der obigen Beschreibung der elektrochemischen Oxydation des Guajakols an Bleidioxydanoden sei noch angeführt, dass an Platinanoden in schwefelsaurer Suspension die Reaktion ähnlich verläuft, wengleich unter weitergehender Zerstörung, die bei Anwendung einer Lösung von Guajakol in Eisessig-Schwefelsäure an Platinanoden noch mehr überwog.

Wasserbad erhielten wir aber ein Acetylderivat, das sich aus Alkohol in feinen Blättchen umkrystallisieren liess und dann den Smp. von 198° aufwies.

0,002941 gr Subst. gaben 0,00696 gr CO₂ und 0,00152 gr H₂O
 0,1468 gr Subst. gaben 0,3511 gr CO₂ und 0,0700 gr H₂O

C₁₈H₁₈O₆ Ber. C 65,43 H 5,49%
 Gef. „ 65,05; 65,24 .. 5,82; 5,34%

Die aus der Elementaranalyse abgeleitete Formel entspricht dem Diacetat eines Biguajakols,



Aus dem Diacetat vom Smp. 198° bekommt man durch Kochen mit 2-n. Natronlauge das zugrunde liegende Biguajakol, das nunmehr infolge seiner grösseren Reinheit gut umkrystallisiert werden konnte, und aus Alkohol in feinen Nadelchen vom Smp. 166° herauskam.

0,003752 gr Subst. gaben 0,009385 gr CO₂ und 0,00201 gr H₂O

0,2013 gr Subst. gaben 0,5167 gr CO₂ und 0,1045 gr H₂O

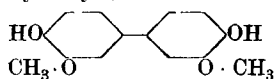
0,1432 gr Subst. gaben nach Zeisel 0,2707 gr AgJ

0,2132 gr Subst. gaben nach Zeisel 0,4044 gr AgJ

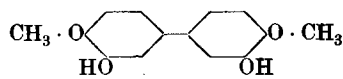
C₁₄H₁₄O₄ Ber. C 68,27 H 5,73 O · CH₃ 25,21%
 Gef. „ 68,24; 68,43 „ 6,00; 5,81 „ 24,98; 25,07%

Aus Wasser lässt sich das Biguajakol nicht umkrystallisieren, es bildet beim Erwärmen damit eine dunkelgefärbte, harzige Masse. Das aus Alkohol umkrystallisierte, stets schwach gelblich gefärbte Präparat gibt mit konz. Schwefelsäure eine schöne Grünfärbung, mit Ferrichlorid eine Orangefärbung.

Versucht man, sich ein Bild zu machen von der Struktur des vorliegenden Biguajakols, so erscheint eine Formel IV, entsprechend dem 4,4'-Biphenol, mit Parastellung der freien Hydroxyle, als wahrscheinlichste



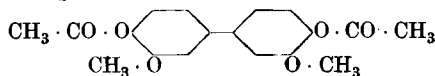
IV



V

Mit dieser Formel steht im Einklang die Tatsache, dass es uns nicht gelingen wollte, mit Hilfe von Äthylnitrit ein Nitrosoderivat zu erhalten, wie es *H. Rupe*¹⁾ aus Guajakol gewann; die Parastellung zur Hydroxylgruppe ist demnach im Biguajakol besetzt, und die Formel V scheidet aus.

Weniger leicht verständlich ist der hohe Schmelzpunkt des Diacetates, dem dann die Strukturformel VI zuzuschreiben wäre; weder beim Guajakol, noch beim 4,4'-Biphenol liegt der Schmelzpunkt des Acetats höher als der der Stammsubstanz.

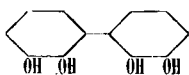


VI

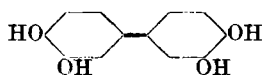
Um weitere Anhaltspunkte für die Struktur zu gewinnen, haben wir das Biguajakol entmethyliert durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure. Das erhaltene Bibrenzatechin, feine Nadelchen, die sich an der Luft rasch dunkel färbten, in Wasser schwer,

¹⁾ B. 30, 2444 (1897).

in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht löslich waren, und mit Ferrichlorid eine schöne, smaragdgrüne Färbung gaben, schmolz bei 134°, also höher als das bisher in der Literatur beschriebene Bibrenzcatechin von *Barth* und *Schreder*¹⁾ vom Smp. 84°, das nach *Richter's* Lexikon der Kohlenstoffverbindungen²⁾ die Formel VII des 1,2,1',2'-Tetraoxybiphenyls besitzt; somit käme dem Bibrenzcatechin aus Biguajakol die Formel VIII des 2,3,2',3'-Tetraoxybiphenyls zu



VII



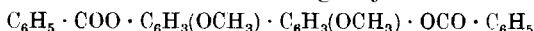
VIII

Diese Formel VIII wäre wieder im Einklang mit der obigen Strukturformel IV.

Ein Versuch, die Struktur unseres Biguajakols endgültig zu beweisen durch Darstellung desselben aus Dianisidin scheiterte an dem Umstand, dass die Tetrazoverbindung des Dianisidins, wie dies schon *P. Starke*³⁾ angibt, beim Verkochen (trotz Steigerung der Temperatur bis auf 160° und trotz Anwendung von Kupferpulver) nicht im erwarteten Sinne reagiert.

Da einerseits die Struktur des Bibrenzcatechins von *Barth* und *Schreder* uns nicht sicher bewiesen zu sein scheint, und wir andererseits vom isomeren Bibrenzcatechin infolge seiner Empfindlichkeit keine Elementaranalyse ausführen konnten, müssen wir die endgültige Entscheidung über die Strukturformel des durch elektrochemische Oxydation erhaltenen Biguajakols einstweilen noch ausstellen. Wir beschränken uns darum auf die Beschreibung einiger weiterer Derivate.

Dibenzoat des Biguajakols.



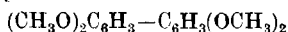
Dargestellt aus dem Produkt der elektrochemischen Oxydation des Guajakols mit Hilfe von Benzoylchlorid und Natronlauge, lässt sich das Dibenzoat aus Alkohol in feinen weissen Nadelchen krystallisieren, und schmilzt bei 203°. In Petroläther ist es schwer, in Äther und Benzol leicht löslich.

0,00385 gr Subst. gaben 0,01038 gr CO₂ und 0,00183 gr H₂O

0,1419 gr Subst. gaben 0,3836 gr CO₂ und 0,0651 gr H₂O

C ₂₈ H ₂₂ O ₆	Ber. C 73,98	H 4,88%
	Gef. „, 73,55; 73,75	„, 5,32; 5,13%

Tetramethyl-bibrenzcatechin (Biveratrol).



Biguajakol wurde mit Methyljodid und Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung 8 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt und aus der heller gewordenen Mischung der Alkohol abdestilliert, worauf beim Verdünnen mit Wasser farblose Kryställchen ausfielen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende Täfelchen oder Blättchen vom Smp. 130° bildeten. Unter 12 mm Druck siedet das Biveratrol bei 195°.

¹⁾ B. II, 1336 (1878).

²⁾ I. Band (1900), S. 1136.

³⁾ J. pr. [2] 59, 204 (1889).

0,2101 gr Subst. gaben 0,5182 gr CO ₂ und 0,1161 gr H ₂ O			
0,003202 gr Subst. gaben 0,007901 gr CO ₂ und 0,00181 gr H ₂ O			
0,0602 gr Subst. gaben nach <i>Zeisel</i> 0,1400 gr AgJ			
0,1273 gr Subst. gaben nach <i>Zeisel</i> 0,2978 gr AgJ			
C ₁₇ H ₁₈ O ₂	Ber. C 67,53	H 6,00	O · CH ₃ 30,77%
	Gef. „ 67,29; 67,32	„ 6,18; 6,33	„ 30,73; 30,91%

Wie beim Guajakol ist also auch beim Veratrol eine Verknüpfung zweier Benzolkerne eingetreten, aber nur ein kleiner Bruchteil des Veratrols hat dabei ohne weitere Veränderung reagiert, die Hauptmenge ist gleichzeitig partiell entmethyliert worden.

7. Resorcin-monomethyläther.

Eine Suspension von 62 gr Resorcin-monomethyläther in 500 cm³ 2-n. Schwefelsäure wurde im cylindrischen Bleigefäss mit einer anodischen Stromdichte von 0,008 Amp./cm² und einer Strommenge entsprechend 2 Farad auf 1 Mol Ausgangsmaterial oxydiert. Zurückgewonnen wurden 39 gr Resorcin-monomethyläther; durch Entmethylierung entstanden 0,5 gr Resorcin, durch oxydativen Abbau 10 gr Bernsteinsäure, während 3 gr eines zähflüssigen Harzes vom Sdp. 205—210⁰ (12 mm) durch Destillation isoliert werden konnten, und im Kolben etwa 3 gr. nicht destillierbarer hochmolekularer Kondensationsprodukte zurückblieben.

Leider waren alle Krystallisationsversuche mit dem entstandenen Biphenylderivat fruchtlos, so dass der Körper schliesslich im amorphen Zustand analysiert wurde. Er besitzt die Zusammensetzung eines Biresorcin-dimethyläthers (CH₃O)C₆H₃(OH) · C₆H₃(OH)(OCH₃).

0,004138 gr Subst. gaben 0,01038 gr CO ₂ und 0,00205 gr H ₂ O			
0,003912 gr Subst. gaben 0,009824 gr CO ₂ und 0,00190 gr H ₂ O			
0,2341 gr Subst. gaben nach <i>Zeisel</i> 0,4407 gr AgJ			
0,1171 gr Subst. gaben nach <i>Zeisel</i> 0,2217 gr AgJ			
C ₁₄ H ₁₄ O ₄	Ber. C 68,27	H 5,73	CH ₃ O 25,21%
	Gef. „ 68,39; 68,51	„ 5,54; 5,44	„ 24,88; 25,03%

Das auf dem üblichen Wege gewonnene Diacetat konnte ebenfalls nur durch Destillation unter 12 mm Druck gereinigt werden und siedete bei 190⁰.

0,001985 gr Subst. gaben 0,004739 gr CO ₂ und 0,00102 gr H ₂ O			
0,003211 gr Subst. gaben 0,007473 gr CO ₂ und 0,00157 gr H ₂ O			
C ₁₈ H ₁₈ O ₆	Ber. C 65,43	H 5,49%	
	Gef. „ 65,13; 65,32	„ 5,75; 5,63%	

2,4,2',4'-Biresorcin und sein Tetra-acetat.

1 gr des amorphen Dimethyläthers wurde mit 20 cm³ konz. Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler gekocht, und nach dem Verjagen des Methyljodids mit Äther extrahiert. Die erhaltenen feinen Kryställchen gaben in wässriger Lösung mit Ferrichlorid eine intensive

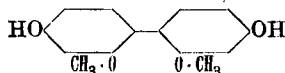
Blaufärbung; sie schmolzen bei 221°. Das daraus dargestellte Acetyl-derivat kristallisierte aus Alkohol und schmolz bei 121°.

0,1873 gr Subst. gaben 0,4252 gr CO₂ und 0,0777 gr H₂O

0,2101 gr Subst. gaben 0,4797 gr CO₂ und 0,0849 gr H₂O

C ₂₀ H ₁₈ O ₈	Ber. C 62,18	H 4,66%
	Gef. „ 61,92; 62,29	„ 4,64; 4,52%

Der Schmelzpunkt dieses Tetra-acetates stimmt mit demjenigen des Tetracetyl-2,4,2',4'-biresorcins¹⁾ überein, und damit steht in bestem Einklang der Smp. des durch Entmethylierung erhaltenen 2,4,2',4'-Biresorcins, für den in der Literatur²⁾ 222° angegeben wird. Dem durch elektrochemische Oxydation entstandenen Dimethyläther dürfte somit aus Wahrscheinlichkeitsgründen die Strukturformel



mit Parastellung der Hydroxylgruppen zur Kernverknüpfung zukommen.

Zusammenfassung.

1. Das Anisol wird elektrochemisch an Bleidioxidanoden mit guter Ausbeute zu Chinon oxydiert; die Oxydation verläuft über Hydrochinon-monomethyläther als Zwischenprodukt.

2. Phenetol und Phenol-isoamyläther verhalten sich ähnlich wie Anisol, doch ist die Ausbeute an Chinon niedriger, die Ausbeute an Abbauprodukten (Fumarsäure, Kohlendioxyd) höher.

3. Hydrochinon-monomethyläther gibt an der Bleidioxidanode ganz glatt Chinon; Hydrochinon-dimethyläther liefert dasselbe Produkt, aber höchstens mit 50% Stoffausbeute.

4. Guajakol wird, neben weitgehendem Abbau, durch Kernverknüpfung zu einem Biguajakol oxydiert, von welchem das Diacetat und das Dibenzoat zur Reinigung und zur Charakterisierung dienen; durch Entmethylieren entstehen aus dem Biguajakol das entsprechende Bibrenzcatechin, das Bibrenzcatechin-tetra-acetat, durch Methylieren das Biveratrol.

5. Veratrol liefert, unter teilweiser Entmethylierung, den Bibrenzcatechin-trimethyläther, neben etwas Biveratrol.

6. Resorcin-monomethyläther gibt einen öligen Biresorcin-dimethyläther, der sich zum 2,4,2',4'-Biresorcin entmethylieren lässt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1923.

¹⁾ Richard Meyer und Kurt Desamari, B. 42, 2823 (1909) Smp. 120°.

²⁾ Bayer & Co., D.R.P. 90 341; Frdl. 4, 230.

Polysaccharide XXII.

Zur Kenntnis der Lichenase und Reservecellulose (Lichenin)

von P. Karrer, M. Staub, A. Weinhagen und B. Joos.

(4. I. 24.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung haben *P. Karrer*, *B. Joos* und *M. Staub*¹⁾ über die Lichenase aus *Helix pomatia*, die Kinetik des unter ihrer Wirkung stattfindenden Licheninabbaus, über die quantitative Bestimmung ihrer Menge und Reinheit (Lichenase-wert) Angaben gemacht. Seither sind über dieses Enzym weitere Erfahrungen gesammelt worden, die auch verschiedenen, schon vielfach diskutierten biologischen Fragen eine neue Seite abgewinnen können.

Nachdem man jetzt weiss, dass das Lichenin eine der Gerüstcellulose sehr nahestehende Celluloseart ist, die sich von dieser chemisch vielleicht in der Hauptsache im Dispersitätsgrad unterscheidet, fällt der Begriff Lichenase unter denjenigen der „Cytase“, der — besonders von *Biedermann* und seinen Mitarbeitern²⁾, ferner von *Bierry* und *Giaja*³⁾ — für das „Hemicellulosen“ spaltende Enzym gewählt worden ist. Da aber unter Cytase sowohl ein Mannan-, ein Galactan- und ein Reservecellulose-spaltendes Enzym verstanden wurde, ist dieser Name eigentlich Sammelbegriff für verschiedene Fermente geworden. In den rein qualitativen Versuchen *Biedermann's*, die überall offene Fragen zurücklassen, vermisst man zudem eine chemische und physikalische Charakterisierung der verwendeten Mannane und Reservecellulosen.

In einer folgenden Arbeit zeigen wir, dass das Lichenin nicht allein das charakteristische Kohlenhydrat des Isländisch Moos ist, sondern dass es, oft in der gleichen Quantität wie in diesem, in allen bisher untersuchten Flechten auftritt (geprüft *Evernia vulpina*, *Usnea barbata* L., *Parmelia furfuracea* Ach.).

Es ist aber auch in den meisten Samen enthalten, da sein Enzym bei der Keimung dieser Samen manifest wird (geprüft Gerste, Hafer, Mais, Weizen, Spinat, Bohnen, Hyacinthenzwiebeln). Das Lichenin ist das weitverbreitete Kohlenhydrat, das man bisher meistens als „Reservecellulose“ bezeichnet hat, und das sich nur aus den Flechten besonders leicht und in ziemlich reinem Zustand abscheiden lässt. Unsere früheren Untersuchungen über die chemische Natur des Lichenins, die durch eine bald folgende und mehrere spätere Arbeiten ergänzt werden, sind also eine chemische Charakteristik der Reserve-

¹⁾ Helv. 6, 800 (1923).

²⁾ Pflüg. Archiv 73, 219 (1898); 75, 1 (1899).

³⁾ C. R. 150, 116 (1910); Bio. Z. 44, 402 (1912).

cellulose schlechthin. Dabei ist der Name „Reservecellulose“ beschränkt auf das assimilierbare Kohlenhydrat, das mit der Gerüstcellulose eine so weitgehende chemische Verwandtschaft besitzt, wie wir sie für Lichenin nachgewiesen haben (ausgeschlossen sind natürlich alle Mannane, Galactane usw.).

Unter diesen Umständen muss man sich die Frage vorlegen, ob die Namen Lichenin und Lichenase beibehalten werden sollen oder ob es zweckmässig ist, sie durch solche zu ersetzen, die das Vorkommen des Kohlenhydrats in Flechten nicht besonders herausheben. Da es aber immer von geringem Vorteil ist, alt eingebürgerte Bezeichnungen durch neue, die vielleicht schwer allgemeinen Eingang in die Literatur finden, zu ersetzen, so entschliessen wir uns für Beibehaltung der Bezeichnung Lichenin, an deren Stelle wir zukünftig allerdings auch das Synonym Reservecellulose gebrauchen werden. Für das Enzym bezw. die Enzymmischung, die Reservecellulose bis zu Glucose abbaut, behalten wir den Ausdruck Lichenase bei. Sie muss aus mindestens zwei Enzymen bestehen: dem einen, das Reservecellulose zu Cellobiose oder evtl. einem anderen Zwischenprodukt spaltet: es ist die Reserve-cellulase, und dem zweiten, Cellobiose abbauenden Ferment, der Cellobiase. — Trotzdem wir, wie aus der folgenden Abhandlung zu ersehen ist, heute mit Sicherheit wissen, dass die Lichenase nicht einheitlich ist, scheint es uns nicht unnützlich, die Kenntnis dieser Enzymmischung weiter zu fördern, einmal weil dieses Ferment sich dank den ausgearbeiteten Methoden heute leicht quantitativ bestimmen lässt, und weil es beim Suchen nach Reservecellulose eines der praktischsten Hilfsmittel ist. Schliesslich findet der natürliche Abbau der Reservecellulose, soviel wir heute wissen, in den Pflanzen und Avertebraten in der überwiegenden Zahl der Fälle durch die Enzymmischung statt. Von der Verwendung des Namens „Cytase“ sehen wir ab, da er uns durch die Benutzung für Cellulose-, Mannan- und Galactan-spaltende Enzyme kompromittiert erscheint.

I. Schnecken-lichenase.

A. Reinigung der Schnecken-lichenase.

In dem Lebersekret von *Helix pomatia*, d. h. in der im Magen-Darmkanal der Weinbergschnecke enthaltenen Flüssigkeit, sind sehr zahlreiche Fermente enthalten. Häufig nachgewiesen wurde ein diastatisches Enzym¹⁾, das Stärke bis zu Traubenzucker spaltet, ferner ein Rohrzucker abbauendes Invertin²⁾, ein Fett-spaltendes Enzym³⁾.

¹⁾ *Krukenberg*. *Untersuch. aus d. Physiol. Inst. Heidelberg* Bd. 2, 2, 338 (1882); *Biedermann* und *Moritz*. *Pflüg. Arch.* 73, 219 (1898); 75, 1 (1899); *Handbuch der vergl. Physiol.* Bd. II., 1. Hälfte 967. *Yung* und *Barfurth* (zitiert nach *Biedermann*).

²⁾ *Biedermann*, *Handb. d. vergl. Physiol.*, Bd. II, 969.

³⁾ *Contributions à l'histoire physiologique de l'escargot* 1887. *Mémoires couronnés et Mém. des savants étrangers publ. par l'Acad. Roy. de Bruxelles*, T. 49, 1—116 (1887). *Biedermann* und *Moritz*, l. c.; *Biedermann* l. c. S. 986.

ein Inulin-spaltendes Ferment¹⁾, dann endlich das unter Cytase²⁾ verstandene Enzymgemisch, das auf „Hemicellulose“, Mannane und Galactane einwirkt, und das also auch die Lichenase enthält. Dagegen scheint dem Lebersekret ein proteolytisches Ferment zu fehlen³⁾.

Schon durch zwei- bis dreitägige Dialyse können wir die Lichenase von ihren meisten Begleitern reinigen. *Der durch Dialyse gereinigte Saft enthält kein Invertin, keine Lipase, keine Diastase, keine Inulase, keine Maltase mehr, sondern, soweit die Prüfung bisher gefördert worden ist, allein die Lichenase und — charakteristischerweise — eine Cellobiase.* Die Prüfung auf Mannan- und Galactan-abbauende Fermente ist noch nicht abgeschlossen.

Dass die Mehrzahl der im Schneckensaft enthaltenen Enzyme bei der Dialyse verschwindet, beruht auf ihrer Labilität in wässriger Lösung. Sie scheinen sich in dieser Beziehung so wie manche Pankreas- und Darmfermente höherer Tiere zu verhalten. Für die Pankreasamylase ist schnelle Inaktivierung in wässriger Lösung nachgewiesen worden von *Bierry*⁴⁾, von *Shermann* und *Schlesinger*⁵⁾, von *Willstätter*⁶⁾. Auf die Labilität der Darminvertase des menschlichen Darmes machten *Euler*, *Swanberg* und *Myrbäck*⁷⁾ aufmerksam. Mit der Zerstörung der Pankreaslipase in wässrigem Medium beschäftigt sich zuletzt eine Arbeit von *Willstätter* und *Waldschmidt*⁸⁾. Auf die Labilität tierischer Inulase scheint man dagegen bisher nicht aufmerksam geworden zu sein.

Dass — im Gegensatz zu allen diesen Fermenten — die Lichenase des Schneckendarmes in wässriger Lösung einige Tage beständig bleibt, ist überraschend und für die Untersuchung des Enzyms sehr willkommen; auch die Cellobiase bleibt einige Zeit erhalten, was zu erwarten stand, da die durch Dialyse gereinigte Lichenase die Reservecellulose (Lichenin) bis zu Glucose abbaut, Lichenin aber Cellobiosekomplexe enthält⁹⁾.

Bei der Dialyse des Schneckensaftes gehen erhebliche Mengen Lichenase verloren; denn das Enzym diffundiert, wie besondere Versuche zeigten, merklich durch die meisten Membranen. Nach beendigter Dialyse wird das Enzym am besten durch Aceton gefällt, abgenutscht und mit Äther trocken gewaschen. Auch Alkohol ist zum Fällen nicht ungeeignet, doch bietet er vor Aceton keine Vorteile. Eindampfen der Lösung ist dagegen nicht zu empfehlen, oder es ist hierbei eine Temperatur unter 36° einzuhalten; schon bei 40° wird, wie wir weiter unten zeigen, die Lichenase ausserordentlich rasch inaktiviert.

¹⁾ *Bierry* und *Giaja*, C. R. **150**, 116 (1910); Bio. Z. **44**, 402 (1912).

²⁾ *Biedermann* l. c.

³⁾ *Biedermann* l. c. S. 986 u. ff.

⁴⁾ H. **126**, 164 (1923).

⁵⁾ Bio. Z. **40**, 357 (1912).

⁷⁾ H. **115**, 43, 68 (1921).

⁸⁾ Am. Soc. **37**, 1305 (1915).

⁹⁾ H. **125**, 152, 193 (1923).

⁶⁾ *P. Karrer* und *B. Joos*, Bio. Z. **136**, 537 (1923); *P. Karrer*, *B. Joos* und *M. Staub*, Helv. **6**, 800 (1923).

Auch die Überführung der Lichenase in Trockenform durch Aceton oder Alkoholfällung ist mit einer mässigen Abschwächung der Aktivität verbunden. Die hochwertigsten Lichenasepräparate sind solche, die nicht durch den Trockenzustand hindurchgegangen sind. Aus sehr zahlreichen Versuchen greifen wir den folgenden heraus:

Der Saft aus dem Magen-Darmkanal von 52 Schnecken wurde 36 Stunden in einem Schlauch aus Pergamentpapier gegen fliessendes Wasser dialysiert. Volumen der Flüssigkeit nach der Dialyse 174 cm³. 5 cm³ dieser Flüssigkeit enthielten 0,0428 gr Trockensubstanz, die ganze Lösung somit 1,49 gr.

Versuch a). 100 cm³ Licheninlösung, enthaltend 0,12 gr Lichenin (Trockensubstanz), werden mit 20 cm³ Phosphatpuffer auf p_H = 5,28 eingestellt, hierauf mit 0,2 cm³ obiger Lichenaselösung versetzt und 2 Stunden bei 37° aufbewahrt. Der reduzierende Zucker wird dann nach *Bertrand* als Glucose bestimmt. Gemessene Spaltung 23%. Um die gleiche Spaltung von 1 gr Lichenin in 2 Stunden zu bewirken, sind somit 1,7 cm³ oben erwähnter Enzymlösung notwendig. — Die Anzahl der in unserer Enzymlösung enthaltenen Lichenase-Einheiten und der Lichenase-wert des Präparates wird in der früher¹⁾ angegebenen Weise durch Ausrechnung ermittelt:

„Unter Lichenase-Einheit verstehen wir die Lichenasemenge, welche bei 37° und p_H = 5,28 1 gr Lichenin (in ca. 1,5–2%iger Lösung) innerhalb 2 Stunden zu 20% spaltet.

„Spaltet die Fermentmenge 1 die Licheninmenge 1, so zerlegt in derselben Zeit die Enzymmenge 2ⁿ die Licheninquantität 1,45ⁿ.“

Setzen wir für unser Beispiel einen 20-proz. Licheninabbau in 2 Stunden gleich 1, so haben die 1,7 cm³ Enzymlösung das $\frac{23}{20} = 1,15$ -fache dieses Abbaues bewirkt. Daher ist zu setzen

$$1,15 = 1,45^n \quad n = 0,37$$

Die Anzahl der cm³ Lichenaselösung (x), die eine Lichenase-Einheit enthalten, findet man dann aus der Gleichung

$$\begin{aligned} x \cdot 2^{0,37} &= 1,7 \\ x &= 1,3 \end{aligned}$$

1,3 cm³ unserer Lichenaselösung enthalten daher 1 Lichenase-Einheit; in der gesamten, aus 52 Schnecken stammenden Lösung sind 134 Einheiten enthalten, in einer Schnecke 2,6.

Der Lichenase-wert des Präparates (Anzahl der in 100 mgr Trockensubstanz enthaltenen Lichenase-einheiten) ergibt sich aus dem Gewicht der Trockensubstanz der Enzymlösung (1,49 gr) und der gefundenen Anzahl von Lichenase-Einheiten zu 9.

Versuch b). Er wurde in ganz gleicher Weise wie Versuch a) ausgeführt, mit dem einzigen Unterschied, dass die doppelte Enzymmenge zugefügt worden ist. Abbau in 2 Stunden 33%, also das 1,44-fache

¹⁾ Helv. 6, 813, 814 (1923).

der durch die einfache Enzymmenge bewirkten Spaltung, wie wir es früher an gereinigten Präparaten immer beobachtet haben¹⁾.

Zum Vergleich führen wir die Wirksamkeit eines durch Acetonfällung erhaltenen Trockenpräparates der Lichenase an: 33 mgr spalteten 1 gr Lichenin unter den Normalbedingungen zu 22% (in 2 Stunden). Daher sind darin 1,19 Lichenase-Einheiten enthalten, der Lichenasewert des Präparates 3,6.

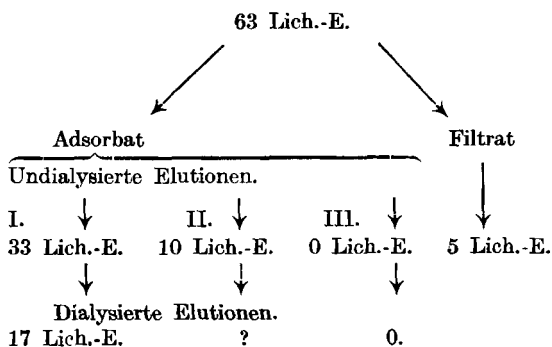
Eine weitere Reinigung der Schnecken-lichenase haben wir durch Adsorptionsmethoden zu erzielen versucht. Wenn es uns auch bisher noch nicht gelungen ist, hierdurch eine Steigerung des Lichenasewertes über den oben angegebenen zu erreichen, so haben die Versuche doch ein Bild von dem Verhalten der Lichenase gegen verschiedene kolloide Systeme vermittelt.

Von Kaolin wird Lichenase in neutraler Lösung nicht absorbiert, wohl aber von verschiedenen Arten Tonerde.

a) *Adsorption an basisches Aluminiumsulfat in neutraler Lösung.*

Dieses stellen wir her durch Zutropfen von 20-proz. Ammoniak zu einer Aluminiumsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Lösung auf Lakmus neutral reagiert. Hierauf wird der Niederschlag durch Dekantieren und häufiges Waschen von löslichen Salzen befreit und ungetrocknet zur Adsorption benutzt.

Zur Adsorption gelangten 250 cm³ dialysierte Enzymlösung, enthaltend 63 Lichenase-Einheiten. Adsorptionsmittel: aus 10 gr krystallisiertem Aluminiumsulfat hergestelltes basisches Aluminiumsulfat. Das Adsorbat wird dreimal mit je 150 cm³ primärer Kaliumphosphatlösung (5 gr KII₂PO₄-Gehalt) abgelöst. Die Elutionen werden vor und nach der Dialyse geprüft, da bei dieser infolge Diffusion der Lichenase erhebliche Verluste eintraten.



Der Versuch zeigt, dass basisches Aluminiumsulfat aus neutraler Lösung fast die gesamte Lichenase durch einmalige Adsorption bindet. Von 63 in den Versuch eingeführten Lichenase-Einheiten haben wir 48 wieder aufgefunden. Lichenase-wert des eluierten Präparates 6.

¹⁾ Helv. 6, 812 (1923).

nach der Extraktion mehr oder weniger zuckerhaltig, und muss vor der Bestimmung erst von diesem getrennt werden (siehe unten).

Zusatz		Spaltung nach	
		5 Stunden	20 Stunden
	100 cm ³ Licheninlösung + 20 cm ³ Puffer p _H = 5,28 + Enzym		
nichts	do.	30,0 %	60,0 %
$\frac{2}{10}$ cm ³ n. NaCl	do.	30,0 %	58,0 %
1 cm ³ n. NaCl	do.	32,0 %	59,0 %
2 cm ³ n. NaCl	do.	30,0 %	58,0 %
		Spaltung nach	
		2 Stunden	20 Stunden
nichts	do.	18,8 %	61,1 %
$\frac{2}{10}$ cm ³ Seifenlösg. ¹⁾	do.	18,0 %	60,5 %
1 cm ³ Seifenlösung	do.	19,0 %	63,5 %
2 cm ³ „	do.	17,0 %	64,0 %
$\frac{2}{10}$ cm ³ Eiweiss ²⁾	do.	17,5 %	61,0 %
1 cm ³ Eiweiss	do.	17,0 %	62,0 %
2 cm ³ „	do.	17,5 %	61,0 %
		Spaltung nach	
		2 Stunden	24 Stunden
100 cm ³ Wasser	do.	17,5 %	56,8 %
100 cm ³ Glucoselösung ³⁾	do.	8,0 %	44,1 %
100 cm ³ Cellobioselösung ⁴⁾	do.	7,3 %	41,0 %
		Spaltung nach	
		5 Stunden	24 Stunden
100 cm ³ Wasser	do.	24,8 %	48,3 %
100 cm ³ Glucoselösung	do.	14,8 %	39,0 %
100 cm ³ Fructoselösung ⁵⁾	do.	15,8 %	36,6 %
100 cm ³ Galactoselösung ⁵⁾	do.	14,6 %	33,3 %

C. Dialysierfähigkeit der Schnecken-Lichenase durch Membranen.

Wiederholt wurde schon hervorgehoben, dass bei der Dialyse von Lichenasepräparaten Verluste eintreten, die sich aus einer verhältnismässig bedeutenden Diffusion der Lichenase erklären. Um diese zu demonstrieren, wurden 50 mgr eines Trockenpräparates von Lichenase (Lichenase-Wert 6) in 20 cm³ Wasser gelöst, die Lösung in ein Kollodium-

¹⁾ 1 gr Sapo medicatus gelöst in 1 Liter H₂O.

²⁾ Eiweiss eines Hühnereis in 1 Liter H₂O.

³⁾ 3 gr Glucose in 1000 cm³ H₂O. Bei der Bestimmung des Licheninabbaues nach *Bertrand* wurde selbstverständlich das für die zugesetzte Glucosemenge entsprechende Cu₂O berücksichtigt.

⁴⁾ 0,3 gr Cellobiose in 200 cm³ H₂O. In einem parallel angesetzten Blindversuch wurde das Reduktionsvermögen der Cellobiose bei Enzymzusatz nach 2 und 24 Stunden ermittelt und im Hauptversuch berücksichtigt.

⁵⁾ 3 gr Zucker in 1000 cm³.

säckchen eingefüllt und darin im Brutschrank gegen 200 cm³ Licheninlösung (0,1 gr Lichenin enthaltend) dialysiert. Nach 17 und nach 72 Stunden wurden aus dem äussern Gefäss Proben entnommen und darin die durch das hinausdialysierte Enzym hervorgerufene Spaltung bestimmt. Man fand

nach 17 Stunden 11,2% Spaltung
 „ 72 „ 20,5% „

Ein ganz analog angesetzter Versuch, in welchem als Membran eine sogenannte „Fischblase“ diente, zeigte im äussern Gefäss

nach 15 Stunden 8,4% Lichenin-Spaltung
 „ 49 „ 12,2% „ „

D. Aktivitäts-änderung der Schnecken-Lichenase bei Temperaturerhöhung.

Eine charakteristische Eigenschaft der Lichenase — auch der pflanzlichen — ist ihre Empfindlichkeit gegen Temperaturerhöhung; schon bei 40° wird sie geschwächt, bei 45° sehr erheblich, und bei 60° wird sie rasch zerstört. Proben einer durch Dialyse gereinigten Lösung der Schnecken-Lichenase, enthaltend in 100 cm³ Flüssigkeit 1,36 Lichenase-Einheiten, wurden während je 3 Stunden auf Temperaturen von 15 bis 60° erwärmt und hierauf einer Licheninlösung zugesetzt, die in 1000 cm³ 1,3622 gr Lichenin enthielt, und die mit Phosphat auf p_H = 5,28 gepuffert war (20 cm³ Licheninlösung, 3 cm³ Enzym, 4 cm³ Pufferlösung). Man liess 2 Stunden im Brutschrank bei 37° stehen¹⁾ und bestimmte dann die eingetretene Spaltung wie folgt:

Temperatur, der die Lichenase vor dem Versuch ausgesetzt war	15°	36°	40°	45°	50°	60°
Verbrauchte cm ³ KMnO ₄	1,2	2,05	1,6	0,9	0,5	0,1
Spaltung in Prozent	16,3	25,1	20,5	13,2	8,9	liegt innerhalb der Versuchsfehler
Noch vorhandene Lichenase-Einheiten auf 100 cm ³ Enzym berechnet		1,36	0,93	0,42	0,20	

Natürlich wird die Empfindlichkeit der Lichenase gegen Temperaturerhöhung wie diejenige anderer Fermente von Konzentration, Schutzstoffen etc. abhängig sein.

Auch die pflanzliche Lichenase wird durch Temperaturerhöhung schnell zerstört. So konnten wir in einem Dörrmalz der Bierbrauerei *Hürlimann* (Zürich) keine Lichenase mehr nachweisen, während sie in Grünmalz regelmässig auftritt²⁾.

¹⁾ Den ersten Versuch natürlich bei 15° während 2½ Stunden.

²⁾ Vergl. unten; siehe auch *Pringsheim* und *Seifert*, H. 123, 284 (1923).

Auf die Temperaturempfindlichkeit der „Gersten-Cytase“ machten schon *Brown* und *Morris*¹⁾, später *Grüss*²⁾ und *Reinitzer*³⁾ aufmerksam. Dagegen kann sich die Angabe von *Biedermann*⁴⁾, die Wirkung der „Schnecken-Cytase“ nehme mit fallender Temperatur rasch ab, nur auf Temperaturen unter 37° beziehen.

II. Pflanzliche Lichenase.

Dass in vielen Pflanzen Reservecellulose-lösende Fermente vorkommen, ist schon lange bekannt. *Brown* und *Morris*⁵⁾, *Grüss*⁶⁾, *Reinitzer*⁷⁾, *F. C. Newcombe*⁸⁾ haben über das celluloselösende Ferment der Gerste gearbeitet. Als dann *P. Karrer* und *Joos*⁹⁾ nachgewiesen hatten, dass das Lichenin eine solche leicht zugängliche, kolloidlösliche Celluloseart ist, war vorauszusehen, dass Lichenin auch von dem in der Gerste vorkommenden Ferment abgebaut werden würde, was durch eine kurz darauf folgende Arbeit von *Pringsheim* und *Seifert*¹⁰⁾ bestätigt wurde. Ebenso war wahrscheinlich, dass viele andere Pflanzen ein Enzym besitzen würden, das die Reservecellulose (Lichenin) abbaut; in den Lupinen¹¹⁾, in vielen Pilzen¹²⁾ ist es schon nachgewiesen worden.

Wenn wir trotzdem einige weitere Versuche in dieser Richtung unternommen haben, so geschah es in der Absicht, die Lichenase-Mengen in verschiedenen Samen zu vergleichen, und auch um über Verwandtschaft der tierischen Lichenase und der Pflanzen-lichenase Aufschluss zu gewinnen.

Dass die Kinetik der Licheninspaltung durch Schnecken- und Gersten-lichenase bis in die Details miteinander übereinstimmt, ersieht man aus den Versuchen von *P. Karrer*, *B. Joos* und *M. Staub*¹³⁾, und von *H. Pringsheim* und *Seifert*¹⁴⁾. Für beide Enzyme liegt auch das Optimum der Wirksamkeit in schwach saurem Gebiet (p_H 5 bis 5,28)¹³⁾¹⁴⁾, beide sind — wie oben ausgeführt wurde — sehr temperaturempfindlich; beide verlieren — Schnecken-lichenase im Gegensatz zu vielen anderen tierischen Fermenten — in rein wässriger Lösung innerhalb einiger Zeit ihre Aktivität nicht. Es besteht daher kein Zweifel, dass Schnecken-

1) Soc. **57**, 458 (1890); **62**, 604 (1893).

2) Wochenschr. f. Brauerei **1895**, 1257.

3) *Reinitzer*, H. **23**, 175 (1897).

4) Handb. f. vergl. Physiologie, Bd. **II**, 1. Hälfte, 189 (1910).

5) Soc. **57**, 458 (1890); **63**, 604 (1893).

6) Wochenschr. f. Brauerei **1895**, 1257.

7) H. **23**, 175 (1897).

8) C. **1899**, II, 129.

9) Bio. Z. **136**, 537 (1923).

10) H. **128**, 284 (1923).

11) *Newcombe*, l. c.

12) Zuerst *De Bary*. Bt. Ztg. **49**, 415 (1886). Über weitere Literatur siehe *Biedermann*, Handb. d. vergl. Physiologie, Bd. **II**, 1. Hälfte, 189 (1910).

13) Helv. **6**, 800, besonders auch 805, Anmerk. (1923).

14) H. **128**, 284 (1923).

lichenase und pflanzliche Lichenase sehr eng verwandt, wenn nicht identisch sind. Dagegen besteht vorerst noch ein Unterschied zwischen dem tierischen und dem pflanzlichen Ferment gegenüber basischem Aluminiumsulfat und Aluminiumhydroxyd. Während ersteres durch die beiden Adsorbentien aus neutraler Lösung leicht aufgenommen wird, scheint es die Pflanzen-lichenase viel schwerer zu tun. Doch kann das von Begleitstoffen abhängen, die das wahré Verhalten der Pflanzen-lichenase verwischen; unsere Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt.

Ein sehr wesentlicher Unterschied besteht in den beiden, durch Dialyse oder Adsorption gereinigten Lichenasen in bezug auf enzymatische Einheitlichkeit. Die pflanzliche konnte von verschiedenen Enzymen noch nicht getrennt werden, deren Ausschaltung aus dem Schneckenferment wegen der dort herrschenden Unbeständigkeit keine Schwierigkeiten macht; namentlich ist sie noch stets begleitet durch Diastase, die bekanntlich im Gegensatz zur tierischen Diastase in Wasser lange haltbar bleibt. So lange daher die Trennung der pflanzlichen Lichenase von Diastase und anderen Begleitenzymen nicht durchgeführt ist, eignet sich die enzymatisch weit einheitlichere Schnecken-lichenase besser zu Enzymstudien.

Die folgenden Versuche sollen ein ungefähres Bild vermitteln von der Menge des Cellulose-spaltenden Enzyms, das wir in verschiedenen keimenden Samen festgestellt haben. Die quantitative Bestimmung erfolgte immer nach der bewährten, früher mitgeteilten Methode. Natürlich können alle Zahlen nur als Minimalwerte aufgefasst werden, da bei der zur Zucker-Entfernung notwendigen vorgängigen Dialyse Enzym verloren geht.

1. Extrakt aus 660 gr gekeimter Plata-Gerste. 120 Stunden durch Pergament dialysiert. Zuckergehalt noch Spuren.

1. Aluminiumhydroxyd-Adsorbat, erste Ablösung 0,86 Lich.-E.

2. " " " " 0,4 " "

Filtrat (nicht adsorbierter Anteil) " " 10,0 " "

2. Extrakt aus 2000 gr Grünmalz (Brauerei *Haldengut*), enthält 92,5 Lich.-E. Bei der Behandlung mit Aluminiumhydroxyd werden nur Spuren adsorbiert. Hierauf wird eine 46-stündige Dialyse (Colloidium) angeschlossen, nach welcher noch 58 Lich.-E. übrig sind (Verlust 34). Ein neuer Adsorptionsversuch nimmt nur 1,3 Lich.-E. auf und lässt 57 zurück. *Der Gehalt dieser 2 kg Grünmalz an Lichenase entspricht ungefähr demjenigen von 35 bis 40 Schnecken.*

3. Die Extrakte von keimendem Mais und Hafer (je 1 kg lufttrockenes Material) sind etwas weniger reich an Lichenase. Wir fanden

im Extrakt von 1 kg Hafer 13 Lich.-E.

" " " 1 " Mais 12,5 Lich.-E.

4. Nachweis der Lichenase in treibenden Hyacinthen (2 Stück verwendet), in keimenden Erbsen (250 gr), keimendem Spinat (250 gr), keimenden weissen Bohnen (250 gr).

Alle Materialien wurden fein zerhackt, hierauf mit Wasser ausgezogen. Die Hälfte des Extraktes wurde mit Aluminiumhydroxyd behandelt, doch wurden in jedem Fall nur Spuren des Enzyms adsorbiert. Die andere Hälfte wurde bis zur Zucker-Freiheit dialysiert und hernach die Wirksamkeit auf Lichenin geprüft. Das Erbsenextrakt enthielt keine deutlich wahrnehmbare Enzymmenge mehr, die anderen bauten Licheninlösung deutlich ab, am schnellsten der Spinatauszug. In 50 cm³ Licheninlösung (enthaltend 0,065 gr Lichenin, p_H = 5,28) bewirkte

¹ / ₆₀	des Extraktes zweier Hyacinthen	in 22 Std.	einen Abbau von	16,4%
¹ / ₄₈	„ „	von 250 gr Spinat	„ 22 „ „ „ „	46,3%
¹ / ₇₀	„ „	„ 250 „ Bohnen	„ 22 „ „ „ „	13,8%

Es ist selbstverständlich, dass in jedem Fall ein Kontrollversuch, dem Hauptversuch analog aber ohne Lichenin, angesetzt worden ist, um allfälliges, den Lösungen zukommendes Reduktionsvermögen — das nie über Spuren hinausging — zu ermitteln und es bei der Bestimmung des Licheninabbaues in Rechnung zu stellen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XXIII.

Über die Zerlegung der „Lichenase“ in Teil-Enzyme

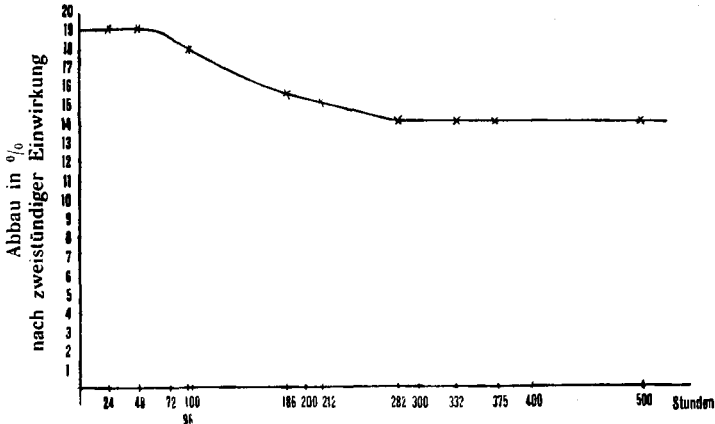
von P. Karrer, M. Staub und B. Joos.

(4. I. 24.)

Beim Studium der Lichenase und ihrer Wirkungen, über dessen Ergebnisse wir in der vorstehenden Abhandlung berichteten, wurde auch die Änderung der Lichenase-aktivität innerhalb eines längeren Zeitabschnittes verfolgt. Hierbei ergab sich, dass die Wirksamkeit einer verdünnten, bei Zimmertemperatur aufbewahrten Schneckenlichenase-Lösung nach einigen Tagen scheinbar abnahm, nach ca. 14 Tagen einen um 30% niedrigeren Wert erreicht hatte und dann sehr lange konstant blieb. Die Lichenase war vorher durch Adsorption gereinigt worden.

Wir entnehmen unseren Protokollen die folgende Aufzeichnung, in welcher der Licheninabbau unter der — wie sich zeigen wird unrichtigen — Voraussetzung berechnet ist, dass der reduzierende Zucker ganz Glucose ist:

Aufbewahrungszeit der Lichenaselösung in Stunden	0	24	48	72	96	186	212	282	332	375	500
cm ³ Permanganat	1,5	1,5	1,5	1,45	1,4	1,15	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
Licheninabbau einer gegebenen Lichenase- lösg. nach 2 St. i. %	19,2	19,2	19,2	18,7	18,0	15,7	15,2	14,2	14,2	14,2	14,2



Der Verlauf dieser Kurve schien uns nur unter der Annahme erklärlich, dass die Lichenase — die wir immer als Mischung von Enzymen angesehen hatten¹⁾ — beim Stehen der wässrigen Lösung ein solches Enzym durch Inaktivierung verliert, und dass von der Zeit an, wo das Abbauvermögen auf einem niedrigeren Wert wieder konstant geworden ist (nach ca. 14 Tagen) nur noch das zweite Partialenzym den Abbau der Reservecellulose (Lichenin) bewirkt.

Diese Vermutung hat sich richtig erwiesen. Das erste Partialenzym, das beim Stehen der Enzymlösung verloren geht, ist die Cellobiase, die Cellobiose zu Glucose abbaut und die in frischem Schnecken-saft stets vorkommt. Das zweite beständigere Partialenzym ist dasjenige, das Reservecellulose (Lichenin) nicht bis zu Glucose, sondern einem höheren Zucker abbaut.

Es gelingt nämlich mit einer solchen 3 Wochen alten Cellobiase-freien Fermentlösung Lichenin zu einem weniger stark reduzierenden Zucker aufzuspalten. Der Vergleich von Reduktionskraft und spezifischer Drehung dieses Zuckers könnte auf Cellobiose deuten; doch steht irgendein sicherer Beweis dafür noch aus.

Während frische Schnecken-lichenase-lösung Cellobiose glatt zu Traubenzucker spaltet (wofür wir unten Versuche anführen), tut es die gealterte nicht mehr.

¹⁾ Helv. 6, 800 und zwar besonders 804 und 805 (1923).

a) *Einwirkung von gealtertem Schnecken-Ferment auf Cellobiose.*

Zuerst haben wir nochmals das Reduktionsvermögen der Cellobiose für *Fehling'sche* Lösung ermittelt. Es stand uns ein 8-mal umkrystallisiertes Cellobiosepräparat zur Verfügung, dessen Reinheit nicht nur durch Analyse und Polarisation, sondern auch durch Bestimmung der Verbrennungswärme kontrolliert war. Es zeigte fast genau dasselbe Reduktionsvermögen, wie das von *Bertrand*¹⁾ ermittelte. Wir fanden:

10,0 mgr Cellobiose entsprechen	14,4 mgr Cu.
15,0 „ „ „ „	21,8 „ „
20,0 „ „ „ „	29,5 „ „
25,0 „ „ „ „	36,2 „ „
30,0 „ „ „ „	43,3 „ „
35,0 „ „ „ „	50,2 „ „
40,0 „ „ „ „	57,3 „ „
45,0 „ „ „ „	63,1 „ „
50,0 „ „ „ „	69,0 „ „

Diese Zahlen sind zur Berechnung aller folgenden Versuche verwendet worden.

Versuch: Zu einer Lösung von 0,25 gr Cellobiose in 100 cm³ Wasser wurden zur Einstellung auf $p_{\text{H}} = 5,28$ 20 cm³ Phosphatpuffer, dann 20 cm³ gealterter Schneckensaft, der Lichenin stark abbaut, gefügt und bei 36° aufbewahrt.

Zur Titration dienten je 20 cm³ Lösung, in welcher 35,7 mgr Cellobiose enthalten sind.

Anfangsreduktionsvermögen, gleich nach Zugabe des Ferments, 51,7 mgr Cu.

Reduktionsvermögen nach 24 Stunden 51,67 mgr Cu.

Das gealterte Schnecken-ferment hat die Cellobiose somit nicht gespalten, enthält also keine Cellobiase mehr, wohl aber noch das Reserve-cellulose spaltende Enzym, die Reserve-cellulase.

b) *Einwirkung von frischem Schnecken-ferment auf Cellobiose.*

Als Enzympräparat dient ein durch Dialyse gereinigtes „Lichenase“-Trockenpräparat, das, wie wir in der vorstehenden Abhandlung zeigten, frei ist von Diastase, Lipase, Maltase, Inulase, und Invertin. Lichenase-wert 6.

Wenn man in einer Mischung von Cellobiose und Glucose, wie sie sich bei der Zerlegung der Cellobiose bildet, die beiden Zucker nebeneinander bestimmen will, so ist dies nur in erster Annäherung genau möglich. Polarimetrisch kommt man schlecht zum Ziel; die spezifischen Drehungen von Cellobiose und Glucose liegen so nahe, dass die Differenzen bei den verdünnten Lösungen, die angewandt werden, zu klein sind.

¹⁾ Bl. [4] 7, 177 (1910).

Besser brauchbar ist die Titration mit *Fehling'scher* Lösung, doch gibt auch dieses Verfahren nur auf 1 bis 2% genaue Werte.

1. *Versuchsreihe*. Zu einer Mischung von 0,24 gr Cellobiose in 203 cm³ H₂O und 40 cm³ Phosphatpuffer (p_h = 5,28) wurden in einem Versuch 12 mgr eines gereinigten Trockenpräparates unseres Fermentes, im zweiten Versuch 24 mgr gefügt und die Mischung bei 37° aufbewahrt. Zur Titration dienten je 20 cm³ der Flüssigkeit.

In einem Parallelversuch wurden 0,216 mgr. Lichenin im selben Flüssigkeitsvolumen und demselben p_h mit 12 mgr des Fermentes zerlegt.

Licheninspaltung 12 mgr Ferment			Cellobiosespaltung					
			12 mgr Ferment			24 mgr Ferment		
Zeit in Stunden	Reduz. Cu in mgr	% ¹⁾ Spaltung	Zeit in Stunden	Reduz. Cu in mgr	% Spaltung	Zeit in Stunden	Reduz. Cu in mgr	% Spaltung
1	8,9	21,0	1	30	? ²⁾	1	31,1	? ²⁾
2	12,9	31,2	2	31,8	?	2	32,1	?
4	19,7	49,1	4	34,3	42,0	4	35,6	52,0
6	22,8	57,0	6	35,6	52,0	6	38,1	72,0
8	26,7	67,2	8	36,8	62,0	8	41,0	92,0
24	35,1	89,2	24	41,9	100,0	24	41,9	100,0

Aus diesem Versuch ist zunächst zu ersehen, dass von der gleichen Fermentmenge Lichenin etwas schneller abgebaut wird als Cellobiose. Diese Erscheinung wird wohl davon herrühren, dass im ersteren Fall mehrere Enzyme zusammenwirken.

In der Cellobiose-Hydrolyse durch Cellobiase ist als bemerkenswert hervorzuheben, dass die Spaltung ziemlich langsam einzusetzen scheint. Ist die Hydrolyse einmal richtig im Gang, so scheinen in erster Annäherung in gleichen aufeinanderfolgenden Zeiten ungefähr gleiche Mengen umgesetzt zu werden. Die Kinetik dieser Reaktion ist also eine vollkommen andere als die der Licheninzerlegung durch Lichenase. Sie bedarf noch eines weiteren Studiums.

Im folgenden führen wir eine

2. *Versuchsreihe* über Cellobiose-zerlegung durch Schnecken-cellobiase an:

Je 0,5 gr Cellobiose in 200 cm³ H₂O

40 cm³ Phosphatpuffer (p_h = 5,28)

24 cm³ Enzymlösung mit 24 mgr bzw. 48 mgr bzw. 96 mgr Ferment.

Titrationen mit 20 cm³.

¹⁾ Auf Glucose berechnet.

²⁾ Die Berechnung ist hier zu ungenau und ist daher weggelassen.

24 mgr Ferment			48 mgr Ferment			96 mgr Ferment		
Zeit in Stunden	Reduz. Cu in mgr	% Spaltung	Zeit in Stunden	Reduz. Cu in mgr	% Spaltung	Zeit in Stunden	Reduz. Cu in mgr	% Spaltung
1	58,5	?	1	59,1	?	1	62,2	27,0
2	59,1	?	2	62,9	32,0	2	64,8	39,0
4	62,9	32,0	4	66,7	46,0	4	75,6	90,0
6	64,8	39,0	6	70,2	62,0	6	76,9	99,0
8	67,0	47,0	8	73,0	78,0	8	?	?
24	77,0	100,0	24	77,0	100,0	24	77,6	100,0

Auch hier erweist sich deutlich — namentlich in den beiden ersten Spaltungen — dass nach Ingangkommen der Hydrolyse in gleichen Zeiten ungefähr gleiche Substratmengen zerlegt werden.

c) *Wirkung von gealtertem Schnecken-ferment auf Lichenin. (Vorläufige Versuche.)*

Das durch Altern von Cellobiase befreite Schneckenferment, das also auch frei ist von Diastase, Lipase, Inulase, Invertin u. Maltase, baut Lichenin immer noch sehr rasch ab, doch jetzt nicht mehr zu Glucose, sondern zu einem Zucker, der geringeres Reduktionsvermögen besitzt. Dieses beträgt, nachdem die Hydrolyse zum Stillstand gekommen ist, gerade ungefähr 50% von jenem, das bei vollständigem Abbau des Lichenins zu Glucose zu erwarten wäre.

1. 235 cm³ Licheninlösung mit 0,279 gr Lichenin und 47 cm³ zuckerfreie Fermentlösung (enthaltend 10 mgr Trockensubstanz) werden bei 32° im Brutschrank aufbewahrt. Zur Titration dienten je 20 cm³.

Zeit in Stunden 3,5 24,5 48

Reduktionsvermögen mgr Cu . . . 8 18,4 20,0

2. 400 gr Licheninlösung mit 0,550 gr Licheningehalt und 135 cm³ gealterte Enzymlösung werden bei 32° aufbewahrt. Zur Titration wurden 20 cm³ benutzt:

Zeit in Stunden 42 158

Reduktion mgr Cu 21,0 22,2

Die Charakterisierung des neuen Zuckers, der, wie Vorversuche zeigten, nicht Glucose ist, hoffen wir in Kürze mitteilen zu können.

Nachschrift. Nach der Niederschrift dieser Arbeit sehe ich in dem soeben eingetroffenen letzten Heft der Zeitschrift für Physiologische Chemie, dass *H. Pringsheim* und *J. Leibowitz*¹⁾ mit gealtertem Malzauszug einen Partialabbau des Lichenins zu Cellobiose erzielt haben wollen.

Die Versuche von *Pringsheim* und *Leibowitz* sind indessen nicht ganz überzeugend. Die Cellobiosespaltung (auf Seite 265 oben) durch Cello-

¹⁾ H. 131, 262 (1923).

biase ist irrtümlich berechnet; aus den in 20 cm³ Titrierflüssigkeit ursprünglich enthaltenen 50,0 mgr Cellobiose müssten nach der Totalhydrolyse 52,6 mgr Glucose entstehen, die 99,9 mgr. Cu reduzieren. Als Endreduktionsvermögen haben *Pringsheim* und *Leibowitz* nur 94,7 mgr Cu gefunden. Die Spaltung der Cellobiose beträgt demnach nicht 99,6%, sondern ca. 77%¹⁾, während sie in unseren vorstehenden Versuchen immer zu Ende ging. Ähnliches gilt für die Spaltung nach 24 Stunden und nach 48 Stunden.

Auch die Angabe, dass die Spaltung des Lichenins in Cellobiose mit einer Ausbeute von 84% gelungen sei, bedarf weiterer Stützen. Die Ausbeute wird aus der Beziehungsetzung von Reduktionskraft und optischer Drehung der erhaltenen Zuckerlösung geschlossen, was offenbar nur dann statthaft wäre, wenn Cellobiose das einzige optisch aktive und reduzierende Kohlenhydrat der Hydrolyse ist; dafür fehlt der Beweis, ebenso eine eindeutige Charakterisierung des sich bildenden Zuckers. Übrigens entsprechen z. B. die im Hauptversuch (Seite 267) erhaltenen 58,5 mgr Cu nicht 45,0 mgr Cellobiose, sondern nach *Bertrand* und *Holderer* 42,3 mgr., so dass die Spaltung unter der Voraussetzung, dass Cellobiose entstanden wäre, nicht 84, sondern 79 ausmacht.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XXIV.

Über das Vorkommen von Lichenin (Reservecellulose) in Flechten und anderen Pflanzen. (5. Mitteilung über Lichenin)

von P. Karrer, M. Staub und J. Staub.

(4. I. 24.)

Lichenin findet sich nicht, wie man bisher glaubte, nur in *Cetraria Islandica*, sondern auch in vielen anderen Flechten vor. Geprüft haben wir bisher *Evernia vulpina*, *Usnea barbata* L. und *Parmelia furfuracea* Ach. Diese Flechten hat der eine von uns bei Zermatt gesammelt; sie wurden von Hrn. Prof. *Hans Schinz*, Direktor des botanischen Gartens in Zürich, bestimmt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

¹⁾ 77% Spaltung (mit den Cu-Werten von Bertrand)

11,5 mgr Cellobiose	16,5 mgr Cu
40,4 mgr Glucose (aus 38,5 mgr Cellobiose entstanden)	78,2 mgr Cu
Total	94,7 mgr Cu

Lichenin aus Evernia vulpina.

Isolierung. 385 gr sorgfältig ausgelesene und fein geschnittene Flechte (*Evernia vulpina*) werden zur Extraktion der Flechtenstoffe (namentlich der wundervoll krystallisierenden Vulpinsäure) 4 Stunden mit kochendem Äther und 10 Stunden mit siedendem Alkohol behandelt; darauf legt man sie mehrere Tage in 2-proz. Sodalösung (Zimmertemperatur) ein, welche die letzten Reste saurer Substanzen auszieht. Zweckmässig wird die Sodalösung jeden Tag erneuert.

Nun wäscht man die Flechte mit Wasser alkalifrei und kocht sie dreimal mit je 6 l Wasser aus. Die filtrierten Lösungen werden — besonders die zweite und dritte Auskochung — etwas konzentriert. Beim Erkalten tritt bereits gallertige Ausscheidung der Kohlenhydrate ein. Durch Zufügen von etwas Alkohol werden sie koaguliert und filtrierbar gemacht. Man nutsch ab und wäscht mit verdünntem Alkohol aus. Ausbeute 66,4 gr auf Trockensubstanz berechnet.

Das auf diese Art gewonnene Kohlenhydrat ist noch nicht einheitlich, sondern besteht — genau wie der Auszug aus Isländisch Moos, — aus einem durch Jod sich bläuenden, durch Lichenase nicht spaltbaren Anteil, der also wohl dem „Isolichenin“ entspricht, und einem zweiten Kohlenhydrat, in welchem Lichenin vorliegt.

Zur Trennung verfährt man in der Art und Weise, wie beim Lichenin-Isolichenin des Isländisch Moos, d. h. man benutzt das leichtere Ausflockungsvermögen des Lichenins, um es von seinem Begleiter zu trennen.

Ist nach mehrmaligem Umlösen das Lichenin aus *Evernia vulpina* frei von der unter Jodeinfluss sich blau färbenden Substanz, so bringt man es durch längeres Behandeln mit Alkohol und Äther in eine poröse, lösliche Trockenform, wie wir es kürzlich¹⁾ für Lichenin aus *Cetraria islandica* ausführlich beschrieben haben.

Das Lichenin aus *Evernia vulpina* unterscheidet sich von dem des Isländisch Moos nicht:

1. Verhalten gegen polarisiertes Licht: es konnte keine Drehung erkannt werden.

2. Kupferzahl: 0,7.

3. Acetolyse des Lichenins verläuft analog derjenigen des Isländisch-Moos-Lichenins¹⁾. Auch hier finden wir im Vergleich zu Baumwolle eine etwas erhöhte Beständigkeit, und eine etwas schlechtere Ausbeute an Octacetyl-cellobiose.

Für die Acetolyse in der Wärme ist eine Temperatur von ca. 118—120° am geeignetsten, und der Zusatz von etwas Eisessig zur Mischung von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure zu empfehlen.

¹⁾ Helv. 6, 801 (1923).

Wir führen folgende Versuche an:

gr Lichenin (Trockengewicht)	13,5 gr Essig-anhydrid + 2,5 gr H ₂ SO ₄	Zeit der Acetolyse	Tem- peratur	gr Octacetyl- cellobiose	% Octacetyl- cellobiose
3,0	„	1,5 Min.	110°	0,28	4,7
3,0	„	1,5 „	115°	0,32	5,4
3,0	„	1,5 „	118°	0,31	5,2
3,0	„	1,5 „	120°	0,29	4,8

Aus Lichenin des Isländisch Moos war die Ausbeute an Octacetyl-
cellobiose unter analogen Bedingungen 4,7 bis 6,4% gewesen.

Smp. der erhaltenen Acetylcellose 222°. $[\alpha]_D^{20} = + 39,20°$.

4. Abbau des Lichenins aus *Evernia vulpina* durch Lichenase:

100 cm³ Licheninlösung mit 0,134 gr Licheningehalt }
 20 cm³ Phosphatpuffer } p_H = 5,28
 8 cm³ Schnecken-Lichenaselösung }

Aufbewahrt bei 38°. Titriert je 20 cm³.

Spaltung nach 24 Stunden: 21,5 mgr Glucose = 93%

Spaltung nach 72 Stunden: 22,5 mgr Glucose = 97,5%

Am sinnfälligsten ergibt sich die Identität des Isländisch-Moos-
und des *Evernia*-Lichenins aus dem Umstand, dass gleiche Lichenase-
mengen die beiden Lichenine mit genau gleicher Schnelligkeit abbauen,
und die Kinetik des Abbaues daher auch dieselbe ist. Aus vielen Ver-
suchen, die alle gleich ausfielen, führen wir nur einen an:

a) Lichenin aus *Cetraria islandica*:

Je 24 cm³ gepufferte Licheninlösung (p_H = 5,28) mit 20,0 mgr
Lichenin, wurden mit 2 bzw. 4 cm³ Lichenaselösung versetzt, und
125 Minuten bei 35° aufbewahrt:

Die 2 cm³ Enzymlösung bewirkten 22,0% Abbau (der Zucker als
Glucose berechnet).

Die 4 cm³ Enzymlösung bewirkten 32,0% Abbau (der Zucker als
Glucose berechnet).

b) Lichenin aus *Evernia vulpina*:

Je 24 cm³ gepufferte Licheninlösung (p_H = 5,28) mit 20,0 mgr
Lichenin, wurden mit 2 bzw. 4 cm³ Lichenaselösung versetzt und
125 Min. bei 35° aufbewahrt:

Die 2 cm³ Enzymlösung bewirkten 22% Abbau (der Zucker als
Glucose berechnet).

Die 4 cm³ Enzymlösung bewirkten 32% Abbau (der Zucker als
Glucose berechnet).

Lichenin aus Usnea barbata.

Die Isolierung und die Eigenschaften dieses Lichenins decken sich so vollkommen mit denjenigen, die man an Cetraria- und Evernia-Lichenin beobachtet, dass sich eine besondere Beschreibung erübrigt. Auch das Lichenin aus *Usnea barbata* ist von einem sich mit Jod bläuenden Kohlenhydrat in der Flechte begleitet, von dem es sich in üblicher Weise trennen lässt. Aus 255 gr *Usnea barbata* (lufttrocken gewogen) konnten ca. 25 gr des von Isolichenin befreiten Lichenins erhalten werden.

Die Acétolyse bei 120° (1,5 Min.) gab in 5% Ausbeute Octacetylcellobiose. Lichenase baut in normaler Weise ab. Spaltung nach 24 Stunden 96,5%, nach 48 Stunden 100%. Der Zucker ist reine Glucose.

Lichenin aus Parmelia furfuracea Ach.

In dieser Flechte haben wir das Lichenin in etwas kleinerer Menge gefunden; auch war es von Begleitstoffen schwerer zu trennen und zeigte in Trockenform weniger helles Aussehen.

Lichenin in anderen Pflanzen.

Das Lichenin spaltende Enzym haben wir, wie aus der vorletzten Abhandlung ersichtlich ist, in den Samen vieler Pflanzen (Gerste, Hafer, Mais, Spinat, Bohnen, Hyacinthenzwiebeln usw.) aufgefunden. Das Substrat für dieses Enzym, das Lichenin, muss daher in diesen Pflanzen ebenfalls vorkommen. Nun haben *Biedermann* und *Moritz*, *Bierry* und *Giaja*, *Brown* und *Morris*, *Grüss*, *Reinitzer*, *F. C. Newcombe*, *De Bary* u. a. gezeigt, dass das Enzym, das wir jetzt Lichenase (früher „Cytase“, „Cellulase“) nennen, die Zellwandungen der Zellen auflöst, indem es die dort gespeicherte „Reservecellulose“ verzuckert. Es besteht daher kaum noch ein Anlass, zwischen Lichenin, der Reservecellulose der Flechten, und anderer Reservecellulose eine prinzipielle Unterscheidung zu machen. Das Lichenin ist eine Celluloseart, die als Einheit der Gerüstcellulose gegenüber zu stellen ist, wobei es weiterer Forschung vorbehalten bleiben muss, das Gemeinsame und das Gegensätzliche dieser beiden Cellulosearten zu klären.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über eine neue Formel zur Darstellung der Rotationsdispersion

von **Friedrich Bürki.**

(5. I. 24.)

Von *H. Rupe*¹⁾ und seinen Schülern sind in den letzten Jahren zahlreiche optisch aktive Verbindungen auf ihre Rotationsdispersion untersucht worden. Die erreichten Resultate erwiesen sich als überaus fruchtbar und bestätigten die Ansicht *Biot's*, der in seiner letzten Arbeit (1860) die Hoffnung ausgesprochen hatte, „dass die künftigen Experimentatoren auch die besondere Art der Dispersion berücksichtigen möchten, welche jede aktive Substanz gegenüber dem polarisierten Lichte von verschiedener Brechbarkeit besitzt“. Dies sei nämlich „eine spezifische Eigenschaft der Substanzen und ebenso wesentlich, wie die Existenz des Drehungsvermögens selbst“.

Unter Rotationsdispersion verstehen wir die Abhängigkeit der spezifischen Drehung $[\alpha]$ von der Wellenlänge λ . Nach *Biot* sind diese beiden Grössen miteinander verknüpft durch die Beziehung

$$[\alpha] = \frac{B}{\lambda^2} \quad \text{oder also} \quad \lambda^2 \cdot [\alpha] = B = \text{const.}$$

mit andern Worten, die spezifische Drehung ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge.

Dieses Dispensionsgesetz genügt den Beobachtungen jedoch nur unvollkommen, das Produkt $\lambda^2 \cdot [\alpha]$ ist nicht konstant, sondern selbst wiederum eine Funktion der Wellenlänge. *Stefan* bringt daher eine Korrektur an durch Einführung eines Zusatzgliedes und schreibt

$$\lambda^2 \cdot [\alpha] = B + A \cdot \lambda^2 \quad \text{oder} \quad [\alpha] = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

Aber auch diese *Stefan'sche* Gleichung mit zwei Konstanten stimmt mit der Erfahrung nicht vollkommen überein, was *Boltzmann* dazu geführt hat, sie zu ersetzen durch folgenden Ausdruck mit gleichfalls nur zwei Konstanten:

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

Lowry und *Dickson*²⁾ gelangen auf Grund einer von *Drude*³⁾ für Quarz abgeleiteten Formel zu dem Ausdruck

$$[\alpha] = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung in *J. Ch. phys.* **20**, 87 (1923). Dort weitere Literaturangaben.

²⁾ *Soc.* **107**, 1174 (1915).

³⁾ Lehrbuch der Optik, S. 381. *Hirzel* 1900.

der weiterhin von *Akermann*¹⁾ in sehr glücklicher Weise ausgebaut worden ist. Die graphische Darstellung dieses Zusammenhangs ergibt eine gleichseitige Hyperbel, in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von *Woringer*²⁾.

So wertvoll nun auch die *Drude-Akermann*'sche Formel geworden ist, eine Einwendung gegen sie bleibt bestehen: λ_0 bedeutet in der *Drude*'schen Formel eine Eigenfrequenz, die bestimmt wird durch Messungen, die von der Rotationsdispersion völlig unabhängig sind. Für organische Flüssigkeiten und Lösungen, die uns hier hauptsächlich interessieren, fehlen jedoch einstweilen irgendwelche Bestimmungen über solche Eigenfrequenzen. Die Bedeutung der Grösse λ_0 ist somit völlig unklar, ja die Berechnung liefert oft negative λ_0^2 und damit imaginäre, also unmögliche, λ_0 .

Einen andern Einwand, der hauptsächlich zutrifft für homologe Reihen, wie sie gerade in den Arbeiten *Rupe*'s stets untersucht werden, finden wir in einer sehr wertvollen Arbeit von *Hagenbach*³⁾, der an Hand eines ziemlich umfangreichen Materials nachweist, dass wenn

$$[\alpha] = \varphi(\lambda)$$

die Dispersionskurve des ersten Gliedes einer homologen Reihe darstellt, die Dispersionen aller andern Glieder dieser Reihe wiedergegeben werden durch Ausdrücke der Form

$$[\alpha] = C \cdot \varphi(\lambda),$$

wo C, von *Hagenbach* als „spezifischer Faktor“ bezeichnet, von Glied zu Glied einen andern Wert annimmt, aber konstant ist für alle Wellenlängen⁴⁾. Eine ähnliche Beobachtung finden wir auch bei *Tschugaeff*⁵⁾.

Es scheint mir nun für eine auch den Chemiker befriedigende Dispersionsformel notwendig zu sein, dass sie diese spezifischen Faktoren in leicht erkennbarer Weise in sich enthält. Denn diese sind charakteristisch für die Dispersionen der einzelnen Glieder, wie *Hagenbach* dies mit Recht betont.

Zu einer Dispersionsformel der gewünschten Form gelangt man nun etwa auf folgendem Wege:

$$[\alpha] = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2} = \frac{K}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}$$

Sie lässt sich entwickeln innerhalb des unseren Messungen zugrundeliegenden Spektralbereichs, für den erfahrungsgemäss die Bedingung $\lambda > \lambda_0$ stets erfüllt ist, und ergibt

$$[\alpha] = \frac{K}{\lambda^2} \cdot \left\{ 1 + \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} + \left(\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right)^2 + \dots \right\}$$

¹⁾ A. 420, 1 (1919).

²⁾ Z. ph. Ch. 36, 346 (1901).

³⁾ Z. ph. Ch. 89, 570 (1915).

⁴⁾ loc. cit. S. 576.

⁵⁾ Z. ph. Ch. 85, 508 (1913).

Für den Klammerausdruck setzen wir

$$e^{\frac{\gamma^2 \cdot \lambda_0^2}{\lambda^2}} = 1 + \frac{\gamma^2 \cdot \lambda_0^2}{\lambda^2} + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\gamma^2 \cdot \lambda_0^2}{\lambda^2} \right)^2 + \dots$$

wo $\gamma^2 > 1$ aber nicht sehr von 1 verschieden ist. Zur Vereinfachung wollen wir noch den Ausdruck $\gamma^2 \cdot \lambda_0^2 = \beta$ setzen, so dass also β etwas grösser wird als λ_0^2 , aber doch nicht sehr weit entfernt liegt von diesem Wert. Wir erhalten damit unsere neue Dispersionsformel in folgender Gestalt:

$$[\alpha] = \frac{C}{\lambda^2} \cdot e^{\frac{\beta}{\lambda^2}}$$

(Wir ersetzen K durch C, weil unsere neue Darstellung sich doch prinzipiell unterscheidet von derjenigen nach *Drude-Akermann*, die als Dispersionskurve eine gleichseitige Hyperbel verwendet.)

Für die Exponentialfunktion sprechen verschiedene Umstände; besonders ist von mehreren Forschern darauf hingewiesen worden, dass Verbindungen mit grosser spezifischer Drehung auch eine starke Zunahme dieser Drehung mit abnehmender Wellenlänge aufweisen. So sagt schon *Walden*¹⁾: „Körper mit sehr grossem Drehungsvermögen weisen meist auch eine grosse Rotationsdispersion auf“ und ebenso behaupten *Pickard* und *Kenyon*²⁾, die Rotationsdispersion sei „um so grösser, je grösser die spezifische Drehung an sich“ sei. Gerade diese charakteristische Eigenschaft wird aber durch die Exponentialfunktion wiedergegeben.

Im übrigen sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass unsere Funktion gewissermassen eine Verallgemeinerung der *Boltzmann*'schen darstellt und in diese übergeht, sobald wir in der Entwicklung von $e^{\frac{\beta}{\lambda^2}}$ nur die beiden ersten Glieder berücksichtigen, wobei wir erhalten:

$$[\alpha] = \frac{C}{\lambda^2} \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta}{\lambda^2} \right\} = \frac{C}{\lambda^2} + \frac{C \cdot \beta}{\lambda^4}$$

Dass unsere neue Darstellung sich auch eng an die *Akermann-Drude*'sche anschliesst, ergibt die folgende kleine Zusammenstellung, welche die

	K	λ_0^2	C	β
Myrtenol-Derivat 1 . . .	14,678	0,03184	14,575	0,035945
„ „ 7 . . .	8,149	0,02073	8,100	0,03354
Campholsäure-Derivat 2 .	21,53	0,02709	21,398	0,03039

¹⁾ Z. ph. Ch. 55, 62 (1906).

²⁾ C. 1914, II, 308.

Konstanten der *Akermann'schen* Formel in Vergleich setzt mit denjenigen der neuen Exponentialformel. (Die Daten obiger Tabelle sind entnommen der zusammenfassenden Darstellung von *Rupe* und *Akermann*, A. 420, 1 (1919).)

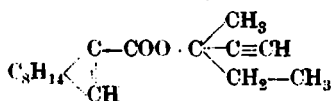
Unsere Formel gestattet aber noch eine weitere sehr einfache Prüfung auf graphischem Wege. Sie lässt sich nämlich schreiben

$$\lambda^2 \cdot [\alpha] = C \cdot e^{\frac{\beta}{\lambda^2}} \quad \text{woraus folgt, dass} \quad \lg \left\{ \lambda^2 \cdot [\alpha] \right\} = \lg C + \frac{\beta}{\lambda^2}$$

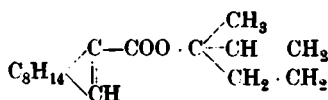
Setzt man jetzt, wie in der Spektroskopie üblich, $\frac{1}{\lambda} = \nu$, wo ν die Schwingungszahl (Wellenzahl pro Längeneinheit) bezeichnet, so erkennt man, dass

$$\lg \left\{ \lambda^2 \cdot [\alpha] \right\} = \lg C + \beta \cdot \nu^2$$

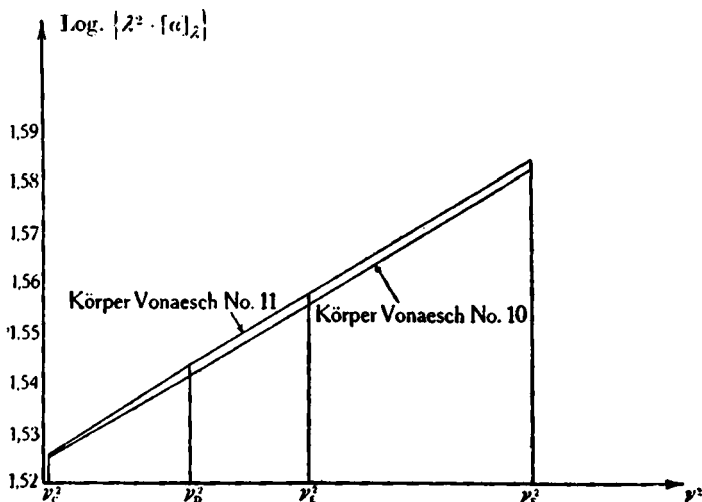
dass also der natürliche Logarithmus des Produktes $\lambda^2 \cdot [\alpha]$ eine lineare Funktion ist des Quadrates der Schwingungszahl ν . Was für den natürlichen Logarithmus zutrifft, gilt, wie leicht erkennbar, auch für die gewöhnlichen, dekadischen Logarithmen. Die nachfolgende Tafel gibt eine solche Darstellung. Sie bezieht sich auf zwei Verbindungen aus einer noch unveröffentlichten Arbeit des Hrn. *Vonaesch*¹⁾, die einen sehr regelmässigen Verlauf ihrer Rotationsdispersion zeigen. Beides sind Ester der Bornylencarbonsäure, von der Formel:



Nr. 10



Nr. 11



¹⁾ Aus dem Laboratorium von Prof. *Rupe* (Basel).

Selbstverständlich habe ich auch andere Verbindungen in dieser Weise geprüft, und zwar stets mit befriedigendem Erfolg. Darüber habe ich ausführlich berichtet anlässlich eines Vortrages im Schosse der Naturforschenden Gesellschaft in Basel.

Zum Schluss erfülle ich eine angenehme Pflicht, den Herren Professoren *H. Rupe* und *A. L. Bernoulli* für vielfache Anregungen bei meiner Arbeit den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Über die Oxydation von Aminosäuren mit Wasserstoffperoxyd und an der Anode

von *Fr. Fichter* und *Fritz Kuhn*¹⁾.

(4. I. 24.)

Schon mehrfach²⁾ wurde darauf hingewiesen, dass die elektrochemische Oxydation einen ähnlichen Verlauf nimmt wie diejenige mit Wasserstoffperoxyd. Wir haben die Parallele an den drei Aminosäuren Glykokoll, α -Alanin und Leucin durchgeführt und eine völlige Bestätigung dieses Satzes gefunden.

1. Oxydation von Glykokoll mit Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung.

In Anlehnung an die elektrochemischen Oxydationsversuche von *Fr. Fichter* und *Max Schmid*³⁾ wurden Lösungen von 1 bis 2 gr Glykokoll in 8 bis 10 cm³ 2-n. H₂SO₄ nach Zusatz von 0,5 gr krystallisiertem Ferrosulfat⁴⁾ mit geeigneten Mengen Perhydrol Merck (30% H₂O₂ enthaltend) von kontrolliertem Gehalt versetzt, und das Oxydationsgefäß mit einem Kaliapparat verbunden, um das entwickelte Kohlendioxyd aufzufangen. Nach beendeter Oxydation wurde der Rest des Kohlendioxyds durch einen Luftstrom ausgetrieben und dann durch überschüssiges Alkali das entstandene Ammoniak in Freiheit gesetzt, abdestilliert und durch Titration bestimmt; allfällig vorhandene Ameisen-

¹⁾ Hr. Ing.-Chem. *Fritz Kuhn* starb im August 1923 infolge eines langjährigen Leidens; ich bewahre dem gewissenhaften und bescheidenen Mitarbeiter ein dankbares Andenken.

²⁾ *Fr. Fichter* und *Robert Stocker*, B. **47**, 2006 (1914); *Fr. Fichter*, *H. Steiger* und *Th. Stanisch*, Verh. Naturf. Ges. Basel, **23**, II. 74 (1916); *Fr. Fichter* und *Jakob Müller*, Helv. **1**, 297 (1918); *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **27**, 488, 491 (1921).

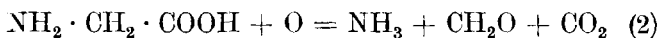
³⁾ Helv. **3**, 704 (1920).

⁴⁾ Vgl. *F. Blumenthal* und *C. Neuberg*, Deutsche med. Wochenschrift **27**, 6 (1901); *C. Neuberg* und *F. Blumenthal*, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 238 (1902); *H. D. Dakin*, Journ. of Biol. Chem. **1**. 171 (1906); *K. Spiro*, Fr. **54**, 345 (1915).

säure wurde schliesslich durch Titration mit Permanganat ermittelt. Wenn soviel oder mehr Wasserstoffperoxyd angewandt wurde, als der Oxydationsgleichung



entspricht, so entstand keine Ameisensäure; solche wurde nur gefunden, wenn die Wasserstoffperoxydmenge unter der berechneten blieb¹⁾. Formaldehyd, der bei der elektrochemischen Oxydation nach der Gleichung



entsteht und teilweise direkt beobachtet wird, teilweise sich mit dem Ammoniumsulfat zu Mono-, Di- und Trimethylamin kondensiert, war hier nicht nachweisbar.

Die Ergebnisse einer Reihe von Oxydationsversuchen sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

No.	Glykokoll		CO ₂ theoretisch gesamt	Proz. d. Theorie	gr	NH ₃ theoretisch gesamt	Proz. d. Theorie	NH ₃ : CO ₂	H ₂ O ₂ (30 ^{0/0}) gr
	gr	gr							
1	2,124	1,144	2,492	45,9	0,2126	0,4820	44,1	1 : 2,06	15
2	2,133	1,354	2,502	54,9	0,2563	0,4842	52,9	1 : 2,04	15
3	2,096	1,242	2,459	50,5	0,2341	0,4758	49,2	1 : 2,05	15
4	1,3542	0,256	1,589	16,1	0,0511	0,3074	16,6	1 : 1,94	3
5	0,8690	0,134	1,019	13,1	0,0221	0,1973	13,7	1 : 1,92	2

Bei Versuch 4 waren ausserdem 0,0096 gr HCOOH, bei Versuch 5 0,0044 gr HCOOH entstanden. Rechnet man diese auf CO₂ um, so wird das Verhältnis NH₃ : CO₂ in Versuch 4 1 : 2,01, in Versuch 5 1 : 1,98, der Abbau ist also vollständig.

In der Hauptsache gestaltet sich die Oxydation des Glykokolls mit Wasserstoffperoxyd somit durchaus analog derjenigen an der Anode unter denselben Bedingungen; die Molekel wird völlig aufgespalten. Ein Unterschied besteht darin, dass bei der elektrochemischen Oxydation zwar das Ammoniak von Anfang an in fast theoretischer Menge entsteht, dass aber das Kohlendioxyd anfänglich nur in der der Gleichung (2) entsprechenden Menge auftritt, und erst bei lange fortgesetzter Elektrolyse das Verhältnis NH₃ : CO₂ = 1 : 2 erreicht wird. H. D. Dakin²⁾ erhielt in *neutraler* Lösung mit der für 1 O-Atom berech-

¹⁾ Sie entsprachen aber auch in den Vers. No. 4 und 5 noch 1½ O-Atomen; denn wenn man elektrochemische Oxydationen nachahmen will, muss man mit Überschüssen von Oxydationsmitteln arbeiten.

²⁾ Journ. of Biol. chem. 1, 171 (1906).

neten Menge Wasserstoffperoxyd, neben Ammoniak, Ameisensäure, viel Glyoxylsäure und wenig Formaldehyd.

2. Bildung von Harnstoff bei der Oxydation des Glykokolls in ammoniakalischer Lösung.

Vor einigen Jahren haben wir unsere Auffassung über die Bildung des Harnstoffs bei der elektrochemischen Oxydation von Ammoniumcarbonat in ammoniakreicher Lösung auseinandergesetzt¹⁾. Zur Erklärung der Entstehung kleiner Harnstoffmengen bei der Oxydation der verschiedenartigsten organischen Stoffe durch chemische Mittel, wie Calciumpermanganat, in stark ammoniakalischer Lösung haben früher *F. Hofmeister* und *Eppinger*²⁾ Vorstufen des Harnstoffs gesucht, und *R. Fosse* vertritt in zahlreichen Publikationen³⁾ den Standpunkt, dass Formaldehyd und Cyansäure diese Vorstufen sind. Da wir nun bei der elektrochemischen Oxydation des Glykokolls in saurer Lösung und *Dakin* bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung Formaldehyd erhalten haben, lag es nahe, zu versuchen, ob bei Gegenwart von Ammoniak Harnstoff gewonnen würde.

Folgende, allerdings recht niedrige Harnstoffausbeuten⁴⁾ wurden mit Perhydrol Merck erhalten:

Tabelle 2.

Glykokoll gr	NH ₃ (20,5-20,8%) cm ³	H ₂ O ₂ 30 % gr	Dixanthylharnstoff gr	Harnstoff gr
1,0610	20	10	0,005	0,0007
0,9537	20	10	0,0034	0,0005
1,0010	50	6	0,0041	0,0006
0,9131	50	10	0,0044	0,0006

Viel besser verläuft der Versuch bei elektrochemischer Oxydation. Der Einfachheit halber gingen wir dabei aus von einer Lösung von Glykokoll in 20 cm³ konz. Ammoniak, die einen Zusatz von 1 gr Ammoniumnitrat erhalten hatten, um sie leitfähig zu machen; bei längerer Elektrolyse nimmt indes der Ammoniakgehalt stark ab. In einzelnen Versuchen (Nr. 10, 11) wurde darum ununterbrochen Ammoniakgas eingeleitet. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt:

¹⁾ *Fr. Fichter, H. Steiger und Th. Stanisch, Verh. Naturf. Ges. Basel* **28**, II. 66—103 (1916) (dasselbst auch ältere Literatur); *Fr. Fichter, Z. El. Ch.* **24**, 41 (1918).

²⁾ Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol. **6**, 481 (1905).

³⁾ Vgl. z. B. *Bl. [4]* **29**, 158—203 (1921).

⁴⁾ Bestimmt nach *R. Fosse* mit Xanthydrol, *C. R.* **145**, 813 (1907); **157**, 948 (1913); **158**, 1076, 1432 (1914); **159**, 253 (1914).

Tabelle 3.

No. Glykokoll	Amp.- Minuten	% NH ₃		Dixanthyl- harnstoff	Harnstoff	Harnstoff pro Mol. Glykokoll u. 100 Amp.-Std.
		vor	nach Versuch			
1 0,7702	54	21,3	18,7	0,0168	0,0024	25,8
2 0,7745	110	19,7	17,1	0,0241	0,0034	18,0
3 0,7713	214	21,1	15,8	0,0311	0,0044	12,07
5 0,7718	428	20,6	11,4	0,0657	0,0094	12,6
7 0,7720	589	18,2	3,1	0,0501	0,0072	7,2
10 0,7731	469	28,5	28,5	0,0731	0,0104	12,77
11 0,6990	834	28,8	28,8	0,0889	0,0127	9,8

Die schlechten Ausbeuten mit Wasserstoffperoxyd und die besseren bei der elektrochemischen Oxydation wären nun im Lichte der *Fosse*'schen Hypothese verständlich, wenn Formaldehyd bei elektrochemischer Oxydation reichlicher entsteht. Allein wir sind zur Überzeugung gekommen, dass im vorliegenden Fall der Formaldehyd keine Rolle spielt. Harnstoff bildet sich bei anodischer Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcarbaminat oder Ammoniumcarbonat, und zwar einfach durch Wärmezufuhr von seiten der arbeitenden, Ammoniak zu Ammoniumnitrat oxydierenden Anode. Wenn aber Glykokoll oxydiert wird, so entsteht reichlich Kohlendioxyd bzw. in ammoniakalischer Lösung Ammoniumcarbaminat und Ammoniumcarbonat. Wir setzten darum Parallelversuche an zu den Versuchen mit Glykokoll, in denen an Stelle von Glykokoll soviel Ammoniumcarbonat angewandt wurde, als aus Glykokoll entstehen kann (auf 1 gr Glykokoll 2,462 (NH₄)₂CO₃), und unter fortwährender Ammoniakgaszufuhr elektrolysiert wurde. Die Harnstoffausbeuten sind in Tabelle 4 denen analoger Versuche mit äquivalenten Glykokollmengen gegenübergestellt.

Tabelle 4.

No.	Ausgangs- material	Angewandte Menge	Amp.- Minuten	Dixanthyl- harnstoff	Harnstoff in 100 Amp.-Std.
3	Glykokoll	0,7713	214	0,0311	0,1243
14	(NH ₄) ₂ CO ₃	1,8989	355	0,0886	0,2142
5	Glykokoll	0,7718	428	0,0657	0,1314
15	(NH ₄) ₂ CO ₃	1,9002	450	0,1118	0,2130
10	Glykokoll	0,7731	469	0,0731	0,1335
12	(NH ₄) ₂ CO ₃	1,9030	286	0,0694	0,2086

Durchweg ist also in einem Versuchspaar die Harnstoffausbeute besser, wenn man direkt von der dem Glykokoll äquivalenten Menge Ammoniumcarbonat ausgeht; der Harnstoffbildung geht somit der völlige Abbau des Glykokolls voraus.

3. Oxydation von α -Alanin mit Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung.

Wie beim Glykokoll wurden 0,5 bis 1 gr α -Alanin in 8-10 cm³ 2-n.-H₂SO₄ gelöst und nach Zugabe von 0,5 krystallisiertem Ferrosulfat durch 30-proz. Wasserstoffperoxyd oxydiert. Die Produkte waren Ammoniak, Acetaldehyd, Essigsäure, Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd¹⁾.

Das letztere wurde nach Passieren eines Waschfläschchens mit etwas verdünnter Schwefelsäure zum Zurückhalten der Aldehyde im Kaliapparat aufgefangen und bestimmt. Aus der sauren Oxydationsflüssigkeit wurden dann die organischen Säuren und die Aldehyde abdestilliert und der Rückstand mit Alkaliüberschuss versetzt und zur Bestimmung des Ammoniaks nochmals destilliert. Das saure Destillat wird durch Titration mit n. NaOH neutralisiert und dadurch die Gesamtmenge von Essigsäure und Ameisensäure ermittelt; dann werden die Aldehyde durch eine erneute Destillation ausgetrieben, und im Rückstand mit 0,1-n. KMnO₄ das Formiat titriert. Die Essigsäure wurde ausser ihrem Geruch auch noch durch Umwandlung in Zinkacetat identifiziert. Die Trennung und Bestimmung der Aldehyde endlich erfolgte dadurch, dass sie durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali in Alkohole und Säuren umgewandelt und hierauf die Mengen der letzteren nach der eben geschilderten Methode ermittelt wurden.

Wir führen von fünf Versuchen einen an:

1,0320 gr Alanin, mit 9 gr (etwas mehr als der Gleichung $C_3H_7O_2N + 6 H_2O_2 = 3 CO_2 + NH_3 + 8 H_2O$ entspricht (7,8 gr)) 30-proz. Wasserstoffperoxyd 3½ Stunden lang oxydiert, lieferten 0,1193 gr NH₃, 0,0257 gr CH₃CHO, 0,1002 gr CH₃COOH, 0,0369 gr CH₂O, 0,0518 gr HCOOH und 0,6023 gr CO₂. Rechnet man alle organischen Stoffe auf CO₂ um, so beträgt dessen Gesamtmenge 0,9054 und steht zur Ammoniakmenge im Verhältnis 2,93 CO₂ auf 1 NH₃. Bei grösserem Überschuss an Wasserstoffperoxyd treten Acetaldehyd und Essigsäure zurück.

4. Elektrochemische Oxydation von α -Alanin.

1 gr α -Alanin, gelöst in 5 cm³ 2-n. H₂SO₄, wurde an einer mit Eiswasser innerlich gekühlten Platin-U-rohranode mit 0,33 Amp./cm² elektrolysiert. Die Produkte waren genau dieselben wie bei der chemischen Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, und wurden nach denselben Methoden getrennt und bestimmt.

1 gr α -Alanin lieferte nach dem Durchsenden von 60,3 Ampère-Minuten 0,1049 gr NH₃, 0,0106 gr CH₃CHO, 0,2154 gr CH₃COOH, 0,0657 gr CH₂O, 0,0095 gr HCOOH und 0,3938 gr CO₂. Die Gesamtmenge der organischen Produkte ergibt umgerechnet 0,8364 gr CO₂, woraus sich das Verhältnis CO₂:NH₄ zu 3,08:1 berechnet.

Der Verlauf der Oxydation des α -Alanins mit Wasserstoffperoxyd oder an der Platinanode ist wieder völlig parallel und bietet das normale Bild einer oxydativen Desaminierung²⁾, wobei die intermediär anzunehmende Brenztraubensäure das Material für Acetaldehyd und Essigsäure liefert.

¹⁾ H. D. Dakin hat bei analogen Versuchen in neutraler Lösung mit der für 1 O-Atom berechneten Menge von H₂O₂ ausser CO₂ und NH₃ nur Acetaldehyd und Essigsäure gefunden. Journ. of Biol. Chem. 1, 171 (1906).

²⁾ Vgl. E. Aderhalden, Lehrb. d. physiol. Chemie. III. Aufl. (1914), S. 461, 581.

5. Elektrochemische Oxydation von Leucin.

Über die Oxydation von Leucin mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung liegt ebenfalls eine Untersuchung von *H. D. Dakin*¹⁾ vor, der als Produkte Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, Aceton, Kohlendioxyd und Ammoniak erhielt. Bei elektrochemischer Oxydation in schwefelsaurer Lösung fanden wir Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, Isobuttersäure, Aceton, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Ammoniak. Die Mengenverhältnisse ergeben sich aus folgendem Versuch:

4,1702 gr Leucin (α -Amino-isobutylessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$) gaben nach dem Durchsenden von 211 Ampère-Minuten bei einer anodischen Stromdichte von 0,2 Amp./cm² 0,1022 gr NH₃, 0,6511 gr CO₂, 0,0807 gr Isovaleraldehyd-p-nitrophenylhydrazon, entspr. 0,0314 gr Isovaleraldehyd, 0,1387 gr Zink-isovalerat entspr. 0,1058 gr Isovaleriansäure, 0,2125 gr Aceton-thiosemicarbazon entspr. 0,0941 gr Aceton, 0,0898 gr Oxy-isobuttersäure (nach Oxydation mit Permanganat zur Bestimmung der Ameisensäure) entspr. 0,0760 Isobuttersäure, 0,0894 gr Zinkacetat entspr. 0,0588 gr CH₃COOH, und 0,1057 gr HCOOH. Die Analogie des Oxydationsverlaufs mit Wasserstoffperoxyd oder an der Platinanode ist also auch in diesem Falle schlagend, es sind nur beim elektrochemischen Verfahren einige Abbauprodukte wie Isobuttersäure, Essigsäure und Ameisensäure dazu gekommen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Journ. of Biol. Chem. 4, 63 (1908); wir haben den Versuch in schwefelsaurer Lösung nicht durchgeführt, weil bei Glykokoll und α -Alanin keine wesentlichen Unterschiede gegenüber neutraler Lösung auftraten.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1923.

Août.

203. *Baur (Emil) und Buechi (P.)*. Über Phasengrenzkkräfte. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — R. **42**, 656.
204. *Cloetta (M.) und Waser (E.)*. Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung beim alizyklischen Tetrahydro- β -naphtylamin und seinen Derivaten. Zürich. Pharmakol. Inst. der Univ. — Arch. exp. Pathol. **98**, 198.
205. *Debye (P.)*. Théorie cinétique de la pression osmotique des électrolytes forts. Zurich. — R. **42**, 597.
206. *Dietrich (Wilhelm)*. Elektrochemische Oxydation von Phenoläthern. Diss. Basel (Prof. Fichter).
207. *Fässler (Carl)*. Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf die Anhydride der Diphenylmalein-, der Homophthal- und der Diphensäure. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
208. *Feer (Emanuel)*. Dérivés de la 2,5-dicétopipérazine. Thèse. Genève (Dr. Cherbuliez).
209. *Knaus (Cassian)*. Über den Einfluss der Konstitution auf Bildungsgeschwindigkeit, Zersetzungsgeschwindigkeit und Teilungskoeffizient substituierter Essigsäuren. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
210. *Hasler (Armin W.)*. Über die Disulfurierung des Naphthalins. Über die 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfosäure. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
211. *Herzfeld (E.)*. Über eine einfache Lipoidbestimmungsmethode. Zürich. Med.-chem. Inst. der Univ.-Klinik. — Schw. med. Wochenschrift **1923**, 797.
212. *Menzi (Ernst)*. Über Reaktion der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung. Über Verdrängungsreaktionen. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
213. *Redeker (W. A.)*. Über Pyridinamindiäthylendiaminkobaltisalze. Diss. Univ. Zürich (Prof. Werner).
214. *Rieser (August)*. Über die Salze der seltenen Erden mit der Brenztraubensäure und der Benzoylameisensäure. Diss. Univ. Zürich (Dr. Jantsch).
215. *Rosenthaler (L.)*. Über Loganin. Bern. — Schw. Ap. Z. **61**, 398.
216. *Rosenthaler (L.)*. Der Fettgehalt der Kakaobohnen. Bern. — Ber. dtsch. Pharm. Ges. **33**, 158.
217. *Rosenthaler (L.)*. Der Ölgehalt von Pflaumenkernen. Bern. — Ber. dtsch. Pharm. Ges. **33**, 159.
218. *Roy (Gustave)*. Sur les produits dits de suroxydation des leucodérivés des colorants du triphénylméthane. Thèse. Lausanne (Prof. Kehrmann).
219. *Scherb (Ernst)*. Über exakte gasanalytische Methoden. Prom.-Arbeit Techn. Hochschule Zürich (Prof. Ott).
220. *Sonder (Richard A.)*. Zum Bau der Atomkerne. Zürich. — Z. Kr. **57**, 611.
221. *Übersax (Fritz)*. Zur Kenntnis der elektrolytischen Kristallbildung. Untersuchungen über die Abscheidung von metallischem Blei. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
222. *Welti (Erich Rudolf)*. Zur Kenntnis des kolloiden Silbers. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).

223. *Wenger (P.) et Paraud (G.)*. A propos du dosage de l'antimoine et de la séparation de cet élément d'avec l'étain. Genève. Lab. de. ch. anal. de l'Univ. — Ann. ch. anal. **5**, 230.
224. *Winterstein (E.) und Guyer (A.)*. Weitere Beiträge zur Kenntnis des Taxins. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Technischen Hochschule. — H. **128**, 175.

Septembre.

225. *Arbenz (E.)*. Über Farbstoffeinlagerungen im Brot. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 307.
226. *Bejer (Oskar)*. Handbuch der Saccharin-Fabrikation. Zürich.
227. *Bejer (Oskar)*. Die Bestimmung der Parasäure im Handels-Saccharin. Zürich. Techn. und Ind. **1923**, 235 und Ch. Z. **47**, 744.
228. *Burdel (Albert)*. Contribution à l'étude des hémocyanines. Fribourg. — Mém. de la Soc. frib. des Sc. nat. **1**, 195.
229. *Casparis (P.) und Göldlin von Tiefenau (H.)*. Untersuchungen über den Rhabarber. Basel. Pharm. Inst. der Univ. — Schw. Ap. Z. **61**, 389, 406, 449, 489, 501.
230. *Ehrensperger (Hans)*. Zur Kenntnis des Ricins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
231. *Ephraim (Fritz)*. Über Nickelsulfid. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **56**, 1885.
232. *Fehlmann (Friedrich)*. Über einige Derivate der *d*-Campholsäure. Zwei neue, primäre, optisch-aktive Ketoalkohole. Diss. Basel (Prof. Rupe).
233. *Greinacher (H.)*. Einführung in die Ionen- und Elektronenlehre. Bern.
234. *Karrer (P.)*. Neue Anschauungen über den Aufbau der polymeren Kohlenhydrate. Zürich. — Dtsch. med. Wochenschrift **49**, 1074.
235. *Leuzinger (Peter)*. Über Fluorindiniumsalze. Diss. Lausanne (Prof. Kehrmann).
236. *Müller-Thurgau (H.) und Osterwalder (A.)*. Beiträge zur Kenntnis des Braunwerdens der Weine. Wädenswil. Schw. Versuchsanstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz **37**, 215.
237. *Müller-Thurgau (H.) und Osterwalder (A.)*. Die Verwendung der schwefligen Säure gegen das Braunwerden der Weine ohne Verhinderung des Äpfelsäureabbaus. Wädenswil. Schw. Versuchsanstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz **37**, 241.
238. *Pool (Enrico)*. Über Versuche zur Gewinnung einer Rhodaninpurpursäure und über Spaltungsprodukte von Rhodaninderivaten. Diss. Univ. Zürich (Dr. Gränacher).
239. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Senfes, Tafelsenfes und anderer Senfpräparate. Basel. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 249.
240. *Reeb (Hans)*. Über die Kolbe'sche Reaktion bei der Cyclopropan-carbonsäure. Diss. Basel (Prof. Fichter).
241. *Rosenthaler (L.)*. Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung (Berlin) Bern.
242. *Schnürl (Alfred)*. Konstruktion einer neuen Diffusionswasserstoffelektrode und Messungen an Wasserstoffhalogenketten mit Diffusionselektroden. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
243. *Semadeni (Eugenie)*. Über Kondensationen der Benzil-, sowie der Diphenylglycolsäure, besonders mit mehrwertigen Phenolen. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
244. *Stettbacher (A.)*. Die angebliche Säure in Steinholzböden. Schwamendingen-Zürich. — Techn. und Ind. **1923**, 168.
245. *Thomas (Edouard E.)*. Applications de la volumétrie physico-chimique au dosage des albumines. Recherches en chimie minérale. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit et Prof. Piccard).
246. *Valencien (C.) et Panchaud (L.)*. Triage rapide des laits anormaux par la réfractométrie, la catalasimétrie et l'essai à l'alcool-alizarine. Genève. Lab. cantonal. — Le lait **3**, 529.
247. *Wettstein (Walter)*. Die Trennung der seltenen Erden von den übrigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe. Prom.-Arbeit. T. H. Zürich (Prof. Treadwell).

Octobre.

248. *Billeter (O.) et Marfurt (E.)*. Contribution à la recherche de minimes quantités d'arsenic. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **6**, 771.
249. *Billeter (O.) et Marfurt (E.)*. De la teneur normale en arsenic dans le corps humain. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **6**, 780.
250. *Bistrzycki (A.) et Krauer (K.)*. Über Kondensationsprodukte von Hemipin-säure-anhydrid mit einigen Phenoläthern und ihre Überführung in Anthracen-derivate. Freiburg, I. chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 750.
251. *Chervet (Daniel)*. Elektrometrische Titrationsstudien mit Ferrocyanion und Schwefelion. Prom.-Arbeit. T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
252. *Frey (H.)*. Über den Einfluss von Siliciumzusätzen zu gegossenem Messing. Zürich. — Zeitschr. für Metallkunde **15**, 225.
253. *Gadient (St.)*. Über Mikrobestimmungen des Magnesiums. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **6**, 729.
254. *Gisler (Max)*. Über Ester von Aminoalkoholen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
255. *Glenz (Karl)*. Über Phenollösungen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **6**, 826.
256. *Guye (Ph. A.) et Batuecas (T.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atmosphère et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz: oxygène, hydrogène et anhydride carbonique. Genève. Lab. de ch. théor. et techn. de l'Univ. — J. ch. phys. **20**, 308.
257. *Helfer (Louis)*. Sur la décahydro-isoquinoléine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 785.
258. *Karrer (P.) und Boddling-Wiger (B.)*. Zur Kenntnis des Lignins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 817.
259. *Karrer (P.), Joos (B.) und Staub (M.)*. Zur Kenntnis des Lichenins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 800.
260. *Karrer (P.) und Zega (Zorka)*. Zur Kenntnis der Fettsäure-ester von polymeren Kohlenhydraten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **6**, 822.
261. *Kohlschütter (V.)*. Die Form der Stoffe im chemischen Vorgang. Bern. — Naturwissenschaften **11**, 865.
262. *Lüthy (Max)*. Über die Konstitution der polymeren Formaldehyde. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
263. *Oesterle (O. A.)*. Zur Kenntnis der Henna. Bern. Lab. der Dr. A. Wander A.-G. — Schw. Ap. Z. **61**, 541.
264. *Rupe (H.) und Becherer (F.)*. Die katalytische Reduktion des α - und β -Naph-tonitriles. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **6**, 880.
265. *Rupe (H.) und Hodel (E.)*. Die katalytische Reduktion einiger Nitrile. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **6**, 865.
266. *Ruzicka (L.), Pontalti (S.) und Balas (Fr.)*. Über die Sesquiterpenfraktionen des Ysop-öls, des Eucalyptus globulus-öls, des Gurjunbalsams und über das Guajol. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 855.
267. *Ruzicka (L.) und Schinz (H.)*. Über die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Fichtenharzsäuren. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 833.
268. *Ruzicka (L.) und Stoll (M.)*. Zur Kenntnis des Selinens und der Sesquiterpen-alkohole des Selleriesamenöls. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 846.
269. *Schlöpfer (P.) und Fioroni (W.)*. Über die Verbrennungswärmen von Benzoë-säure, Naphtalin und Rohrzucker. Zürich. Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe. — Helv. **6**, 713.
270. *Stäger (Hans)*. Die Methylalkoholextraktion bei Mineralölen. Baden. Lab. der A. G. Brown, Boveri und Co. — Helv. **6**, 893.

271. *Treadwell (W. D.)*. Über das Verteilungsgleichgewicht von Chinin zwischen Wasser und Äther bei 0°. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **6**, 744.
272. *Treadwell (W. D.)* und *Janett (S.)*. Zur konduktometrischen Titration von Alkaloiden. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — *Helv.* **6**, 734.
273. *Widmer (Gustav)*. Über die fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen. Prom.-Arbeit. T. H. Zürich (Prof. Bosshard). *A. P.*
-

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Boden und Bodenbildung in kolloidchemischer Betrachtung, von Prof. Dr. *Georg Wiegner*, Verlag von *Theodor Steinkopff*, Dresden und Leipzig 1918.

Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. VIII. Physikalische Chemie, von Prof. Dr. *Alfred Benrath*, Verlag von *Theodor Steinkopff*, Dresden und Leipzig 1923.

Organic arsenical compounds, by *George W. Raiziss*, Ph. D., Prof., and *Joseph L. Gavron*, B. S. The Chemical Catalog Company, New York, U. S. A. 1923.

Erratum.

Helv. **6**, 760, Textzeile 4 von unten, lies **Oxy-anthrurufin** statt Anthrurufin.

Insektentötende Stoffe I.
Über Isolierung und Konstitution des wirksamen Teiles
des dalmatinischen Insektenpulvers

von **H. Staudinger** und **L. Ruzicka**¹⁾.

(17. IV. 22.)

Über Insektenvertilgungsmittel ist im letzten Jahrzehnt sehr eingehend gearbeitet worden; handelt es sich doch hier um ein ausserordentlich wichtiges Problem. Denn nicht nur fällt alljährlich ein Teil der landwirtschaftlichen Erträge durch Vernichtung durch Insekten anheim, sondern wie bekannt bedeuten die Insekten als Überträger von Krankheiten auch für die Menschen eine grosse Gefahr.

Die Auffindung eines stark wirksamen Insektengiftes, gegen welches Warmblütler und Menschen relativ unempfindlich wären, müsste deshalb von enormem Wert sein. Diese Gesichtspunkte führten dazu, die Frage nach der Zusammensetzung des wirksamen Teiles des Insektenpulvers zu bearbeiten. Wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, liegt hier eine Substanz vor, die an Wirksamkeit alle bisher als Insektenvertilgungsmittel angewandten Substanzen bei weitem übertrifft, ausgenommen das Nicotin, das aber neben seiner Giftwirkung für Insekten auch eine solche für höhere Lebewesen besitzt²⁾.

Über den wirksamen Teil des Insektenpulvers, der gemahlene Blüten der Composite *Chrysanthemum cinerariifolium* Bocc., liegt schon eine grössere Anzahl älterer Arbeiten vor, die zum grössten Teil zu gänzlich unrichtigen Resultaten kommen. Es ist nicht nötig, diese Arbeiten hier aufzuzählen und sie zu diskutieren, denn eine recht ausführliche Zusammenstellung derselben³⁾ befindet sich in der letzten umfangreicheren Arbeit, die über das Insektenpulver ausgeführt wurde: „Beiträge zur Chemie und Pharmakologie des

¹⁾ Die nachstehenden Arbeiten sind in den Jahren 1910-1916 in den chemischen Instituten der technischen Hochschulen in Karlsruhe und Zürich auf Anregung und mit finanzieller Unterstützung von Herrn Dr. *P. Immerwahr* in Berlin ausgeführt worden. Bei dieser Gelegenheit sei dem genannten Herrn für die weitgehende Förderung, die er dieser Arbeit zu teil werden liess, der verbindlichste Dank ausgesprochen. Die im Jahre 1916 abgeschlossenen Untersuchungen konnten erst jetzt zur Veröffentlichung gelangen. *St.*

²⁾ Weitere Publikationen über den Vergleich von Insektenpulver mit anderen Substanzen sollen an anderer Stelle erfolgen, ebenso sollen noch genauere physiologische Untersuchungen über diese neuen, auffallenden Verbindungen vorgenommen werden.

³⁾ Vgl. auch die Zusammenstellung von *Wehmer*, Pflanzenstoffe (Jena 1911), S. 776.

Insektenpulvers“ von *Fujitani*¹⁾). Diese letzte Arbeit ist auch viel genauer als die früheren, ohne allerdings eine Lösung des Problems zu geben.

Zur Gewinnung des wirksamen Bestandteils extrahierte *Fujitani* das Insektenpulver mit Alkohol, behandelte den alkoholischen Extrakt mit Wasser zur Ausfällung von Harzen und zur Entfernung von Säuren. Die in wässrigem Alkohol unlöslichen Teile wurden in Äther aufgenommen, Säuren nochmals mit Kalilauge entfernt und schliesslich wurde der wirksame Teil durch Ausfällung der Beimischungen mit Petroläther gereinigt. Die so erhaltene *wirksame Substanz*, die *Fujitani* Pyrethron nennt, ist eine bernsteingelbe, syrupdicke Masse, die stickstofffrei ist, sich in Wasser nicht löst, in organischen Lösungsmitteln dagegen löslich ist. Durch Behandeln mit Alkalien wird der Körper unwirksam; und *Fujitani* nimmt ganz richtig an, dass in ihm ein Ester vorliege, der verseift werde. Als Verseifungsprodukte erhielt *Fujitani* einen Alkohol, einen festen weissen Körper vom Smp. 194°, den er Pyrethrol nennt, und eine Säure vom Smp. 164°. Mit dem Pyrethron, dem wirksamen Bestandteil, wurden — und das ist der Hauptteil der Arbeit — eine grosse Zahl physiologischer Untersuchungen an Fröschen und einigen Warmblütlern vorgenommen; und vor allem wurde festgestellt, dass er auf Insekten, wie überhaupt auf Kaltblütler, starke Giftwirkung ausübt.

Wie wir im folgenden zeigen werden, ist das Pyrethron *Fujitanis* nicht rein, sondern es sind ihm zur Hälfte — wahrscheinlich noch mehr — indifferente Stoffe beigemischt. Das durch Verseifung erhaltene Pyrethrol hat keine Beziehung zu dem eigentlichen wirksamen Körper. Die Säure vom Smp. 164° ist dagegen identisch mit der nachher beschriebenen Chrysanthemum-dicarbonsäure. Die physiologischen Untersuchungen *Fujitanis* bedürfen also einer Nachprüfung mit reinem Material, da man nicht wissen kann, wie weit die z. B. bei Warmblütlern beobachteten Erscheinungen auf Giftwirkungen der für Insekten indifferenten Nebenprodukte beruhen.

Als wir an die Bearbeitung des Themas herantraten, untersuchten wir zuerst die — merkwürdigerweise früher nie behandelte — Frage, ob man den wirksamen Körper annähernd quantitativ durch Extraktion des Pulvers und Verarbeitung der Extrakte gewinnen könne. Es bestand die Möglichkeit, dass bei der Behandlung der Extrakte ein Teil der wirksamen Substanz infolge einer Zerstörung durch die betreffenden Reagentien verloren gehe. Zur Prüfung dieser Frage und um die beste Gewinnungsmethode auszuarbeiten, verdünnten wir Proben der Extrakte, die nach verschiedenen Methoden gewonnen waren, mit Mehl, derart, dass die Konzentration des erhaltenen Körpers im Mehlpulver die gleiche war wie im ursprünglichen Insektenpulver.

¹⁾ Arch. f. exper. Pathol. und Pharmakol. 61, 47 (1909).

Wir stellten dann fest, ob dieses Mehlpulver die gleiche Wirkung auf Insekten ausübe, wie das Insektenpulver; zu diesen und bei allen folgenden Versuchen benutzten wir Schaben (*Blatta germanica*).

Da die Wirksamkeit der Substanz so gross ist, dass Unterschiede bei starker Konzentration schwer zu beobachten sind, so machten wir Vergleichsversuche zwischen Insektenpulver, das mit der zehnfachen Menge Mehl verdünnt war und einem Pulver, das den extrahierten wirksamen Teil in entsprechender Konzentration enthielt. Wir konnten dabei feststellen, dass man nach dem im folgenden skizzierten Verfahren ein Öl gewinnen kann, das annähernd quantitativ den wirksamen Teil enthält, wenn es ihn auch noch immer nicht ganz rein darstellt, sondern noch stark, ungefähr zur Hälfte, mit andern Körpern verunreinigt ist.

Zur Extraktion benutzten wir niedrigsiedenden Petroläther und erhielten den wirksamen Körper aus dem Petrolätherextrakt durch Behandeln mit wässrigem Methylalkohol. Ein schwieriger Punkt bei der Aufarbeitung ist die Abtrennung der Säuren, die hauptsächlich als Fettsäuren vorliegen. Entfernt man diese Säuren mit Kalilauge, so besteht die Gefahr, dass der wirksame Körper, der ein Ester ist, verseift wird, zumal die wässrigen Lösungen der Kaliseifen sich, infolge Bildung von Emulsionen, sehr schlecht von den Äther- oder Petrolätherlösungen des wirksamen Teiles abtrennen. Wir verwandelten deshalb die Kaliseifen durch Schütteln mit Calciumchlorid in Kalkseifen, deren Abtrennung leichter gelingt; und schliesslich erhielten wir ein Rohöl in einer Ausbeute von ca. $\frac{1}{2}\%$ des Pulvers, das zur Hälfte aus wirksamem Öl besteht. Unser relativ dünnflüssiges Öl, ist dabei reiner als das von *Fujitani* erhaltene, bei dem ein Teil der wirksamen Substanz durch Behandeln mit Kalilauge zerstört worden ist.

Zur weiteren Reinigung destillierten wir das Rohöl im abs. Vakuum; als Vorlauf geht dabei ein leicht flüchtiger Körper über, der den starken Geruch des Insektenpulvers besitzt, aber unwirksam ist. Diesem ätherischen Öl, und nicht dem wirksamen Körper, verdankt das Insektenpulver seinen Geruch¹⁾. Dann erhält man in einer Ausbeute von 60% ein gelbes mehr oder weniger dickflüssiges Öl, das zwischen 120 und 150° im abs. Vakuum siedet. Dieses Öl ist nicht einheitlich, sondern enthält ebenfalls mindestens zur Hälfte indifferente Körper. Es ist stark wirksam, doch zeigt sich bei entsprechender Verdünnung mit Mehl, hauptsächlich beim Vergleich stark verdünnter Pulver, dass es etwas weniger wirksam ist als Insektenpulver selbst, dass also ein Teil der wirksamen Substanz durch die Destillation zerstört sein

¹⁾ Dieses ätherische Öl wurde noch nicht eingehend untersucht, es besteht zum Teil aus Chrysanthemumsäure-methylester, der einen an Insektenpulver erinnernden Geruch besitzt. Ob dieser Ester schon im Insektenpulver vorliegt, oder sich durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Pyrethrin I (siehe unten) durch Alkoholaustausch gebildet hat, konnte nicht entschieden werden.

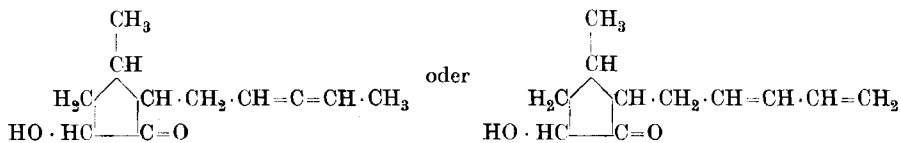
muss. Die Rückstände der Destillation — harzige Stoffe — sind unwirksam. Durch Extraktion mit Alkohol liess sich aus ihnen das krystallisierte unwirksame Pyrethrol *Fujitanis* gewinnen. Das Rohöl wie das destillierte Öl werden durch Behandeln mit Alkalien unwirksam. — In dem wirksamen Teil liegt also wahrscheinlich ein Ester vor, wie schon *Fujitani* vermutet hat; die Verseifung führte aber zu keinen guten Ergebnissen, weil, wie sich nachher herausstellte, das Rohöl wie auch das destillierte Öl zu stark verunreinigt sind.

Einen Schritt weiter kamen wir, als wir fanden, dass der wirksame Bestandteil eine Carbonylgruppe enthält und sich als Semicarbazon sowohl aus dem Rohöl wie aus dem destillierten Öl abscheiden lässt. Ein Teil der Öle, ca. die Hälfte, bildet dabei kein Semicarbazon und kann leicht abgetrennt werden. Diese Öle sind unwirksam, aus ihnen liess sich wieder das Pyrethrol *Fujitanis* isolieren.

Das krystallisierte Semicarbazon ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von zwei Substanzen, die beide keine insektentötende Wirkung mehr haben. Aus diesem Gemisch konnte eines der Semicarbazone annähernd rein gewonnen werden, jedoch mit grossen Verlusten.

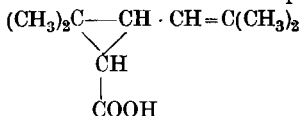
Verseift man das Semicarbazongemisch — also ohne es zu trennen — mit Säuren, so wird Semicarbazid abgespalten, die Ketone werden regeneriert und man erhält ein stark wirksames Öl, das aber natürlich nicht einheitlich ist.

Zu wichtigen Ergebnissen führte die Verseifung des Semicarbazongemisches mit Alkalien; sie verläuft viel besser als die der freien Ketone — also des Rohöls. Dabei wird die Säuregruppe abgespalten, — die Semicarbazone sind ja gleichzeitig Ester — und man gewinnt sehr leicht in reinem Zustand das bei 200° schmelzende Semicarbazon des Alkohols, der im wirksamen Körper enthalten ist; der Alkohol selbst ist durch nachträgliche vorsichtige saure Spaltung des Semicarbazons zu gewinnen. Diesen *alkoholischen Teil*, eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 110 bis 112° bei 0,1 mm nennen wir „Pyrethrolon“. Unser Pyrethrolon ist aber verschieden von dem Pyrethrol *Fujitanis*, das, wie gesagt, nichts mit dem wirksamen Körper zu tun hat¹⁾. Die Konstitution unseres Pyrethrolons, eines optisch aktiven Ketonalkohols, konnten wir aufklären. Er ist ein Methyl-pentadienyl-cyclopentanolon und nur die Lage der Doppelbindungen in der Seitenkette ist nicht ganz sicher:

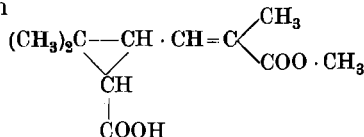


¹⁾ Diesen Körper unbekannter Konstitution haben wir nicht weiter benannt, da er von keiner Bedeutung für die Wirkung des Insektenpulvers ist.

Bei der Verseifung des Semicarbazongemisches wurden dann weiter zwei, resp. drei Säuren aufgefunden. Einmal eine flüssige, optisch aktive Säure folgender Konstitution vom Sdp. 135° bei 12 mm

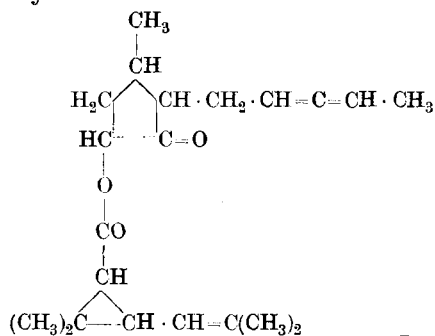


Diese Dimethyl-isobutenyl-trimethylenearbonsäure nennen wir Chrysanthemum-monocarbonsäure. Die zweite, zähflüssige, optisch aktive Säure hat einen höheren Sdp. (120° bei 0,1 mm) und besitzt folgende Konstitution

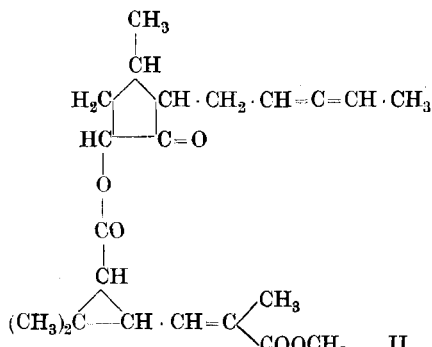


Sie leitet sich von einer Dicarbonsäure ab, die wir als Chrysanthemum-dicarbonsäure bezeichneten und diese wird als dritte Säure bei der Verseifung des rohen Semicarbazongemisches erhalten; nur kommt sie direkt im wirksamen Öl nicht vor, sondern entsteht durch Verseifung der Chrysanthemum-dicarbonmethylestersäure. — Diese Chrysanthemum-dicarbonsäure ist schon von *Fujitani* beim Verseifen des rohen wirksamen Öles aufgefunden worden.

Alle diese Verseifungsprodukte des wirksamen Öles haben auf Insekten keine Giftwirkung. Verestert man dagegen Pyrethron mit Chrysanthemum-monocarbonsäure resp. mit Chrysanthemum-dicarbonmethylestersäure, so entstehen Ester, die stark wirksam sind und die nach Verdünnung 1 : 500, aber auch 1 : 10000 die gleiche Wirkung wie das Insektenspulver resp. ein entsprechend verdünntes Insektenspulver besitzen. Diese beiden wirksamen Ester, die einzigen wirksamen Substanzen, die wir im Insektenspulver fanden, und auf welche die Wirkung des Insektenspulvers entweder ganz oder zur Hauptsache zurückzuführen ist, bezeichnen wir als Pyrethrine und zwar den Ester der Chrysanthemum-monocarbonsäure als Pyrethrin I, und den der Chrysanthemum-dicarbonmethylestersäure als Pyrethrin II.



I



II

Pyrethrin I macht ungefähr 40% der wirksamen Substanz aus, Pyrethrin II ca. 60%; doch scheint das Verhältnis der Mengen etwas zu variieren. Das Pyrethrin I ist ein mässig dickflüssiges Öl, das im abs. Vakuum bei ca. 150° siedet; Pyrethrin II kann ebenfalls im absoluten Vakuum destilliert werden, zersetzt sich aber dabei ziemlich stark; in der Kälte ist es eine zähe, dickflüssige Masse. Pyrethrin I ist etwas wirksamer als Pyrethrin II, es tötet Schaben in einer Verdünnung 1 : 10000 in 10 bis 20 Minuten, Pyrethrin II erst in 20 bis 40 Minuten.

Aus dem Gemisch der Semicarbazone lässt sich, wie gesagt, ein Semicarbazon annähernd rein isolieren und zwar das Semicarbazon des Pyrethrins I. Durch seine Spaltung konnte dieses annähernd rein hergestellt werden. Die Isolierung des Pyrethrins II direkt aus dem Pulver ist dagegen noch nicht gelungen; auf sein Vorhandensein kann man nur aus den Spaltstücken schliessen, aus denen man es dann synthetisch herstellen kann.

Die Synthese der Pyrethrine I und II wurde durch Einwirkung der Chrysanthemumsäure-chloride auf Pyrethrolon in Chinolin- oder Pyridinlösung vorgenommen.

Die Aufklärung der Konstitution des wirksamen Teils resp. der wirksamen Körper war mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Zuerst versuchten wir natürlich, wie es auch früher geschehen war, das Rohöl direkt zu verseifen, ebenso auch das destillierte Öl. Dabei kann man die sauren Bestandteile (die Chrysanthemumsäuren) gewinnen. Zur Isolierung des alkoholischen Bestandteils ist der Weg dagegen nicht geeignet, weil der Alkohol gemischt mit andern Körpern erhalten und, wie es scheint, bei der Verseifung auch verändert wird.

Noch auffallender ist die Tatsache, dass, wie gesagt, das Pyrethrolon-semicarbazon nur gewonnen wird, wenn man das Semicarbazon-gemisch der Pyrethrine unter bestimmten Bedingungen, nämlich mit methylalkoholischem Natron verseift. Beim Arbeiten in Äthylalkohol entsteht ein Semicarbazon vom Smp. ca. 300°, das sich durch Zersetzung des Pyrethrolon-semicarbazons gebildet haben muss, dessen Konstitution aber noch nicht völlig klargelegt ist; ein gleiches oder ähnliches Produkt wurde beim Verseifen mit Soda gewonnen, die vorgenommen wurde, um möglichst gelind zu arbeiten.

In beiden Pyrethrinen glauben wir, wie erwähnt, die wirksamen Substanzen des Insektenpulvers sämtlich gefasst zu haben. Die nicht semicarbazonbildenden Teile sind, wie oben schon angeführt, unwirksam. Es sind dies zum Teil ölige, zum Teil harzige Substanzen, aus denen durch Behandeln mit Lösungsmitteln das krystallisierte Pyrethrol *Fujitanis* gewonnen werden konnte. Dieser Körper ist nach *Fujitani* ein Alkohol; durch Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid wird er aber nicht wirksam, hat also mit der wirksamen Substanz nichts zu tun. — Die öligen Anteile, die keine Semicarbazone bilden, enthalten ev. Ester der Chrysanthemumsäure mit indifferenten

Alkoholen, die nicht weiter untersucht wurden. Beim Verseifen wurde Chrysanthemumsäure erhalten.

Was die Menge der Pyrethrine im Rohöl betrifft, so kann man sie aus der Menge der erhaltenen Semicarbazone annähernd abschätzen. Doch lassen sich diese nicht leicht quantitativ isolieren, und besser berechnet man die Pyrethrinmenge aus der Menge des Semicarbazons des Pyrethrolons, das sehr leicht und vollständig zu isolieren ist. Auf Grund solcher Bestimmungen fanden wir, dass in dem „Rohöl“ zu 40—50% unwirksame Körper enthalten sind. Die Menge der Pyrethrine im Insektenpulver ist also 0,2% bis günstigstenfalls 0,3%. Stellt man ein künstliches Pulver her, das z. B. 2 gr von Pyrethrin I pro Kilo enthält, so zeigt dieses die gleiche Wirksamkeit wie das Insektenpulver. Die Schwankungen in der Ausbeute sind nicht verwunderlich, denn es ist bekannt, dass offene Blüten von Pyrethrum ein viel unwirksameres Pulver geben als geschlossene; ferner können Pulver von verschiedenen Jahrgängen auch verschiedenen Gehalt besitzen.

Die Pyrethrine sind, wie in der Einleitung schon gesagt, die stärksten bisher bekannten Insektengifte und ihre technische Synthese wäre von grosser Bedeutung. Von bekannten Stoffen kommt nur Nikotin der Wirkung der Pyrethrine annähernd nah, seine allgemeine Anwendung als Insektenvertilgungsmittel verbietet sich aber infolge seiner Giftigkeit. Die Pyrethrine sind, wie es scheint, für Warmblütler wenig giftig, wenigstens haben wir bei jahrelangem Arbeiten damit keine Schädigungen bemerkt, doch soll ihre Giftwirkung auf Warmblütler noch eingehend untersucht werden. Von Insekten prüften wir die Wirkung der Pyrethrine in der Regel bei Schaben, aber auch bei Läusen, Wanzen, Mücken, Bienen, Schmetterlingen; stets mit dem gleichen Erfolg.

Wir untersuchten weiter die Blüten von einigen Pflanzen, die dem Pyrethrum nahestehen, wie von Tanacetum vulgare, Matricaria Chamomillae, Achillea millefolium, fanden aber keine insektentötende Substanz vor. Doch sollen die vorläufigen Untersuchungen noch weiter fortgesetzt werden, es wäre z. B. denkbar, dass sich Insektengifte nur in Blütenknospen vorfinden und nicht in den offenen Blüten. Weiter wollen wir sehen, ob in bisher wenig untersuchten hochsiedenden Ölen von Pflanzenstoffen Körper ähnlicher Konstitution vorkommen.

Experimenteller Teil.

Zur Extraktion des wirksamen Bestandteils.

Zur Verwendung kam Dalmatiner Insektenpulver, das von der Firma *Riedel* in Berlin bezogen war. Der wirksame Bestandteil kann ihm durch Alkohol, Äther und Petroläther entzogen werden, aber nicht durch Wasser; er lässt sich auch nicht, wie man früher meinte, durch Destillation mit Wasserdampf gewinnen. Am besten gelingt die Extraktion des Pulvers mit niedrigsiedendem Petroläther. Bei Ver-

wendung von Alkohol in grösseren Mengen tritt durch zu langes Erhitzen Zersetzung des wirksamen Teiles ein, d. h. die alkoholische Komponente in den Pyrethrinen wird durch Methyl- resp. Äthylalkohol verdrängt.

Statt Insektenpulver suchten wir auch direkt die Blüten von *Chrysanthemum cinerariifolium* (Bocc.) zu extrahieren, doch konnten wir dabei nach der im folgenden geschilderten Aufarbeitung nur die Hälfte der Ausbeute an wirksamem Rohöl erhalten.

Gewinnung des wirksamen Bestandteils des Pulvers.

100 kg Pulver wurden in einem Extraktionsapparat mit niedrigsiedendem Petroläther so lange extrahiert, bis das Pulver keine Giftwirkung mehr auf Schaben zeigte. Der Extrakt, eine schwarzbraune Flüssigkeit mit dem Geruch des ursprünglichen Pulvers, wurde durch Abdestillieren vom Petroläther befreit und die letzten Anteile im Vakuum unter schwachem Erwärmen abgesaugt. So wurden aus 100 kg 5 bis 6 kg einer dicken, braunschwarzen Flüssigkeit erhalten, die nach einer quantitativen Probe den wirksamen Teil unverändert enthielt.

Dieser kann aus dem Extrakt, der reichlich Harz und Fett enthält, mit Methylalkohol ausgezogen werden. Es wurden 2 kg Methylalkohol zugegeben, schwach erwärmt, dann in Kältemischung gestellt, wobei sich Harze und Fette abscheiden; die Methylalkohollösung lässt sich leicht von dieser schwarzbraunen klebrigen Masse abtrennen. Dieser Rückstand, die Hauptmenge, wird von neuem mit 2 kg Methylalkohol behandelt und dies Verfahren 20mal wiederholt, nur wird bei späteren Extraktionen immer weniger Methylalkohol angewandt, zum Schluss nur $\frac{1}{2}$ kg. Als Rückstand bleibt schliesslich ein schwarzer, pechartiger Körper. Die braunen, methylalkoholischen Lösungen werden, jede für sich, mit 5% Wasser versetzt und wieder in Kältemischung gestellt. Dabei scheiden sich Harze und Fette, zum Teil flockig, zum Teil schmierig, aus. Sie werden filtriert und der Rückstand wird jedesmal zur nachfolgenden Methylalkohollösung zugegeben, damit er noch weiter extrahiert wird.

Aus den filtrierten wässrigen Methylalkohollösungen wird das Lösungsmittel nicht abdestilliert, sondern im Vakuum abgesaugt, um Zersetzungen durch Alkoholaustausch zu vermeiden. In diesen Lösungen ist der wirksame Teil vollständig und unverändert enthalten. Die Rückstände sind nur schwach wirksam. Nach dem Absaugen des Methylalkohols wird das ausgeschiedene Öl in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen. Dabei bleibt eine dunkle harzige Masse zurück, während der wirksame Teil sich in Petroläther löst. Für die folgende Weiterbearbeitung ist es vorteilhaft, die ersten vier Extrakte getrennt von den späteren zu behandeln, weil sie die Hauptmenge des wirksamen Körpers enthalten, die leichter zu gewinnen ist.

Die gelbgrünen Petrolätherlösungen (2 Portionen von je 2 bis 4 Liter), hauptsächlich die von Extrakt 5 bis 20, enthalten viel Fettsäure. Ihre Entfernung bietet beim Arbeiten mit grossen Mengen den unangenehmsten und schwierigsten Teil der Gewinnung des wirksamen Körpers. In kleinen Mengen lassen sich die Säuren durch Ausschütteln mit ganz verdünnter Natronlauge oder Kalilauge und mit Wasser ausziehen. Unangenehme Emulsionen können durch Zusatz von Kochsalz und Zugabe von Äther ziemlich entfernt werden. Bei den obigen Quantitäten aber würden die Flüssigkeitsmengen zu gross, ferner ginge ein Teil des wirksamen Körpers, da man zur Trennung der Emulsionen entsprechend länger stehen lassen muss, durch Verseifung verloren. Nach vielen Vorversuchen arbeiteten wir schliesslich in folgender Weise:

Die Petrolätherlösungen, und zwar die von Extrakt 1 bis 4 und 5 bis 20 getrennt für sich, werden mit einer konz. Kaliumcarbonatlösung ca. 10 Stunden geschüttelt. Dadurch werden die Fettsäuren etc. in Seifen übergeführt, die sich im Petroläther lösen. Die Pottaschelösung lässt sich in der Regel leicht abtrennen. Emulsionen kommen nur bei der zweiten Portion häufig vor und werden durch Zugabe von Petroläther und Äther entfernt. Versucht man jetzt die Kaliseifen durch Schütteln mit Wasser aus dem Petroläther auszuscheiden, so erhält man nicht trennbare Emulsionen. Häufig entsteht eine homogene trübe Lösung, die sich auch bei tagelangem Stehen nicht scheidet. Die Entfernung der Seifen gelingt dagegen leicht, wenn man die Petrolätherlösung mit einem grossen Überschuss konz. Calciumchloridlösung (1 kg in 1 Liter Wasser) längere Zeit, und ev. unter Erneuern der Calciumchloridlösung, schüttelt. Die Kaliseifen werden in Kalkseifen übergeführt, die grösstenteils auch in Petroläther gelöst bleiben. Die Petrolätherlösung ist von der Calciumchloridlösung in der Regel leicht zu trennen. Emulsionen können durch Ätherzusatz behoben werden. Der Petroläther wird abdestilliert, der Rückstand mit Methylalkohol mehrmals extrahiert, wobei die Calciumsalze zum Teil als schmierige Masse, zum Teil auch fest, zurückbleiben. Die ersten 4 Extrakte enthalten wenig Fettsäuresalze, die Hauptmenge befindet sich in den letzten Extrakten.

Die Methylalkohollösung, die das wirksame Öl enthält, wird darauf wieder im Vakuum abgesaugt, das gelbgrüne Öl nochmals in Petroläther aufgenommen und kurze Zeit mit 25-proz. Pottaschelösung geschüttelt, um geringe Menge Säuren zu entfernen, die durch Verseifen der Ester beim Schütteln mit Calciumchlorid entstanden sind¹⁾. Destilliert man die Petrolätherlösung ab, so hinterbleibt ein gelbes Öl, das den wirksamen Bestandteil enthält, allerdings noch stark unreinigt mit andern Körpern von nicht aufgeklärter Konstitution.

¹⁾ Beim Aufarbeiten wurden aus der Pottaschelösung geringe Mengen der Chrysanthemumsäuren gewonnen.

Die Menge des Öls betrug 470 gr, bei einem andern Versuch 464 gr. Die Menge des eigentlichen wirksamen Bestandteils — des Pyrethrins I und II — ist 200 bis 250 gr, im günstigsten Fall 350 gr. Also besteht das Rohöl ca. zur Hälfte aus Verunreinigungen. Dieses Rohöl ist identisch mit dem Pyrethron von *Fujitani*, dürfte aber reiner als dieses sein, da er sein Pyrethrol als dickflüssiges Öl beschreibt, und da nach der von ihm angewandten Aufarbeitungsmethode ein Teil der wirksamen Substanz durch Verseifen verloren ging. Das Rohöl enthält den wirksamen Bestandteil vollständig oder fast vollständig. Bringt man es in einer dem ursprünglichen Pulver entsprechenden Konzentration auf Mehl (also 0,46 gr auf 10 gr Mehl), so zeigt es die gleiche Wirksamkeit wie dieses.

Eigenschaften des Rohöls.

Das Rohöl ist eine gelbe ölige Flüssigkeit, die stark nach Insektenpulver riecht; in Wasser ist es unlöslich, in organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht auf. Seine optische Drehung ist natürlich nicht konstant; da es nur eine schwache Drehung hat, hielten wir anfangs den wirksamen Körper für inaktiv. Die Pyrethrine sind aber optisch aktive Körper mit einer Reihe von asymmetrischen C-Atomen.

Durch starkes Abkühlen konnten wir aus dem Öl keine Krystalle abscheiden. Die wirksame Substanz liess sich nicht durch Wasserdampfdestillation isolieren, auch nicht bei Anwendung von überhitztem Wasserdampf; ebenso wenig liess sie sich durch Behandeln mit überhitztem Toluoldampf im Vakuum verflüchtigen.

Das Öl ist stark ungesättigt, es nimmt grosse Mengen Brom auf; durch Permanganat und Chromsäure wird es oxydiert, ebenso auch durch ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Dem Rohöl müssen noch stark ungesättigte indifferente Substanzen beigemischt sein, denn es ist auffallend, dass man es mit grossen Mengen Kaliumpermanganat behandeln kann, ohne dass dabei das Öl seine Wirksamkeit einbüsst. Reduziert man es nach der *Paal-Skita*'schen Methode mit Wasserstoff, so wird derselbe reichlich aufgenommen. Das reduzierte Öl ist unwirksam. Doch hat es keinen Wert, die Resultate der Reduktion anzuführen, da sie nicht zur Konstitutionsaufklärung beitragen.

Nach kurzem Behandeln mit Alkali in alkoholischer Lösung wird das Öl, wie *Fujitani* beobachtet hat, unwirksam. Gegen Säuren ist es dagegen etwas beständiger und die Wirksamkeit wird erst durch Einwirkung von konz. Salzsäure aufgehoben.

Das Rohöl ist methoxylhaltig; dass dies nicht durch die Behandlung mit Methylalkohol bei der Aufarbeitung des Insektenpulvers verursacht ist, ergibt sich daraus, dass bei Anwendung von Äthylalkohol ebenfalls ein methoxylhaltiges Öl entsteht. In der Kälte tritt kein Austausch der Alkoholreste ein; bei weiterer Verarbeitung dieses Öles wurde ebenfalls die Chrysanthemum-methylestersäure

und nicht etwa die Äthylestersäure gewonnen. Die Methoxylgruppe wurde in der bekannten Weise durch Behandeln mit Jodwasserstoff und durch Anlagern des Methyljodids an Trimethylamin nachgewiesen.

Destillation des Rohöls.

Es wurden zuerst Versuche gemacht, das Rohöl durch Destillation im absoluten Vakuum zu reinigen. Das Destillat ist auch stark wirksam, aber keineswegs der wirksame Körper in reiner Form, da bei der Destillation auch Nebenprodukte vom gleichen Siedepunkt übergehen. Weiter wird bei der Destillation im abs. Vakuum ein Teil der wirksamen Substanz, nämlich die Hauptmenge des Pyrethrins II, zerstört und im Destillat ist das Pyrethrin I angereichert.

Das Rohöl wird aus einem Kolben mit tiefem Ansatz in Portionen von 20 bis 30 gr im abs. Vakuum destilliert. Zuerst wird im gewöhnlichen Vakuum von ca. 12 mm bis auf eine Ölbadtemperatur von 150 bis 160° erhitzt, um leicht flüchtige Anteile abzutreiben. So gewinnt man ca. 0,5 cm³ eines solchen, der stark nach Insektenpulver riecht. Dieser Körper in einer Verdünnung von 1 : 500 auf Mehl gebracht, ist unwirksam.

Zum grossen Teil besteht dieser Vorlauf aus Chrysanthemumsäure-methylester, der einen schwachen Geruch nach Insektenpulver besitzt; das stark riechende Öl, dem das Insektenpulver hauptsächlich seinen Geruch verdankt, konnte dagegen nicht rein isoliert werden. Der Methylester wurde durch öfteres Destillieren rein erhalten und siedet bei 96 bis 97° unter 11 mm.

Er ist ev. durch Umsetzung des Pyrethrins I mit Methylalkohol entstanden; seine relativ geringe Menge zeigt aber an, dass bei unserer Methode der Aufarbeitung nur wenig Pyrethrin verloren gegangen ist.

Nach Abtreiben des leicht flüchtigen Teils wurde schliesslich bis zu einer Ölbadtemperatur von 220° im abs. Vakuum destilliert und aus 232 gr Rohöl 140 gr Destillat erhalten = 60% der Menge. Im Kolben bleibt ein hellbrauner harziger Stoff zurück, der mit Petroläther aufgekocht wurde, um noch unverändertes wirksames Öl zu extrahieren, das von neuem destilliert wurde. Durch Behandeln mit heissem Methylalkohol konnte dann aus dem Destillationsrückstand, wenn nicht zu hoch erhitzt wurde, ein krystallisierter Körper herausgezogen werden, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 190° schmilzt und identisch ist mit dem Pyrethrol *Fujitanis*.

Das destillierte Öl zeigt nach entsprechender Verdünnung mit Mehl (ungef. 1 : 500)¹⁾ fast dieselbe Wirksamkeit wie Insektenpulver; erst beim Vergleich mit entsprechend verdünntem Insektenpulver (1 : 10 und 1 : 25) ist ein Unterschied in der Wirkung zu beobachten und man sieht, dass die wirksame Substanz nicht vollständig gewonnen ist.

¹⁾ Entsprechend einem Gehalt von 0,2%.

Das Destillat hat keinen einheitlichen Siedepunkt, es destilliert im abs. Vakuum von 110 bis 150° über, die Hauptmenge allerdings zwischen 128 und 135° bei 1/40 mm. Weiter zeigen auch die einzelnen Fraktionen des Destillats ganz verschiedene Beschaffenheit¹⁾. Die tiefsiedenden Fraktionen sind dünnflüssig und hellgelb, während mit steigendem Siedepunkt das Destillat etwas dunkler und hauptsächlich immer dickflüssiger, bis schliesslich zähflüssig wird.

Auch der Methoxylgehalt der einzelnen Fraktionen ist ganz verschieden. Die tiefsiedenden Fraktionen enthalten wenig Methoxyl, die höhersiedenden 3 bis 5 % und die höchstsiedenden wieder nur spurenweise.

Die ersten Fraktionen geben mit Semicarbazid-chlorhydrat nur sehr wenig krystallisiertes Semicarbazon, die mittleren viel reichlicher, die letzten zähflüssigen Fraktionen fast kein krystallisiertes Produkt. Die Hauptmenge des destillierten Öls, die nur einen geringen Methoxylgehalt zeigt, wurde näher untersucht. Nach den Analysen ist Pyrethrin I durch einen kohlenstoffärmern und wasserstoffreichern Körper von niederem Molekulargewicht verunreinigt.

Auch durch Fraktionieren konnte das Öl nicht gereinigt werden. Wir führen die Analysen verschiedener Fraktionen an:

1. Sdp. 134–137° bei 1/20 mm (Ölbad 163°)
0,1804 gr Subst. gaben 0,5004 gr CO₂ und 0,1547 gr H₂O
0,3840 gr Subst. in 10,75 gr Benzol T₁–T₂ = 0,638°.
2. Sdp. 133–135° bei 1/130 mm (Ölbad 161–165°)
0,2045 gr Subst. gaben 0,5676 gr CO₂ und 0,1734 gr H₂O
3. Sdp. 133–137° bei 1/100 mm (Ölbad 168–172°)
0,2044 gr Subst. gaben 0,5676 gr CO₂ und 0,1683 gr H₂O
0,3301 gr Subst. in 11,03 gr Benzol T₁–T₂ = 0,528°.
4. Sdp. 130° bei 1/50 mm (Ölbad 154–155°)
0,1649 gr Subst. gaben 0,4497 gr CO₂ und 0,1416 gr H₂O
0,3661 gr Subst. in 12,4 gr Benzol T₁–T₂ = 0,553°.
5. Sdp. 128–136° bei 1/48 mm (Ölbad 154–161°)
0,1276 gr Subst. gaben 0,3535 gr CO₂ und 0,1057 gr H₂O
0,2780 gr Subst. in 12,2 gr Benzol T₁–T₂ = 0,394°.
6. Sdp. 134–143° bei 1/140 mm (Ölbad 162–170°)
0,1550 gr Subst. gaben 0,4288 gr CO₂ und 0,1332 gr H₂O.

Pyrethrin I

Pyrethrin II

C₂₁H₃₀O₃ Ber. C 76,4%
H 9,1%

C₂₂H₃₀O₅ Ber. C 70,6%
H 8,0%

Mol.-Gew. 330

Mol.-Gew. 374

Gef. I. C 75,67 H 9,59%
II. „ 75,71 „ 9,48%
III. „ 75,77 „ 9,21%
IV. „ 74,44 „ 9,60%
V. „ 75,56 „ 9,26%
VI. „ 75,46 „ 9,63%

Mol.-Gew. 280
283
288
289
—

¹⁾ Das spezifische Gewicht wie auch die Viscosität ändern sich sehr, je nach der Reinheit.

Mit dem destillierten Rohöl wurden anfangs ausser der Verseifung und der Semicarbazondarstellung eine Reihe Versuche gemacht; es wurde zu oxydieren und reduzieren versucht. Die Reduktion nach der *Paal-Skita's*chen Methode führte nach der Verseifung des Reduktionsproduktes zu der Dihydro-chrysanthemumsäure.

Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln machten wir die auffallende Beobachtung, dass das destillierte Rohöl in Petrolätherlösung sehr reichlich mit Kaliumpermanganatlösung versetzt werden kann, ohne seine Wirksamkeit zu verlieren, dass sich dasselbe weiter durch Schütteln mit wässriger Chromsäure von stark ungesättigten Beimengungen befreien lässt und dass man so Pyrethrin I fast rein erhalten kann, wie folgende Analyse zeigt.

0,1156 gr Subst. gaben 0,3231 gr CO₂ und 0,1016 gr H₂O
 0,1790 gr Subst. gaben 0,5009 gr CO₂ und 0,1560 gr H₂O
 C₂₁H₃₀O₃ Ber. C 76,4 H 9,1%
 Gef. „ 76,21; 76,35 „ 9,82; 9,75%

Für die Gewinnung der reinen Pyrethrine ist dies ohne Bedeutung; es erscheint aber, nun die Konstitution des wirksamen Öls bekannt ist, sehr auffallend, dass es durch diese starken Oxydationsmittel nicht mehr angegriffen wird.

Verseifung des undestillierten Rohöls.

Behandelt man das Rohöl mit alkoholischem Kali, so färbt es sich dunkel und nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen ist die Wirksamkeit verschwunden. Beim Aufarbeiten kann man die Chrysanthemummonocarbonsäure und -dicarbonsäure isolieren, die, nachdem sie durch Extrahieren mit Äther gewonnen sind, leicht durch Behandeln mit Petroläther getrennt werden können, wobei die erste in Lösung geht. Die unlösliche Dicarbonsäure krystallisiert allmählich und kann nach dem Aufstreichen auf Ton aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther rein erhalten werden.

Die neutralen Teile, die das Pyrethrolon enthalten sollten, sind nicht einheitlich; bei der Destillation im abs. Vakuum sieden sie nicht scharf. Einige der Fraktionen wurden analysiert und liefern Werte, die stark von denen des Pyrethrolons abweichen.

1. Sdp. 118–129° bei 1/30 mm
 0,1338 gr Subst. gaben 0,3760 gr CO₂ und 0,1257 gr H₂O.
 2. Sdp. 135–150° bei 1/10 mm
 0,1955 gr Subst. gaben 0,5507 gr CO₂ und 0,1815 gr H₂O
 0,1915 gr Subst. in 9,55 gr Benzol T₁-T₂ = 0,323°
 0,3077 gr Subst. in 9,55 gr Benzol T₁-T₂ = 0,509°.
 3. Sdp. 123–124° bei 1/30 mm
 0,0913 gr Subst. gaben 0,2576 gr CO₂ und 0,0850 gr H₂O.
 4. Sdp. 122–123° bei 1/7 mm
 0,1183 gr Subst. gaben 0,3334 gr CO₂ und 0,1078 gr H₂O.
- C₁₁H₁₆O₂ Pyrethrolon Ber. C 73,33 H 8,89% Mol.-Gew. 180
 Gef. I. „ 76,67 „ 10,51% „ 310
 II. „ 76,86 „ 10,39% „ 316
 III. „ 76,96 „ 10,41% „ —
 IV. „ 76,88 „ 10,20% „ —

Nach den Analysen ist der Alkohol also viel kohlenstoff- und wasserstoffreicher als das eigentliche Pyrethron, möglicherweise ist ihm das Pyrethrol *Fujitanis* beigemengt. Versetzt man die obigen Alkohole, die durch Verseifen mit methylalkoholischem Kali erhalten waren, in methylalkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat, so kann man geringe Mengen des Pyrethron-semicarbazons, Smp. 200°, ausscheiden. Aus den Mutterlaugen wurden tieferschmelzende Produkte erhalten, (Smp. 180 bis 190°), ev. das Semicarbazon des Pyrethron-methyläthers.

Nimmt man die Verseifung des Rohöls mit äthylalkoholischem Kali vor, dann kann man aus den alkoholischen Bestandteilen kein Pyrethron-semicarbazon erhalten, sondern ein höher schmelzendes Semicarbazon, das ev. mit dem 300°-Semicarbazon identisch ist.

Undestilliertes Rohöl und Semicarbazid-chlorhydrat.

Der wirksame Bestandteil des Rohöls lässt sich durch Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in ein krystallisiertes Semicarbazon überführen und charakterisieren. Die Herstellung dieses Semicarbazons gelingt leicht, wenn auch mit Verlusten, wenn man das Rohöl vorher nochmals reinigt, indem man es in Methylalkohol aufnimmt und nach Zusatz von mindestens 10% Wasser längere Zeit in Kältemischung stellt. Dabei werden Verunreinigungen, aber auch ein Teil des wirksamen Öles, als dicker Syrup ausgeschieden¹⁾; das in der Mutterlauge verbleibende Öl ist aber bedeutend reiner. Es wird durch Absaugen des Methylalkohols im Vakuum gewonnen.

31 gr so gereinigtes Rohöl²⁾ in 190 cm³ Alkohol werden mit 23 gr Semicarbazid-chlorhydrat und 37 gr Natriumacetat in 36 cm³ Wasser versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Nach einem Tag hat sich eine geringe Menge Semicarbazon als flockiger Niederschlag gebildet, der abfiltriert wird. Aus der Mutterlauge scheiden sich dann bei viertägigem Stehen 12,5 gr kryst. Semicarbazon aus, die unscharf bei 60 bis 100° schmelzen. Durch Zusatz von Äther und Petroläther können aus der Mutterlauge noch weitere 6 gr Semicarbazon abgetrennt werden, die viel weniger rein sind und tiefer, — bei 60 bis 90° — schmelzen. Bei einem zweiten Versuch wurden aus 23 gr Rohöl 13 gr krystallisiertes Semicarbazon erhalten. In den Semicarbazonen liegen die Derivate der beiden Pyrethrine vor. Die Mutterlauge wird durch Absaugen vom Lösungsmittel befreit, der schmierige Rückstand mit niedrigsiedendem Petroläther extrahiert. Zurück bleibt etwas schmierige Masse, sehr unreines Semicarbazon mit dem Pyrethrol *Fujitanis* ge-

¹⁾ Bei starkem Abkühlen wird das „Pyrethrol *Fujitanis*“, der Körper vom Smp. 191°, mit anderen Produkten ausgeschieden.

²⁾ Verwendet man zur Semicarbazondarstellung das Rohöl ohne die beschriebene Reinigung, so krystallisiert das Semicarbazon sehr schlecht aus und wird häufig schmierig erhalten. Zur Gewinnung der Spaltprodukte ist es aber brauchbar.

mischt; diese verarbeitet man am besten durch Verseifen mit methylalkoholischem Kali, wodurch Pyrethron-semicarbazon und Chrysanthemum-mono- und -dicarbonsäure gewonnen werden. Das rohe Semicarbazon lässt sich durch Waschen mit Äther leicht von Verunreinigungen trennen; seine Verarbeitung wird in einem spätern Abschnitt beschrieben.

Nebenprodukte bei der Semicarbazondarstellung.

Bei der Extraktion der rohen Semicarbazone mit Petroläther geht ein hellgelbes dickflüssiges Öl in Lösung, das auf Insekten vollständig unwirksam ist. Es enthält noch geringe Mengen von Semicarbazon gelöst und wird deshalb beim Erwärmen mit Schwefelsäure sehr schwach wirksam. Im abs. Vakuum siedet es sehr unscharf, die Hauptmenge bei 140 bis 150°. Nach der Analyse ist es wasserstoffreicher als das Pyrethrin I.

0,1064 gr Subst. gaben	0,2863 gr CO ₂ und	0,0975 gr H ₂ O
0,1802 gr Subst. gaben in	9,35 gr Benzol	T ₁ - T ₂ = 0,352°.
C ₂₁ H ₃₀ O ₃ Pyrethrin I Ber.	C 76,4 H 9,1%	Mol.-Gew. 330
Gef. „	73,41 „	10,25% „ 274

In diesen Ölen, die keine Semicarbazone liefern, liegen wie in dem Pyrethrin, Ester der Chrysanthemumsäure vor. Durch Verseifen von 4,5 gr wurden 1,8 gr eines Säuregemisches erhalten, aus dem 0,5 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure, etwas Dicarbonsäure und eine noch nicht näher untersuchte höher siedende Säure gewonnen wurden. Die 2,2 gr neutraler Verseifungsprodukte destillieren sehr unscharf im abs. Vakuum von 80 bis 170° und wurden nicht weiter untersucht¹⁾.

Semicarbazone des Pyrethringemisches aus undestilliertem Öl.

Das rohe Semicarbazon vom Smp. 60—100°, wie man es nach dem vorigen Versuche gewinnt, ist methoxylhaltig. Aus den Resultaten der Spaltung geht hervor, dass es ein Gemisch der Semicarbazone von Pyrethrin I und II ist. Es ist weiter durch geringe Mengen eines hochschmelzenden Semicarbazons verunreinigt, das wahrscheinlich identisch mit dem nachher beschriebenen 300°-Semicarbazon ist. Infolge der Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, z. B. in Äther, kann es von den löslichen Pyrethrin-semicarbazonen leicht abgetrennt werden.

Von den beiden Pyrethrin-semicarbazonen, die in dem rohen Gemisch vorliegen müssen, ist das Semicarbazon des Pyrethrins I in Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das des Pyrethrins II; und durch häufiges Umkrystallisieren kann ein Semicarbazon gewonnen werden, das nur spurweise Methoxyl enthält, dem also nur Spuren von Pyrethrin II beigemischt sein können.

¹⁾ Beim Behandeln mit Chrysanthemumsäure-chlorid in Gegenwart von Pyridin wurde kein wirksamer Ester erhalten, also sind die hier gewonnenen Alkohole von keiner Bedeutung.

Sehr gut eignet sich Benzol zum Umkrystallisieren, da das Semicarbazon darin in der Hitze leicht, kalt ziemlich schwer löslich ist. Durch öfteres Umkrystallisieren werden Nadelchen vom Smp. 115 bis 120° erhalten, schliesslich ein Produkt vom Smp. 122 bis 123°, das kein oder nur spurenweise Methoxyl enthält. In diesem Körper liegt das Semicarbazon des Pyrethrins I vor. Bei der Verseifung liefert er nur Chrysanthemum-monocarbonsäure und keine Dicarbonsäure.

Aus den Mutterlaugen werden unscharf und tiefer schmelzende Semicarbazone erhalten, die methoxyreicher sind. Doch konnte nie ein einheitliches Semicarbazon gewonnen werden, ev. ist das des Pyrethrins II sehr empfindlich, da bei öfterem Behandeln mit Lösungsmitteln diese unscharf schmelzenden Semicarbazone (Smp. 60 bis 90°) immer mehr verschmieren.

Analyse 1. (Smp. 110–111° aus Methylalkohol umkrystallisiert.)

0,1006 gr Subst. gaben 0,2541 gr CO₂ und 0,0817 gr H₂O
 0,1089 gr Subst. gaben 0,2758 gr CO₂ und 0,0883 gr H₂O
 0,1027 gr Subst. gaben 9,55 cm³ N₂ (19°, 734 mm)
 0,1503 gr Subst. gaben 13,9 cm³ N₂ (20°, 722 mm)

Analyse 2. (Smp. 120–121° aus Benzol, methoxyfrei.)

0,1140 gr Subst. gaben 0,2821 gr CO₂ und 0,0867 gr H₂O
 0,1033 gr Subst. gaben 0,2562 gr CO₂ und 0,0802 gr H₂O
 0,1176 gr Subst. gaben 11,9 cm³ N₂ (17°, 731 mm)

Analyse 3. (Smp. 122–123°, nochmals aus Benzol, methoxyfrei.)

0,1203 gr Subst. gaben 0,2983 gr CO₂ und 0,0939 gr H₂O
 0,1214 gr Subst. gaben 12,4 N₂ cm³ (19°, 719 mm)

C ₂₅ H ₃₃ O ₃ N ₃	Pyrethrin I	Ber.	C 68,22	H 8,53	N 10,85%
C ₂₃ H ₃₃ O ₅ N ₃	Pyrethrin II	Ber.	C 64,03	H 7,66	N 9,74%
	Gef. I.	..	68,93; 69,08	.. 9,09; 9,07	.. 10,27; 9,99%
	II.	..	67,51; 67,67	.. 8,51; 8,69	.. 11,23%
	III.	..	67,66	.. 8,73	.. 11,07%

Semicarbazon des Pyrethrins I aus destill. Öl.

Da die Semicarbazone aus undestilliertem Rohöl schwer zu reinigen waren, und keine vollständig stimmenden Analysenwerte lieferten, so versuchten wir Semicarbazone aus destilliertem Rohöl herzustellen, da dessen Analysen eher auf Pyrethrin I stimmten. Ferner verwandten wir auch ein destilliertes und mit Chromsäure gereinigtes Rohöl zur Semicarbazondarstellung. Wir hofften so, wenigstens das Semicarbazon des Pyrethrins I rein zu erhalten. Aus beiden Ölen entstehen Semicarbazone auch nur in ca. 50-proz. Ausbeute, also sind auch diese stark — ca. zur Hälfte — verunreinigt. Aus 4,5 gr destilliertem Öl wurden 2,8 gr kryst. Semicarbazon erhalten, das unscharf bei 100° schmolz, aus 7,9 gr = 3,8 gr krystallisiertes Semicarbazon.

Die Semicarbazone sind auch methoxyhaltig und Eigenschaften und Löslichkeit stimmen vollständig mit dem aus dem Rohöl erhaltenen Semicarbazon überein. Zur Reinigung wurden sie ebenfalls aus Methylalkohol und dann aus Benzol umkrystallisiert; nach den Analysen liegt fast reines Pyrethrin I vor.

Analyse 1. (Smp. 110—111°) aus Methylalkohol.

0,1142 gr. Subst. gaben 0,2846 gr CO₂ und 0,0861 gr H₂O
0,1223 gr Subst. gaben 10,7 cm³ N₂ (18°, 754 mm).

Analyse 2. (Smp. 117—118°) Präparat I aus Benzol.

0,0985 gr. Subst. gaben 0,2440 gr CO₂ und 0,0749 gr H₂O
0,0971 gr Subst. gaben 9,20 cm³ N₂ (22°, 755 mm).

Analyse 3. (Smp. 118—120°) Präparat II aus Benzol.

0,1027 gr Subst. gaben 0,2541 gr CO₂ und 0,0803 gr H₂O
0,1064 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (21,5°, 755 mm).

Analyse 4. (Smp. 119,5—122°) Präparat I und II nochmals aus Benzol.

0,1059 gr Subst. gaben 0,2615 gr CO₂ und 0,0797 gr H₂O
0,1091 gr Subst. gaben 10,8 cm³ N₂ (22,5°, 747 mm)

C ₂₂ H ₃₃ O ₃ N ₃ Pyrethrin I Ber.	C 68,22	H 8,53	N 10,85%
Gef. I. „	67,98	„ 8,47	„ 9,97%
II. „	67,59	„ 8,51	„ 10,61%
III. „	67,51	„ 8,75	„ 10,74%
IV. „	67,36	„ 8,42	„ 10,92%

Aus der Mutterlauge der Semicarbazondarstellung kann man mit Petroläther wieder Bestandteile herausziehen, die kein Semicarbazon bilden; dies sind Öle, die auf Insekten nicht wirken und aus denen durch Verseifen Chrysanthemumsäure neben einem Alkohol gewonnen wird.

Einwirkung sonstiger Reagentien auf das undestillierte Rohöl.

Da die Darstellung ganz reiner Pyrethrin-semicarbazone nicht gelang, wurden noch eine grosse Anzahl anderer Ketonreagentien auf das Rohöl einwirken gelassen, in der Hoffnung, geeignetere krystallisierte Körper zu erhalten. Mit Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin konnten krystallisierte Präparate überhaupt nicht gewonnen werden. Mit Nitrophenylhydrazin entsteht ein schmieriges, nicht krystallisiertes Produkt. Die mit Thiosemicarbazid und Semioxamazid erhaltenen krystallisierten Derivate eignen sich noch weniger zur Untersuchung als die Semicarbazone. Ein gut krystallisiertes Derivat konnte nur mit Methyl-semicarbazid gewonnen werden, und es gelang dann wieder, das Derivat des Pyrethrins I wenigstens annähernd rein zu bekommen, während das des Pyrethrins II nicht zu isolieren war.

3 gr gereinigtes Rohöl in 25 cm³ Methylalkohol wurden zu 1,7 gr Methyl-semicarbazid, 1,7 cm³ Eisessig und 4,6 cm³ Wasser zugegeben. Nach zweitägigem Stehen beginnt die Krystallausscheidung, die durch längeres Einstellen in Kältemischung vervollständigt wird. Schmelzpunkt des rohen Produktes 90 bis 95°, nach öfterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol 104 bis 106°; es liegt fast reines Methylsemicarbazon des Pyrethrins I vor.

0,0910 gr Subst. gaben	0,2273 gr CO ₂ und	0,0733 gr H ₂ O
0,1004 gr Subst. gaben	8,8 cm ³ N ₂ (16,5°, 755 mm).	
C ₂₃ H ₃₅ O ₃ N ₃	Ber. C 68,62	H 8,79 N 10,48%
	Gef. „ 68,16	„ 9,02 „ 10,08%

Überführung des Semicarbazons des Pyrethrins I in freies Pyrethrin.

Erhitzt man das umkrystallisierte gereinigte Pyrethrin-semicarbazon kurze Zeit auf dem Wasserbad mit 4-proz. Schwefelsäure oder wässriger Oxalsäure, so wird es zu Pyrethrin verseift; dasselbe ist nach Verdünnung mit Mehl (1 : 500) sehr stark wirksam. Die relativ grosse Beständigkeit des wirksamen Öls gegen Säuren wurde auch beim Rohöl beobachtet. Man kann es stundenlang mit 5-proz. Schwefelsäure erhitzen, ohne dass es seine Wirksamkeit völlig einbüsst.

Um die Spaltung des Semicarbazons möglichst gelind durchzuführen, wurden Versuche mit verdünnten anorganischen Säuren und mit Kaliumbisulfatlösung in der Kälte gemacht. Dabei geht die Aufspaltung nur langsam vor sich. Zum Beispiel wird das Pyrethrin-semicarbazon zum Unterschied vom Pyrethron-semicarbazon durch Schütteln mit wässriger Kaliumbisulfatlösung bei Gegenwart von Benzol nicht angegriffen. Auch bei Einwirkung organischer Säuren verläuft die Spaltung nicht quantitativ, sondern es tritt immer nebenher eine Verseifung ein, die man am Entstehen von Chrysanthemum-säure erkennen kann.

2,9 gr Pyrethrin-semicarbazon (Smp. 100° aus Methylalkohol), werden 7 Std. mit 6 gr Oxalsäure in 40 cm³ Wasser im Schüttelbombenofen auf 100° erhitzt. Das dunkle Öl wird in Petroläther aufgenommen und in saure und neutrale Teile getrennt. Erhalten wurden 0,4 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure und nach der Destillation 1 gr neutrales Öl, das im abs. Vakuum bei 150° destilliert, also kein Pyrethron enthalten kann; es ist fast reines Pyrethrin I, da es stark wirksam ist.

2,6 gr Semicarbazon (vom Smp. 104° aus Methylalkohol) wurden mit 5,2 gr Phtalsäure-anhydrid und 25 cm³ Wasser 7 Stunden im Schüttelbombenofen auf 100° erhitzt. Es wurden gewonnen 0,4 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure und 0,9 gr Pyrethrin I.

Substanz von Versuch I.

0,0860 gr Subst. gaben 0,2407 gr CO₂ und 0,0762 gr H₂O
0,1064 gr Subst. gaben 0,2951 gr CO₂ und 0,0928 gr H₂O

Substanz von Versuch II.

0,1050 gr Subst. gaben 0,2924 gr CO₂ und 0,0880 gr H₂O
0,0866 gr Subst. gaben 0,2420 gr CO₂ und 0,0763 gr H₂O
0,1974 gr Subst. gaben in 10,57 gr Benzol T₁-T₂ = 0,325°,
0,1940 gr Subst. gaben in 10,69 gr Benzol T₁-T₂ = 0,312°.

C ₂₁ H ₃₀ O ₃	Pyrethrin I	Ber.	C 76,4	H 9,1%	Mol.-Gew. 330
	Gef. I.	„	76,35	„ 9,91%	„ —
	II.	„	75,65	„ 9,75%	„ —
	III.	„	75,98	„ 9,38%	„ 287
	IV.	„	76,25	„ 9,85%	„ 290

Aus diesem destillierten Produkt hofften wir das Semicarbazon des Pyrethrins I in ganz reiner Form zu bekommen. Es wird in der üblichen Weise dargestellt, schmilzt nach einmaligem Umkrystalli-

sieren aus Methylalkohol bei 100 bis 102°, ist also, wie die früher erhaltenen Pyrethrin-semicarbazone, nicht ganz rein.

0,0932 gr Subst. gaben 0,2334 gr CO₂ und 0,0733 gr H₂O

0,1177 gr Subst. gaben 10,3 cm³ N₂ (18°, 753 mm).

C ₂₂ H ₃₃ O ₃ N ₃	Ber. C 68,22	H 8,53	N 10,85%
	Gef. „ 68,32	„ 8,80	„ 9,97%

Schliesslich versuchten wir, das Semicarbazone durch Kochen mit Wasser und Alkohol zu spalten; beim längeren Kochen mit Wasser wird es vollständig zersetzt und in einen unlöslichen, nicht näher untersuchten Körper übergeführt. Durch längeres Kochen mit Methylalkohol erhält man ein neues Semicarbazone vom Smp. 185 bis 190°, das nach vorläufigen Untersuchungen nicht identisch mit dem Semicarbazone des Pyrethrolon-methyläthers ist. Die Empfindlichkeit des Pyrethrin-semicarbazons macht es verständlich, dass seine Reindarstellung bisher nie völlig gelang¹⁾.

Verseifung des Pyrethrin-semicarbazons zu Pyrethrolon-semicarbazone und Chrysanthemumsäure durch methylalkoholische Natronlauge.

Verseift man das Gemisch der Pyrethrin-semicarbazone Smp. 60-100° mit Natronlauge in methylalkoholischer Lösung und arbeitet dann vorsichtig unter Kühlung, so erhält man unter Abspaltung der Säurereste ein Semicarbazone vom Smp. 200°, das Semicarbazone des wirklichen Alkohols, des Pyrethrolons. In geringer Menge entsteht nebenher ein Semicarbazone vom Smp. 300°, das sich durch seine Unlöslichkeit leicht abtrennen lässt. Auf dasselbe wird in einer späteren Arbeit noch näher eingegangen. Verseift man dagegen in der Wärme, so bildet sich in weit grösserer Menge das 300°-Semicarbazone und nur wenig Pyrethrolon-semicarbazone.

Führt man die Verseifung des Semicarbazongemisches mit Natron im Überschuss durch und lässt längere Zeit stehen, so erhält man zwei Säuren, die flüssige Chrysanthemum-monocarbonsäure und die feste Chrysanthemum-dicarbonsäure. Lässt man dagegen überschüssiges methylalkoholisches Alkali nur kürzere Zeit in der Kälte einwirken, so gewinnt man ausser den beiden Chrysanthemum-carbonsäuren eine neue Säure, die sich als die Chrysanthemum-dicarbonmethylestersäure erwies; ferner auch neben dem Pyrethrolon-semicarbazone zwei flüssige neutrale Bestandteile, Chrysanthemum-monocarbonsäure-methylester und Chrysanthemum-dicarbonsäure-dimethylester.

Das Auftreten dieser Ester bei der Verseifung des Semicarbazons war anfangs überraschend. Es ist so zu verstehen, dass der alkoholische Bestandteil der Pyrethrin-semicarbazone, in diesem Fall das Pyrethrolon-semicarbazone, durch Methylalkohol verdrängt wird.

¹⁾ Event. liegen auch Gemische von Stereoisomeren vor, sodass deshalb der Schmelzpunkt nie scharf und einheitlich ist.

Die Verdrängung einer Alkoholgruppe in einem Ester durch eine andere ist eine bekannte Tatsache. Es ist hier nur auffallend, dass die Reaktion durch Alkalihydroxyd so stark beschleunigt wird; in der Regel ist dies nicht zu beobachten, da Verseifung eintritt. Immerhin sind auch Beispiele bekannt, aus denen hervorgeht, dass Alkoholate die Alkoholverdrängung beschleunigen könnten¹⁾. Um die Pyrethrin-semicarbazone zu spalten, ist es entsprechend dieser Auffassung nicht nötig, dass eine Molekel Alkali zugegen ist; auch schon weniger (z. B. $\frac{1}{2}$ Mol.) Alkali kann das Semicarbazongemisch in das Pyrethrolon-semicarbazon und in die Chrysanthemumsäuren zerlegen, die natürlich hier in der Hauptmenge als Ester auftreten. Dies ist für die Aufarbeitung günstig, da das Pyrethrolon-semicarbazon hierbei am wenigsten verändert wird.

Es wurden sowohl von rohem wie gereinigtem Pyrethrin-semicarbazon Spaltungsversuche ausgeführt. Aus rohem, nicht krystallisiertem Pyrethrin-semicarbazon, das methoxylhaltig ist, erhält man ein Gemisch von Chrysanthemum-monocarbonsäure und -dicarbonsäure, resp. deren Ester. Aus öfter umkrystallisiertem Semicarbazon vom Smp. 120 bis 121° entsteht beim Verseifen fast nur Chrysanthemum-monocarbonsäure; Dicarbonsäure wird nicht oder nur in Spuren erhalten, woraus erhellt, dass dieses Semicarbazon ein fast reines Derivat von Pyrethrin I ist.

Verseifen des hochprozentigen Semicarbazons von Pyrethrin I²⁾.

13 gr Pyrethrin-semicarbazon vom Smp. 105—106° wurden durch viertägiges Stehen bei 0° mit etwas mehr als der berechneten Menge von methylalkoholischer Natronlauge (hergestellt aus 1,3 gr Natrium, 700 cm³ Methylalkohol und 10 cm³ Wasser) verseift. Dabei schieden sich 0,6 gr „300°“-Semicarbazon aus. Aus der Lösung wurden nach dem Absaugen erhalten: 6,5 gr Pyrethrolon-semicarbazon, 3,4 gr Ester, wovon 2,8 gr reiner Chrysanthemum-monocarbonsäure-ester waren, 1,8 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure und 0,5 gr einer Säure, die verschmiert war, sich in Petroläther nicht löste und die ev. Chrysanthemum-dicarbonsäure enthielt.

Verseifung des Gemisches der Pyrethrin-semicarbazone I und II.

85 gr rohes nicht umkrystallisiertes Pyrethrin-semicarbazon werden in methylalkoholischer Natronlauge, die durch Auflösen von 10 gr Natrium (ca. 2 Mol., ber. für 1 Mol. ca. 4,7 gr Na) in 2300 cm³ reinem Methylalkohol und 30 cm³ Wasser hergestellt war, versetzt, wobei Lösung eintritt, und durch dreitägiges Stehen in der Kälte verseift. Man lässt so lange stehen, bis eine Probe des Produktes nach Erwärmen

¹⁾ Vergl. *Purdie*, B. 20, 1555 (1887); ferner: *E. Fischer*, B. 53, 1634 (1920) (Nachtrag bei der Korrektur).

²⁾ Die Arbeitsweise ist unten bei der Verseifung des rohen Semicarbazons angegeben.

mit verdünnter Schwefelsäure unwirksam ist, also das Pyrethrin-semicarbazon verschwunden ist.

Aus der Lösung hat sich danach ein geringer, feinpulveriger Niederschlag abgeschieden, der abfiltriert und mit warmem Methylalkohol ausgewaschen wird. Er besteht aus dem 300^o-Semicarbazon, Ausbeute 2,3 gr. Das Lösungsmittel wird aus dem Filtrat durch Absaugen im Vakuum vollständig entfernt. Dabei scheidet sich das Pyrethrolon-semicarbazon als Krystallmasse aus, die abfiltriert und zur Entfernung neutraler Teile mit Äther und heissem Wasser zur Auswaschung der Natriumsalze der Säure behandelt wird. Danach ist es in der Regel fast rein und kann nach einmaligem Umkrystallisieren zur Pyrethrolonherstellung dienen¹⁾.

Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man ein Öl, das aus Chrysanthemum-säure-estern und geringen Mengen des Pyrethrols *Fujitanis* besteht, insgesamt 12 gr. Durch Destillation werden 6,5 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure-methylester (Sdp. ca. 85—90° bei 10 mm), dann Chrysanthemum-dicarbonensäure-dimethylester erhalten, der aber nie rein gewonnen wurde, da er mit dem Pyrethrol *Fujitanis* verunreinigt war; durch Verseifen wurde die Chrysanthemum-dicarbonensäure erhalten.

Die Sodalösung liefert durch Ansäuern und Extrahieren 30,5 gr Säuren, die ebenfalls durch Destillation getrennt wurden: 14,2 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure vom Sdp. 90 bis 100° und dann über 150° siedend ein Gemisch von Chrysanthemum-dicarbonestersäure und Chrysanthemum-dicarbonensäure, zusammen 14,3 gr.

Im ganzen wurden also gewonnen: 2,3 gr „300^o“-Semicarbazon, entsprechend ca. 2 gr Pyrethrolon, und 37,1 gr Pyrethrolon-semicarbazon, entsprechend 28,2 gr freies Keton, gesamt ca. 30 gr Pyrethrolon. An Säuren zusammen ca. 20 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure und ca. 16 gr Chrysanthemum-dicarbonestersäure; die dieser Säure entsprechende Pyrethrolonmenge ist 29 gr, so dass beim Aufarbeiten kein Pyrethrolon verloren gegangen ist. Aus 85 gr rohem Semicarbazon wurden aber im ganzen ca. 69 bis 70 gr Spaltstücke gewonnen; ein Zeichen, dass das rohe Semicarbazon noch ziemlich verunreinigt ist, zum Teil mit dem Pyrethrol *Fujitanis*.

Verseifung der Pyrethrin-semicarbazone I und II mit äthylalkoholischem Natron.

Auffallend ist, wie schon erwähnt, die Tatsache, dass beim Verseifen der Pyrethrin-semicarbazone in äthylalkoholischer Lösung ganz andere Resultate erhalten werden. Man erhält auch bei tiefen Temperaturen nur wenig Pyrethrolon-semicarbazon, in grösserer Menge ein neues, schwer lösliches Semicarbazon, das in vielen Eigenschaften

¹⁾ Vgl. Arbeit III.

und auch in analytischer Zusammensetzung dem 300°-Semicarbazon ähnlich ist, sich aber bei einer etwas tieferen Temperatur als dieses zersetzt. Auffallend ist weiter, dass in äthylalkoholischer Lösung die Esterbildung viel geringer ist, dass die Verseifung also einen viel normaleren Eindruck macht, weshalb gerade diese Reaktion anfangs eingehend studiert wurde¹⁾.

46 gr rohes, nicht umkrystallisiertes Pyrethrin-semicarbazon wurden mit einer Lösung von äthylalkoholischem Natron, die durch Auflösen von 4,2 gr Natrium (ber. für 1 Mol. ca. 2,4 gr) in 500 cm³ reinem Äthylalkohol unter Zusatz von 20 cm³ Wasser hergestellt war, durch dreitägiges Stehen anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur verseift. Dabei schied sich eine grosse Menge eines fein pulverigen Niederschlags aus, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde; Ausbeute 17,4 gr. Das Rohprodukt schmilzt unscharf unter Zersetzung bei ca. 230°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 260°. Dieses Semicarbazon ist ein sekundäres Kondensationsprodukt des Pyrethrolon-semicarbazons²⁾. Die Mutterlaugen wurden, wie bei den Versuchen in methylalkoholischer Lösung, durch Absaugen des Alkohols verarbeitet und so 4,3 gr Pyrethrolon-semicarbazon gewonnen. Neutrale Teile wurden nur wenig erhalten, es war nur 0,5 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure-äthylester nachweisbar, Sdp. 112° bei 10 mm³⁾.

Die sauren Verseifungsprodukte wurden mit Wasserdampf destilliert, wobei etwa 11 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure übergehen. Aus den nicht wasserdampfflüchtigen Anteilen wurden 7 gr zähflüssige Säure erhalten, woraus durch Vakuumdestillation 5 gr reine Chrysanthemum-dicarbonsäure gewonnen wurden.

Da beim Verseifen der Pyrethrin-semicarbazone in methyl- und äthylalkoholischer Lösung so auffallend verschiedene Resultate erhalten werden, vermuteten wir anfangs, dass der Alkohol verändernd auf die Substanz einwirke, und versuchten deshalb Verseifung mit wässriger Lauge; dabei entsteht überhaupt kein Pyrethrolon-semicarbazon, sondern nur das hochschmelzende Kondensationsprodukt, das wir anfangs für das eigentliche Spaltprodukt ansahen.

Die genauen Resultate der Verseifung, die zum Teil unter Zusatz von nicht alkoholischen Lösungsmitteln ausgeführt wurde, brauchen nicht angeführt zu werden; erhalten wurden immer neben Chrysanthemum-mono- und -dicarbonsäure Semicarbazone, die bei 230 bis 250° unter Zersetzung schmelzen.

¹⁾ Bei der A. 401, 267 (1913) beschriebenen Lactonspaltung wirkt Kali in äthylalkoholischer Lösung ebenfalls anders als in methylalkoholischer Lösung; in äthylalkoholischer Lösung verseifend, in methylalkoholischer Lösung wird dagegen der Alkohol verdrängt; ähnliches findet auch hier statt. Merkwürdig ist, dass bei der Verseifung das Pyrethrolon-semicarbazon sofort weiter zu dem 300°-Semicarbazon kondensiert wird.

²⁾ Es wird in der III. Arbeit beschrieben.

³⁾ Im Rückstand blieb wieder eine geringe Menge von dem Pyrethrol *Fujitanis*.

Darstellung des Pyrethrolon-semicarbazons und der Chrysanthemumsäuren aus dem Rohöl.

Wir hatten gefunden, dass das Rohöl durch Semicarbazid-chlorhydrat in ein Semicarbazon verwandelt werden kann, und dass dabei nur die wirksamen Teile verändert werden, während die unwirksamen kein Semicarbazon bilden. Wir hatten weiter gesehen, dass dieses Semicarbazongemisch sich zur direkten Untersuchung wenig eignet, weil die Reindarstellung der Semicarbazone schwierig ist, dass man aber daraus reine Spaltstücke herstellen kann, aus denen sich, wie in einer späteren Arbeit gezeigt wird, der wirksame Körper aufbauen lässt. Es kam uns nun darauf an, diese wichtigen Teile, d. h. den alkoholischen Bestandteil, das Pyrethrolon, und den sauren Bestandteil, die beiden Chrysanthemumsäuren, möglichst rasch und quantitativ aus dem Rohöl zu isolieren, um deren Konstitution aufklären zu können. Dazu benutzten wir folgenden Weg:

480 gr rohes undestilliertes Öl wurden in 3 Liter reinem Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 410 gr Semicarbazid-chlorhydrat und 410 gr Natriumacetat mit 800 cm³ Wasser versetzt, und nach dreitägigem Stehen von wenig ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, die stark verschmiertes Semicarbazon darstellen. Beim Einstellen in Kältemischung scheiden sich 130 gr des Gemisches der Pyrethrin-semicarbazone, das sehr unscharf bei ca. 90° schmilzt, aus.

Dieses wurde mit methylalkoholischer Natronlauge, wie vorher beschrieben, verseift und es wurden so gewonnen: 2 gr 300⁰-Semicarbazon, 60 gr Pyrethrolon-semicarbazon, 26 gr Chrysanthemummonocarbonsäure, resp. deren Ester, 30 gr Chrysanthemumdicarbonmethylestersäure, resp. freie Dicarbonsäure oder Dimethylester.

Die Mutterlaugen können durch Konzentrieren weiter auf Pyrethrin-semicarbazone verarbeitet werden. Diese sind aber nur mit Verlust und Mühe krystallisiert zu gewinnen und deshalb ist es vorzuziehen, die sämtlichen Mutterlaugen direkt zu verseifen, da die neutralen Teile, hauptsächlich das Pyrethrol *Fujitanis*, mit Äther leicht zu entfernen sind.

Zur Verseifung wurde das Filtrat mit einer Lösung von 30 gr Ätznatron mit 1 Liter Methylalkohol versetzt und 2 Tage im Eiskeller, dann 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dabei scheiden sich 14 gr des „300⁰“-Semicarbazons ab. Aus dem Filtrat wird durch Abdestillieren im Vakuum der Methylalkohol entfernt und aus der ausgeschiedenen schmierigen Masse durch Waschen mit Äther und Wasser Pyrethrolon-semicarbazon (122 gr, also die Hauptmenge) isoliert. Die wässrig alkalische Lösung enthält die Säuren.

Die ätherische Lösung mit den neutralen Bestandteilen wird eingedampft und mit Petroläther extrahiert. So können Chrysanthemumsäure-ester erhalten und durch Destillation gereinigt werden. Am besten verfährt man aber so, dass man mit überschüssigem methyl-

alkoholischem Kali längere Zeit in der Kälte stehen lässt und so die Ester vollständig verseift. Die Chrysanthemumsäuren werden durch Ansäuern aus den vereinigten alkalischen Lösungen gewonnen, durch Wasserdampfdestillation getrennt und durch Fraktionieren gereinigt. Aus den 480 gr Rohöl wurden insgesamt erhalten: 43 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure und 72 gr Chrysanthemum-dicarbonmethylestersäure, die natürlich bei dieser Aufarbeitung grösstenteils in Chrysanthemum-dicarbonsäure übergegangen war.

Berechnung des Prozentgehaltes an den Pyrethrinen I und II im Insektenpulver.

Den Gehalt des Rohöls am Gemisch von Pyrethrin I und II kann man entweder aus der Menge des Pyrethrolon-semicarbazons oder aus der Chrysanthemumsäure berechnen. Bei den beiden im vorigen Abschnitt beschriebenen Verseifungen wurden insgesamt, also aus 480 gr Rohöl, entsprechend 100 kg Insektenpulver erhalten: 182 gr Pyrethrolon-semicarbazon und 17 gr „300^o-Semicarbazon“, das man als verändertes Pyrethrolon-semicarbazon ebenfalls in Rechnung ziehen muss; im ganzen also 199 gr Pyrethrolon-semicarbazon. An Säuren wurden gewonnen: 102 gr Chrysanthemum-dicarbonsäure-methylester und 69 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure, wonach etwas mehr Pyrethrin II als Pyrethrin I in dem Rohöl vorhanden wäre.

Nehmen wir als Molekulargewicht für das Gemisch der Pyrethrine 355 an, (Mol.-Gew. für Pyrethrin I 330, für Pyrethrin II 374), so würden 199 gr Pyrethrolon-semicarbazon 293 gr Pyrethrin I und II entsprechen. Aus den Säuren käme man zu folgendem Pyrethringehalt:

102 gr Chrysanthemum-dicarbonmethylestersäure entsprechen
180 gr Pyrethrin II

69 gr Chrysanthemum-monocarbonsäure entspr. 135 gr Pyrethrin I.

Der Gesamtgehalt wäre also hier 315 gr, ist aber sicher zu hoch, weil ja auch durch Verseifen von indifferenten Teilen Chrysanthemumsäuren entstehen.

In den 480 gr Rohöl liegen also ca. 300 gr wirksames Öl vor und 177 gr indifferente Nebenprodukte. In 1 kg Insektenpulver sind demnach 3 gr wirksames Öl — also 0,3% — enthalten. Das ist die beste Ausbeute, die bei unsern Versuchen¹⁾ gefunden wurde. Bei anderen Extraktionen war die Ausbeute bedeutend geringer; z. B. wurden aus 100 kg Insektenpulver eines andern Jahrgangs 462 gr Rohöl gewonnen und daraus nur 127 gr Pyrethrolon-semicarbazon und 20 gr 300^o-Semicarbazon, — insgesamt also 147 gr Pyrethrolon-semicarbazon, entsprechend 216 gr des Gemisches von Pyrethrin I und II. Man kann

¹⁾ Bei Verwendung von *Riedel'schem* Pulver, das aus feldmässig kultivierten Blüten gewonnen wird; das Pulver „Pereat“, das aus Blüten hergestellt wird, die in Dalmatien wild wachsen, ergibt fast die doppelte Ausbeute.

also sagen, dass in 1 kg Insektenpulver 2 bis 3 gr wirksame Substanzen enthalten sind.

Pyrethrol Fujitanis.

Dem Pyrethrol *Fujitanis* begegnen wir bei den verschiedensten Operationen; ob es frei oder als Ester einer Chrysanthemumsäure enthalten ist, konnte nicht entschieden werden. Die Eigenschaften stimmen mit den von *Fujitani* angegebenen überein. Wir beobachteten nach öfterem Umkrystallisieren einen Smp. von 191 bis 192°.

0,0823 gr Subst. gaben 0,2528 gr CO₂ und 0,0855 gr H₂O

C₂₁H₃₄O Ber. C 83,44 H 11,25%
Gef. „ 83,81 „ 11,62%¹⁾

Die Zusammensetzung des Körpers ist noch keineswegs sicher; wir haben uns mit der Verbindung nicht weiter beschäftigt, weil sie beim Verestern, — sowohl mit Chrysanthemum-mono-, wie -dicarbonsäure-chlorid bei Gegenwart von Chinolin, — unwirksame Produkte gab und wir diese Substanz für eine unwesentliche Beimischung halten.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Insektentötende Stoffe II.

**Zur Konstitution der Chrysanthemum-monocarbonsäure
und -dicarbonsäure**

von H. Staudinger und L. Ruzicka.

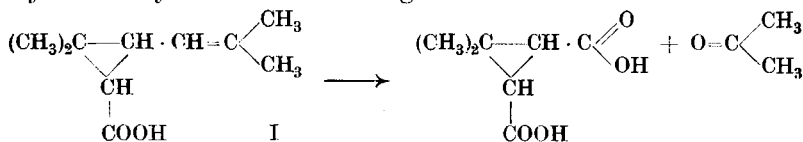
(17. IV. 22.)

Bei der Verseifung des wirksamen Teils des Insektenpulvers erhält man zwei resp. drei Säuren: einmal eine Säure C₁₀H₁₆O₂, die Chrysanthemum-monocarbonsäure, eine Flüssigkeit vom Sdp. 135° (12 mm), dann C₁₀H₁₄O₄, die Chrysanthemum-dicarbonsäure, ein fester Körper vom Smp. 164°; endlich eine zähflüssige Säure C₁₁H₁₆O₄ vom Sdp. 140° bei 1/2 mm. Letztere geht beim Verseifen in Chrysanthemum-dicarbonsäure über, deren Methylestersäure sie darstellt; im wirksamen Öl ist nur die Estersäure enthalten, die Chrysanthemum-dicarbonsäure entsteht erst durch nachträgliche Verseifung bei der Spaltung des wirksamen Öls.

Die Chrysanthemum-monocarbonsäure ist eine ungesättigte monocyclische Säure, sie enthält eine Doppelbindung und geht durch Reduktion nach der *Paul-Skita*'schen Methode in eine Säure, C₁₀H₁₈O₂, über, die gesättigt ist. Diese gibt, mit Pyrethrolon verestert, ein auf Insekten unwirksames Produkt.

¹⁾ *Fujitani* (siehe Arch. f. exper. Pathol. und Pharmakol. 61, 56 (1909)) gibt folgende Werte an: C 83,26, H 11,38%.

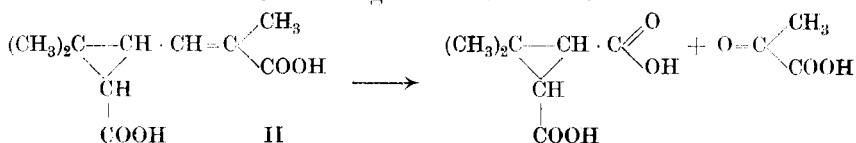
Die weitere Aufklärung der Konstitution gelingt durch Einwirkung von Ozon. Bei der Spaltung des Ozonids der Monocarbonsäure erhält man neben Aceton und Acetonperoxyd in reichlichen Mengen l-trans-Caronsäure; danach ist die Chrysanthemumsäure eine Dimethyl-isobutenyl-trimethylencarbonsäure folgender Formel I:



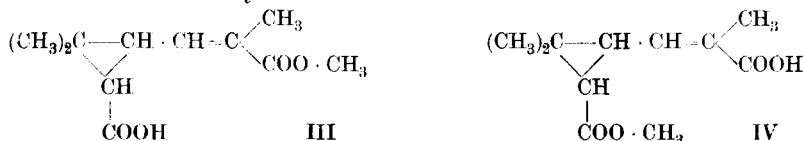
Die Formulierung wurde schliesslich noch durch die Synthese der inaktiven Säure bestätigt¹⁾.

Die Chrysanthemum-dicarbonsäure und deren Methylstersäure sind merkwürdigerweise nach der *Paal-Skita'schen* Methode nicht zu reduzieren. Sie enthalten aber eine Doppelbindung; Brom wird, wenn auch nur langsam, aufgenommen, die Säuren werden aber leicht durch Kaliumpermanganat und Ozon oxydiert. Zersetzt man das Ozonid der Chrysanthemum-dicarbonsäure, so entsteht wieder l-trans-Caronsäure und Brenztraubensäure.

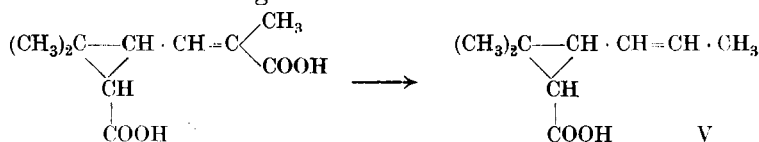
Danach hat die Säure folgende Formel II:



Die Methylstersäure, die im wirksamen Öl vorkommt, besitzt folgende Formel III und nicht Formel IV, ist also analog der Chrysanthemum-monocarbonsäure gebaut, nur ist eine Methylgruppe durch eine $\text{COO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe ersetzt; denn beim Ozonisieren erhält man aus der Estersäure l-trans-Caronsäure und Brenztraubensäure-methylester. Aus Verbindung IV sollte l-trans-Caronestersäure erhalten werden, die beständig ist und die auch bei der Ozonisation von Chrysanthemum-monocarbonsäure-methylester erhalten wurde.



Die Chrysanthemum-dicarbonsäure spaltet beim Erhitzen leicht Kohlendioxyd ab und man erhält, allerdings in schlechter Ausbeute, eine Monocarbonsäure folgender Konstitution V:



¹⁾ Siehe Abhandlung VI in einem späteren Faszikel.

Diese Säure liefert beim Ozonisieren ebenfalls l-trans-Caronsäure; zwar nicht in reiner Form, sondern neben geringen Mengen einer niedriger schmelzenden Säure, ev. der cis-Säure. Es ist wahrscheinlich, dass bei der hohen Temperatur eine Umlagerung der Trans- in die Cis-Verbindung eintritt. Diese neue ungesättigte Trimethylencarbonsäure gibt beim Verestern mit Pyrethron ein schwach wirksames Produkt. Aus der Chrysanthemum-dicarbonsäure konnte durch Verestern mit Pyrethron kein Ester von insektentötenden Eigenschaften erhalten werden.

Experimenteller Teil.

Chrysanthemum-monocarbonsäure (Dimethyl-isobutenyl-trimethylencarbonsäure).

(Vergl. Formel I).

Diese Säure wird durch Verseifen des rohen wie des gereinigten wirksamen Öles aus dem Insektenpulver erhalten. In erheblicheren Mengen entsteht sie bei der Spaltung des rohen Semicarbazongemisches aus dem wirksamen Öl. Wie beschrieben, kann sie durch Destillation mit Wasserdampf von Chrysanthemum-dicarbonsäure, wie von der Methylestersäure, getrennt und durch Destillation im Vakuum gereinigt werden.

Die Säure ist eine farblose Flüssigkeit mit schwachem Geruch, die in organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther, sehr leicht, in Wasser dagegen sehr wenig löslich ist. Sdp. 135° bei 12 mm, 90° bei 1/10 mm, ca. 245° unter Atmosphärendruck, wobei sie in kleineren Mengen unzersetzt destilliert. Die Säure ist rechtsdrehend.

$$\alpha_D^{20} = +20,1^{\circ 1)}$$

0,1098 gr Subst. gaben 0,2873 gr CO₂ und 0,0934 gr H₂O

0,1474 gr Subst. gaben 0,3852 gr CO₂ und 0,1265 gr H₂O

0,1424 gr Subst. aus einem wirksamen Öl, das durch Spaltung von reinem Semicarbazon gewonnen war,

gaben 0,3720 gr CO₂ und 0,1226 gr H₂O

0,1662 gr Subst. verbrauchten 9,97 cm³ 0,1-n. Barytwasser

0,1524 gr Subst. verbrauchten 8,98 cm³ 0,1-n. Barytwasser

C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ber. C 71,44	H 9,52%	Äquiv. Gew. 168
	Gef. „ 71,39; 71,31; 71,27	„ 9,51; 9,60; 9,63%	„ 166,7; 169,7.

Bromierung der Säure: Die Säure lagert ein Mol Brom an und reagiert in konz. Schwefelkohlenstofflösung anfangs sehr heftig unter Bromwasserstoffentwicklung. Arbeitet man in verdünnter Lösung in der Kälte und sucht durch Absaugen des Lösungsmittels das Dibromid zu isolieren, so erhält man unter Bromwasserstoffabspaltung nur schmierige Produkte. Beim Versuch zu destillieren tritt weitgehende Zersetzung ein; es bilden sich dabei neutrale Produkte, ev. Lactone.

¹⁾ Bei einer ganzen Reihe von Produkten wurden Refraktion und Drehung nur vorläufig bestimmt. Genaue Messungen verschoben wir, um mit grösseren Mengen reinen Materials exakte Werte zu erhalten. Da aber andere Arbeiten drängten, sind diese Untersuchungen z. T. liegen geblieben und müssen nachgeholt werden.

Es wurde versucht, die Säure, die eine Transverbindung darstellt, durch Erhitzen in die Cisverbindung umzulagern; ohne Erfolg. Bei viertägigem Erhitzen auf 200° haben sich geringe Mengen neutraler Teile gebildet, die Hauptmenge der Säure war unverändert, und lieferte beim Ozonisieren l-trans-Caronsäure und beim Verestern mit Pyrethron ein noch wirksames Pyrethrin. Es wäre natürlich von Interesse gewesen, den Einfluss der cis-Säure auf die Wirksamkeit des Pyrethrins mit der der trans-Säure vergleichen zu können¹⁾.

Chrysanthemumsäure-methylester.

Dieser Methylester wurde in grösseren Mengen bei der vorsichtigen Spaltung des Semicarbazons des wirksamen Öles erhalten. Ferner wurde er durch Verestern der Chrysanthemumsäure, und zwar anfangs aus dem Silbersalz mit Methyljodid hergestellt. Er ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 99° bei 14 mm, 86 bis 87° bei 10 mm. Der Ester besitzt einen schwachen Geruch nach Insektenpulver und ist, wie die Säure selbst, rechtsdrehend.

$$\alpha_D^{20} = +20,74$$

0,1143 gr Subst. gaben 0,3042 gr CO₂ und 0,1022 gr H₂O (aus Silbersalz und Methyljodid)

0,1436 gr Subst. gaben 0,3810 gr CO₂ und 0,1293 gr H₂O (durch Verseifen des wirksamen Semicarbazons erhalten)

0,1670 gr Subst. in 10,95 gr Benzol, T₁ - T₂ = 0,459°.

C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Ber. C 72,53	H 9,89%	Mol-Gew. 182
	Gef. „ 72,63; 72,40	„ 10,0; 10,07%	„ 171,8

Chrysanthemumsäure-chlorid.

Dieses Chlorid wurde in grösseren Mengen zur Herstellung von Estern, die auf Wirksamkeit geprüft werden sollten, mit anderen Alkoholen benötigt. Man kann es aus der Säure mit Thionylchlorid erhalten, nur muss man dabei Petroläther als Lösungsmittel zugeben, weil sonst starke Verschmierung eintritt. 16,8 gr Säure (1 Mol.) wurden nach dem Lösen in 60 cm³ niedrigsiedendem Petroläther mit 14 gr Thionylchlorid (1½ Mol.) versetzt, 6 Stunden bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung in der Kälte stehen gelassen, dann noch 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wurden Petroläther und überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum abgesaugt und das Säurechlorid im Vakuum destilliert. Es ist ein farbloses Öl, das sich beim Stehen, hauptsächlich in unreinem Zustand, dunkel färbt, Sdp. 85° bei 12 mm, 58° bei 1/30 mm.

0,1059 gr Subst. gaben 0,2505 gr CO₂ und 0,0815 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₅ OCl	Ber. C 64,34	H 8,04%
	Gef. „ 64,54	„ 8,61%

¹⁾ Vergl. Abhandlung VI.

Chrysanthemumsäure-anilid: Aus dem Chlorid mit Anilin, weisse Nadeln vom Smp. 101° aus Petroläther.

0,1180 gr Subst. gaben 6,4 cm³ N₂ (18,5°, 743 mm)

C₁₆H₂₁ON Ber. N 5,6% Gef. N 6,07%

Chrysanthemumsäure-amid. Aus dem Chlorid mit konz. Ammoniak, weisse Nadeln vom Smp. 131° aus Petroläther.

0,1370 gr Subst. gaben 10,8 cm³ N₂ (19°, 727 mm)

C₁₀H₁₇ON Ber. N 8,4% Gef. N 8,62%

Chrysanthemumsäure-anhydrid. Dieses wurde ebenfalls in grösseren Mengen zur Herstellung von Estern mit verschiedenartigen Alkoholen gebraucht. Es wurde aus dem Säurechlorid und dem Silbersalz der Säure, einem weissen in Wasser unlöslichen Pulver, in ätherischer Lösung hergestellt, und gibt ein dickflüssiges farbloses Öl vom Sdp. 125° bei 15 mm.

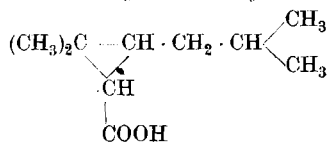
0,1351 gr Subst. gaben 0,3722 gr CO₂ und 0,1150 gr H₂O

C₂₀H₂₀O₃ Ber. C 75,47 H 9,40%

Gef. „ 75,16 „ 9,52%

Reduktion der Chrysanthemumsäure.

2, 2-Dimethyl-3-isobutyl-trimethylen-1-carbonsäure.



Bei der Reduktion nach der *Paal-Skita*'schen Methode in wässrig-alkoholischer Lösung nehmen 3,2 gr Säure 440 cm³ Wasserstoff auf, ber. 490 cm³. Die reduzierte Säure ist ein farbloses dünnflüssiges Öl vom Sdp. 124 bis 126° bei 10 mm; sie addiert kein Brom mehr und ist gegen Kaliumpermanganat gesättigt.

0,1197 gr Subst. gaben 0,3093 gr CO₂ und 0,1168 gr H₂O

0,1108 gr Subst. gaben 0,2856 gr CO₂ und 0,1085 gr H₂O

0,1343 gr Subst. gaben 0,3469 gr CO₂ und 0,1314 gr H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,60 H 10,60%

Gef. „ 70,50; 70,34; 70,47 „ 10,91; 10,94; 10,94%

Um die reduzierte Säure mit ev. bekannten Säuren der gleichen Zusammensetzung identifizieren zu können, wurde sie wieder in kryst. Derivate übergeführt.

Chlorid der Säure. Aus der Säure durch dreistündiges Kochen mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung Sdp. 89 bis 90° bei 12 mm.

Amid der Säure. Aus dem Chlorid mit konz. Ammoniak, weisse Krystalle vom Smp. 132 bis 132,5° aus Petroläther.

0,1508 gr Subst. gaben 11,6 cm³ N₂ (16,5°, 729 mm)

C₁₀H₁₉ON Ber. N 8,3% Gef. N 8,53%

Anilid der Säure. Aus dem Chlorid mit Anilin in ätherischer Lösung. Das Anilid krystallisiert langsam. Es wird durch Destillation im abs. Vakuum gereinigt und durch Umkrystallisieren aus wässrigem

Alkohol in grossen farblosen Krystallen vom Smp. 82 bis 83° erhalten. In Petroläther ist es leicht löslich.

0,1922 gr Subst. gaben 10,8 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

C₁₆H₂₂ON Ber. N 5,7% Gef. N 6,03%

Ozonisation der Chrysanthemumsäure.

10 gr Säure, in 200 cm³ Chloroform gelöst, werden 16 Stunden mit Ozon behandelt. Beim Absaugen des Lösungsmittels erhält man kein Ozonid, sondern es bleibt eine feste Säure, die nach dem Waschen mit Äther fast reine l-trans-Caronsäure darstellt. Um das andere Spaltprodukt nachzuweisen, wurde das Chloroform im Vakuum abgesaugt und bei - 80° kondensiert. Durch Schütteln mit Wasser konnte das Aceton daraus entfernt und durch Überführen in Dibenzalaceton charakterisiert werden. Ferner entsteht etwas Acetonperoxyd, das aber hier nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnte.

Ozonisation des Chrysanthemumsäure-methylesters.

12 gr Ester in 200 cm³ reinem Chloroform wurden während 16 Std. mit Ozon behandelt, das Chloroform vorsichtig im Vakuum abgesaugt und aus dem Rückstand unter schwachem Erwärmen Acetonperoxyd im abs. Vakuum wegsublimiert. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 132°, sublimiert sehr leicht, riecht charakteristisch stechend und explodiert bei höherem Erhitzen.

Das abgesaugte Chloroform wird wieder bei - 80° kondensiert. Durch mehrmaliges Schütteln wird ihm Aceton entzogen und durch Überführen in Dibenzalaceton (Smp. 110°, Mischprobe 110°) identifiziert.

Der nach Absaugen des Acetonperoxyds verbleibende Rückstand besteht hauptsächlich aus der Methylestersäure der l-trans-Caronsäure. Die Estersäure ist nicht rein, weil sie in geringen Mengen mit Aldehydestern verunreinigt ist. Smp. der Estersäure ca. 89° aus Petroläther¹⁾.

Zur Charakterisierung wurde diese Estersäure in die l-trans-Caronsäure übergeführt.

l-trans-Caronsäure.

Die gewonnene trans-Caronsäure ist linksdrehend.

0,186 gr in 10 cm³ abs. Methylalkohol; $l = 0,5$; $\alpha_D^{19} = -0,31$; $[\alpha]_D^{19} = -33,3$

Zur Analyse wird sie aus heissem Äther umkrystallisiert. Smp. 210 bis 211°, Smp. der razemischen trans-Caronsäure 213°²⁾.

0,1264 gr Subst. gaben 0,2432 gr CO₂ und 0,0734 gr H₂O

0,1380 gr Subst. gaben 0,2693 gr CO₂ und 0,0835 gr H₂O

0,0960 gr Subst. verbrauchten 11,97 cm³ 0,1-n. Alkali

0,1046 gr Subst. verbrauchten 13,15 cm³ 0,1-n. Alkali

C₇H₁₀O₄ Ber. C 53,16 H 6,33% Äquival.-Gew. 79

Gef. „ 52,49; 53,25 „ 6,50; 6,77% „ „ 80,2; 79,5

¹⁾ Die Säure wurde analysiert, die Analyse ist leider nicht aufzufinden.

²⁾ Vgl. *Ad. Baeyer*, B. 29, 2799 (1896): Smp. 212°. *Perkin und Thorpe*, Soc. 75, 56 (1899): Smp. 213°.

l-trans-Caronsäure-dimethylester.

Zur weiteren Charakterisierung der *trans*-Caronsäure wurde sie in den Dimethylester verwandelt, welcher aus dem Silbersalz und Methyljodid hergestellt wurde. Der Ester siedet im Vakuum bei 93° bei 25 mm, er erstarrt zu einer weissen Krystallmasse, Smp. 37 bis 38° aus Petroläther. Er ist linksdrehend:

2,57 gr Subst. in 2,48 gr Benzol $\alpha_D = -8,26^\circ$
 0,1573 gr Subst. gaben 0,3339 gr CO₂ und 0,1078 gr H₂O
 0,1274 gr Subst. gaben 0,2713 gr CO₂ und 0,0884 gr H₂O
 0,2468 gr Subst. in 10,48 gr Benzol T₁ - T₂ = 0,608°.
 C₅H₁₄O₄ Ber. C 58,0 H 7,5% Mol.-Gew. 186
 Gef. „ 57,92; 58,12 „ 7,69; 7,76% „ 187,2

Dass *trans*-Caronsäure vorliegt, wurde einmal dadurch nachgewiesen, dass dieselbe durch Erhitzen mit Bromwasserstoff nach der Vorschrift von *Perkin* und *Thorpe*¹⁾ in Terebinsäure übergeführt wurde (Smp. 174 bis 174,5° aus Methylalkohol), die nach Mischprobe mit Terebinsäure identisch ist. Weiter wurde die optisch aktive *trans*-Caronsäure durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid in das Anhydrid der inaktiven *cis*-Caronsäure verwandelt, das nach Destillation im abs. Vakuum bei 53° schmilzt. Die daraus gewonnene *cis*-Caronsäure war mit synthetischer *cis*-Caronsäure, Schmelzpunkt 173 bis 174° identisch.

Chrysanthemum-dicarbonensäure.

Diese Säure wird am besten bei der Verseifung des rohen Semicarbazon des wirksamen Öles mit überschüssigem Alkali erhalten und bleibt im Rückstand, wenn die Chrysanthemum-monocarbonensäure im abs. Vakuum oder mit Wasserdampf abdestilliert wird. Zur Reinigung wird sie in Chloroform gelöst und die Lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen scheidet sich die Säure in kleinen, kompakten Krystallen aus, die Krystallechloroform enthalten, das durch Erhitzen im Vakuum auf 65° entfernt werden kann. Smp. 164°. Auch aus heissem Wasser lässt sich die Säure, allerdings unter Verlust, umkrystallisieren.

0,1013 gr Subst. gaben 0,2248 gr CO₂ und 0,0665 gr H₂O
 0,1091 gr Subst. gaben 0,2421 gr CO₂ und 0,0710 gr H₂O
 0,1294 gr Subst. verbrauchten 13,0 cm³ 0.1-n. Alkali
 0,1202 gr Subst. verbrauchten 12,06 cm³ 0.1-n. Alkali
 C₁₀H₁₄O₄ Ber. C 60,60 H 7,07% Äquival.-Gew. 99
 Gef. „ 60,54; 60,54 „ 7,34; 7,28% „ 99,56; 99,61

Die Säure ist rechtsdrehend.

0,854 gr Subst. in 10 cm³ Methylalkohol; $l = 0,5$; $\alpha_D^{17} = +3,11^\circ$; $[\alpha]_D^{17} = +72,8^\circ$

Die Säure ist wohl identisch mit dem von *Fujitani* erhaltenen Produkt vom Smp. 164°, das aber nicht analysiert wurde. Sie wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sofort oxydiert. Brom wird dagegen

¹⁾ Vgl. *Perkin* und *Thorpe*, Soc. 75, 60 (1899).

nur langsam aufgenommen und ebenso gelingt die Reduktion mit Wasserstoff nach der *Paal-Skita'schen* Methode in alkoholischer oder Eisessiglösung nicht.

Chlorid der Säure. 12 gr Säure werden mit 20 cm³ Thionylchlorid und 40 cm³ Chloroform 3 Std. am Rückflusskühler gekocht. Nach Absaugen des Lösungsmittels und des überschüssigen Thionylchlorids wird der Rückstand in warmen Petroläther aufgenommen und das petrolätherlösliche Chlorid durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. 151° bei 12 mm. Es erstarrt nach Umkrystallisieren aus Petroläther zu einer weissen Krystallmasse vom Smp. 48 bis 50°.

0,1401 gr Subst. gaben 0,2623 gr CO₂ und 0,6575 gr H₂O

C₁₀H₁₂O₂Cl₂ Ber. C 51,06 H 5,11%
Gef. „ 51,09 „ 5,25%

Beim Behandeln mit Wasser geht das Chlorid wieder in die Säure über, es ist also keine Umlagerung eingetreten.

Anilid der Säure. Zur Charakterisierung wurde das Chlorid noch in das Anilid übergeführt, das bei 204 bis 205° schmilzt.

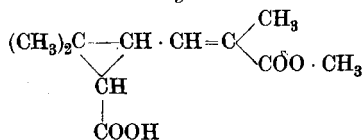
Ozonisierung der Chrysanthemum-dicarbonsäure.

3,5 gr Säure in 130 cm³ reinem Chloroform werden während 30 Std. mit Ozon behandelt; dabei scheiden sich etwas Krystalle der l-trans-Caronsäure aus. Das Chloroform wird im Vakuum abgesaugt und eine im Rückstand noch verbleibende Flüssigkeit im abs. Vakuum unter schwachem Erwärmen entfernt, wobei die übergehenden Teile in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert werden. Der Rückstand besteht aus fast reiner l-trans-Caronsäure, die mit der aus Chrysanthemum-monocarbonsäure gewonnenen identisch ist (Smp. 210 bis 211°, Mischprobe)

0,680 gr Subst in 10 cm³ abs. Methylalkohol; l = 0,5; α_D¹⁸ = - 1,22°; [α]_D¹⁸ = - 33,8°

Der flüchtige Teil ist ein stechend riechendes Öl, das im abs. Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist und das ev. das Peroxyd der Brenztraubensäure darstellt. Beim Erhitzen im Reagenzglas verliert es seinen stechenden Geruch und geht in Brenztraubensäure über. Diese wurde durch Überführen in das Phenylhydräzon, Smp. 163°, ferner durch Umwandlung in die Citryliden-naphto-cinchoninsäure identifiziert. Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Essigester 198 bis 199° (Mischprobe 198 bis 199°)¹⁾.

Methylestersäure der Chrysanthemum-dicarbonsäure.



Diese Estersäure wurde bei der vorsichtigen Verseifung des rohen Semicarbazons aus dem wirksamen Öl mit der berechneten Menge Alkali

¹⁾ Doebner, B. 27, 354 (1894).

in nicht ganz reinem Zustand erhalten und durch Wasserdampf von der Chrysanthemum-monocarbonsäure befreit. Der nicht wasserdampf-flüchtige Teil wird im abs. Vakuum destilliert. Zuerst geht die Estersäure über, dann die Dicarbonsäure. Die so gewonnene rohe Estersäure ist ein farbloses dickflüssiges Öl, das im abs. Vakuum bei 120 bis 130° siedet; häufig ist es noch mit höher molekularen Fettsäuren verunreinigt, die bei der Aufarbeitung nicht ganz entfernt wurden. Eine völlige Reinigung gelang nur durch Ausscheiden der fettsauren Salze in Form der schwer löslichen Bariumsalze. Die reine Estersäure ist ein farbloses, dickflüssiges Öl vom Sdp. 129 bis 130° bei $\frac{1}{3}$ mm; in organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

0,1276 gr Subst. (rohe Säure) gaben 0,2942 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O

0,1216 gr Subst. (gerein. Säure) gaben 0,2784 gr CO₂ und 0,0849 gr H₂O

0,3616 gr Subst. verbrauchten 16,67 cm³ 0.1-n. KOH

0,3395 gr Subst. verbrauchten 15,63 cm³ 0.1-n. KOH

0,2872 gr Subst. gaben 0,2878 gr AgJ (nach Zeisel)

C₁₁H₁₆O₄ Ber. C 62,3 H 7,55 CH₃O 14,6% Äquiv.-Gew. 212

Gef. „ 62,9; 62,46 „ 7,67; 7,81 „ 13,2% „ 2,16,9; 217,2

Die Estersäure ist rechtsdrehend:

0,934 gr Subst. in 10 cm³ CCl₄; l = 0,5; α = + 4,85°; [α]_D¹⁸ = + 103,9°

Sie addiert Brom nicht sofort, dagegen wird sie von Kaliumpermanganat momentan oxydiert. Nach der *Paal-Skita*'schen Methode liess sie sich nicht reduzieren.

Dass ein Methylester vorliegt, wurde dadurch nachgewiesen, dass das beim Erhitzen mit Jodwasserstoff abgespaltene Methyljodid durch Anlagerung an Trimethylamin in Tetramethylammoniumjodid übergeführt wurde. Die Estersäure wurde weiter durch Verseifen in die Chrysanthemum-dicarbonsäure Smp. 164° verwandelt.

0,1220 gr Subst. gaben 0,2699 gr CO₂ und 0,0796 gr H₂O

C₁₀H₁₄O₄ Ber. C 60,60 H 7,30%

Gef. „ 60,36 „ 7,30%

Nach dreijährigem Stehen ist die Säure sehr zähflüssig geworden und zeigt einen etwas höheren Siedepunkt, die Umwandlung wurde bisher noch nicht genauer untersucht.

Chlorid der Estersäure. Dieses Chlorid wurde wieder zur Veresterung mit verschiedenen Alkoholen benötigt. 6 gr Estersäure werden mit 5 gr Thionylchlorid in 50 cm³ Petroläther 5 Std. gekocht. Das Chlorid ist ein farbloses Öl vom Sdp. 114° bei $\frac{1}{2}$ mm Druck.

0,1426 gr Subst. gaben 0,3013 gr CO₂ und 0,0871 gr H₂O

0,1375 gr Subst. gaben 0,2910 gr CO₂ und 0,0845 gr H₂O

C₁₁H₁₅O₃Cl Ber. C 57,28 H 6,51%

Gef. „ 57,65; 57,75 „ 6,83; 6,88%

Ozonisation der Estersäure.

2,6 gr Estersäure in 50 cm³ Chloroform wurden während 8 Std. mit Ozon behandelt, das Chloroform abgesaugt und der Rückstand

schliesslich im Vakuum bei 100° von flüchtigen Anteilen befreit. Die letzteren wurden in einer auf -80° gekühlten Vorlage kondensiert und so ca. 1/2 gr einer Flüssigkeit erhalten, die beim Erhitzen im Reagenzglas ihren stechenden peroxydartigen Geruch verliert und dann ein Semicarbazon vom Smp. 208° gibt, von demselben Schmelzpunkt wie das Semicarbazon des Brenztraubensäure-methylesters¹⁾. Der im Vakuum nicht flüchtige Rückstand besteht in diesem Falle nicht aus reiner l-trans-Caronsäure, sondern ist stärker durch Harze verunreinigt, die durch Ausziehen mit heissem Wasser entfernt werden. Die l-trans-Caronsäure wurde durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert, Smp. 211 bis 212° aus Chloroform und Petroläthergemisch, Mischprobe 211 bis 212° mit der l-trans-Caronsäure aus der Chrysanthemum-monocarbonsäure.

Darstellung einer Estersäure der Chrysanthemum-dicarbonensäure.

Da die Chrysanthemum-dicarbonensäure nach dem Verestern mit Pyrethron ein unwirksames Pyrethrin liefert, die eben beschriebene Estersäure aber das wirksame Pyrethrin II, so wurde untersucht, ob man aus der Dicarbonensäure durch partielles Verestern eine Estersäure herstellen könnte, die ein wirksames Pyrethrin liefert.

3 gr Dicarbonensäure (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 0,35 gr Natrium (1 Mol. statt 2 Mol.) in 10 cm³ Methylalkohol mit überschüssigem Methyljodid mehrere Stunden gekocht, darauf die Säuren von dem nebenbei entstandenen Dimethylester getrennt und in einen petrolätherlöslichen Teil, die Estersäure, und einen unlöslichen Teil, die Dicarbonensäure, geschieden. Die Estersäure (1,1 gr) wurde mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung behandelt und das Chlorid im abs. Vakuum destilliert. Sdp. 103° bei 1/20 mm. Das Chlorid gibt, wie das der obigen Estersäure, nach Verestern mit Pyrethron in Pyridinlösung ein wirksames Öl, allerdings von etwas schwächerer Wirksamkeit; es ist möglich, dass in der Estersäure ein Gemisch von zwei Körpern vorliegt.

Diese Frage wurde noch nicht untersucht.

Dimethylester der Chrysanthemum-dicarbonensäure.

Dieser Dimethylester wird neben dem Methylester der Chrysanthemum-monocarbonsäure in den neutralen petrolätherlöslichen Anteilen beim vorsichtigen Verseifen der Pyrethrin-semicarbazone I und II erhalten. Durch Vakuumdestillation wurden beide Ester getrennt. Der Dimethylester ist ein farbloses Öl vom Sdp. 149° bei 16 mm, 87 bis 88° bei 1/4 mm; er ist nach den Analysen nicht ganz rein, beim Verseifen liefert er aber neben etwas neutralen Ölen Chrysanthemum-dicarbonensäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff wird nur Methyljodid abgespalten, das durch Anlagerung an Trimethylamin charakterisiert wurde. Es liegt also ein Dimethylester vor.

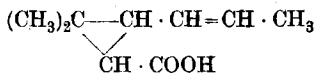
¹⁾ Vgl. C. 1903, I, 90; Am. 28, 386 (1902).

0,1825 gr Subst. gaben 0,3846 gr AgJ nach Zeisel.

$C_{12}H_{18}O_4$ Ber. Methoxyl CH_3O 27,44%
 Gef. „ „ 27,82%

Der Methylester ist rechtsdrehend.

2,2-Dimethyl-3-propenyl-trimethylen-1-monocarbonsäure.



Die Chrysanthemum-dicarbonsäure kann im abs. Vakuum unzer-
 setzt, in sehr kleinen Mengen auch unter Atmosphärendruck teilweise
 unzerstört destilliert werden. Bei langsamem Destillieren tritt aber
 starke Zersetzung unter Kohlendioxidabspaltung ein. Es bleibt im
 Kolben viel Rückstand und das Destillat besteht aus einem Gemisch
 einer flüssigen Säure mit sehr vielen neutralen Bestandteilen, die nicht
 näher untersucht worden sind. Der saure Anteil ist im wesentlichen
 die in der Überschrift genannte Säure, ein dünnflüssiges Öl, das unter
 12 mm bei ca. 133° siedet.

0,1283 gr Subst. gaben 0,3299 gr CO_2 und 0,1074 gr H_2O

$C_9H_{14}O_2$ Ber. C 70,13 H 9,09%
 Gef. „ 70,17 „ 9,36%

Ozonisierung der Säure. 1,6 gr Säure wurden in Tetrachlor-
 kohlenstofflösung ozonisiert, beim Aufarbeiten wurde in den flüchtigen
 Teilen Acetaldehyd mittels Dimethyl-dihydroresorzin¹⁾ nachgewiesen.
 Der nichtflüchtige Rückstand krystallisierte hier nicht, da der Di-
 carbonsäure noch Aldehydsäure beigemischt war; es wurde mit Per-
 manganat bis zum Bestehenbleiben der Farbe oxydiert. Nach Ent-
 fernung des überschüssigen Permanganats und des Braunsteins mit
 schwefliger Säure wurde die Säure im Extraktionsapparat extrahiert.
 Aus dem allmählich erstarrenden Säuregemisch konnte durch Um-
 krystallisieren mit wenig Wasser reine l-trans-Caronsäure gewonnen
 werden. Ein in Wasser leichter löslicher Anteil zeigte einen tieferen
 Schmelzpunkt, konnte aber nicht sicher mit der cis-Caronsäure identi-
 fiziert werden.

Chlorid der Säure. Die Monocarbonsäure wurde mit Thionyl-
 chlorid in das Säurechlorid verwandelt. Sdp. 95° bei 12 mm. Ein
 krystallisiertes Anilid konnte nicht erhalten werden, wahrscheinlich
 weil Gemische vorlagen. Mit Pyrethron verestert bekommt man nur
 ein viel schwächer wirksames Produkt, als aus der Chrysanthemum-
 monocarbonsäure. Es tritt Wirkung erst nach 15 bis 20 Minuten ein,
 während Pyrethrin I, in ungefähr gleicher Konzentration auf Mehl
 gebracht, nach 5 Minuten tödlich auf Schaben wirkt.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Vorländer, A 294, 252 (1897); B. 30, 1801 (1897).

Insektentötende Stoffe III. Konstitution des Pyrethrolons

von H. Staudinger und L. Ruzicka.

(17. IV. 22.)

Das Pyrethrolon, der alkoholische Bestandteil der beiden Pyrethrine, der wirksamen Körper aus dem Insektenpulver, hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_2$. Wie ausgeführt¹⁾, wird es in reinem Zustand nicht durch direktes Verseifen des wirksamen Körpers, der freien Pyrethrine, erhalten; sondern zunächst gewinnt man durch Behandeln des rohen Pyrethrin-semicarbazongemisches mit methylalkoholischem Alkali das leicht zu reinigende Semicarbazon des Pyrethrolons, dessen nachträgliche vorsichtige Spaltung den reinen Ketonalkohol, eine farblose, geruchlose Flüssigkeit liefert. Bei dieser Spaltung hat sich das Produkt nicht oder nur unwesentlich verändert, denn beim Behandeln mit Semicarbazid liefert es das gleiche Semicarbazon zurück²⁾. Ferner erhält man beim Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid ein Pyrethrin I, das stark wirksam ist und das in einem spätern Abschnitt beschrieben wird.

Was die Konstitution des Pyrethrolons anbelangt, so hat der Körper, wie aus der Semicarbazidbildung hervorgeht, eine Carbonylgruppe, und zwar ein Ketoncarbonyl, da er nicht in eine Säure übergeführt werden kann; weiter eine alkoholische Hydroxylgruppe, die durch Acetylieren mit Acetanhydrid nachgewiesen wird. Bei der Pyrethrinbildung reagiert diese Hydroxylgruppe mit Chrysanthemumsäure. Die Keton- und Hydroxylgruppen sind, wie bei vielen Naturprodukten, benachbart; mit p-Nitrophenylhydrazin konnte aus dem Körper ein Osazon gewonnen werden, das mit alkoholischer Natronlauge die charakteristische Blaufärbung zeigt. Ferner reagiert der Körper mit *Fehling'scher* Lösung und mit ammoniakalischem Silbernitrat, wie es allgemein bei 1,2-Ketolen bekannt ist.

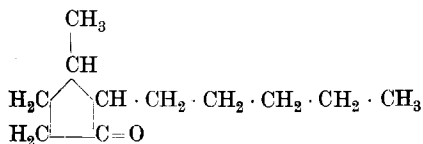
Das Pyrethrolon enthält zwei Doppelbindungen; nach der *Paal-Skita'schen* Methode reduziert, nimmt es 2 Mol. Wasserstoff auf und geht in einen gesättigten Ketonalkohol $C_{11}H_{20}O_2$ über, das Tetrahydro-pyrethrolon. Danach liegt in dem Pyrethrolon ein zweifach ungesättigter monocyclischer Körper vor.

Beim langen Behandeln mit Wasserstoff wird das Tetrahydro-pyrethrolon weiter reduziert, die Hydroxylgruppe entfernt und man erhält ein Keton $C_{11}H_{20}O$, das Tetrahydro-pyrethron. Dieses Keton

¹⁾ Vgl. I. Arbeit.

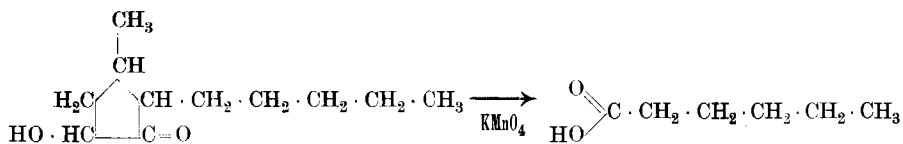
²⁾ Möglicherweise ist er nicht ganz einheitlich, da das Lichtbrechungsvermögen verschiedener Fraktionen nicht ganz identisch ist, eine geringe Verschiebung der Doppelbindung kann bei der Spaltung eingetreten sein.

ist ein Methyl-amyl-cyclopentanon folgender Formel, wie sowohl durch Abbau, als auch durch Synthese nachgewiesen wurde; beide Reaktionen sind in folgenden Arbeiten beschrieben.

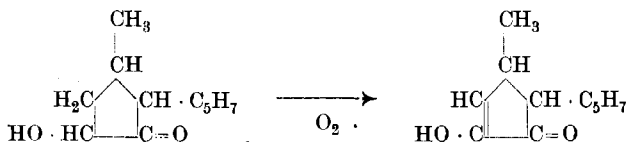


Dieser wichtige Grundkörper entsteht noch leichter durch Reduktion des Acetats oder des Methyläthers des Pyrethrolons; die auffallend leichte Entfernung einer Hydroxylgruppe durch Reduktion bereitete anfangs Schwierigkeiten bei der Konstitutionsaufklärung; aber eine eingehende Untersuchung von Cyclopentanolonderivaten¹⁾ zeigte, dass diese Verbindungen allgemein eine ähnlich bewegliche Hydroxylgruppe haben, und es lassen sich eine grosse Reihe von Parallelen im Verhalten des einfachen Körpers mit dem des Pyrethrolons nachweisen.

Dem Tetrahydro-pyrethrolon kommt folgende Konstitution zu. Die Stellung der Hydroxylgruppe ergibt sich auch hier aus der Osazonbildung; auch liefert das Produkt Capronsäure bei der Oxydation, wie das oben genannte Tetrahydro-pyrethron.



Beim Behandeln mit Alkali endlich geht durch eine merkwürdige Autoxydation das Pyrethrolon, das Cyclopentanolonderivat, in einen Cyclopentenolonkörper über, der als Enolverbindung saure Eigenschaften hat.



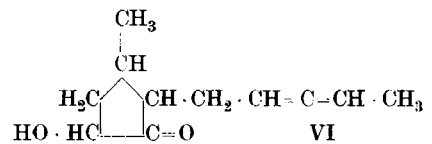
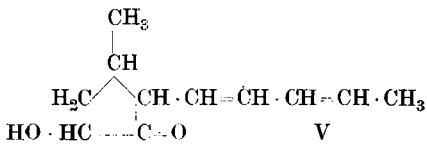
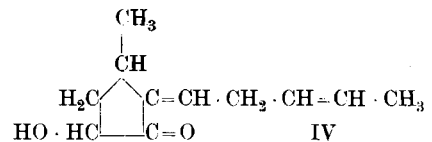
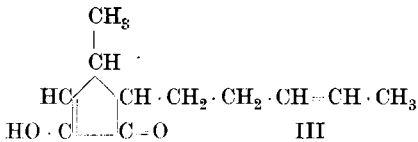
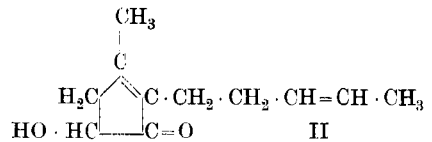
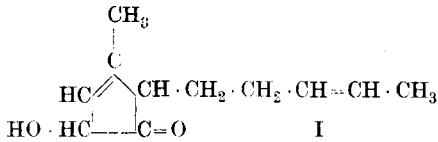
Ein derartiger leichter Übergang ist auch bei einfach substituierten Verbindungen öfter beobachtet worden.

Es bleibt also nur übrig, die Lage der Doppelbindungen im Pyrethrolon zu bestimmen und dieses gelingt auf Grund folgender Beobachtungen. Durch Kaliumpermanganat wird der Körper leicht oxydiert; in den Oxydationsprodukten lässt sich nur Essigsäure nachweisen, danach kann in der Seitenkette keine CH-CH₂-CH₂-CH-, ferner keine Äthyl- oder Propylgruppe sich befinden, da sonst Bernsteinsäure, Propionsäure oder Buttersäure hätten auftreten müssen. Dies

¹⁾ Vergl. VI. Abhandlung.

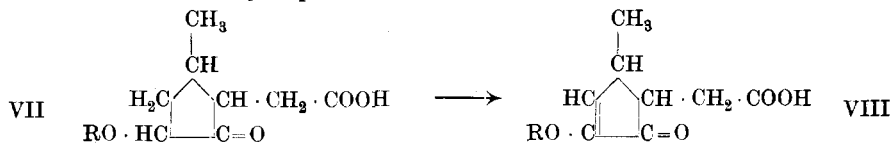
führt schon dazu, die beiden Doppelbindungen in die Seitenkette zu verlegen, da sonst, wenn sich darin eine Doppelbindung befände, solche Säuren auftreten müssten; vgl. Formel I bis III, die also nicht zu berücksichtigen sind.

Beim Behandeln mit Ozon entsteht ein Ozonid, das beim Zersetzen 25 bis 30% Acetaldehyd, ferner Essigsäure, und nur geringe Mengen von Formaldehyd liefert. Danach ist eine Doppelbindung in der Seitenkette sicher festgelegt und für das Pyrethrolon kommen nur folgende drei Formeln IV bis VI in Betracht.



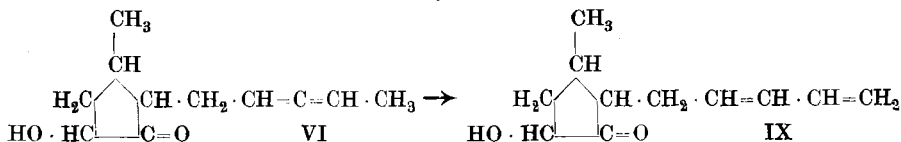
Krystallisierte Spaltstücke können bei der Ozonisation des freien Pyrethrolons wie auch bei der des Acetats in der Regel nicht erhalten werden; oxydiert man die Spaltstücke aber weiter mit Wasserstoffsuperoxyd, so erhält man Malonsäure, wodurch das Vorhandensein einer $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}$ -Gruppe nachgewiesen ist; danach bleibt die Wahl nur zwischen Formel IV und Formel VI. Die Malonsäure kann nämlich nur durch Oxydation eines Stückes der Seitenkette resultieren, denn sie wird beim Behandeln von einfachen, ähnlich gebauten Cyclopentanol-derivaten mit Wasserstoffsuperoxyd nicht erhalten. Formel IV kann aber nicht zutreffend sein, denn beim Einwirken von Brom auf Pyrethrolon wird nur 1 Mol. Brom rasch aufgenommen, das andere sehr langsam. Weiter entsteht mit Ozon nur ein Mono-ozonid, und erst bei sehr langem Behandeln wird mehr Ozon angelagert. Dieses Verhalten zeigt, dass zwei getrennte Doppelbindungen wie in Formel IV nicht vorliegen können. *Harries* hat bei Butadienderivaten in vielen Fällen ein ähnlich anormales Verhalten gegen Ozon beobachtet; bei Allenderivaten dürfte das noch mehr zutreffen. Sämtliche bisher geschilderten Befunde, das Auftreten von Acetaldehyd und Malonsäure, das Verhalten gegen Ozon und Brom lassen sich also mit Formel VI einwandfrei erklären.

Schliesslich gelang es einmal, bei der Ozonisation des Acetates von Pyrethron in geringer Menge das Acetat einer Säure zu fassen, welchem nach Analyse eine der folgenden Formeln zuzuerteilen ist. Dabei erfolgt wahrscheinlich ein Übergang des Cyclopentanolderivates VII in ein Cyclopentanolenderivat VIII.



Danach ist das Pyrethron als ein Methyl-pentadienyl-cyclopentanon der Formel VI weiter gekennzeichnet.

Eine Allengruppe wurde bei Naturprodukten zwar noch nicht beobachtet; es ist möglich, dass beim Aufarbeiten die sicher sehr unbeständige Allengruppierung eine Verschiebung erleidet und der Körper sich zum Teil in die Isomeren V und IX umlagert, und dadurch würde sich auch das Auftreten von Formaldehyd beim Ozonisieren erklären lassen¹⁾.

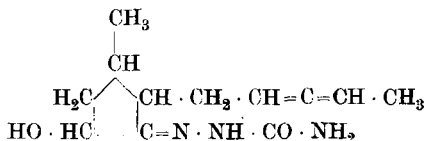


Die Konstitutionsaufklärung des Pyrethrons war natürlich sehr erschwert, da wir eine solche Gruppierung nicht erwarteten. Manche Beobachtungen wie z. B. die Bildung methoxyreicherer Produkte beim Behandeln mit methylalkoholischer Schwefelsäure, die anfangs sehr auffallend waren, finden durch diese Formulierung ihre Erklärung, da gerade die Allengruppe leicht Alkohol anlagern kann. Da diese Verbindungen aber für die Arbeit nicht von besonderer Bedeutung waren, wurden sie nicht weiter untersucht.

Bei der komplizierten Struktur des Pyrethrons scheint eine Synthese vorläufig wenig aussichtsreich, sie ist bis jetzt auch nicht gelungen. Ähnlich gebaute Körper können nach bisherigen Untersuchungen das Pyrethron in den Pyrethrinen nicht völlig ersetzen.

Experimenteller Teil.

Semicarbazon des Pyrethrons.



Dieses Semicarbazon ist der Ausgangskörper für alle Untersuchungen mit Pyrethron. Es wird durch Verseifen des rohen wirksamen Semi-

¹⁾ Es ist darauf zu achten, ob nicht bei anderen Naturprodukten vielleicht primär eine Allengruppe vorkommt, die infolge der Umlagerung übersehen wird.

carbazons mit methylalkoholischem Kali neben geringen Mengen des bei 300° schmelzenden unlöslichen Semicarbazons gewonnen. Weiter ist es auch aus dem Pyrethrolon selbst zu erhalten, wenn man eine alkohol. Lösung desselben einige Zeit mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat stehen lässt. Das Semicarbazon ist leicht zu reinigen, es ist in Äther und Benzol sehr schwer, in Wasser und Petroläther gar nicht löslich, leicht dagegen in heissem Essigester, Methylalkohol und Aceton, und kann aus diesen Lösungsmitteln unverändert umkrystallisiert werden. Danach schmilzt es unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei ca 200°. Der Zersetzungspunkt ist natürlich von der Art des Erhitzens abhängig.

I. 0,1522 gr Subst. gaben 0,3388 gr CO₂ und 0,1051 gr H₂O
0,1333 gr Subst. gaben 20,7 cm³ N₂ (17°, 761 mm).

II. 0,1235 gr Subst. gaben 0,2746 gr CO₂ und 0,0858 gr H₂O
0,1238 gr Subst. gaben 18,9 cm³ N₂ (17°, 761 mm).

III. 4,610 mgr Subst. gaben 10,25 mgr CO₂ und 3,09 mgr H₂O
2,667 mgr Subst. gaben 0,432 cm³ N₂ (17°, 714 mm).

C₁₂H₁₉O₂N₃ Ber. C 60,77 H 8,02 N 17,72%
Gef. „ 60,73; 60,67; 60,64 „ 7,73; 7,70; 7,50 „ 17,87; 17,65; 17,88%

Das Semicarbazon erleidet durch kurzes Behandeln mit alkoholischem Alkali keine Veränderung. Beim längeren Kochen wird es dagegen, wie nachher beschrieben wird, zersetzt. Um die alkoholische Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde versucht, es nach der *Schotten-Baumannschen* Reaktion zu benzoÿlieren; auch wurde Phenylisocyanat einwirken gelassen. Diese Reaktionen gehen aber nicht glatt vor sich und wurden deshalb nicht weiter verfolgt.

Gewinnung des Pyrethrolons aus Pyrethrolon-semicarbazon.

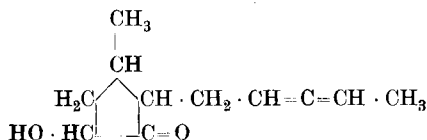
Das Semicarbazon lässt sich durch Kochen in alkoholischer Schwefelsäure nicht in das Keton überführen, da dieses dabei veräthert wird. Auf diese Reaktion wird später eingegangen. Spaltet man mit wässrigen Säurelösungen nach den gewöhnlichen Methoden — durch Erwärmen mit Säuren —, so werden unreine Öle erhalten, die zwar häufig die Zusammensetzung des Pyrethrolons besitzen, aber schon verändert sein müssen, weil die daraus zurückgewonnenen Semicarbazone tiefer und unscharf schmelzen.

Es wurden auch Spaltversuche mit Phtalsäure-anhydrid und Benzoësäure vorgenommen: in der Kälte in ätherischer Lösung tritt keine Einwirkung ein, in der Wärme wieder Zersetzung unter starker Verharzung. Mit Benzaldehyd lässt sich das Semicarbazon nicht spalten.

Am günstigsten, allerdings sehr langsam, wird der Ketonalkohol auf folgende Weise gewonnen: 20 gr gepulvertes Semicarbazon werden mit 300 cm³ Benzol, 100 gr Kaliumbisulfat, und 200 cm³ Wasser auf der Schüttelmaschine in der Kälte geschüttelt. Nach ca. 3 bis 4 Wochen ist die Spaltung vollendet und durch Abdampfen der gewaschenen Benzollösung ist der Ketonalkohol rein zu gewinnen. Ausbeute 12,5 gr

aus 20 gr, Versuch II 18,1 gr aus 27,5 gr Semicarbazon, Versuch III 17,5 gr aus 27,6 gr.

Pyrethrolon.



Das Pyrethrolon wird in reinem Zustand nur beim vorsichtigen Verseifen seines Semicarbazons mit Kaliumbisulfatlösung unter den oben beschriebenen Bedingungen gewonnen. Unrein und in sehr schlechter Ausbeute erhält man es auch durch Verseifen des wirksamen Öls mit Alkali, dann ist es aber nicht weiter zu reinigen und kann nur durch Überführen in sein Semicarbazon identifiziert werden. Es ist ein dickflüssiges Öl ohne charakteristischen Geruch. In Petroläther ist es sehr wenig löslich, mit Alkohol, Äther, Benzol dagegen mischbar, in Wasser unlöslich. Der Körper konnte nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden, auch nicht durch Abkühlen auf -80° . In sehr kleinen Mengen lässt er sich bei Atmosphärendruck ohne starke Zersetzung destillieren, in grösseren Mengen wird er am besten durch Destillation im abs. Vakuum gereinigt, Sdp. 111 bis 112° bei $\frac{1}{20}$ mm, 115 bis 118° bei $\frac{1}{8}$ mm.

I. 0,1321 gr Subst. gaben 0,3543 gr CO_2 und 0,1018 gr H_2O

II. 0,1069 gr Subst. gaben 0,2865 gr CO_2 und 0,0823 gr H_2O

III. 0,1172 gr Subst. gaben 0,3162 gr CO_2 und 0,0907 gr H_2O

IV. 0,1328 gr Subst. gaben 0,3558 gr CO_2 und 0,1013 gr H_2O

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. C 73,33

H 8,99%

Gef. „ 73,18; 73,30; 73,60; 73,10 „ 8,62; 8,63; 8,66; 8,63%

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform in der Kälte ergeben zu hohe Werte, wohl infolge von Assoziation; nach der Siedepunktmethode wurden dagegen richtige Resultate erhalten.

a) 0,2580 gr Subst. in 9,71 gr Benzol nach der Gefrierpunktmethode

$T_1 - T_2$ $0,540^\circ$

b) 0,278 gr Subst. in 9,66 gr Benzol nach der Gefrierpunktmethode

$T_1 - T_2$ $0,553^\circ$

c) 0,1673 gr Subst. in 23,65 gr Chloroform nach der Siedepunktmethode

$T_2 - T_1$ $0,159^\circ$

d) 0,3906 gr Subst. in 23,65 gr Chloroform nach der Siedepunktmethode

$T_2 - T_1$ $0,333^\circ$

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. Mol.-Gew.

180

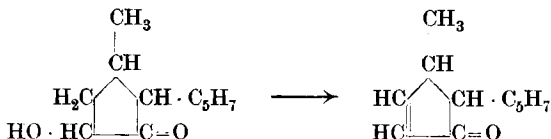
Gef.

a) 246; b) 260; c) 172; d) 192,5

Das Pyrethrolon¹⁾ zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen vollständig. Versuche, durch Destillation für sich oder

¹⁾ Das Pyrethrolon ist linksdrehend $\alpha_D^{20} = -6,2^\circ$. Dass der Körper nicht ganz einheitlich ist, geht daraus hervor, dass die Refraktionen nicht ganz übereinstimmend gefunden wurden. Leider bemerken wir beim Zusammenstellen dieser schon fast 8 Jahre zurückliegenden Arbeit, dass die Zahlen z. T. verloren gegangen sind.

mit Kaliumbisulfat Wasser abzuspalten, um so zu einem dreifach ungesättigten Körper zu kommen, der zur Konstitutionsaufklärung wichtig gewesen wäre, hatten nicht den gewünschten Erfolg.



Es spaltet sich wohl Wasser ab, aber es tritt vollständige Zersetzung ein.

Um die Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde der Ketonalkohol mit Phenylisocyanat zur Reaktion gebracht. Bei längerem Erwärmen tritt Verharzung ein, in der Kälte reagiert das Phenylisocyanat nur langsam; es wurde deshalb einige Tage bei Zimmertemperatur reagieren gelassen, dann eine Stunde am Wasserbad erwärmt, aber kein kristallisiertes Urethan erhalten.

Das Pyrethrolon ist stark ungesättigt, von Kaliumpermanganat wird es sofort oxydiert, *Fehling'sche* Lösung wird in der Wärme reduziert, alkoholisch-ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte.

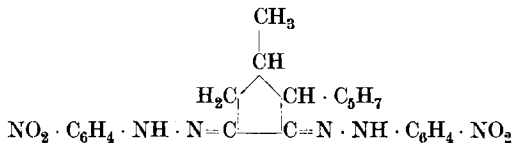
Titriert man eine Pyrethrolonlösung in Schwefelkohlenstoff mit einer verdünnten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so wird nur eine Brommolekel unter sofortiger Entfärbung angelagert. Bei Zusatz von mehr Brom ist die Entfärbung nur sehr langsam und es entwickelt sich stark Bromwasserstoff.

0,2990 gr Pyrethrolon werden mit einer Lösung von 4,5 gr Brom in 250 cm³ Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach Zusatz von 17 cm³ Brom bleibt die Bromfarbe, die bis dahin momentan verschwand, einige Minuten bestehen.

Ber. für 1 Molekel Brom 16,6 cm³.

Ein kristallisiertes Dibromid konnte nicht erhalten werden; ebenso konnten nach dem Ozonisieren des rohen Dibromids keine charakteristischen Spaltprodukte gewonnen werden.

p-Nitrophenyl-osazon des Pyrethrolons.



Mit Phenylhydrazin konnte weder ein kristallisiertes Phenylhydrazon, noch ein kristallisiertes Osazon gewonnen werden. Dagegen liess sich mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein solches herstellen. Eine alkoholische Lösung von Pyrethrolon wurde mit einer konz. wässrigen Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei scheidet sich das Osazon als dunkelbraune feste Masse aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzonitril und nachheriges Waschen mit Äther erhält man ein mikrokrystallinisches braunes Pulver, das über 350° sich zersetzt. Das Osazon färbt sich

nach dem Übergießen mit Alkohol und Natronlauge blau, zeigt also die Osazonreaktion.

4,397 mgr Subst. gaben 9,921 mgr CO₂ und 2,100 mgr H₂O
 3,829 mgr Subst. gaben 8,661 mgr CO₂ und 1,938 mgr H₂O
 0,0665 gr Subst. gaben 11,35 cm³ N₂ (20°, 723 mm).
 C₂₃H₂₄O₄N₆ Ber. C 61,60 H 5,36 N 18,75%
 Gef. „ 61,55; 61,72 „ 5,42; 5,66 „ 18,46%

Pyrethrolon-acetat.

5 gr Pyrethrolon werden mit 10 gr Essigsäure-anhydrid 10 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann noch 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, das überschüssige Essigsäure-anhydrid wird im Vakuum abdestilliert und das Acetat durch Destillation im abs. Vakuum gereinigt. Farbloses, dünnflüssiges Öl vom Sdp. 104 bis 105° bei 1/2 mm Druck, Ausbeute fast quantitativ. Das Reaktionsprodukt ist in Petroläther vollständig löslich, ein Zeichen, dass sich der Ketonalkohol vollständig umgesetzt hat. Das Acetat ist linksdrehend.

$\alpha = -12,50$ $l = 5 \text{ cm}$ $d_{15} = 1,0507$
 $[\alpha]_D^{15} = -23,79$
 0,1255 gr Subst. gaben 0,3227 gr CO₂ und 0,0908 gr H₂O
 0,1497 gr Subst. gaben 0,3849 gr CO₂ und 0,1057 gr H₂O
 C₁₃H₁₈O₃ Ber. C 70,26 H 8,11%
 Gef. „ 70,17; 70,14 „ 8,09; 7,91%

Das Acetat gibt ein Semicarbazon, das in Alkohol und Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther dagegen schwer löslich ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Schwefelkohlenstoff schmilzt es unscharf bei 143 bis 145° und ist nach der Analyse nicht ganz rein¹⁾.

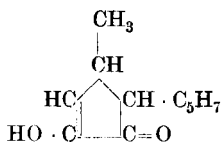
Dass das Acetat des unveränderten Pyrethrolons vorliegt, geht daraus hervor, dass aus dem Semicarbazon des Acetats durch Verseifen mit Alkali das Pyrethrolon-semicarbazon in sehr reiner Form (Smp. 200°, Mischprobe) gewonnen wurde. Dieses wurde durch Spalten in Pyrethrolon übergeführt und festgestellt, dass durch Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid ein noch stark wirksames Produkt entsteht.

Das Pyrethrolon-acetat ist natürlich auch stark ungesättigt. Charakteristisch für dasselbe, wie für das Pyrethrolon ist, dass nur eine Brommolekel aufgenommen wird.

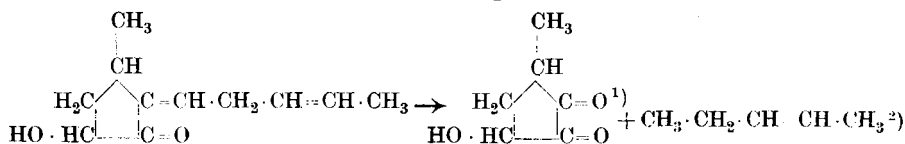
0,1382 gr Subst. sollten für 1 Mol. 5,5 cm³ einer Lösung von 4,5 gr Brom in 250 cm³ Schwefelkohlenstoff verbrauchen; 5 cm³ werden glatt entfärbt, nach Zusatz eines weiteren cm³ wird das Brom auch nach 10 Minuten langem Stehen nicht aufgenommen. Ein krystallisiertes Dibromid wurde auch hier nicht erhalten.

¹⁾ Bei der Semicarbazonherstellung ist das Acetat teilweise in den Methyläther verwandelt worden.

Pyrethrolon und Alkali, Dehydro-pyrethrolon.



Die Einwirkung von Alkali auf Pyrethrolon zu studieren, hatte aus folgendem Gesichtspunkt Interesse. Besäße das Pyrethrolon eine ähnliche Art der Bindung wie z. B. das Campherphoron oder Pulegon, so sollte es durch Alkali gespalten werden:



Es findet aber eine Autoxydation zu einem Cyclopentenolonderivat statt.

7,2 gr Pyrethrolon wurden mit einer Lösung von 1,1 gr Natrium in 100 cm³ 90-proz. Methylalkohol (berechnet für 1 Mol. 0,92 gr) 8 Stunden gekocht, nach Zusatz von 100 cm³ Wasser der Methylalkohol im Vakuum abgesaugt und das neutrale Öl durch Ausäthern entfernt. So wurde 1³/₄ gr unverändertes Pyrethrolon wieder gewonnen. Aus der wässrigen alkalischen Lösung wurde durch Ansäuern und Ausäthern ein öliges Säuregemisch erhalten (Enolverbindungen). Dasselbe konnte durch Destillation im abs. Vakuum in eine dünnflüssige Säure vom Sdp. 82° bei 1/20 mm — das Dehydro-pyrethrolon — (Ausbeute 1,4 gr) und eine zähflüssige Säure, die bei 145° im abs. Vakuum siedet, (Ausbeute 3,1 gr), getrennt werden. Beide Säuren haben nur schwach saure Eigenschaften, lösen sich in Natronlauge, nicht dagegen in Soda-lösung auf.

Säure I — der oben formulierte Körper — gibt mit Ferrichlorid eine schwache Grünfärbung. Der Körper ist ungesättigt und entfärbt Brom und Permanganat momentan. Die Säure hat weiter noch eine Carbonylgruppe und liefert mit Semicarbazid ein bei 251° schmelzendes Semicarbazon, das nicht näher untersucht wurde. Durch Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid erhält man eine Substanz, die zum Unterschied von dem Pyrethrolonderivat erst nach 20 bis 30 Minuten Giftwirkung zeigt.

0,1151 gr Subst.	gaben	0,3119 gr CO ₂	und	0,0835 gr H ₂ O
0,1222 gr Subst.	gaben	0,3302 gr CO ₂	und	0,0894 gr H ₂ O
C ₁₁ H ₁₆ O ₂	Ber. C	73,33	H	8,89%
C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Ber. „	74,13	„	7,87%
	Gef. „	73,92; 73,72	„	8,12; 8,18%

1) Dieser Körper ist bekannt und wird in einer späteren Arbeit beschrieben.

2) Vergl. Abhandlung VI.

Säure II. Die Substanz wurde nicht näher untersucht; sie ist stark ungesättigt, wahrscheinlich ein Polymeres der Säure I. Sie verharzt sehr rasch beim Stehen an der Luft.

0,1253 gr Subst. gaben 0,3378 gr CO₂ und 0,0925 gr H₂O

C₁₁H₁₆O₂ Ber. C 73,33 H 8,89%

C₁₁H₁₄O₂ Ber. „ 74,13 „ 7,87%

Gef. „ 73,55 „ 8,26%

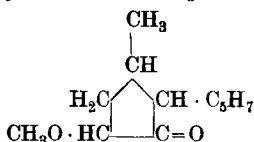
Aus Mangel an Material wurde ein Gemisch der beiden Säuren (ein Zwischenlauf) nach der *Paal-Skita*'schen Methode reduziert und das Öl im Vakuum destilliert. Es resultierten zwei Körper. Der tiefer siedende, eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt ca. 100 bis 108° bei 14 mm, ist identisch mit dem nachher beschriebenen Methyl-amyl-cyclopentanon¹⁾. Dieser Körper ist das Reduktionsprodukt des Dehydro-pyrethrolons, während der höhersiedende Körper, der nicht näher untersucht wurde, das Reduktionsprodukt der Säure II darstellt.

Alkyläther des Pyrethrolons.

An die Untersuchung dieser für die Konstitutionsaufklärung an sich unwesentlichen Körper wurde aus folgendem Anlass viel Arbeit verwandt. Es wurde anfangs versucht, das Pyrethrolon-semicarbazon in methylalkoholischer Lösung durch Schwefelsäure zu spalten. Dabei erhält man aber nicht Pyrethrolon, sondern dessen Methyläther. Gleichzeitig aber, und hauptsächlich bei längerem Kochen, lagert sich, wie es scheint, Methylalkohol an die Doppelbindungen an, so dass methoxyreichere Produkte entstehen, die entsprechend kohlenstoffärmer sind²⁾. Gerade am Anfang der Untersuchungen wurden so Öle erhalten, deren analytische Zusammensetzung ziemlich genau mit der des Pyrethrolons übereinstimmte, so dass wir fälschlicherweise eine Umlagerung des Pyrethrolons vermuteten.

Ferner wurden die Äther in der Hoffnung untersucht, dass wir nach Schutz der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Methylieren die Konstitution des Pyrethrolons leichter, z. B. durch Oxydation, aufklären könnten.

Pyrethrolon-methyläther.



Die Methylierung des Pyrethrolons erfolgt am einfachsten durch Kochen des Semicarbazons mit methylalkoholischer Schwefelsäure.

¹⁾ Siehe folgende Arbeit.

²⁾ Diese Produkte bilden sich durch Anlagerung von Methylalkohol in der Allenbindung, in reinem Zustand wurden sie nicht gewonnen.

Dabei wird das Semicarbazon zuerst methyliert und erleidet dann erst die Spaltung. Man darf dabei nicht so lang kochen, bis alles gespalten ist, weil dann der methylierte Körper, wie gesagt, durch methoxyreichere Produkte verunreinigt wird. Kocht man umgekehrt nur sehr kurze Zeit oder lässt methylalkohol. Schwefelsäure in der Kälte auf das Semicarbazon einwirken, so wird dieses nur unvollkommen methyliert und man erhält Gemische von methyliertem und unverändertem Semicarbazon.

20 gr Pyrethron-semicarbazon wurden mit 12 gr konz. Schwefelsäure und 200 cm³ abs. Methylalkohol 2½ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Nach Zusatz von 400 cm³ Wasser wurde der Methylalkohol im Vakuum abgesaugt und durch Behandeln des Rückstands mit Petroläther 8 gr eines in Petroläther löslichen Öles erhalten, das durch Destillation im absoluten Vakuum gereinigt wurde und aus fast reinem Pyrethron-methyläther bestand. Er ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl, das zum Unterschied vom reinen Ketonalkohol in Petroläther, ebenso wie natürlich auch in anderen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Sdp. 82 bis 83° bei ¼ mm. Der Körper ist stark ungesättigt, wird durch Kaliumpermanganat sofort oxydiert und nimmt leicht Brom auf. Auffallend ist, dass er im Gegensatz zum Pyrethron durch alkohol. Kali sofort dunkel gefärbt wird und allmählich verharzt. Die Reaktion wurde nicht weiter untersucht.

0,1116 gr Subst. gaben 0,3027 gr CO₂ und 0,0903 gr H₂O
 0,1238 gr Subst. gaben 0,3366 gr CO₂ und 0,0991 gr H₂O
 0,1660 gr Subst. gaben 0,4501 gr CO₂ und 0,1350 gr H₂O
 0,1331 gr Subst. nochmals destilliert gaben 0,3613 gr CO₂ und 0,1057 gr H₂O
 0,0983 gr Subst. nochmals destilliert gaben 0,2672 gr CO₂ und 0,0781 gr H₂O

C₁₂H₁₈O₂ Ber. C 74,23; H 9,28%
 Gef. I—III „ 74,01; 74,18; 73,98 „ 9,05; 8,96; 9,10%
 IV—V „ 74,06; 74,15 „ 8,89; 8,89%

Semicarbazon des Pyrethron-methyläthers.

Wenn man bei obigem Versuch den Pyrethron-methyläther durch Behandeln mit Petroläther entfernt hat, so bleibt als Rückstand eine schmierige Krystallmasse, aus der man mit Äther 8 gr fast reine Krystalle vom Smp. 182 bis 183° erhalten kann, die das Semicarbazon des Pyrethron-methyläthers darstellen. Es ist in Äther schwer, in Chloroform aber, zum Unterschied vom Pyrethron-semicarbazon, leicht löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man Krystalle, die bei 183° unter geringer Zersetzung, ohne Dunkel-färbung schmelzen.

0,1183 gr Subst. gaben 0,2679 gr CO₂ und 0,0847 gr H₂O
 0,1285 gr Subst. gaben 0,2908 gr CO₂ und 0,0930 gr H₂O
 0,1055 gr Subst. gaben 16,8 cm³ N₂ (25°, 727 mm)
 0,1134 gr Subst. gaben 17,9 cm³ N₂ (26°, 724 mm)
 0,3332 gr Subst. gaben 0,3125 gr AgJ nach Zeisel.
 0,3086 gr Subst. gaben 0,2900 gr AgJ nach Zeisel.

C₁₃H₂₁O₂N₃ Ber. C 62,15 H 8,4 N 16,73 CH₃O 12,35%
 Gef. „ 61,79; 61,75 „ 8,1; 8,1 „ 16,88; 16,58 „ 13,40; 12,42%

Dasselbe Semicarbazon kann auch aus dem Pyrethrolon-methyläther mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat erhalten werden.

Da sich das Pyrethrolon so leicht methylieren lässt, so versuchten wir auch, ob der Äther leicht gespalten wird, was der Fall ist; man kann aus dem obigen Semicarbazon durch Kochen mit Säuren sowohl die Semicarbazid-, wie die Äthergruppe abspalten und das freie Pyrethrolon gewinnen.

Pyrethrolon und methylalkoholische Schwefelsäure.

Da sich Pyrethrolon-semicarbazon leicht mit methylalkoholischer Schwefelsäure methylieren lässt, so versuchten wir dies auch beim freien Pyrethrolon; dabei erhält man einen Pyrethrolon-methyläther, der ein anderes Semicarbazon liefert, ev. ist hier Umlagerung eingetreten¹⁾.

5,3 gr Pyrethrolon wurden in 60 cm³ Methylalkohol und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 50 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; danach war der Ketonalkohol völlig veräthert und beim Aufarbeiten wurden durch Destillation zwei Körper erhalten.

I. Fraktion. Farbloses Öl vom Sdp. 77–78 bei $\frac{1}{3}$ mm.

0,09855 gr Subst. gaben 0,2650 gr CO₂ und 0,0797 gr H₂O

0,1101 gr Subst. gaben 0,1416 gr AgJ (nach Zeisel)

C₁₂H₁₈O₂ Ber. C 74,23 H 9,28 CH₃O 15,98%

C₁₁H₁₆O₂ Ber. „ 73,33 „ 8,89 „ 17,22%

Gef. „ 73,36 „ 9,05 „ 16,99%

Der Körper enthält also eine Methoxylgruppe; er liefert ein Semicarbazon, das bei 207° schmilzt und nicht identisch ist mit dem des oben beschriebenen Pyrethrolon-methyläthers¹⁾. Als Nebenprodukt wurde ein über 146° schmelzendes Semicarbazon erhalten.

II. Fraktion. Sdp. 98–100° bei $\frac{1}{3}$ mm.

0,1272 gr Subst. gaben 0,3467 gr CO₂ und 0,1007 gr H₂O

0,1296 gr Subst. gaben 0,3523 gr CO₂ und 0,1022 gr H₂O

0,0916 gr Subst. gaben 0,2482 gr CO₂ und 0,758 gr H₂O

0,1305 gr Subst. gaben 0,1672 gr AgJ (nach Zeisel)

C₁₂H₁₈O₂ Ber. C 74,23 H 9,28 CH₃O 15,98%

Gef. „ 74,37; 74,15; 73,99 „ 8,85; 8,82; 9,26 „ 16,91%

Der Körper enthält also ebenfalls ein Methoxyl, merkwürdigerweise konnte aus ihm auch bei langem Stehen mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat kein krystallisiertes Semicarbazon gewonnen werden. Weitere Resultate dieser Untersuchung anzuführen, unterlassen wir, da sie für die Hauptarbeit von keiner Bedeutung sind.

Andere Versuche zur Methylierung des Pyrethrolons.

Versucht man Pyrethrolon mit Methyljodid in alkalisch-alkoholischer Lösung in Äther umzuwandeln, so verläuft die Reaktion wenig glatt;

¹⁾ Auch beim Tetrahydro-pyrethrolon und beim Tetrahydro-pyrethron werden verschiedene Semicarbazone erhalten, die voraussichtlich als Stereoisomere aufzufassen sind.

dagegen lässt sich das Semicarbazon mit Methyljodid in das bei 183° schmelzende Semicarbazon des Methyläthers verwandeln.

Doch gelingt es, das freie Pyrethron mit Dimethylsulfat in Äther überzuführen und diese Methode eignet sich am besten zur Gewinnung grösserer Mengen dieses Körpers. Man muss dabei mit Überschuss von Dimethylsulfat arbeiten und verfährt am besten in folgender Weise:

5 gr Pyrethron wurden in ätherischer Lösung (30 cm³) mit gepulvertem Kali (15 gr) und Dimethylsulfat (15 gr) zwei Tage lang geschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen; das erhaltene Öl ist in Petroläther fast vollkommen löslich, also ist das Pyrethron fast völlig methyliert worden. Eine geringe Menge von noch unverändertem Dimethylsulfat wurde im abs. Vakuum abgetrennt und der Pyrethron-methyläther im abs. Vakuum destilliert.

Sdp. 86--87° bei 1/20 mm.

	0,1450 gr Subst. gaben	0,3948 gr CO ₂ und	0,1177 gr H ₂ O
	0,1674 gr Subst. gaben	0,4553 gr CO ₂ und	0,1360 gr H ₂ O
	0,1990 gr Subst. gaben	0,2617 gr AgJ (nach Zeisel)	
C ₁₂ H ₁₈ O ₂	Ber.	C 74,23	H 9,28
	Gef.	74,29; 74,20	9,08; 9,09
			CH ₃ O 15,98%
			17,36%

Der so dargestellte Pyrethron-methyläther liefert ein Semicarbazon vom Smp. 179 bis 180°, das mit dem Semicarbazon vom Smp. 183° nach Löslichkeit und Mischprobe identisch ist.

Pyrethron-äthyläther.

6 gr Pyrethron-semicarbazone werden mit 100 cm³ Äthylalkohol und 5 gr Schwefelsäure 2½ Std. gekocht und in gleicher Weise aufgearbeitet, wie bei der Gewinnung des Methyläthers. Erhalten wurden 2,5 gr petrolätherlösliches Öl, das den Pyrethron-äthyläther darstellt, und 2,3 gr Krystalle, das Semicarbazon des Pyrethron-äthyläthers.

Der Pyrethron-äthyläther ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 102 bis 103° im abs. Vakuum. Mit Semicarbazid-acetat gibt er ein Semicarbazon, das mit dem eben erwähnten identisch ist. Smp. 178°, Mischprobe 179 bis 180°. Gegen Natronlauge sind der Äthyläther und der Methyläther empfindlich und werden dunkel gefärbt.

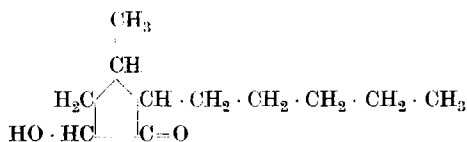
	0,1204 gr Subst. gaben	0,3331 gr CO ₂ und	0,1036 gr H ₂ O
	0,1831 gr Subst. gaben	0,2160 gr AgJ (nach Zeisel)	
	0,1660 gr Subst. gaben	0,1888 gr AgJ (nach Zeisel)	
C ₁₃ H ₂₀ O ₂	Ber.	C 75,0	H 9,6
	Gef.	75,49	9,63
			C ₂ H ₅ O 21,6%
			22,7; 21,9%

Semicarbazon des Pyrethron-äthyläthers.

Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 179 bis 180° unter schwacher Gasentwicklung und ohne Dunkel-färbung, zum Unterschied vom freien Pyrethron-semicarbazone.

	0,1018 gr Subst. gaben	0,2366 gr CO ₂ und	0,0815 gr H ₂ O
	0,1013 gr Subst. gaben	0,2346 gr CO ₂ und	0,0788 gr H ₂ O
	0,1010 gr Subst. gaben	15,5 cm ³ N ₂ (22°, 724 mm)	
	0,0817 gr Subst. gaben	12,6 cm ³ N ₂ (20°, 723 mm)	
	0,2227 gr Subst. gaben	0,1933 gr AgJ (nach Zeisel)	
C ₁₄ H ₂₃ O ₂ N ₃	Ber.	C 63,4	H 8,7
	Gef.	63,42; 63,20	8,96; 8,71
			N 15,8
			C ₂ H ₅ O 16,98%
			16,67%

Tetrahydro-pyrethron.



Wenn man Pyrethron in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck reduziert, so werden 2 Mol. Wasserstoff sehr rasch aufgenommen und es bildet sich das obige Tetrahydro-pyrethron. Zahlreiche Versuche wurden ausgeführt, nur 1 Mol. Wasserstoff anzulagern, um das Dihydro-pyrethron zu erhalten, das für die Konstitutionsaufklärung wichtig gewesen wäre¹⁾, doch konnte dieser Körper nie rein gewonnen werden.

Wenn man Wasserstoff sehr lange einwirken lässt, geht die Reduktion weiter; man erhält schliesslich das Tetrahydro-pyrethron, dessen Darstellung in der nächsten Arbeit beschrieben wird.

Zur Gewinnung des Tetrahydro-pyrethrons reduzierten wir in der Regel 10 bis 12 Std. unter Umschütteln und liessen etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff einwirken, um das Pyrethron sicher vollständig zu entfernen. Eine kleine Menge von nebenbei gebildetem Tetrahydro-pyrethron (Sdp. 100° bei 10 mm) kann dann durch Destillation im Vakuum leicht entfernt werden. Das Tetrahydro-pyrethron ist ein farbloses, dickflüssiges, fast geruchloses Öl, das unter 10 mm bei 160 bis 162° siedet, unter 1/2 mm bei 119°, unter 1/10 mm bei 108 bis 110°. Der Ketonalkohol ist in organischen Lösungsmitteln ausser in Petroläther leicht löslich; er ist linksdrehend.

$$\alpha_D^{20} = -11,32^\circ$$

0,1065 gr Subst. gaben 0,2795 gr CO₂ und 0,1031 gr H₂O

0,0720 gr Subst. gaben 0,1896 gr CO₂ und 0,0680 gr H₂O

C ₁₁ H ₂₀ O ₂	Ber.	C 71,7	H 10,86%
	Gef.	„ 71,60; 71,86	, 10,82; 10,56%

Beim Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid wird ein auf Insekten unwirksames Produkt erhalten; das Tetrahydro-pyrethrin I wurde aber nicht rein dargestellt.

Bromlösung wird nicht momentan entfärbt, bei längerer Einwirkung von Brom tritt Bromwasserstoffentwicklung ein. Kaliumpermanganat oxydiert den Ketonalkohol momentan, ebenso *Fehling'sche* Lösung beim Erhitzen, ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte.

p-Nitrophenyl-osazon des Tetrahydro-pyrethrons.

Als Ketol wurde der Körper auch durch Überführen in das Osazon charakterisiert. Dieses wurde durch halbstündiges Erwärmen von

¹⁾ Die Oxydation hätte über die Lage der Doppelbindung Aufschluss geben sollen.

Tetrahydro-pyrethron in alkohol. Lösung mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin hergestellt.

Zum Reinigen wird das Osazon in Pyridin gelöst und die Lösung mit Benzol ausgefällt. Es zersetzt sich bei über 350°; mit Alkohol und Natronlauge färbt es sich blau, zeigt also die Osazonreaktion.

3,476 mgr Subst. gaben 7,838 mgr CO₂ und 2,1115 mgr H₂O
 $C_{23}H_{28}O_4N_6$ Ber. C 61,06 H 6,20%
 Gef. „ 61,50 „ 6,80%

Semicarbazon des Tetrahydro-pyrethrolons.

Das Tetrahydro-pyrethron liefert mit Semicarbazid-acetat in alkoholisch-wässriger Lösung ein Semicarbazon, das in Benzol nicht, in Methylalkohol leicht löslich ist und aus viel Chloroform umkrystallisiert werden kann. Es schmilzt danach bei 189 bis 190° unter Gasentwicklung ohne starke Dunkelfärbung¹⁾.

4,622 mgr Subst. gaben 10,155 mgr CO₂ und 3,680 mgr H₂O
 3,615 mgr Subst. gaben 7,938 mgr CO₂
 0,0933 gr Subst. gaben 0,2042 gr CO₂ und 0,0771 gr H₂O
 $C_{12}H_{23}O_2N_3$ Ber. C 59,75 H 9,54%
 Gef. „ 59,94; 59,91; 59,70 „ 8,91; —; 9,24%

Wenn man das Semicarbazon durch Spalten mit warmer Kalium-bisulfatlösung in Ketonalkohol zurückverwandelt und dann wieder von neuem ein Semicarbazon herstellt, so erhält man ein unscharf, zwischen 170 bis 175° schmelzendes Produkt, aus dem durch Umkrystallisieren mit Chloroform ein bei 168° schmelzendes Semicarbazon gewonnen werden konnte. Offenbar ist hier eine Umlagerung — vielleicht des optisch aktiven Semicarbazons in inaktive Substanz — eingetreten, ähnlich wie sie beim Methyl-amyl-cyclopentanon beobachtet wurde²⁾.

Analyse des 168° Semicarbazons.

3,596 mgr Subst. gaben 7,871 mgr CO₂ und 2,865 mgr H₂O
 $C_{12}H_{23}O_2N_3$ Ber. C 59,75 H 9,54%
 Gef. „ 59,73 „ 8,91%

Acetat des Tetrahydro-pyrethrolons.

Das Tetrahydro-pyrethron lässt sich wie das Pyrethron durch 6-stündiges Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad acetylieren. Das Acetat ist ein leichtbewegliches Öl vom Sdp. 110° bei 1/6 mm. Es ist zum Unterschied vom Alkohol in Petroläther leicht löslich. Das gleiche Acetat sollte auch durch Reduktion des Pyrethron-acetats erhalten werden; aber wie in der nächsten Arbeit noch

¹⁾ Beim Spalten des Semicarbazons wird dasselbe nicht vollständig zersetzt, sondern man erhält noch nebenbei einen stickstoffhaltigen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 220° schmilzt und nach der Analyse aus dem Semicarbazon unter Wasserabspaltung entstanden ist. Wahrscheinlich liegt hier ein ähnliches Produkt vor, wie es aus dem Pyrethrin-semicarbazon beim Spalten mit methylalkoholischem Kali gewonnen wird.

²⁾ Vgl. folgende Arbeit; die Reaktion wurde hier nicht weiter verfolgt.

ausführlicher behandelt werden soll, geht hier die Reaktion rasch weiter und man erhält das Tetrahydro-pyrethron. Dieses lässt sich auch leicht durch Reduktion des obigen Acetats gewinnen, ein Zeichen, dass das Acetat wirklich als Zwischenprodukt auftritt.

0,0842 gr Subst. gaben 0,2155 gr CO₂ und 0,0738 gr H₂O

C₁₃H₂₂O₃ Ber. C 69,02 H 9,73%

Gef. „ 69,82 „ 9,81%

Tetrahydro-pyrethrolon-methyläther.

3,8 gr Pyrethrolon-methyläther, der aus Pyrethrolon mit Dimethylsulfat gewonnen war, wurden nach der *Paal-Skita*'schen Methode reduziert. Nach Aufnahme von 1000 cm³ Wasserstoff (berechnet für 2 Mol. Wasserstoff 950 cm³) wurde der Versuch abgebrochen und aufgearbeitet. Bei der Destillation erhielt man wieder im Vorlauf geringe Mengen Tetrahydro-pyrethron, dann ging der Tetrahydro-pyrethrolon-methyläther über, ein farbloses, bewegliches Öl, das in Petroläther leicht löslich ist und bei 128° bei 12 mm Druck siedet.

0,1255 gr Subst. gaben 0,3355 gr CO₂ und 0,1289 gr H₂O

C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,7 H 11,1%

Gef. „ 72,93 „ 11,49%

Behandelt man diesen Methyläther längere Zeit mit Wasserstoff, am besten bei einem geringen Überdruck, so wird er in das Tetrahydro-pyrethron verwandelt.

Oxydation des Tetrahydro-pyrethrolons mit Kaliumpermanganat.

Das Tetrahydro-pyrethron wird von Kaliumpermanganat momentan oxydiert. 1 gr des Ketonalkohols wurde nach Zusatz von 70 cm³ Wasser anfangs unter Eiskühlung und Umschütteln mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat in Überschuss solange versetzt, bis die Farbe desselben auch bei mehrtägigem Schütteln nicht verschwand. Zum Aufarbeiten wurde schweflige Säure eingeleitet und die Säure durch Extraktion entzogen. Das Säuregemisch wurde dann in petrolätherlösliche und -unlösliche Teile getrennt.

Vom petrolätherlöslichen Teil wurden 0,4 gr erhalten, die sich als Capronsäure erwiesen; und zwar wurde daraus nach der Destillation im Vakuum und nach Überführen in das Säurechlorid mit Thionylchlorid, das Anilid hergestellt, das nach Umkrystallisieren aus Petroläther in einem Versuch in 91°, in einem weiteren Versuch bei 94° schmolz. Auffallend ist, dass man hier die Capronsäure sofort viel reiner erhält, als bei der in der nächsten Arbeit beschriebenen Oxydation des Tetrahydro-pyrethrons.

Analyse des Capronsäure-anilids:

4,340 mgr Subst. gaben 11,952 mgr CO₂ und 3,500 mgr H₂O

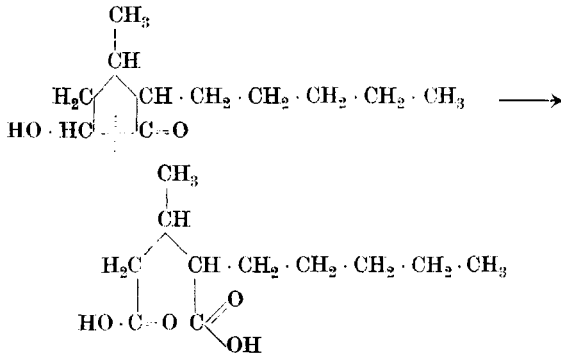
3,400 mgr Subst. gaben 9,363 mgr CO₂ und 2,770 mgr H₂O

C₁₂H₁₇ON Ber. C 75,4 H 8,9%

Gef. „ 75,15; 75,13 „ 9,02; 9,10%

Der petroläther-unlösliche Teil entsteht bei diesen Versuchen nur in sehr geringen Mengen. Die schmierige Substanz krystallisierte, und einmal liessen sich die Krystalle als Bernsteinsäure identifizieren, die hier durch Oxydation der Capronsäure entstanden sein könnte. Bei einem zweiten Versuch schmolz die feste Säure sehr unscharf; es lag ein Gemisch von Oxalsäure und Bernsteinsäure vor.

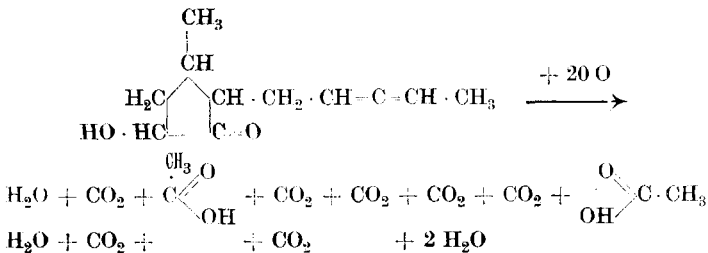
Bei vorsichtiger Oxydation des Tetrahydro-pyrethrolons mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in Acetonlösung hätte man nach folgender Formel Methyl-amyl-glutarsäure erhalten sollen.



Es gelang aber nicht, dieses Zwischenprodukt zu fassen.

Oxydation des Pyrethrolons mit Kaliumpermanganat.

Wenn das Pyrethrolon die im theoretischen Teil angegebene Konstitution besitzt, so sollte es bei vollständiger Oxydation mit Kaliumpermanganat nach folgender Gleichung in Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasser verwandelt werden. Dabei sollten 20 Sauerstoffatome verbraucht werden.



4 gr Pyrethrolon wurden in 300 cm³ Wasser durch kräftiges Rühren mit der Turbine suspendiert, und nach Zusatz von Magnesiumsulfat, um die Flüssigkeit ständig neutral zu halten, wurde in kleinen Mengen pulverisiertes Kaliumpermanganat, anfangs unter Eiskühlung, später bei Zimmertemperatur, zugesetzt. Das Kaliumpermanganat wurde anfangs sehr rasch verbraucht, und zwar trat sofort Entfärbung ein, als eine 12, dann 15, dann 18 Sauerstoffatomen entsprechende Permanganatmenge zugegeben war; später erst nach mehreren Stunden, und

nach Zugabe einer 21 Sauerstoffatomen entsprechende Menge Kaliumpermanganat, blieb dessen Farbe auch mehrere Tage bestehen. Zum Aufarbeiten wurde Schwefeldioxyd eingeleitet und mit Äther mehrere Tage extrahiert. In der ätherischen Lösung war reichlich Essigsäure enthalten; nach Vertreiben derselben blieben nur Spuren einer dicken öligen Säure übrig, die nicht genauer charakterisiert werden konnte; Bernsteinsäure war nicht nachweisbar.

Wir überzeugten uns, dass Bernsteinsäure, deren Auftreten grosses Interesse gehabt hätte, gegen Kaliumpermanganat unter diesen Bedingungen vollständig beständig ist.

Pyrethron und Ozon.

1 gr Pyrethron in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurde mit gereinigtem Ozon (das durch eine 5-proz. Natronlauge und konz. Schwefelsäure geleitet war) behandelt, und zwar so lange, bis die Lösung Brom nicht mehr entfärbte. Die Hauptmenge des Ozonids schied sich aus, der harzige Stoff wurde nach dem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ohne weitere Reinigung analysiert.

	0,1380 gr Subst. gaben	0,2879 gr CO ₂ und	0,0806 gr H ₂ O
	0,1566 gr Subst. gaben	0,3273 gr CO ₂ und	0,0876 gr H ₂ O
	0,1370 gr Subst. gaben	0,2928 gr CO ₂ und	0,0792 gr H ₂ O
C ₁₁ H ₁₆ O ₅ Monoozonid	Ber. C 57,9		H 7,0%
C ₁₁ H ₁₆ O ₈ Diozonid	Ber. „ 47,8		„ 5,8%
	Gef. „ 56,93; 57,02; 58,32		„ 6,53; 6,26; 6,46%

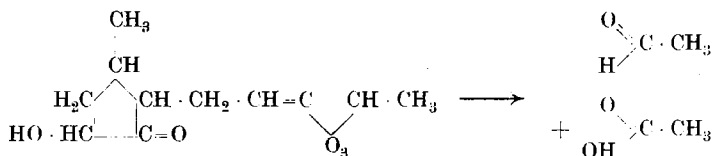
Pyrethron-acetat und Ozon.

Wenn man Pyrethron-acetat mit gereinigtem Ozon in Tetrachlorkohlenstoff behandelt, bis die Lösung Brom nicht mehr entfärbt, so scheidet sich anfangs kein Ozonid aus; es kann aber ein harziges Ozonid mit Petroläther ausgefällt werden und dieses ist nach der Analyse wieder ein Monoozonid.

	0,1245 gr Subst. gaben	0,2572 gr CO ₂ und	0,0681 gr H ₂ O
	0,0638 gr Subst. gaben	0,1323 gr CO ₂ und	0,0372 gr H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O ₆ Monoozonid	Ber. C 57,8		H 6,6%
C ₁₃ H ₁₈ O ₉ Diozonid	Ber. „ 49,1		„ 5,6%
	Gef. „ 56,36; 56,58		„ 6,12; 6,52%

Behandelt man eine Lösung von Pyrethron-acetat in Tetrachlorkohlenstoff lange Zeit mit gereinigtem Ozon, so scheidet sich ein in Tetrachlorkohlenstoff unlösliches Ozonid aus. Verschiedene solche Ozonide wurden untersucht und Analysenwerte erhalten, die in der Regel zwischen denen des Mono- und Di-ozonids liegen, in manchen Fällen bis auf 1 bis 2% C auf die Formel des Diozonids stimmen. Schliesslich wurde noch ein Monoozonid sehr lange mit Ozon und Tetrachlorkohlenstofflösung behandelt. Das ausgeschiedene Ozonid war noch sauerstoffreicher, als das Diozonid und wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt.

Spaltung des Pyrethrolon-ozonids.



1 gr Monoozonid wurde mit Wasser erhitzt, wobei es nach fünf Stunden in Lösung ging. Die flüchtigen Aldehyde wurden im Vakuum abgesaugt und bei -80° kondensiert; nach der *Vorländer*'schen Methode liess sich Acetaldehyd mittels Dimethyl-dihydroresorcin nachweisen. Die Menge des Acetaldehyds wurde hier nicht quantitativ bestimmt. Das Wasser wurde weiter im Vakuum vollständig übergetrieben und so im Destillat auch die flüchtigen Säuren gewonnen, deren Menge durch Titration festgestellt wurde. Es konnten so 0,15 gr flüchtige Säure nachgewiesen werden, die durch die *Kakodyl*reaktion und durch Überführen in Essigester als Essigsäure identifiziert wurde. Ausbeute 58% an Essigsäure (ber. für 1 gr Monoozonid 0,26 gr). In den nachher angeführten Versuchen wurden immer 25 bis 30% Acetaldehyd bei der Spaltung erhalten und die gleiche Menge kann auch hier angenommen werden. Der Rückstand bestand aus schmierigen Produkten, die nicht krystallisierten und nicht näher untersucht wurden. Es ist also sicher eine Äthyliden-Gruppe in der Molekel enthalten und die Lage einer Doppelbindung festgelegt.

Spaltung der Ozonide des Pyrethrolon-acetats.

Diese Ozonide wurden in der Regel zur Konstitutionsaufklärung untersucht, da wir hofften, dass die Spaltstücke beim Acetat beständiger und leichter zu charakterisieren seien als beim freien Pyrethrolon.

Meist wurde so lange Ozon eingeleitet, bis sich eine grosse Menge unlösliches Ozonid¹⁾ ausgeschieden hatte und die Lösung Brom nicht mehr entfärbte. Beide Ozonide — das lösliche wie das unlösliche — wurden getrennt aufgearbeitet. Bei dem letzteren weiss man nicht sicher, ob wirklich ein Diozonid vorliegt oder sauerstoffreichere Produkte, die ev. durch Sprengung des unbeständigen Fünfringes durch Ozon entstanden sein könnten. Diese Möglichkeit erklärt auch, dass in der Regel beim Aufarbeiten der Ozonisierungsprodukte keine krystallisierten Körper erhalten wurden und weiter, dass die Resultate von verschiedenen Versuchen sich ziemlich weitgehend unterscheiden.

Nachweis von Acetaldehyd. 5 gr Pyrethrolon-acetat in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurden 15 Stunden lang mit Ozon behandelt (Menge des unlöslichen Ozonids 5 gr, des löslichen 1 gr). Beide wurden durch Erhitzen auf dem Wasserbad gespalten, die flüchtigen Teile in Kältemischung kondensiert, bei beiden Versuchen in den Kondensaten

¹⁾ Als Diozonid, das leichter ein fassbares Spaltstück liefern sollte.

mittels Dimethyl-dihydroresorcin Acetaldehyd nachgewiesen. Das primäre Kondensationsprodukt zeigte bei einigen Versuchen einen unscharfen Schmelzpunkt. Zum sicheren Nachweis wurde es nach der von *Vorländer* und *Ihle*¹⁾ ausgearbeiteten Methode durch Erhitzen mit Eisessig in das Anhydrid übergeführt und so die Trennung von dem beigemengten Formaldehydkondensationsprodukt bewerkstelligt. Erhalten wurden 1,8 gr Anhydrid des Acetaldehyd-bisdimethyl-dihydroresorcins vom Smp. 174°, berechnet 6,5 gr, also 27,5% Ausbeute. Nebenher wurden ganz geringe Mengen von Formaldehyd als Methylendisdimethyl-dihydroresorcin nachgewiesen, Smp. 187 bis 188°. (Bei einem zweiten Versuch wurden aus 6 gr Pyrethrolon-acetat 1,8 gr Acetaldehyd-Kondensationsprodukt erhalten, berechnet 6,8 gr = 26% Ausbeute an Acetaldehyd²⁾.)

Nichtflüchtige Teile: Wenn nach Spaltung der Ozonide die wasserdampfllüchtigen Teile durch vorsichtiges Erhitzen im Vakuum abgetrieben sind, erhält man als Rückstand eine wässrige Lösung, die in der verschiedensten Weise aufgearbeitet wurde, ohne, wie gesagt, in der Regel klare Resultate zu liefern. Meist wurde mit Äther lange Zeit extrahiert, der Extrakt dann in saure und neutrale Teile getrennt und die Säuren dabei, um eine Verseifung der Acetatgruppe zu vermeiden, mit Natriumbicarbonat ausgezogen. Die neutralen Teile sind gelbe hochsiedende Öle, die auf *Fehling'sche* Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung einwirken.

Die in Äther löslichen sauren Bestandteile sind in der Regel ebenfalls dicke gelbe Öle, die im abs. Vakuum sich teilweise destillieren lassen, wobei aber die Hälfte als Rückstand bleibt. Die Destillate wurden analysiert; ein solcher Körper hatte z. B. die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_6$. Er lieferte durch Erwärmen mit p-Nitrophenylhydrazin ein nicht krystallisierendes Derivat, das deutlich Osazonreaktion gab. Diese Säuren wurden weiter durch Salze zu charakterisieren versucht, aber ohne Erfolg. Sie sind gegen Oxydationsmittel empfindlich, *Fehling'sche* Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden reduziert. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd gehen die Säuren in Malonsäure über.

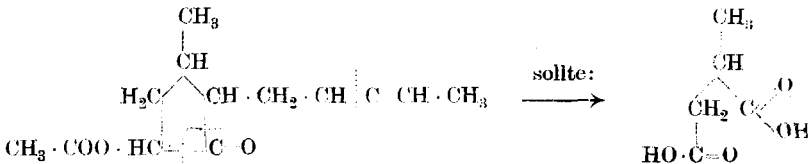
Die in Äther unlöslichen Bestandteile, die nicht zu extrahieren waren, wurden einmal durch Eindampfen der wässrigen Lösung zu erhalten versucht und dabei geringe Mengen eines festen amorphen Körpers gewonnen. In der Regel wurde p-Nitrophenylhydrazin zugesetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, so braungefärbte Osazone erhalten, die mit Alkohol ausgekocht und dann aus Benzontail umkrystallisiert wurden. Die Osazone zersetzen sich bei ca. 300°. Bei manchen Präparaten ist der Zersetzungspunkt tiefer, bei 200 bis 250°.

¹⁾ Vergl. *Hans Meyer*, Analyse und Konstitutionsbestimmung, IV. Aufl., S. 839.

²⁾ Acetaldehyd wurde weiter auch durch Nitrophenylhydrazon charakterisiert.

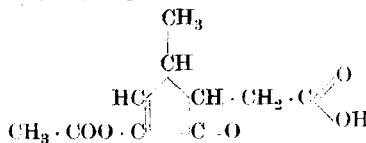
In dem Körper könnte das Osazon des Glyoxals vorliegen (Smp. 310° aus Benzonitril), doch konnte das Glyoxal durch andere Derivate, z. B. das Diphenylhydrazon nicht charakterisiert werden.

Um günstigere Resultate zu erhalten, wurden die Aufarbeitungsbedingungen in der mannigfaltigsten Weise verändert. Da wir z. B. sahen, dass schon durch Bicarbonatlösung die ätherlöslichen Teile zersetzt werden, unterliessen wir bei vielen Versuchen die Trennung in saure und neutrale Bestandteile; um die lange Extraktion zu vermeiden, dampften wir weiter vorsichtig im abs. Vakuum das Wasser weg und behandelten den Rückstand mit Äther, aber nie konnten wir kristallisierte Produkte bekommen. Um Klarheit über die Konstitution der hochsiedenden Spaltstücke zu erhalten, wurden einmal diese Spaltstücke durch vorsichtiges Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in Methylbernsteinsäure zu verwandeln versucht (Methylbernsteinsäure wird auch von starkem Wasserstoffsuperoxyd nur langsam oxydiert). Dampft man aber die Ozonisierungsprodukte in Wasserstoffsuperoxyd ab, so gehen sie glatt in Malonsäure über: es bildet sich keine Methylbernsteinsäure¹⁾.



Da Acetate von Cyclopentanolen nach der *Paal-Skita*'schen Methode sich leicht zu Cyclopentanonen reduzieren lassen, so versuchten wir weiter, die hochsiedenden Spaltstücke, in denen wir Cyclopentanonderivate resp. -pentenolonderivate vermuteten, durch Reduktion in Cyclopentanonderivate überzuführen. Wir arbeiteten eine Reihe von Ozoniden in der Weise auf, dass wir mit Wasser spalteten, dann die wässrige Lösung ohne weitere Trennung in saure und neutrale Teile, durch Zusatz von kolloidem Palladium reduzierten. Dabei wurde Wasserstoff aufgenommen, bei einigen Versuchen ziemlich wenig, bei anderen mehr. Beim Aufarbeiten wurden wieder hochsiedende Öle erhalten, die wasserstoff- und kohlenstoffreicher sind, als die ursprünglichen Derivate; aber einfache Cyclopentanonabkömmlinge konnten nicht aufgefunden werden.

Acetat der Methyl-cyclopentenolon-homocarbonsäure. (?)



¹⁾ Wahrscheinlich wird bei der Einwirkung von Ozon der Cyclopentanolonring in ein Cyclopentenolonderivat verwandelt, deshalb entsteht diese Säure nicht.

In einem Fall ist es gelungen, aus einer grösseren Menge Pyrethrolon-acetat durch langes Behandeln mit Ozon ein krystallisiertes Spaltprodukt zu erhalten, dem nach Analyse und sonstigen Eigenschaften obige Formel zukommt.

11 gr Pyrethrolon-acetat wurden in Tetrachlorkohlenstofflösung so lange mit Ozon behandelt, bis die Lösung durch überschüssiges Ozon schwach blau gefärbt war. Tetrachlorkohlenstoff und überschüssiges Ozon wurden durch einen Luftstrom abgetrieben. Die Ozonide wurden durch Erwärmen mit Wasser zersetzt, dann möglichst rasch, um weitere Verseifung des Acetates zu vermeiden, mit Äther extrahiert und so 11 gr eines gelben öligen Extraktes gewonnen. Dieser wurde durch Behandeln mit Natriumbicarbonat und Extrahieren von neutralen Anteilen getrennt; Menge der neutralen Teile 2 gr. Es wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Äther dreimal ausgeäthert und so die in Äther leicht löslichen Säuren gewonnen. Extrakt A ca. 1 gr. Schliesslich wurde die angesäuerte Lösung extrahiert und 2 gr von der in Wasser sehr leicht löslichen Säure erhalten, Extrakt B. Vom ursprünglichen Extrakt sind also ca. 7 gr verloren gegangen und müssen durch die Behandlung von Natriumbicarbonat und Schwefelsäure in Körper verwandelt sein, die in Wasser leicht, in Äther schwer löslich sind. Es gelang nicht, dieselben zu isolieren.

Die in Äther schwerlöslichen Säuren (Extrakt B), bleiben nach dem Abdampfen des Äthers ölig; beim Oxydieren mit Wasserstoffsperoxyd gehen sie in Malonsäure über.

Die leichtlöslichen Säuren (Extrakt A) werden nach dem Abdestillieren des Äthers fest und nach dem Aufstreichen auf Ton kann man durch Umkrystallisieren aus Benzol weisse Krystallblättchen vom Smp. 136 bis 138° erhalten, Ausbeute ca. 0,3 gr. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen vollständig; in Wasser, Alkohol ist sie leicht löslich. Die Lösung gibt mit Ferrichlorid keine Färbung. Kaliumpermanganat oxydiert die Säure sofort, *Fehling'sche* Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reduziert. Beim Erhitzen mit p-Nitrophenylhydrazin erhält man einen Niederschlag, der Osazonreaktion zeigt.

4,133 mgr Subst. gaben 8,600 mgr CO₂ und 1,940 mgr H₂O

5,444 mgr Subst. gaben 11,283 mgr CO₂ und 2,583 mgr H₂O

24,9 mgr Säure verbrauchen 1,19 cm³ 0,1-n. Barytlösung

61,4 mgr Säure verbrauchen 3,05 cm³ 0,1-n. Barytlösung.

C ₁₀ H ₁₂ O ₅	Ber. C 56,61	H 5,66%	Äquiv.-Gew. 212
	Gef. „ 56,76; 56,53	„ 5,25 ¹⁾ ; 5,31%	„ 210; 201

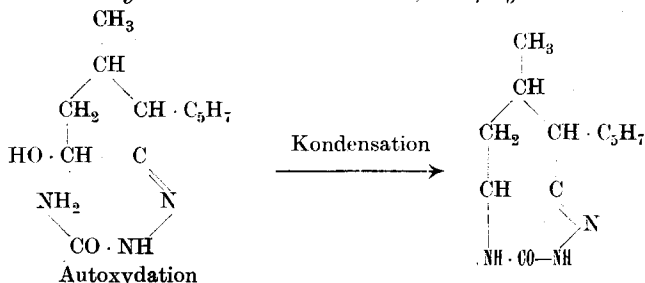
In dem Körper liess sich eine Acetatgruppe nachweisen. Es wurde überschüssiges Barytwasser zugesetzt und $\frac{1}{4}$ Std. im Wasserbad erwärmt, dann mit Bernsteinsäure zurücktitriert.

¹⁾ Auch bei anderen Mikroanalysen fanden wir in der Regel zu geringen Wasserstoffgehalt.

61,4 mgr Subst. hatten (Titration II) bei sofortiger Titration 3,05 cm³ 0.1-n. Baryt verbraucht, nach dem Erwärmen 6,5 cm³ Baryt, also ungefähr die doppelte Menge, da Essigsäure durch Verseifen entstanden ist. Nach dem Titrieren wurde mit Schwefelsäure angesäuert und nach den Angaben von *Wurzel*¹⁾ die Menge der Essigsäure bestimmt. Zur Neutralisation des Destillates wurden verbraucht 3,15 cm³ 0.1-n. Alkali, also ist 1 Mol. Essigsäure abgespalten worden; berechnet für 1 Mol. 3,10 cm³.

Zur Charakterisierung der Essigsäure wurde die Lösung des Bariumsalzes eingedampft und das essigsäure Barium durch die Kakodylreaktion und weiter durch Überführen in Essigester identifiziert. Weitere Versuche konnten mit dem Produkt wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Veränderte Pyrethrolon-semicarbazone, ev. folgender Formel



Beim Verseifen der Pyrethrin-semicarbazone mit methyllalkoholischem Natron wurde als Nebenprodukt ein höher schmelzendes, schwer lösliches Semicarbazon gewonnen, das beim Verseifen in äthylalkoholischer Lösung als Hauptprodukt und mit äthylalkoholischem Kali ausschliesslich erhalten wird. Die so gewonnenen Semicarbazone sind in Äther, Alkohol, Benzol, ebenso in Wasser unlöslich und deshalb leicht von dem Pyrethrolon-semicarbazon, das in Alkohol löslich ist, zu befreien. Aus heissem Eisessig lässt sich das Produkt umkrystallisieren. Wie es scheint, sind die Körper, die nach den verschiedenen Darstellungsmethoden erhalten sind, nicht völlig identisch; es können natürlich Verschiebungen von Doppelbindungen und Umlagerungen da Unterschiede bewirken. Fast alle Produkte schmelzen nach dem Umkrystallisieren über 230° unter Aufschäumen und Zersetzung, manche Produkte über 300°.

Die analytische Zusammensetzung der verschiedenen Körper ist aber sehr ähnlich, wie folgende Angaben zeigen:

Analyse 1. (Smp. 230,5 bis 231,5°), durch Verseifung mit äthylalkoholischem Natron bei gewöhnl. Temperatur.

0,0988 gr Subst. gaben 0,2337 gr CO₂ und 0,0660 gr H₂O
 0,0563 gr Subst. gaben 10,5 cm³ N₂ (18°, 726 mm)

Analyse 2. (Sintert bei 230 bis 240° ohne Aufschäumen) durch Verseifung mit äthylalkoholischem Natron bei 0°.

0,1158 gr Subst. gaben 0,2750 gr CO₂ und 0,0773 gr H₂O
 0,1066 gr Subst. gaben 0,2530 gr CO₂ und 0,0716 gr H₂O
 0,1333 gr Subst. gaben 23,3 cm³ N₂ (19,5°, 732 mm)
 0,1029 gr Subst. gaben 18,4 cm³ N₂ (20°, 728 mm)

¹⁾ M. 18, 659 (1898).

Analyse 3. (Schmilzt bis 260° nicht) durch Verseifung mit äthylalkoholischem Natron bei 0°.

0,1586 gr Subst. gaben 0,3778 gr CO₂ und 0,1068 gr H₂O
 0,1293 gr Subst. gaben 0,3081 gr CO₂ und 0,0870 H₂O
 0,1099 gr Subst. gaben 19,4 cm³ N₂ (22°, 727 mm)
 0,1023 gr Subst. gaben 17,95 cm³ N₂ (18,5°, 726 mm).

Analyse 4. (Schmilzt nicht bis 300°) durch methylalkoholisches Natron bei 0° als Nebenprodukt.

0,1369 gr Subst. gaben 0,3238 gr CO₂ und 0,0902 gr H₂O
 0,0992 gr Subst. gaben 17,45 cm³ N₂ (20°, 721 mm)

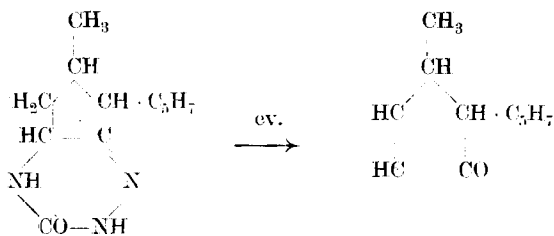
Analyse 5. (Sintert bei 250°) durch Verseifen mit Kalilauge in Äthylalkohol.

0,0698 gr Subst. gaben 0,1666 gr CO₂ und 0,0491 gr H₂O
 0,1339 gr Subst. gaben 0,3219 gr CO₂ und 0,0898 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₇ ON ₃	Ber.	C 65,77	H 7,76	N 19,18%
	Gef. I. ..	64,54	.. 7,47	.. 20,56%
	II. ..	64,79; 64,74	.. 7,47; 7,51	.. 19,32; 19,48%
	III. ..	64,97; 65,01	.. 7,53; 7,53	.. 18,95; 19,21%
	IV. ..	64,54	.. 7,37	.. 18,96%
	V. ..	65,12; 65,57	.. 7,87; 7,50%	

Nach den Analysen ist der Körper entsprechend obiger Formel aus dem Pyrethrolon-semicarbazon durch Wasseraustritt (Kondensation)¹⁾ entstanden, ev. unter Wasserstoffverlust.

Spaltet man diese hochschmelzenden Semicarbazone, so entstehen Öle, die auf Insekten unwirksam sind und die auch nach dem Behandeln mit Chrysanthemumsäure-chlorid resp. -anhydrid unwirksam bleiben. Die Öle sind sehr zersetzlich, verharzen rasch und sind nur sofort nach der Darstellung unzersetzt destillierbar. Nach der Analyse liegt ein Derivat des Pyrethrolons vor, das durch Wasserabspaltung entstanden ist. Der Körper enthält ev. 3 Doppelbindungen. Eine Ketongruppe ist durch ein Semicarbazon nachweisbar und folgende Formel könnte seine Bildung wiedergeben:



Die hochschmelzenden Semicarbazone sind im Vergleich zu anderen Semicarbazonen schwer spaltbar und müssen längere Zeit mit Säuren erhitzt werden. Diese schwere Spaltbarkeit spricht ev. auch für obige Annahme.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

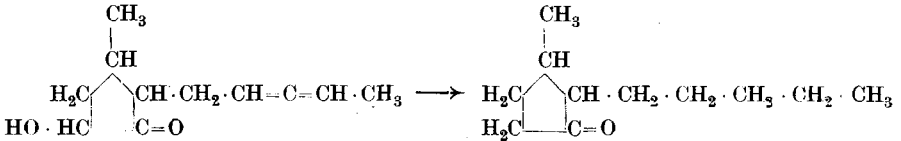
¹⁾ Der Körper wurde nicht weiter untersucht, da mittlerweile die Konstitutionsaufklärung des Pyrethrolons genügend weit vorgeschritten war.

Insektentötende Stoffe IV. Konstitution des Tetrahydro-pyrethrins

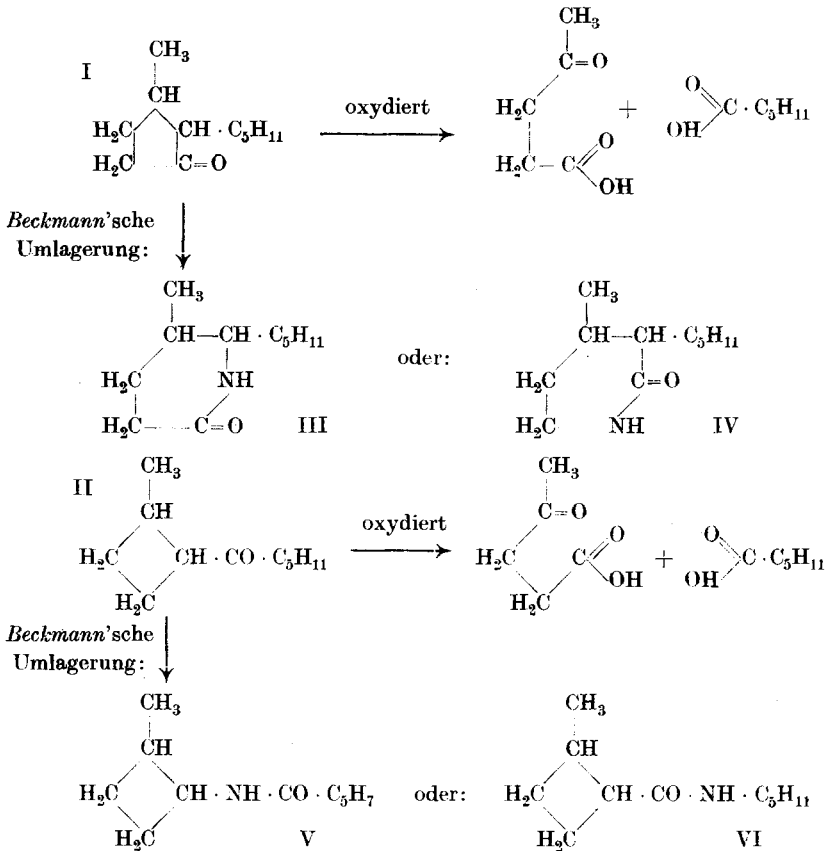
von H. Staudinger und L. Ruzicka.

(17. IV. 22.)

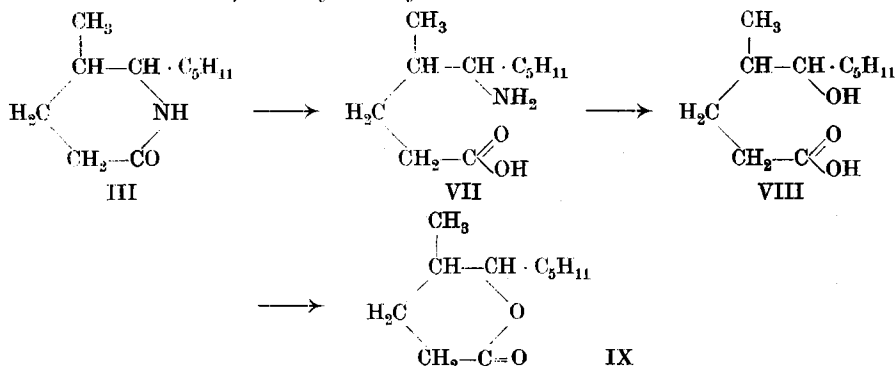
Als Tetrahydro-pyrethron bezeichnen wir den Grundkörper des Pyrethrolons, der bei dessen Reduktion mit Wasserstoff nach dem *Paal-Skita*'schen Verfahren gebildet wird.



Die Konstitution dieses monocyclischen Ketons wurde durch Oxydation aufgeklärt; mit Kaliumpermanganat erhält man Capronsäure und Lävulinsäure. Es kommen danach zwei Formeln in Betracht:



Zur Entscheidung, darüber ob die CO-Gruppe im Ring des Ketons oder in der Seitenkette substituiert ist, wurde nach dem *Wallach*'schen Verfahren das Oxim der *Beckmann*'schen Umlagerung unterworfen. Das Isoxim der Verbindung I sollte ein Lactam (III oder IV), der Verbindung II ein Säureamid (V oder VI) sein. Als Lactam wird der Körper dadurch charakterisiert, dass man beim Verseifen eine Aminosäure (VII) erhält und nicht zwei Bestandteile, eine Säure und ein Amin. Diese Aminosäure (VII) wurde weiter durch salpetrige Säure in eine Oxy-säure VIII verwandelt, die sehr leicht in ein δ -Lacton (IX) übergeht, das δ -Lacton der γ -Methyl- δ -oxy-decansäure.



Das Isoxim besitzt danach die Formel III; ein Produkt der Zusammensetzung IV entsteht ev. als Nebenprodukt. Nach den *Wallach*'schen Untersuchungen war auch zu erwarten, dass die *Beckmann*'sche Umlagerung nach dem wasserstoffärmeren Kohlenstoff vor sich geht.

Dadurch ist die Konstitution des Tetrahydro-pyrethrons bewiesen. Sie wurde schliesslich noch durch eine Synthese, von der die nächste Arbeit handelt, sichergestellt.

Experimenteller Teil.

Reduktion von Pyrethrolon.

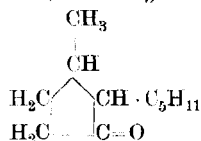
Das Methyl-amyl-cyclopentanon wurde bei der Reduktion des Pyrethrolons, besonders glatt bei der Reduktion des Pyrethrolon-methyl-äthers, wie bei der Reduktion des Acetats erhalten. Dabei entstehen primär Tetrahydro-pyrethrolonderivate und es wurde nachgewiesen, dass sowohl Tetrahydro-pyrethrolon wie Tetrahydro-pyrethrolon-methyl-äther und Tetrahydro-pyrethrolon-acetat bei der Reduktion nach der *Paal-Skita*'schen Methode in Methyl-amyl-cyclopentanon überzuführen sind. Dieser einfache Sachverhalt liess sich anfangs nur schwierig erkennen. Bei allen Reduktionen entstand zwar ein Keton C₁₁H₂₀O, aber die Semicarbazone der Ketone von verschiedener Herkunft schmolzen ganz verschieden und nicht gleich scharf; so wurde einmal ein bei 194⁰, bei andern Versuchen ein bei 160⁰ schmelzendes Semi-

carbazon erhalten, in der Regel aber entweder unscharf bei 190° oder unscharf bei 160° schmelzende Produkte. Diese Beobachtungen liessen sich dadurch aufklären, dass sämtliche Semicarbazone von verschiedenem Schmelzpunkt durch Erwärmen mit wässriger Schwefelsäure oder Kaliumbisulfatlösung in ein Keton übergeführt wurden, das optisch inaktiv ist und in ein Semicarbazon vom Smp. 160° übergeht. Danach ist das Keton, welches das Semicarbazon vom Smp. 194° liefert, gegen Säure sehr empfindlich und wird in ein optisch inaktives Keton umgelagert, von dem das 160°-Semicarbazon sich ableitet. Das primäre Keton ist optisch aktiv und zwar linksdrehend, doch konnte die Grösse der Drehung nicht genau festgestellt werden, da es nur in einem Fall rein erhalten wurde und sich in der Regel Gemische bilden; diese Umlagerung bei der Reduktion ist wohl so zu erklären, dass Spuren von Salzsäure in der kolloidalen Palladiumlösung die Umwandlung bewirken. Bei Verwendung von ganz reinen kolloidalen Palladiumlösungen wurde das bei 194° schmelzende Semicarbazon erhalten.

Die Reduktionen verlaufen weiter sehr häufig nicht glatt und nicht in quantitativer Ausbeute. Hauptsächlich bei der Reduktion des Pyrethrolons wurden auffallende, noch nicht aufgeklärte Beobachtungen gemacht. Manchmal geht das Pyrethrolon bei langem Schütteln mit Wasserstoff relativ glatt und in guter Ausbeute in das Tetrahydro-pyrethron über, z. B. bilden sich aus 5 gr Pyrethrolon 3 gr Keton; manchmal entstehen auch in grosser Menge höher siedende Öle, die in Petroläther leicht löslich und merkwürdigerweise kohlenstoffreicher sind. Diese Öle lassen sich nicht durch Semicarbazone charakterisieren, möglicherweise entstehen bei der Reduktion dimolekulare Produkte. Auch hier sei von der Angabe der einzelnen Beobachtungen abgesehen.

Es soll nur kurz bemerkt werden, dass es zur Herstellung des Tetrahydro-pyrethrons am besten ist, primär das Pyrethrolon-acetat herzustellen und dieses mit Wasserstoff zu reduzieren. Die Reduktion verläuft hier am glattesten; höher siedende Öle wurden zwar immer in geringer Menge erhalten; Ausbeute an Keton, 4,3 gr aus 7 gr, II. 3,5 gr aus 7 gr (ber. 5 gr). Bei einer grossen Reihe von Versuchen wurde auch die Wasserstoffaufnahme gemessen und festgestellt, dass zur Reduktion des Pyrethrolon-acetats 3 Molekel Wasserstoff verbraucht werden; bei der Reduktion des Tetrahydro-pyrethrolon-acetats wurde dagegen nur etwas mehr als eine Molekel Wasserstoff verbraucht.

Tetrahydro-pyrethron, 3-Methyl-2-amyl-cyclopentanon.



Zur Gewinnung des freien Ketons kann man nach beendeter Reduktion den Alkohol aus der wässrig-alkoholischen Lösung durch Ab-

saugen entfernen, das Öl nach Zusatz von Wasser in Äther aufnehmen und durch Vakuumdestillation isolieren. Man hat dabei kleine Verluste, weil das Öl mit Wasserdampf etwas flüchtig ist. In der Regel wurde später so verfahren, dass nach der Reduktion eine wässrige Lösung von überschüssigem Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat zu der Lösung zugesetzt wurde und das Semicarbazon nach 12-stündigem Stehen durch Absaugen des Alkohols vollständig zur Ausscheidung gebracht wurde. Das rohe Semicarbazon, das, wie gesagt, in der Regel unscharf schmolz, wird durch dreistündiges Erhitzen mit Kaliumbisulfatlösung auf dem Wasserbad gespalten, das ausgeschiedene Keton in Äther aufgenommen und destilliert, Sdp. 100 bis 101° bei 12 mm. Das so gewonnene Keton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch. In organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther ist es mischbar, in Wasser fast unlöslich. Das gespaltene Keton ist optisch inaktiv. Wir beobachteten häufig ganz geringe Drehungen nach rechts oder links, die von Verunreinigung herrühren. Durch Erhitzen mit Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° bleibt das Keton grösstenteils unverändert, wie durch Überführung in das bei 160° schmelzende Semicarbazon nachgewiesen wurde. Nur ein geringer Teil wird verharzt.

Das Keton wird durch Kaliumpermanganat fast momentan oxidiert, dagegen wird eine Bromlösung nur langsam entfärbt.

Analyse eines direkt dargestellten Ketons aus Pyrethrolon:

0,1241 gr Subst. gaben 0,3584 gr CO₂ und 0,1358 gr H₂O

Analyse eines direkt dargestellten Ketons aus Pyrethrolon-acetat:

0,0806 gr Subst. gaben 0,2320 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O

Analyse eines aus durch Spaltung des 160°-Semicarbazons gewonnenen Ketons:

0,1024 gr Subst. gaben 0,2960 gr CO₂ und 0,1115 gr H₂O

Analyse eines durch Reduktion der Enolverbindung erhaltenen Ketons¹⁾:

0,1064 gr Subst. gaben 0,3056 gr CO₂ und 0,1153 gr H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,57

H 11,91%

Gef. „ 78,81; 78,54; 78,86; 78,36 „ 12,25; 12,14; 12,18; 12,12%

Semicarbazon des Tetrahydro-pyrethrone vom Smp. 194°.

Dieses wurde aus dem nicht umgelagerten, schwach linksdrehenden Keton gewonnen, das durch Reduktion des Pyrethrolon-acetats, einmal auch aus freiem Pyrethrolon, erhalten war. Smp. aus Methylalkohol 193 bis 194°.

5,215 mgr Subst. gaben 12,249 mgr CO₂ und 4,963 mgr H₂O

0,0805 gr Subst. gaben 13,9 cm³ N₂ (17,5°, 721 mm)

C₁₂H₂₂ON₃ Ber. C 64,00 H 10,22 N 18,66%

Gef. „ 64,09 „ 10,65 „ 18,85%

Semicarbazon des Tetrahydro-pyrethrone vom Smp. 160°.

Dieses wurde bei manchen Reduktionen aus Tetrahydro-pyrethron direkt erhalten, meist aber durch Aufspaltung des unreinen, bei 160 bis

¹⁾ Des Dehydro-pyrethrolons, vgl. vorhergehende Arbeit.

190° schmelzenden Semicarbazongemisches mit Kaliumbisulfat und Zurückverwandeln in Semicarbazon. Dies ist in Alkohol leicht löslich und wird am besten aus Benzol krystallisiert. Smp. 159 bis 160°.

0,1053 gr Subst. gaben 0,2463 gr CO₂ und 0,0995 gr H₂O
 0,1180 gr Subst. gaben 0,2768 gr CO₂ und 0,1094 gr H₂O
 3,925 mgr Subst. gaben 9,20 mgr CO₂ und 3,645 mgr H₂O
 0,1065 gr Subst. gaben 18,6 cm³ N₂ (23,5°, 724 mm)
 3,278 mgr Subst. gaben 0,567 cm³ N₂ (20,5°, 706 mm)

C₁₂H₂₂ON₂ Ber. C 64,00 H 10,22 N 18,66%
 Gef. „ 63,81; 64,00; 63,93 „ 10,57; 10,37; 10,38 „ 18,58; 18,69%

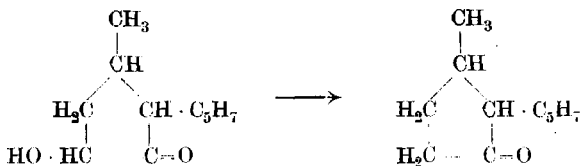
Dieses Semicarbazon ist, wie in einer späteren Arbeit beschrieben wird, nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit einem Semicarbazon eines synthetisch hergestellten Methyl-amyl-cyclopentanons.

Vom umgelagerten Keton wurde auch das p-Nitrophenylhydrazon hergestellt. Es sind gelbe Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 87° schmelzen. Auch dieses Nitrophenylhydrazon ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Derivat des synthetischen Produkts identisch; die Analyse ist dort angegeben.

Sonstige Versuche, Pyrethron zu reduzieren.

Bei der Zinkstaubdestillation, die wir im Vakuum ausführten, und durch die man ev. zum Grundkohlenwasserstoff gelangen sollte, wurde kein Resultat erhalten.

Da einfache Cyclopentanolonderivate durch eine Reihe von Reduktionsmitteln in Cyclopentanonderivate überzuführen sind, so wurden eine grössere Anzahl Versuche gemacht, die Hydroxylgruppe aus dem Pyrethron herauszunehmen, um das Pyrethron herzustellen; aber bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam, Zink und Schwefelsäure wurden nur Spuren eines tiefersiedenden Produktes, meist nur höher siedende Öle erhalten.



Oxydation des Tetrahydro-pyrethrons.

Das Keton wurde mit einer konz. Lösung von Kaliumpermanganat auf der Schüttelmaschine längere Zeit in der Kälte behandelt, bis die Farbe des Kaliumpermanganats bestehen bleibt. Nach Entfernen des Braunsteins mit schwefliger Säure wurde extrahiert und dabei ein Säuregemisch erhalten, das sich mit Petroläther trennen liess. Der petrolätherlösliche Teil besteht aus Capronsäure, Sdp. 91° bei 12 mm, welche durch Überführung in Anilid und Amid charakterisiert wurde.

Aus 2 gr Keton wurden 0,6 gr Capronsäure erhalten und diese mit Thionylchlorid in das Chlorid übergeführt. Das Capronsäure-anilid schmilzt sehr häufig nicht ganz scharf, hauptsächlich dann, wenn ein Überschuss von Permanganat bei der Oxydation angewandt wurde. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man ein bei 90 bis 91° schmelzendes Anilid. Die Mischprobe mit einem bei 95° schmelzenden Capronsäure-anilid schmilzt bei 94 bis 94,5°.

4,442 mgr Subst. gaben	12,29 mgr CO ₂ und	3,34 mgr H ₂ O
4,571 mgr Subst. gaben	12,60 mgr CO ₂ und	3,47 mgr H ₂ O
3,361 mgr Subst. gaben	0,226 cm ³ N ₂ (18°, 741 mm)	
3,946 mgr Subst. gaben	0,266 cm ³ N ₂ (18,5°, 734 mm)	
C ₁₂ H ₁₇ ON Ber.	C 75,4	H 8,9 N 7,3%
Gef. „	75,46; 75,18	„ 8,42; 8,49 „ 7,69; 7,62%

Weiter wurde das rohe Chlorid durch Übergießen mit konz. Ammoniak in Capronsäure-amid verwandelt. Dieses schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 97 bis 98°; die Mischprobe mit synthetischem Capronsäure-amid (Smp. 98,5 bis 99°) bei 97 bis 98°.

4,656 mgr Subst. gaben	10,648 mgr CO ₂ und	4,435 mgr H ₂ O
4,300 mgr Subst. gaben	0,496 cm ³ N ₂ (21°, 724 mm)	
C ₆ H ₁₃ ON Ber.	C 62,61	H 11,3 N 12,17%
Gef. „	62,40	„ 10,65 „ 12,43%

Die petrolätherunlöslichen Säuren bestehen aus Lävulin- und Bernsteinsäure. Durch Behandeln mit Benzol können beide Säuren getrennt werden. Die in Benzol wenig lösliche Bernsteinsäure schmilzt bei 180 bis 182°; sie ist ein sekundäres Oxydationsprodukt der Lävulinsäure¹⁾. Die Lävulinsäure entsteht nicht bei allen Oxydationen; wenn man zu lang mit Kaliumpermanganat behandelt, wird sie vollständig oxydiert, bei zu kurzer Behandlung lässt sie sich von Zwischenprodukten nicht trennen. Zur Isolierung wurde die in Benzol leicht lösliche Säure im Vakuum destilliert, Sdp. 130° bei 12 mm. Da die Krystallisation der geringen Menge schwierig war, wurde die Säure durch Überführen in das Phenylhydrazon, Smp. 106° nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff, und hauptsächlich in das gut krystallisierte p-Nitrophenylhydrazon charakterisiert. (Smp. des p-Nitrophenylhydrazons 172°, Mischprobe²⁾).

4,117 mgr Subst. gaben	8,007 mgr CO ₂ und	2,003 mgr H ₂ O
C ₁₁ H ₁₃ O ₄ N ₃ Ber.	C 52,6	H 5,2%
Gef. „	53,08	„ 6,25%

Wenn man die Oxydation des Ketons nur mit der für 4 Sauerstoffatome berechneten Menge Kaliumpermanganat durchführt, dann erhält man nur geringe Ausbeute an Capronsäure und Lävulinsäure, weil ein Teil des Permanganats zur weiteren Oxydation verbraucht

¹⁾ Auch bei der Oxydation von Capronsäure entsteht Bernsteinsäure, vergleiche Schlussabschnitt.

²⁾ Nach der Literatur liegt der Smp. des Phenylhydrazons bei 107°, der des p-Nitrophenylhydrazons bei 170°.

wird und nebenher bilden sich Zwischenprodukte der Oxydation, die ebenfalls untersucht und als lactonartige Körper festgestellt wurden, deren Analyse und Beschreibung für die Arbeit von keiner Bedeutung ist.

Oxim des Tetrahydro-pyrethrone.

4 gr Keton werden in 30 cm³ Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 5 gr salzsaurem Hydroxylamin und 5 cm³ Wasser, ferner 5 gr Kalilauge in 50 cm³ Wasser gelöst zugegeben. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird in Wasser gegossen, das Oxim in Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Alkohols durch Lösen in Petroläther von geringen Verunreinigungen befreit. Das Oxim ist ein farbloses Öl vom Sdp. 84 bis 85 bei 1/10 mm, Sdp. 100 bis 102° bei 0,4 mm; Ausbeute 4 gr.

	3,752 mgr Subst. gaben 9,889 mgr CO ₂ und 3,837 mgr H ₂ O
	4,937 mgr Subst. gaben 13,007 mgr CO ₂ und 4,910 mgr H ₂ O
	6,550 mgr Subst. gaben 0,468 cm ³ N ₂ (17°, 730 mm)
	4,667 mgr Subst. gaben 0,315 cm ³ N ₂ (17°, 730 mm)
C ₁₁ H ₂₁ ON	Ber. C 72,13 H 11,48 N 7,65%
	Gef. „ 71,93; 71,90 „ 11,44; 11,13 „ 7,87; 7,48%

Isoxim des Tetrahydro-pyrethrone.

Formel III

2,3 gr Oxim, in 4 Portionen geteilt, werden mit etwas mehr als der gleichen Menge konz. Schwefelsäure versetzt und im Reagensglas auf freier Flamme schwach erwärmt, wobei die Masse unter plötzlich heftigem Aufschäumen schwarz wird. Sie wird sofort auf Eis gegossen, das Reagensglas mit Eiswasser ausgespült und die trübe wässrige Lösung zur Gewinnung des Isoxime ausgeäthert. Nach dem Schütteln des Äthers mit Sodalösung und Abdestillieren wird das zurückbleibende Isoxim im Vakuum destilliert. Es ist ein dickflüssiges Öl, das bei 1/10 mm Druck und 120° siedet, bei 0,8 mm bei 130 bis 131°. Ausbeute 1,4 gr (II. Versuch 1,3 gr aus 2,6 gr).

	0,0783 mgr Subst. gaben 0,2066 mgr CO ₂ und 0,0816 mgr H ₂ O
	5,316 mgr Subst. gaben 0,373 cm ³ N ₂ (....., 727 mm)
	0,0975 gr Subst. gaben 7,0 cm ³ N ₂ (19°, 721 mm)
C ₁₁ H ₂₁ ON	Ber. C 72,13 H 11,48 N 7,65%
	Gef. „ 71,99 „ 11,66 „ 7,63; 7,94%

In den wässrigen Anteilen bleibt infolge der teilweisen Spaltung des Isoxime eine geringe Menge Substanz wohl in Form des schwefelsauren Salzes der entsprechenden Aminosäure. Zur Verwertung dieses Nebenproduktes wurde mit Natriumnitrit versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei eine geringe Menge des unten beschriebenen Lactone erhalten wird.

¹⁾ Das obige Isoxim ist danach nicht rein, sondern besteht aus einem Gemisch von zwei Isoximen, wobei das eine, vgl. Formel IV im theoret. Teil, schwerer gespalten wird.

Aufspaltung des Isoxims zu γ -Methyl- δ -amino-decansäure.

Formel VII

Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird das Isoxim in das Salz obiger Aminosäure verwandelt. Nach dem Eindampfen bleibt das salzsaure Salz als zähe, nicht krystallisierte Masse zurück, die sich in Wasser nur trüb löst. Sie wird durch Ausäthern von geringen Mengen neutraler Bestandteile befreit, die bei 80 bis 82° schmelzen und nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung wie das Isoxim haben¹⁾ (Isoxim IV).

3,152 mgr Subst. gaben 8,354 mgr CO₂
 1,389 mgr Subst. gaben 0,092 cm³ N₂ (16°, 730 mm)
 C₁₁H₂₁ON Ber. C 72,13 N 7,63%
 Gef. „ 72,31 „ 7,37%

Beim Eindampfen der ausgeätherten wässrigen Lösung erhält man das salzsaure Salz der Aminosäure, als Syrup; es wurde nicht rein dargestellt, sondern sofort durch Behandeln mit salpetriger Säure in das Lacton verwandelt. Es wurde weiter mit Permanganat oxydiert und dabei Capronsäure erhalten.

Umwandlung der Aminosäure in das Lacton der γ -Methyl- δ -oxy-decansäure.

Formel IX

Das salzsaure Salz der Aminosäure wurde in wässriger Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht das gebildete Lacton allmählich mit Wasserdampf über, und um die Umwandlung der Aminosäure zu vervollständigen, wurde die Behandlung öfters wiederholt. Das Lacton wurde dann in Petroläther aufgenommen und im abs. Vakuum destilliert. Bei den geringen Mengen, 0,3 bis 0,5 gr, konnte kein scharfer Siedepunkt beobachtet werden. Kleine Anteile der Mittelfraktion wurden analysiert.

5,040 mgr Subst. gaben 13,285 mgr CO₂ und 4,71 mgr H₂O
 4,155 mgr Subst. gaben 10,963 mgr CO₂ und 3,803 mgr H₂O
 0,284 gr Subst. verbrauchten in der Wärme 13,8 cm³ 0.1-n. Baryt
 0,200 gr Subst. verbrauchten in der Wärme 10,0 cm³ 0.1-n. Baryt
 0,1804 gr Subst. verbrauchten in der Wärme 7,6 cm³ 0.1-n. Baryt
 C₁₁H₂₀O₂ Ber. C 71,70 H 10,90% Äquiv.-Gew. 184
 Gef. „ 71,91; 72,01 „ 10,46; 10,24% „ 206; 200; 172

Bei der Oxydation des Lactons mit Kaliumpermanganat sollte man wieder Capronsäure und Lävulinsäure erhalten. Die letztere Säure konnte auch sicher durch das p-Nitrophenylhydrazon, Smp. 172°, charakterisiert werden.

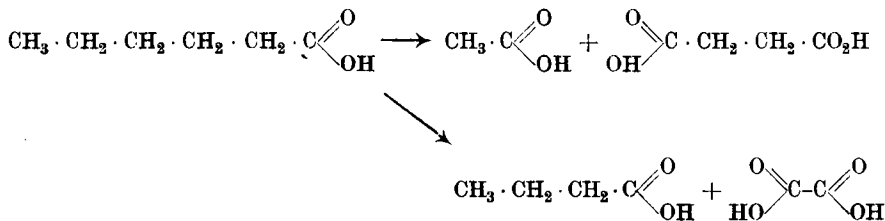
2,210 mgr Subst. gaben 4,269 mgr CO₂ und 1,061 mgr H₂O
 C₁₁H₁₃O₄N₃ Ber. C 52,6 H 5,2%
 Gef. „ 52,70 „ 5,37%

Dagegen wurde die Capronsäure nicht in reinem Zustand erhalten, das Anilid zeigte einen unscharfen tiefen Schmelzpunkt. Es wurden allerdings auch nur sehr geringe Mengen bei der Oxydation verwendet, 0,5 gr.

Oxydation von Capronsäure mit Kaliumpermanganat.

Da bei der Konstitutionsaufklärung des Tetrahydro-pyrethrons die Capronsäure anfangs sehr unrein erhalten wurde, studierten wir das Verhalten dieser Säure gegen Kaliumpermanganat, mit dem Ergebnis, dass sie bei längerem Schütteln angegriffen wird und man ein Säuregemisch erhält, das nach Überführung in das Säureanilid unscharf schmelzende Produkte liefert, Smp. 75 bis 85°. Merkwürdig ist, dass diese Anilide nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther in langen, gut ausgebildeten Nadeln erhalten werden und so scheinbar einheitlich aussehen. Es müssen offenbar Mischkrystalle vorliegen, die allerdings durch Mischen von Capronsäure-anilid mit Valerian- und Buttersäure-anilid nicht zu erhalten waren.

Weiter wurden Bernsteinsäure und Oxalsäure als Oxydationsprodukte beobachtet; die Säure wird also durch Oxydation nicht etwa abgebaut, sondern wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung oxydiert. Eine genauere Untersuchung des Verhaltens von höher molekularen Fettsäuren bei der Oxydation soll noch stattfinden¹⁾.



Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Ev. bedingen sterische Verhältnisse diesen andersartigen Oxydationsverlauf.

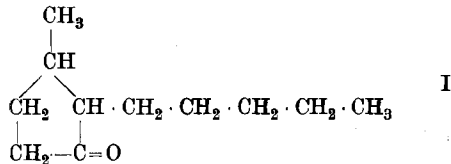
Insektentötende Stoffe V.

**Synthese des Tetrahydro-pyrethrons, des Reduktionsproduktes
des Pyrethrolons**

von **H. Staudinger** und **L. Ruzicka**.

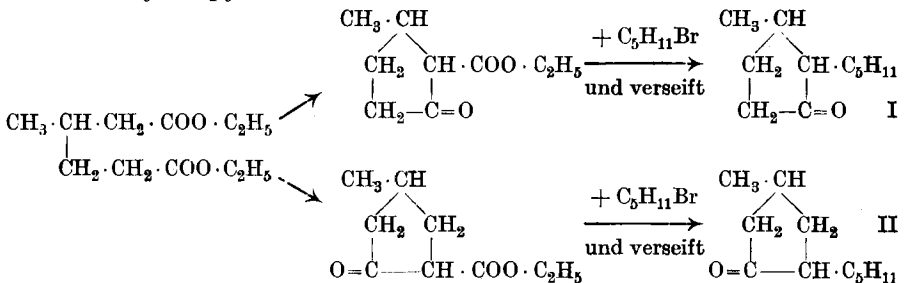
(17. IV. 22.)

Das Tetrahydro-pyrethron wurde als Reduktionsprodukt des Pyrethrolons erhalten, des alkoholischen Bestandteiles der Pyrethrine; nach dem Abbau zu schliessen, ist es ein Methyl-amyl-cyclopentanon folgender Konstitution.



Bei der Bedeutung dieser Verbindung schien es uns wichtig, für die Formulierung auch durch Aufbau einen Beweis zu bringen, und wir stellten deshalb diese Verbindung synthetisch her.

Am einfachsten schien es uns, β -Methyladipinester¹⁾ zu einem Gemisch der Methyl-cyclopentanoncarbonester zu kondensieren²⁾, und daraus durch Einwirken von Amylbromid und nachherige Ketonspaltung ein Gemisch von Ketonen herzustellen, die sich ev. als Semicarbazone trennen liessen. Das eine Semicarbazon sollte identisch mit dem des Tetrahydro-pyrethrons sein.



Es gelang uns auf diese Weise nur, das isomere Produkt zu fassen, da die Kondensation, wie schon *Dieckmann* angibt, hauptsächlich im Sinne der Formel II und nicht der Formel I verläuft.

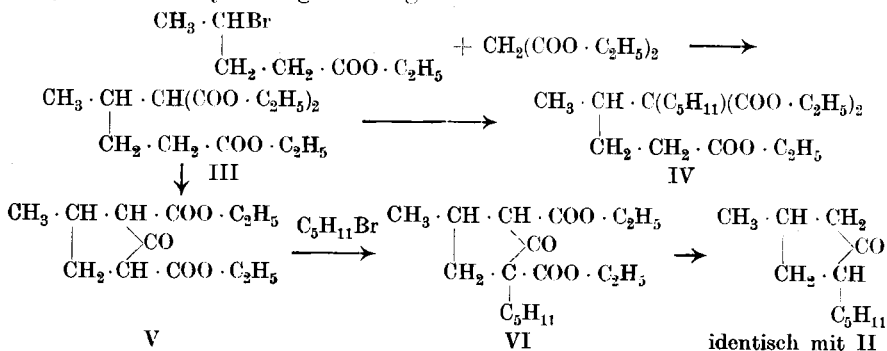
Aus γ -Bromvalerianester und Natriummalonester kann man analog den Kondensationen, die *Noyes*³⁾ durchgeführt hat, den Methyl-

¹⁾ Eine grössere Menge reiner β -Methyladipinsäure verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Direktion der Elberfelder Farbenfabriken.

²⁾ Vgl. *W. Dieckmann* und *A. Groeneveld*, *B.* **33**, 595 (1900).

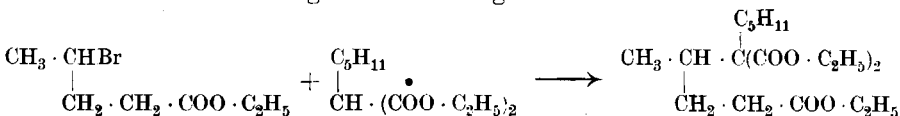
³⁾ *William A. Noyes*, *B.* **33**, 54 (1900).

butan-tricarbonester III herstellen. Nach Einwirken von Amylbromid sollte man daraus den Methyl-amyl-butantricarbonester IV erhalten können, und durch Ringschluss der daraus gewonnenen β -Methyl- α -amyl-adipinsäure das Methyl-amyl-cyclopentanon; dies war nicht möglich, da die Amylierung zu träg verläuft.

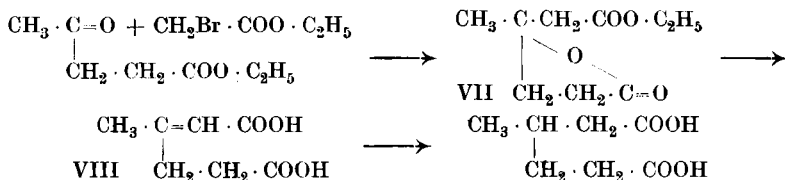


Vielmehr entsteht bei der Einwirkung von Natriumalkoholat-lösung und Amylbromid auf III primär eine Kondensation zu einem Methylcyclopentanon-dicarbonester V. In diesem wird dann Amylbromid substituiert; bei der Ketonspaltung erhält man so ein isomeres Methyl-amyl-cyclopentanon, das identisch ist mit dem obigen Produkt II, also verschieden von dem Tetrahydro-pyrethron I.

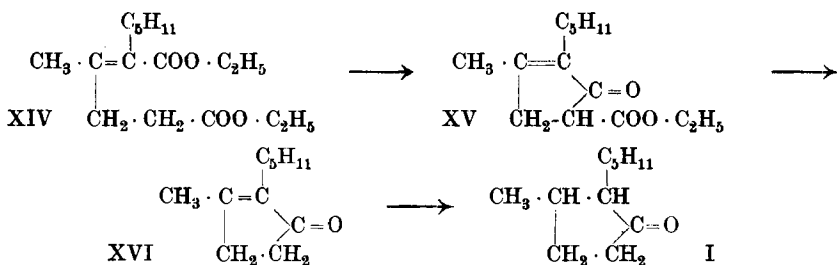
Die Kondensation von Amylmalonester mit Bromvalerianester, die zur β -Methyl- α -Amyl-valeriansäure führen sollte, verläuft zu träg, so dass auch dieser Weg keinen Erfolg hatte.



Schliesslich gelang uns die Synthese auf folgendem etwas umständlichen Weg. Nach *Duden* und *Freytag*¹⁾ lässt sich Bromessigester mit Lävulinester bei Gegenwart von Zink zu dem Lacton des β -Methyl- β -oxy-adipinesters VII kondensieren. Dieses lässt sich durch Reduktion nicht direkt in die Methyladipinsäure verwandeln; die Überführung gelingt aber auf einem Umweg. Das Dinatriumsalz der β -Methyl- β -oxy-adipinsäure geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in die Methyl-buten-dicarbonsäure VIII über, die durch Reduktion in die β -Methyl-adipinsäure verwandelt werden kann.



¹⁾ Vgl. *P. Duden* und *Freytag*, B. 36, 953 (1903).



Merkwürdigerweise lässt sich nun dieses nicht nach der *Paal'schen* Methode zu dem Tetrahydro-pyrethron reduzieren; die Doppelbindung nimmt hier wie in andern Fällen infolge der zweifachen Substitution schwer Wasserstoff auf. Die Reduktion gelingt nur nach *Sabatier* beim Überleiten eines Keton-Wasserstoffgemisches über Nickel bei 240°. Das so erhaltene 3-Methyl-2-amyl-cyclopentanon (I) ist in allen Punkten vollständig identisch mit dem inaktiven Tetrahydro-pyrethron; so ist dessen Konstitution sicher erwiesen.

Experimenteller Teil.

Überführung des Methyl-cyclopentanoncarbonesters in 3-Methyl-5-amyl-cyclopentanon. (Formel II).

β -Methyladipinester wurde entsprechend den *Dieckmann'schen* Angaben zu dem Gemisch der beiden isomeren Methyl-cyclopentanoncarbonester kondensiert: 10 gr des Estergemisches wurden mit 1 gr Natrium, das in 20 cm³ Xylol pulverisiert war, in das Natriumsalz verwandelt, dann 7 gr normales Amylbromid zugesetzt und 48 Stunden bis zum Sieden erhitzt auf ca. 150°. Nach dem Aufarbeiten wurden 8 gr eines Esters, der bei ca. 160° unter 12 mm siedet, erhalten. Ohne denselben weiter zu untersuchen, wurde er durch dreitägiges Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 150—160° gespalten, und so ca. 3 gr 3-Methyl-5-amyl-cyclopentanon erhalten; farblose Flüssigkeit vom Sdp. 107—109° bei 14 mm.

0,0867 gr Subst. gaben 0,2493 gr CO₂ und 0,0909 gr H₂O
 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 78,57 H 11,91%
 Gef. „ 78,45 „ 11,73%

Das Semicarbazon dieses Ketons schmilzt unscharf bei 120—135°. Das obige Keton ist wahrscheinlich ein Gemisch des 3-Methyl-5-amyl-cyclopentanons (II) und des 2-Amyl-3-methyl-cyclopentanons (I), wobei der erstere Körper weit überwiegt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde ein Semicarbazid vom Smp. 147—148° erhalten, während das Semicarbazon des Tetrahydro-pyrethrons (I) bei 160° schmilzt.

0,4801 gr Subst. gaben 1,127 gr CO₂ und 0,432 gr H₂O
 0,3123 gr Subst. gaben 0,7293 gr CO₂ und 0,2955 gr H₂O
 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}_3$ Ber. C 64,00 H 10,26%
 Gef. „ 64,01; 63,72 „ 10,02; 10,44%

Mittels Nitrophenylhydrazin wurde ein bei 134—135° schmelzendes Nitrophenylhydrazon erhalten, während das isomere Nitrophenylhydrazon des Tetrahydro-pyrethrone bei 87° schmilzt.

0,1045 gr Subst. gaben 0,2568 gr CO₂ und 0,0766 gr H₂O
 C₁₇H₂₅O₂N₃ Ber. C 67,33 H 8,30%
 Gef. „ 67,05 „ 8,20%

Synthese des β-Methylbutan-α,α,δ-tricarbonesters.

Formel III.

Zu einer Lösung von 11,2 gr Natrium in 200 cm³ Alkohol werden 80 gr Malonester, dann 95 gr γ-Bromvalerianester¹⁾ zugegeben und 36 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zum Aufarbeiten wird der Alkohol abdestilliert, das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Der Ester wird im Vakuum fraktioniert. Ausbeute ca. 50 gr. Sdp. ca. 125—135° im absoluten Vakuum. Die Ausbeute an dem Rohester wird bei längerem Erhitzen nicht vermehrt, ebenso nicht beim Erhitzen im Bombenrohr auf höhere Temperatur. Der Rohester besteht aus einem Gemisch von Methylbutan-tricarbonester und wenig 3-Methyl-cyclopentanon-dicarbonester (V), der durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Natronlauge abgetrennt werden kann. Der reine Methylbutan-tricarbonester zeigt keine Ferrichloridreaktion; er wird beim Kochen mit konz. Salzsäure zu β-Methyladipinsäure verseift. Farbloses Öl vom Sdp. ca. 135° bei 0,4 mm.

0,1232 gr Subst. gaben 0,2632 gr CO₂ und 0,0894 gr H₂O
 C₁₄H₂₄O₆ Ber. C 58,3 H 8,3%
 Gef. „ 58,29 „ 8,12%

Die sauren Anteile erweisen sich durch Ferrichloridreaktion als Methyl-cyclopentanon-carbonester; wohl infolge teilweiser Verseifung destillieren sie nicht ganz einheitlich. Die niedrig siedenden Teile bestehen wahrscheinlich aus Methyl-cyclopentanon-monocarbonester, die höher siedenden aus Dicarbonester. Von einer Untersuchung und Trennung wurde abgesehen; beide Ester werden durch Kochen mit konz. Salzsäure in 3-Methyl-cyclopentanon übergeführt, das durch das Semicarbazon (Smp. 184°)²⁾ und das Nitrophenylhydrazon (Smp. 154—155°) identifiziert wurde.

γ-Bromvalerianester und substituierte Malonester.

Die geringen Ausbeuten an Kondensationsprodukt bei der Reaktion zwischen Bromvalerianester und Natriummalonester beruhen darauf, dass der erstere zum Teil in Valerolacton zurückverwandelt wird.

¹⁾ Den Ester erhält man sehr leicht nach den Angaben von *Noyes* (C. 1903, II 1425), indem man in eine Lösung von Valerolacton in der sechsfachen Menge von abs. Alkohol ca. das Doppelte der berechneten Menge Bromwasserstoff einleitet. Nach 12-stündigem Stehen wird eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt, und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich der Ester als schweres Öl abscheidet, das im Vakuum von 11 mm bei 88 bis 90° siedet. Ausbeute ca. 80%.

²⁾ *N. Zelinsky*, B. 30, 1542 (1897); Smp. 184—185°.

Diese Reaktion tritt mehr in den Vordergrund, wenn man Methylmalonester, noch stärker, wenn man Propylmalonester mit Bromvalerianester zu kondensieren versucht. Hierbei bildet sich hauptsächlich Valerolacton; Kondensationsprodukte wurden nur in geringer Menge erhalten. Dieselben sind nicht einheitlich, sondern bestehen zum Teil, infolge sekundärer Kondensation, auch aus Cyclopentanonderivaten. Sie wurden nicht im reinen Zustand isoliert, sondern als rohe Reaktionsprodukte mit konz. Salzsäure verseift und so aus dem mit Methylmalonester erhaltenen Reaktionsprodukt etwas 1,2-Dimethylcyclopentanon gewonnen, das durch das Nitrophenylhydrazon (Smp. 161° aus Methylalkohol) charakterisiert wurde.

Schliesslich wurde n. Amylmalonester, Sdp. 134° bei 12 mm, in Natriumäthylatlösung mit Bromvalerianester zu kondensieren versucht, aber auch nach langem Kochen trat keine Kondensation ein. Beim Aufarbeiten wurde neben Valerolacton Amylmalonester zurück-erhalten und es waren nur Spuren von höher siedenden Anteilen gewonnen worden. Eine Kondensation zu Methyl-amylicyclopentanondicarbonester war also nur spurweise eingetreten.

Methylbutan-tricarbonester (III) und Amylbromid.

Synthese des 3-Methyl-5-amylicyclopentanons, vergl. Formel VI und II.

Die Einwirkung von Amylbromid auf den Methylbutan-tricarbonester in Natriumäthylatlösung erfolgt sehr träg; man bringt am besten die Reaktion durch Erhitzen auf 120° zu Ende. Die Reaktionsprodukte sind nicht einheitlich, sondern ausser unverändertem Ester und etwas unreinem Amyl-methylbutan-tricarbonester entstehen infolge der kondensierenden Wirkung des Natriumäthylats auch Cyclopentanonderivate; und zwar nicht nur Methylcyclopentanondicarbonester V, sondern auch Methyl-amylicyclopentanondicarbonester VI, der durch Verseifen mit konz. Salzsäure in das 3-Methyl-5-amylicyclopentanon übergeführt wurde.

6,5 gr Methylbutan-tricarbonester und 3,3 gr n. Amylbromid werden durch dreitägiges Erhitzen auf 120° mit einer Lösung von 0,6 gr Natrium in 20 cm³ Alkohol kondensiert. Nach dem Aufarbeiten wird das erhaltene Öl im absoluten Vakuum fraktioniert. Zwischen 115—119° geht der unveränderte Ester und das entsprechende Cyclopentanonderivat über, dann 2 gr Ester vom Sdp. 130—140°. Die sämtlichen Fraktionen zeigen Ferrichloridreaktion. Zur Analyse kam ein Produkt, das bei nochmaligem Destillieren bei 134—137° unter 0,2 mm siedete und nicht ganz reinen Methyl-amylicyclopentanondicarbonester darstellt.

0,1133 gr Subst. gaben 0,2670 gr CO₂ und 0,0940 gr H₂O

0,1369 gr Subst. gaben 0,3230 gr CO₂ und 0,1136 gr H₂O

C₁₉H₃₄O₆ Ber. „ 63,68 H 9,50%

Gef. „ 64,30; 64,22 „ 9,27; 9,28%

Nimmt man, um bessere Ausbeuten zu erzielen, bei der Kondensation mehr Natriumäthylat, so werden fast ausschliesslich Cyclopentanonderivate erhalten.

Zur Aufarbeitung wird der rohe Ester nicht gereinigt, sondern direkt mit konz. Salzsäure verseift; dabei wurde neben etwas Methyladipinsäure eine ölige Säure erhalten, deren Analysenwerte nicht mit denjenigen der Methyl-amyl-adipinsäure übereinstimmten. An neutralen Bestandteilen entstand etwas 3-Methyl-cyclopentanon und 3-Methyl-5-amyl-cyclopentanon, das bei ca. 100° unter 15 mm siedet und sich leicht von dem Methyl-cyclopentanon und höher siedenden Teilen trennen liess. Zur Charakterisierung wurde es in das Semicarbazon verwandelt, das bei 144° nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz, Mischprobe mit dem oben hergestellten Produkt 144°, (Smp. des Semicarbazons des 2-Amyl-3-methyl-cyclopentanons 160°); ferner wurde das Nitrophenylhydrazon hergestellt, das man aus Alkohol in gelben Krystallnadelchen vom Smp. 134—135° erhält, die beim mehrtägigen Stehen an der Luft verschmieren. (Smp. des Nitrophenylhydrazons des 2-Amyl-3-methyl-cyclopentanons 87°).

Versuche mit Lävulinester.

γ-Lacton der β-Oxy-β-methyl-adipinestersäure.

Formel VII.

Dieses Lacton erhält man besser als nach der bisherigen Methode¹⁾, wenn man nach *O. Wallach*²⁾ in Benzollösung kondensiert. Eine Lösung von 40 gr Bromesigester und 26 gr Lävulinester in 30 cm³ Benzol lässt man zu 18 gr mit Jod aktiviertem Zink laufen; dabei tritt heftige Reaktion ein. Ausbeute 16 gr Ester vom Sdp. 165—170° bei 15 mm. Der Ester lässt sich weder durch Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung, noch mit Zink und Eisessig, Zink und Schwefelsäure, kolloides Palladium und Wasserstoff, noch durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120—150° reduzieren. Die β-Methyladipinsäure wurde in keinem Fall erhalten.

Der Ester wurde durch Verseifen mit 25-proz. Kali auf dem Wasserbad in die Lactonsäure übergeführt, die durch Destillation gereinigt werden konnte. (Sdp. 155° bei ca. 0,2 mm, 205° bei 15 mm)³⁾.

Das optisch aktive γ-Lacton der β-Oxy-β-methyladipinsäure ist schon von *Semmler*⁴⁾ als feste Substanz vom Smp. 60—65° erhalten worden. Unsere Säure wurde nicht fest, sondern blieb dickflüssig,

¹⁾ Vergl. *E. Fischer* und *Speier*, B. 28, 3257 (1895).

²⁾ *O. Wallach*, Terpene und Campher, Leipzig 1909; S. 145.

³⁾ Als Nebenprodukt wurden geringe Mengen einer ungesättigten Säure, wohl eine Methyl-buten-carbonsäure, erhalten, die bei ca. 200° siedet. Diese Säure dürfte aus der entsprechenden Oxyssäure durch Wasser- und Kohlendioxydabspaltung entstanden sein.

⁴⁾ Vgl. B. 25, 3516 (1892).

ev. ist sie durch geringe Mengen von β -Methyl-buten-dicarbonssäure verunreinigt; daraufhin deutet, dass sie von Permanganat leicht oxydiert wird. Nach Analyse und Titration liegt aber zum grössten Teil das Lacton, nicht die ungesättigte Säure vor.

0,0951 gr Subst. gaben 0,1863 gr CO_2 und 0,0555 gr H_2O

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ Ber. C 53,17 H 6,33%

Gef. „ 53,44 „ 6,53%

0,209 gr Subst. verbrauchten in der Kälte 14,7 cm^3 0,1-n. NaOH

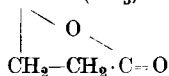
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ Äquiv.-Gew. Ber. 158 Gef. 144.

0,209 gr Subst. verbrauchten in der Wärme 27,2 cm^3 0,1-n. NaOH

$\frac{1}{2}$ $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ Äquiv.-Gew. Ber. 79 Gef. 77

Das Lacton lässt sich ebenfalls nicht durch die oben angegebenen Reduktionsmittel zu β -Methyladipinsäure reduzieren. Man kann diese dagegen leicht erhalten, wenn man das Lacton durch die berechnete Menge Natronlauge in das Dinatriumsalz der β -Methyl- β -oxy-adipinsäure verwandelt und dieses durch vierstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 150° unter Wasserabspaltung in das Natriumsalz der β -Methyl-buten-dicarbonssäure überführt. Diese ungesättigte Säure, die nicht in reinem Zustande dargestellt wurde, lässt sich leicht nach der *Paal-Skita*'schen Methode, oder auch langsam mit Natriumamalgam in β -Methyladipinsäure überführen.

γ -Lacton der α, β -Dimethyl- β -oxy-adipinestersäure.



Der Lactonester wurde wie der vorige aus 20 gr α -Brompropionester, 16 gr Lävulinester, 20 cm^3 Benzol und 7 gr mit Jod aktiviertem Zink hergestellt. Nach der ersten stürmischen Reaktion wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad gekocht, und dann das Reaktionsprodukt zum Aufarbeiten bei 0° in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und der Ester im Vakuum destilliert. Ausbeute 8 gr vom Sdp. $155\text{--}160^\circ$ bei 12 mm. Im reinen Zustand ist er ein farbloses Öl, das gegen Brom gesättigt, also nicht mit ungesättigtem Ester verunreinigt ist, der durch Wasserabspaltung aus dem ursprünglichen Oxy-ester entstanden sein könnte, Sdp. 155° bei 12 mm.

0,1280 gr Subst. gaben 0,2818 gr CO_2 und 0,00914 gr H_2O

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Ber. C 60,0 H 8,00%

Gef. „ 60,06 „ 7,99%

Der Ester wird durch Verseifen mit Kalilauge in die entsprechende Lactonsäure übergeführt, die beim Stehen im Vakuum zu weissen Krystallen erstarrt, Smp. $102\text{--}103^\circ$ aus Benzol. Die Lactonsäure ist gesättigt, entfärbt Brom und Permanganat nicht, und ist darnach mit ungesättigter Säure nicht verunreinigt.

0,1102 gr Subst. gaben 0,2260 gr CO₂ und 0,0698 gr H₂O

C₈H₁₂O₄ Ber. C 55,8 H 7,0%
Gef. „ 55,90 „ 7,09%

0,1170 gr Subst. verbrauchten in der Kälte 6,65 cm³ 0,1-n. Alkali

C₈H₁₂O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 172 Gef. 176

0,1170 gr Subst. verbrauchten in der Wärme 13,7 cm³ 0,1-n. Alkali

1/2 C₈H₁₂O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 86 Gef. 85,5

Die Lactonsäure wie der Ester konnten weder durch Natrium-amalgam in saurer oder alkalischer Lösung, noch durch Wasserstoff und kolloides Palladium zur Dimethyladipinsäure reduziert werden.

γ-Lacton der α-Amyl-β-methyl-β-oxy-adipinestersäure.

Formel IX.

Der zur Synthese nötige α-Bromheptylester wurde nach der *Volhard'schen* Methode aus Heptylsäure gewonnen; farbloses Öl vom Sdp. 106—107° bei 12 mm. Eine Lösung von 75 gr Bromheptylester, 45 gr Lävulinester und 60 cm³ Benzol wurden zu 22 gr mit Jod aktiviertem Zink langsam zulaufen gelassen. Nachdem die Reaktion durch Erhitzen eingeleitet war, ging sie von selbst ziemlich stürmisch weiter. Schliesslich wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das erhaltene neutrale Öl im Vakuum destilliert. Zwischen 85° und 110° bei 12 mm ging ein beträchtlicher Vorlauf über, der aus einem Gemisch von Heptylester und Lävulinester bestand¹⁾. Der gesuchte Lactonester, ein farbloses dickes Öl, siedet bei 130° unter 0,1 mm Druck, Ausbeute 35%. Er ist gegen Brom nur schwach ungesättigt, demnach nur wenig mit dem Methyl-amyl-buten-dicarbonester verunreinigt.

0,1221 gr Subst. gaben 0,2920 gr CO₂ und 0,1020 gr H₂O

C₁₄H₂₄O₄ Ber. C 65,63 H 9,4%
Gef. „ 65,25 „ 9,34%

Der Ester lässt sich wie die früheren Lactonester nicht reduzieren.

Wir erhitzen ihn während längerer Zeit auf 200°, ferner destillierten wir ihn rasch unter Atmosphärendruck, in der Hoffnung, dass sich der Lactonester in die Methyl-amyl-buten-dicarbonestersäure (entsprechend Formel XI) umlagere, aber ohne Erfolg.

Als Adipinesterderivat könnte er sich event. mit Natrium zu einem Cyclopentanonderivat kondensieren lassen. 2,2 gr Lactonester wurden mit 0,4 gr gepulvertem Natrium und 5 cm³ Xylol 2 Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde mit 20-proz. Schwefelsäure 3 Stunden gekocht, wobei durch eine weitere Spaltung das primäre Kondensationsprodukt in 3-Methyl-2-amyl-cyclopentanon, — das Tetrahydro-pyrethron — hätte übergehen müssen. Dieser Körper wurde nicht gefunden, sondern nur hochsiedende Substanzen, die nicht untersucht wurden.

¹⁾ Ev. durch Spaltung des Amyl-methyl-oxy-adipinesters entstanden.

Verseifung des Lactons der α -Amyl- β -methyl- β -oxy-adipinesterssäure.

45 gr des Lactonesters werden durch zweistündiges Erhitzen mit 350 cm³ 25-proz. Kalilauge auf dem Wasserbad verseift. Die beim Ansäuern sich ausscheidenden Säuren werden in Äther aufgenommen; im Wasser bleibt eine grössere Menge Lävulinsäure gelöst, die als Nitrophenylhydrazon charakterisiert wurde.

Die in Äther aufgenommenen Säuren lassen sich durch Vakuumdestillation trennen, und zwar wurden 11 gr Heptylsäure aus den bei 120° unter 12 mm siedenden Teilen, 8,5 gr Methyldecylensäure aus den bei 160—170° unter 12 mm siedenden Teilen erhalten. Zum Schluss wurde im absoluten Vakuum weiter destilliert; bei 170—180° unter ca. 0,1 mm gehen 10 gr des Lactons der β -Methyl- α -amyl- β -oxy-adipinsäure als dickes Öl über.

Bei der Verseifung ist also über die Hälfte des Lactons in Heptylsäure und Lävulinsäure gespalten worden, während ca. $\frac{1}{4}$ zur gewünschten Säure verseift wurde.

Das Lacton der Methyl-amyl-oxy-adipinsäure erstarrt beim Stehen und Reiben zu einer weissen Krystallmasse, die in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich ist, und aus einem Gemisch von beiden Lösungsmitteln umkrystallisiert werden kann; Smp. 86—87°. Der Körper ist gegen Brom und Permanganat gesättigt.

0,1105 gr Subst. gaben 0,2570 gr CO₂ und 0,0888 gr H₂O

C₁₂H₂₀O₄ Ber. C 63,17 H 8,77%
Gef. „ 63,46 „ 8,99%

0,1440 gr Subst. verbrauchten in der Kälte 6,23 cm³ 0,1-n. Alkali

C₁₂H₂₀O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 228 Gef. 233

0,1440 gr Subst. verbrauchten in der Wärme 13,1 cm³ 0,1-n. Alkali

$\frac{1}{2}$ C₁₂H₂₀O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 114 Gef. 110

Die Lactonsäure konnte durch Reduktion nicht in β -Methyl- α -amyl-adipinsäure verwandelt werden.

Es wurde weiter versucht, das Dinatriumsalz der Methyl-amyl-oxy-adipinsäure durch Erhitzen und Wasserabspaltung in die Methyl-amyl-buten-dicarbonsäure überzuführen, die dann wieder hätte reduziert werden können. Das Dinatriumsalz bleibt aber bei 115° zum Teil unverändert, bei höherem Erhitzen geht es unter Wasser- und Kohlendioxydabspaltung in die Methyldecylensäure über, die durch Verwandeln in die Methyldecansäure und dann in das krystallisierte Naphthylamid charakterisiert wurde. Dieselbe Methyldecylensäure ist auch beim Verseifen des entsprechenden Oxyesters aufgetreten.

γ -Methyl- γ , δ -decylensäure.

Formel XII.

Diese Säure wurde als dickes, fast farbloses Öl von eigenlichem Geruch, der an den der gewöhnlichen Undecylensäure erinnert,

erhalten. Sie reagiert mit Brom und Permanganat. Sdp. 160—163° bei 15 mm.

0,0940 gr Subst. gaben 0,2464 gr CO₂ und 0,0930 gr H₂O

C₁₁H₂₀O₂ Ber. C 71,70 H 10,87%
Gef. „ 71,52 „ 11,07%

0,0972 gr Subst. verbrauchten 5,4 cm³ 0,1-n. Alkali
Äquiv.-Gew. Ber. 184 Gef. 180

Zur Charakterisierung wurde die Säure mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung in das Chlorid übergeführt, das durch Vakuumdestillation gereinigt, aber nicht weiter untersucht wurde. Die Säureanilidderivate, die aus dem Chlorid hergestellt wurden, krystallisieren schlecht und sind in organischen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich. Das p-Toluidid schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig tiefsiedendem Petroläther bei 44—45°, das α-Naphtylamid ebenfalls nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 63—64°.

Oxydation der Methyldecylensäure. Man sollte erwarten, dass die Methyldecylensäure durch Kaliumpermanganat glatt in Lävulinsäure und Capronsäure übergeführt würde. Wir nahmen verschiedene Oxydationen der Säure vor, und zwar mit der berechneten Menge wie mit einem Überschuss von Permanganat, und liessen in letzterem Fall kürzere und längere Zeit stehen. Beim Aufarbeiten durch Zusatz von schwefliger Säure und nachheriges Extrahieren der Säure wurden immer Bernsteinsäure und Lävulinsäure (charakterisiert durch Nitrophenylhydrazon) als Oxydationsprodukte aufgefunden. Die Fettsäuren, die durch Petroläther leicht abgetrennt werden konnten, wurden nach der Überführung in Säurechloride (mittels Thionylchlorid) in die Säureanilide verwandelt. Dabei konnte nie ein scharf schmelzendes Capronsäureanilid erhalten werden (Smp. des Capronsäureanilids 98—99°), sondern Gemische von Säureaniliden, die viel tiefer schmolzen, Smp. ca. 70—75°. In einem Fall konnte sicher Buttersäureanilid nachgewiesen werden, Smp. 90° (Mischprobe). Dies ist auffallend, da Capronsäure selbst durch Permanganat nicht in Buttersäure übergeführt werden konnte. Aber auch bei andern Körpern, die sicher eine Kette von 5 Kohlenstoffatomen besitzen, trat Buttersäure als Oxydationsprodukt auf. So wurde sie aus dem Lacton der γ-Methyl-δ-oxy-nonan-α-carbonsäure¹⁾ gewonnen; unscharf schmelzende Capronsäureanilide entstanden in der Regel auch bei der Oxydation des 3-Methyl-2-amylcyclopentanons, des Tetrahydro-pyrethrons.

γ-Methyldecansäure.

Diese Säure wird aus der vorigen sehr leicht nach der *Paal-Skitaschen* Reduktion erhalten. Sie ist gegen Brom und Kaliumpermanganat beständig und stellt ein farbloses Öl vom Sdp. 150—152° bei 12 mm dar.

0,0877 gr Subst. gaben 0,2274 gr CO₂ und 0,0940 gr H₂O

C₁₁H₂₂O₂ Ber. C 70,89 H 11,85%
Gef. „ 70,74 „ 11,99%

¹⁾ Vgl. Insektentötende Stoffe IV.

Auch hier wurden zur Charakterisierung der Säure einige Säureanilinderivate hergestellt, welche wie die der Methyldecylensäure in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind und wenig zur Krystallisation neigen. Das Chlorid der Säure wurde mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung gewonnen, daraus das p-Toluidid (Smp. 34—36°) aus niedrig siedendem Petroläther, das α -Naphtylamid (Smp. 61—62°) aus Petroläther.

Versuche zur Umwandlung des δ -Lactons der γ -Methyl- δ -oxy-nonan- α -carbonsäure in die γ -Methyl- γ , δ -decylensäure.

Dieses Lacton, das als letztes Abbauprodukt aus dem Tetrahydro-pyrethron erhalten wurde¹⁾, hätte durch Umlagerung in die obige ungesättigte Säure übergehen sollen, womit ein sicherer Beweis für die Konstitution des Pyrethrolons gegeben wäre. Eine Umlagerung des δ -Lactons findet aber beim Erhitzen des Lactons nicht statt, wenigstens nicht in beträchtlichem Mass. Wir erhitzen weiter das Bariumsalz der Oxysäure im absoluten Vakuum auf 160°; auch dabei trat keine Wasserabspaltung ein, sondern es destillierte unverändertes Lacton. Der Rückstand bestand wesentlich aus Bariumhydroxyd; also hat sich das Bariumsalz unter Lactonbildung und nicht unter Wasserabspaltung zersetzt.

Kondensation von Lävulinester mit α -Bromheptylester bei höherer Temperatur.

Kondensiert man die beiden Ester, wie vorher beschrieben, mittels Zink, erhitzt aber nach der Kondensation längere Zeit auf 150°, so bilden sich teilweise Methyl-amyl-buten-dicarbon säurederivate, die dann zu einer Synthese des gesuchten Tetrahydro-pyrethrons führen.

318 gr Bromheptylester und 182 gr Lävulinsäure-ester werden nach Verdünnung mit 200 gr Benzol zu 100 gr Zink zulaufen gelassen, nach Beendigung der Reaktion wird unter Abdestillieren des Lösungsmittels ca. 4 Stunden auf 150° erhitzt. Die dicke Masse wird durch Eintragen in Eis und verdünnte Schwefelsäure aufgearbeitet, das entstandene Öl in Äther aufgenommen, und mit Sodalösung daraus 55 gr eines Säuregemisches extrahiert. Beim Fraktionieren liess sich dasselbe in Heptylsäure (25 gr; Sdp. 115—120° bei 12 mm), unreine γ -Methyldecylensäure (4 gr) und β -Methyl- α -amyl-buten-dicarbon-estersäure (11 gr; Sdp. 145—170° bei 0,2 mm), endlich in unreines Lacton der β -Methyl- α -amyl- β -oxy-adipinsäure (ca. 10 gr; Sdp. über 170°) zerlegen.

Die Destillation der neutralen Teile hatte folgendes Resultat:

Sdp. 75—110° bei 12 mm, 145 gr eines Gemisches von Heptylester und Lävulinester. Die Ester sind bromfrei; ihre reichliche Bildung ist wohl auf einen Zerfall des Methyl-amyl-oxy-adipinesters zurückzuführen.

¹⁾ Vgl. Insektentötende Stoffe IV.

Sdp. 110—170° bei 12 mm, 6 gr Zwischenlauf stark ungesättigt, ev. Methyldecylenester, der nicht weiter untersucht wurde.

Sdp. 128—155° bei 0,9 mm, 103 gr besteht aus einem Gemisch von β -Methyl- α -amyl-buten-dicarbonester und dem Lacton der β -Methyl- α -amyl- β -oxy-adipinestersäure. Die Trennung ist wegen der ziemlich nahen Siedepunkte nicht möglich.

β -Methyl- α -amyl-buten-dicarbonestersäure.

(Formel XI).

Diese Estersäure (Sdp. 150° unter 0,4 mm Druck) stellt ein farbloses Öl dar, das gegen Brom und Kaliumpermanganat stark ungesättigt ist.

0,1224 gr Subst. gaben 0,2948 gr CO₂ und 0,1010 gr H₂O

C₁₄H₂₄O₄ Ber. C 65,63 H 9,4%

Gef. „ 65,70 „ 9,27%

0,0876 gr Subst. verbrauchten in der Kälte 3,5 cm³ 0,1-n. Baryt

C₁₄H₂₄O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 256 Gef. 250

0,0876 gr Subst. verbrauchten in der Wärme (also nach Verseifen des Esters)

6,5 cm³ 0,1-n. Baryt

$\frac{1}{2}$ C₁₄H₂₄O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 128 Gef. 135

Die Estersäure war weder mit Wasserstoff (auch unter 1½ Atm. Druck) nach der *Paal-Skita*'schen Methode, noch mit Natriumamalgam, in die Methyl-amyl-adipin-estersäure zu verwandeln. Die Äthylenglücke ist hier wegen der Disubstitution entsprechend früheren Erfahrungen wenig reaktionsfähig.

Der β -Methyl- α -amyl-buten-dicarbonensäure-diäthylester wurde wegen der Kostbarkeit der Substanz aus dem Natriumsalz mit Methyljodid hergestellt. Farbloses Öl vom Sdp. 170—180° bei 15 mm.

0,1003 gr Subst. gaben 0,2483 gr CO₂ und 0,0895 gr H₂O

C₁₆H₂₈O₄ Ber. C 67,6 H 9,8%

Gef. „ 67,56 „ 9,98%

Auch der Ester liess sich nach der *Paal-Skita*'schen Methode nicht zu Methyl-amyl-adipinester reduzieren.

3-Methyl-2-amyl-cyclopentenon.

Formel XVI.

2,5 gr des Methyl-amyl-buten-dicarbonesters in 5 cm³ Xylol werden mit 0,4 gr Natriumpulver 2 Std. gekocht, wobei sich die Natriumverbindung des Methylamyl-cyclopentenon-carbonesters als weisses Salz abscheidet. Ohne das primäre Kondensationsprodukt zu isolieren, wird das abfiltrierte Natriumsalz sofort durch dreistündiges Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure verseift, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und nach dem Schütteln mit Sodalösung und Trocknen im Vakuum destilliert. Es wird so ca. $\frac{1}{3}$ gr 3-Methyl-2-amyl- Δ 2,3-cyclopentenon erhalten, ein farbloses Öl, das bei 12 mm bei 115—117° siedet. Die höher siedenden Teile wurden nicht untersucht.

0,1075 gr Subst. gaben 0,3129 gr CO₂ und 0,1073 gr H₂O

C₁₁H₁₈O Ber. C 79,52 H 10,84%

Gef. „ 79,57 „ 11,16%

Das Keton nimmt in Schwefelkohlenstofflösung ziemlich langsam Brom auf, durch Kaliumpermanganat dagegen wird es sofort oxydiert.

Mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung reagiert das ungesättigte Keton nur langsam; das Semicarbazon scheidet sich erst bei mehrtägigem Stehen aus¹⁾; weisse Krystalle vom Smp. 175—176° aus Benzol. Durch Erhitzen mit einer konzentriert wässrigen Lösung von Kaliumbisulfat wird es gespalten, dabei findet keine Umlagerung statt, wie durch Rückverwandlung des Ketons in das Semicarbazon gezeigt werden konnte.

0,1198 gr Subst. gaben 0,2834 gr CO₂ und 0,1020 gr H₂O
 $C_{12}H_{21}ON_3$ Ber. C 64,59 H 9,42%
 Gef. „ 64,54 „ 9,52%

Das p-Nitrophenylhydrazon scheidet sich nach Zusatz einer wässrigen Lösung von salzsaurem Nitro-phenylhydrazin zu einer alkoholischen Lösung des Ketons nach einigen Stunden in rotgefärbten Nadeln aus; Smp. 118—119° aus Methylalkohol. Beim Aufbewahren ist es haltbar, zum Unterschied von dem gelben Nitrophenylhydrazon des 3-Methyl-2-amyly-cyclopentanons, das nach einigen Tagen verschmiert:

0,1161 gr Subst. gaben 0,2900 gr CO₂ und 0,0824 gr H₂O
 0,1015 gr Subst. gaben 0,2533 gr CO₂ und 0,0715 gr H₂O
 $C_{17}H_{29}O_2N_3$ Ber. C 67,76 H 7,64%
 Gef. „ 68,14; 68,10 „ 7,94; 7,87%

3-Methyl-2-amyly-cyclopentanon (Synthese des Tetrahydro-pyrethrins).
 Formel I.

Durch Reduktion des Methyl-amyly-cyclopentenons sollte sich das gesuchte Methyl-amyly-cyclopentanon herstellen lassen. Das ungesättigte Keton lässt sich aber, wie die Methyl-amyly-buten-dicarbon-säurederivate, nach der *Paal-Skita'schen* Methode nicht reduzieren. Glatt gelingt dies dagegen nach *Sabatier*, wenn man die Dämpfe des Ketons mit Wasserstoff gemischt zweimal über Nickel bei 240—250° leitet; das gesättigte Keton siedet unter 12 mm bei 100—105°, Sdp. des ungesättigten Ketons 115—117°. Bei der geringen Menge, — es konnten nur 2 gr des ungesättigten Ketons reduziert, und daraus ca. 1 gr. gesättigtes Keton erhalten werden, — sahen wir von der Analyse ab; das 3-Methyl-2-amyly-cyclopentanon wurde nur durch seine Derivate charakterisiert.

Das Semicarbazon scheidet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Ketons mit einer Lösung von Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat nach einigen Stunden fast vollständig aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol erhält man weisse Krystalle vom Smp. 160°, die nach Aussehen, Löslichkeit und Mischprobe identisch sind mit dem Semicarbazon des Tetrahydro-pyrethrins. Das Semicarbazon

¹⁾ Das gesättigte Methyl-amyly-cyclopentanon wird im Gegensatz dazu schon nach mehreren Stunden in das Semicarbazon übergeführt.

wurde mit heisser Kaliumbisulfatlösung in das Keton zurückverwandelt, das Keton von neuem in das Semicarbazon übergeführt und dasselbe unverändert erhalten.

Das p-Nitrophenylhydrazon des Ketons bildete gelbe Nadelchen vom Smp. 88—89°, die nach Aussehen, Löslichkeit und Mischprobe identisch sind mit dem Nitrophenylhydrazon des Tetrahydro-pyrethrons. Wie dieses zersetzte sich auch das synthetische Produkt beim mehrtägigen Stehen an der Luft.

0,0793 gr Subst. gaben 0,1960 gr CO₂ und 0,0600 gr H₂O

C ₁₁ H ₂₅ O ₂ N ₃	Ber. C 67,33	H 8,30%
	Gef. „ 67,44	„ 8,46%

Kondensation von unreinem Methyl-amyl-buten-dicarbonester.

Zur Gewinnung von Ausgangsmaterial wurde der unreine Ester, das Gemisch von Lactonester und Methyl-amyl-buten-dicarbonester, direkt mit Natrium in Xylol kondensiert, und nach Verseifung der Ketoester Methyl-amyl-cyclopentanon in geringer Menge erhalten. 50 gr des Estergemisches wurden mit 70 cm³ Benzol und 5 gr gepulvertem Natrium behandelt; bei 100° trat heftige Reaktion ein. Nach vierstündigem Kochen wurden die ausgeschiedenen Natriumsalze abfiltriert und durch Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure in Ketone gespalten. Bei der Destillation im Vakuum konnte keine einheitliche Substanz erhalten werden. Zwischen 100 und 130° destillierten ca. 7 gr eines Gemisches von wenig Methyl-amyl-cyclopentanon mit viel Methyl-amyl-cyclopentenon über. Die Trennung dieser beiden Ketone gelingt dadurch, dass, wie erwähnt, das gesättigte Keton leicht in sein Semicarbazon übergeht, das ungesättigte nur sehr langsam. Das Ketongemisch wurde in wässriger alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat versetzt, das ausgeschiedene Semicarbazon nach ca. 3-stündigem Stehen abfiltriert und so 0,3 gr des Semicarbazons des Methyl-amyl-cyclopentanons (Smp. 160° aus Benzol) erhalten. Zur Identifizierung wurde es mit Kaliumbisulfat gespalten und das Keton in das Nitrophenylhydrazon vom Smp. 88—89°, identisch mit dem Nitrophenylhydrazon des Tetrahydro-pyrethrons, übergeführt. Die Bildung dieses Ketons beruht wohl auf einer primären Reduktion des Methyl-amyl-buten-dicarbonesters zu Methyl-amyl-adipinester und nachherigem Ringschluss desselben.

Nach längerem Stehen scheidet sich dann in reichlicher Masse, allerdings noch unrein, eine grosse Menge des Semicarbazons des Methyl-amyl-cyclopentenons aus, das gespalten wurde. Das erhaltene ungesättigte Keton wurde durch Fraktionieren und erneutes Überführen in das Semicarbazon gereinigt, und weiter durch das Nitrophenylhydrazon charakterisiert.

Höhere Terpenverbindungen XX¹⁾.

Über die Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole des Campheröls

von L. Ruzicka und M. Stoll.

(10. I. 24.)

Das Campheröl besitzt von allen bisher genauer untersuchten ätherischen Ölen die komplizierteste Zusammensetzung und übertrifft die in dieser Beziehung ihm am nächsten stehenden Öle (wie z. B. das Citronen-, Neroli-, Cananga-, Sandelholz-, Citronellöl und einige andere) an der Zahl der Bestandteile um etwa die Hälfte bis ein Drittel. Zusammen mit den in dieser Arbeit beschriebenen neu aufgefundenen Verbindungen beträgt die Zahl der Campherölbestandteile etwa 34, die in folgender Zusammenstellung nach den Körperklassen geordnet angeführt seien²⁾:

Terpene: Dipenten, Limonen, Phellandren, α - und β -Pinen, Camphen, Fenchon;
Sesquiterpene: Bisabolen, Cadinen, und je ein weiterer Vertreter³⁾ der monocyclischen und bicyclischen Sesquiterpene; *Diterpene*: α -Camphoren und ein anderes Diterpen⁴⁾;
Aldehyde: Acetaldehyd; *Ketone*: Δ^1 -Menthenon-3, Campher; *Alkohole*: Citronellol, α -Terpineol, Terpinenol-1, Borneol, Cuminalkohol; *Sesquiterpenalkohole*: ein primärer, zwei sekundäre und zwei tertiäre⁵⁾; *Phenole* und *Phenoläther*: Äthylguaajakol⁵⁾, Carvacrol, Eugenol, Safrol; *Oxyde*: Cineol; *Säuren*: Capronsäure⁵⁾, Caprylsäure, Citronellsäure⁵⁾.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung der Sesquiterpenverbindungen des Campheröls dienten uns das sog. „schwere“ und das „blaue“ Campheröl des Handels, die als billiger Riechstoff zum Parfümieren hauptsächlich von Schmierseifen, -ölen und -fetten dienen, und grösstenteils aus höheren Terpenverbindungen bestehen. Das Mengenverhältnis derselben lässt sich zu ungefähr 25% Sesquiterpene, 60% Sesquiterpenalkohole und 15% Diterpene schätzen.

Unter den Sesquiterpenen wurden im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. Cadinen⁶⁾ und das gleichfalls in der Natur wiederholt beobachtete monocyclische Bisabolen⁷⁾ nachgewiesen. Das Cadinen ist, wie schon F. W. Semmler und I. Rosenberg⁸⁾ angeben, nur in geringen Mengen im Öle enthalten, was auch wir bestätigen können. In ähnlich kleinem Mengenverhältnis kommt das Bisabolen vor, denn uns ist es

¹⁾ XIX. Mitt., vgl. Helv. 7, 94 (1924).

²⁾ Wegen der unten nicht näher angegebenen Literaturangaben s. E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, II. Band, 480 (1913).

³⁾ Vgl. diese Abhandlung.

⁴⁾ F. W. Semmler und I. Rosenberg, B. 46, 771 (1913).

⁵⁾ F. Rochussen, J. pr. [2] 105, 120 (1922).

⁶⁾ Ber. Schimmel & Co., 1889, I. 9.

⁷⁾ Ber. Schimmel & Co., 1909, II. 24.

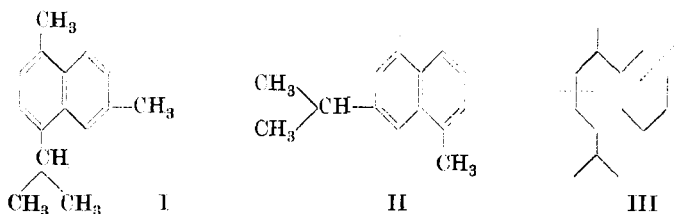
⁸⁾ B. 46, 769 (1913).

nicht gelungen, das krystallisierte Trichlorhydrat desselben aus den tiefsiedenden Anteilen¹⁾ des Sesquiterpengemisches zu gewinnen. Auch *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg* (l. c.) erwähnen, dass sich erst nach der fraktionierten Destillation der Chlorwasserstoff-additionsprodukte aus einer bei 177—189° (8 mm) siedenden Fraktion das Bisabolen-trichlorhydrat abschied. Wir destillierten die Chlorhydrate im Hochvakuum, wobei dennoch teilweise Zersetzung stattfand, und konnten aus dem höchstsiedenden Anteil des Destillats nur Cadinen-dichlorhydrat im festen Zustande gewinnen. Bei der nachfolgenden Spaltung der destillierten flüssigen Chlorhydrate mit alkoholischem Kali erwies sich das erhaltene Sesquiterpen nach den physikalischen Konstanten deutlich als ein Gemisch bi- und monocyclischer Kohlenwasserstoffe, woraus also die Anwesenheit eines weiteren monocyclischen Sesquiterpens, das kein krystallisiertes Trichlorhydrat liefert, wahrscheinlich wird.

Cadinen und Bisabolen dürften zusammen nur wenige Prozente des Sesquiterpenanteils des Campheröls ausmachen und auch der zweite monocyclische Kohlenwasserstoff ist kaum zu einem Drittel oder Viertel darin enthalten. Es liegen die Verhältnisse hier so wie bei manchen anderen auf Sesquiterpene untersuchten ätherischen Ölen; es sind als Bestandteile Kohlenwasserstoffe, die krystallisierte Derivate liefern, angegeben und daneben bilden oft nicht näher charakterisierbare Isomere den Hauptbestandteil, von denen fast ausnahmslos nichts weiter bekannt ist, als die auf Grund der physikalischen Konstanten ermittelte Zahl der Kohlenstoffdoppelbindungen und der Ringe. In der Dehydrierung liegt nun eine Methode vor, die in vielen Fällen gestattet, unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung derartiger bisher chemisch nicht charakterisierbarer Sesquiterpengemische sogar bis zur Ermittlung des Kohlenstoffgerüsts auszudehnen. In dieser Richtung konnten wir auch beim Campheröl erfolgreich vordringen, denn wir erhielten aus dem bicyclischen, vom Cadinen befreiten Sesquiterpengemisch durch Dehydrieren mit Schwefel reichliche Mengen von Cadalin (I), womit die Anwesenheit eines weiteren bicyclischen Kohlenwasserstoffs vom Cadinentypus im Campheröl dargetan wurde. Dasselbe bildet den Hauptbestandteil der Campheröl-sesquiterpene. *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg* (l. c.) konnten schon auf Grund der physikalischen Konstanten konstatieren, dass im Campheröl neben Cadinen und Bisabolen ein anderes bicyclisches Sesquiterpen enthalten ist; die aus der Dichte desselben gezogene Schlussfolgerung dieser Autoren, dass es sich dabei um einen Vertreter der Caryophyllen-gruppe (= Terpen-gruppe) handelt, trifft jedenfalls für die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs nicht zu. Die Frage nach der Anwesenheit eines bicyclischen Sesquiterpens der

¹⁾ Es scheint uns, dass die tiefstsiedenden Anteile der Campherölsesquiterpene in dem von uns untersuchten Produkt zum Teil fehlten. *Schimmel & Co.* untersuchten dagegen seinerzeit z. B. ein Öl, in dem Cadinen nicht enthalten war (vgl. Ber. *Schimmel & Co.*, 1909, II. 24).

Caryophyllen-gruppe im Campheröl kann vorläufig mangels fester experimenteller Anhaltspunkte nicht entschieden werden.



Bezüglich der Sesquiterpenalkohol-fraktion des Campheröls liegen ältere Beobachtungen aus dem Laboratorium der Firma *Schimmel & Co.*¹⁾ vor. Ohne Angabe der Bruttoformel wird konstatiert, dass sich eine bei 142—155° (6 mm) siedende Fraktion mit $d = 0,95$ bis $0,96$ und $\alpha_D = +32^\circ$ teilweise acetylieren lässt und beim Erwärmen mit starker Ameisensäure einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 265—268°, $d_{15} = 0,918$ und $n_D^{20} = 1,512$ liefert. Letztere Daten weisen auf ein Sesquiterpen der hydrierten Naphthalin-untergruppe hin und demnach auch auf das Vorliegen eines derartigen Sesquiterpenalkohols im Campheröl. *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg* (l. c.) konnten über das Natriumsalz tatsächlich einen solchen Alkohol der Formel $C_{15}H_{26}O$ rein darstellen und benannten ihn Sesquicamphenol. Dieser Alkohol besteht nun aus einem komplizierten Gemisch meistens isomerer Verbindungen.

Die Rohfraktion der Sesquiterpenalkohole vom Sdp. 150—160° (12 mm) gab beim Dehydrieren mit Schwefel nur Cadalin (I). Dagegen wurde bei der analogen Behandlung der über das Benzoat gereinigten Alkohole, wobei allerdings nur etwa 15% der ganzen Fraktion durch einmalige Umsetzung der Natriumalkoholate mit Benzoylchlorid als Benzoat herausgeholt werden konnte, neben Cadalin auch Eudalin (II) gewonnen. Es wurden hier zum ersten Male aus einem ätherischen Öle die beiden Naphthalinkohlenwasserstoffe nebeneinander erhalten. Es wird dies wohl ab und zu auch bei anderen Ölen vorkommen, da sich ja die Vertreter dieser beiden Typen der Sesquiterpenreihe aus der gleichen Drei-isoprenkette (III) ableiten lassen²⁾. Dass es nur aus dem übers Benzoat gereinigten Alkohol gelingt, neben Cadalin auch Eudalin zu erhalten, deutet auf eine Anreicherung des Vertreters des Eudesmoltypus im Benzoat hin. Da bei der Schwefel-dehydrierung von Verbindungen der letzteren Art durchwegs schlechtere Ausbeuten an Naphthalinkohlenwasserstoff erzielt werden als ausgehend von Körpern des Cadinentypus, so darf man wohl annehmen, dass bei der Anwesenheit gleicher Mengen von Verbindungen beider Typen die Dehydrierung als Hauptprodukt Cadalin liefern wird. Tritt dagegen die Menge des Eudesmol-artigen Bestandteils (wie z. B. im obigen rohen Alkoholge-

¹⁾ Ber. von *Schimmel & Co.*, 1902, II. 15.

²⁾ Helv. 5, 930 (1922).

misch) mehr zurück, so wird schliesslich die Bildung des Eudalins bei dieser Konkurrenzreaktion praktisch ganz ausbleiben können.

Wir gingen dann zur weiteren Zerlegung der über das Benzoat gereinigten Sesquiterpenalkohole mittels der bekannten Phtalestermethode, wobei aus dem Gemische etwa 20% eines primären und 20% eines sekundären Alkohols herausgeholt werden konnte. Der Rest von 60%, der also tertiärer Natur sein muss, gab bei der Dehydrierung wieder ein Gemisch von Cadalin und Eudalin. Aus dem sekundären Alkohol entstand Cadalin als alleiniges Dehydrierungsprodukt und der primäre Alkohol lieferte beim Behandeln mit Schwefel ein Öl, das an Pikrinsäure keinen Naphtalinkohlenwasserstoff abgab. Alle diese Alkohole $C_{15}H_{26}O$ sind bicyclischer Struktur, was durch die physikalischen Konstanten und Überführung des primären und sekundären Alkohols in Dihydro-derivate $C_{15}H_{28}O$ dargetan wurde. Die Entstehung der beiden Naphtalinkohlenwasserstoffe aus dem tertiären Anteil des Alkoholgemisches zeigt das Vorliegen zweier derartiger Alkohole an.

Es wurde schliesslich noch das Mengenverhältnis der einzelnen Alkohole in der Gesamtalkoholfraktion des Campheröls vom Sdp. 145—165° (12 mm) zu ermitteln versucht. Es war natürlich zu erwarten, dass in dem übers Benzoat gereinigten Alkoholgemisch die primären und sekundären entsprechend ihrer grösseren Veresterungsgeschwindigkeit im Vergleich zu den tertiären Alkoholen stark angereichert sind, wie ja sogar der Gehalt am tertiären Alkohol vom Eudesmol-typus im Benzoat auf Kosten des Isomeren vom Cadinen-typus in Folge seiner grösseren Reaktionsfähigkeit zugenommen hat. In der Tat folgt aus den Resultaten der Phtalestermethode, dass der primäre Alkohol in der angegebenen Fraktion nur zu etwa 3% (gegenüber 20% im Benzoat) und der sekundäre zu höchstens 4% (gegen gleichfalls 20% im Benzoat) enthalten ist.

Während die Daten der beiden so gewonnenen Präparate des primären Alkohols (mit und ohne Zwischenreinigung durchs Benzoat) miteinander gut übereinstimmen, zeigen die Analysenwerte und die Menge des bei der katalytischen Reduktion absorbierten Wasserstoffs im sekundären Alkohol, der direkt aus dem Rohöl nach der Phtalestermethode gewonnen wurde, die Anwesenheit noch eines zweifach ungesättigten bicyclischen Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{24}O$ an. Derselbe wird auch in dem übers Benzoat gewonnenen sekundären Alkohol enthalten sein, aber anscheinend in einem etwas kleineren Prozentgehalte, so dass seine Anwesenheit nicht deutlich in Erscheinung tritt. Über das gegenseitige Mengenverhältnis der beiden sekundären und tertiären Alkohole kann man mangels genügender Anhaltspunkte keine Angaben machen. Aus gleichen Gründen wäre es auch vorläufig müssig, die Zugehörigkeit des primären Alkohols zu einer Untergruppe der bicyclischen Sesquiterpenverbindungen zu diskutieren.

Experimenteller Teil.

Untersuchung der Sesquiterpenfraktion.

Die bei 12 mm von 110—140° siedende Fraktion des von der Firma *Schimmel & Co.* bezogenen sog. schweren Campheröls wurde über Natrium destilliert und dann im *Ladenburg*kolben in folgende drei Fraktionen (bei 12 mm) zerlegt, die in annähernd gleichen Mengenverhältnissen erhalten werden: A. 114—128°, B. 128—135°, C. 135—138°. Jede der drei Fraktionen wurde im doppelten Volumen Äther gelöst und unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach mehrtätigem Stehen bei 0° wurden die braunschwarz gefärbten Lösungen durch Absaugen vom Äther befreit und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols einige Tage im Eiskeller stehen gelassen.

A. Da sich daraus keine Krystalle abschieden, wurden die durch Absaugen vom Alkohol befreiten Chlorhydrate mehrmals im Hochvakuum fraktioniert, wobei jedoch hauptsächlich anfangs Zersetzung stattfindet. Die von 125—135° (0,3 mm) siedenden Anteile geben bei mehrwöchentlichem Stehen eine geringe Krystallabscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester mit dem bei 117° schmelzenden Cadinen-dichlorhydrat identisch war. Die flüssigen Anteile wurden nochmals destilliert und eine bei ca. 125° (0,3 mm) siedende Fraktion des farblosen dickflüssigen Öls analysiert:

0,1441 gr Subst. gaben nach *Carius* 0,1488 gr AgCl

$C_{15}H_{26}Cl_2$ Ber. Cl 25,48 Gef. 25,55%

Um zu entscheiden, ob hier das Dichlorhydrat eines bi- oder monocyclischen Sesquiterpens vorliegt, wurde das Produkt mit alkoholischer Kalilauge gespalten. Es erwies sich dabei als ausserordentlich beständig und konnte erst durch dreitägiges Erhitzen auf 190° im Autoclaven vollständig chlorfrei erhalten werden. Das Reduktionsprodukt wurde durch Destillation über Natrium in drei Fraktionen zerlegt und die Konstanten der beiden Endfraktionen bestimmt:

1. Sdp. 127—128° (12 mm) $d_4^{15} = 0,8876$ $n_D^{15} = 1,4955$ M_D gef. = 67,14

3. Sdp. 131—134° (12 mm) $d_4^{14} = 0,8943$ $n_D^{14} = 1,4974$ M_D gef. = 66,86

M_D ber. für $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{3} = 67,87$

M_D ber. für $C_{15}H_{24}$ $\sqrt{2} = 66,14$

Sowohl aus der Dichte wie aus der Molekularrefraktion folgt, dass ein Gemisch mono- und bicyclischer Kohlenwasserstoffe vorliegt.

B. Aus dieser Fraktion schieden sich Krystalle ab, die sich als Cadinen-dichlorhydrat erwiesen.

C. Da das Produkt nicht zur Krystallisation neigte, wurde es zusammen mit der Mutterlauge des Cadinen-dichlorhydrats von der Fraktion B durch 10-stünd. Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge zerlegt und der regenerierte chlorfreie Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert, wobei ein farbloses Öl vom Sdp. 128—135° (12 mm) erhalten

wurde. 60 gr dieses Produkts wurden mit 28 gr Schwefel während 6 Stunden allmählich von 180—250° erhitzt, wonach die Gasentwicklung aufgehört hatte. Die Hälfte (= 20 gr) des Dehydrierungsprodukts siedet bei 150—160° (12 mm) und besteht in der Hauptsache aus Cadalin; sowohl dieser wie auch der tiefer siedende Anteil gab beim Versetzen mit Pikrinsäure das Cadalin-pikrat (Smp. und Mischprobe 115°) und mit Trinitroresorcin das Cadalin-styphnat (Smp. und Mischprobe 138°).

Untersuchung der Rohfraktion der Sesquiterpenalkohole.

Die Sesquiterpenalkohole bilden den Nachlauf des „schweren“ und den Vorlauf des „blauen“ Campheröls von *Schimmel & Co.*, sind aber in beiden Ölen als Hauptbestandteil enthalten, so dass sich der Gehalt der bei 120—190° (12 mm) siedenden Anteile des Campheröls an der Sesquiterpenalkoholfraktion (Sdp. 140—170°) zu etwa 60% angeben lässt. Vom Rest fallen etwa 25% auf die Sesquiterpen- und 15% auf die Diterpenfraktion. Diese Zahlen dürften allerdings durch die Art der Destillation bei der Gewinnung aus dem Rohcampheröl beeinflusst und somit gewissen Schwankungen unterworfen sein. Neben den Terpenverbindungen sind in den einzelnen Fraktionen auch noch andere Beimengungen unbekannter Natur in kleineren Mengen enthalten. Es wurde zunächst die bei 140—170° (12 mm) siedende Fraktion mit etwas Pikrinsäure in alkoholischer Lösung verdunsten gelassen, wobei sich jedoch kein Pikrat abschied. Dadurch wurde gezeigt, dass kein pikratliefernder Körper in dieser Fraktion enthalten ist.

Beim Erhitzen von 100 gr der Fraktion vom Sdp. 150—160° (12 mm) mit 42 gr Schwefel während mehreren Stunden auf 180—250° bis zum Aufhören der Gasentwicklung und nachfolgendem Destillieren wurden 30 gr des von 150—160° (12 mm) siedenden Dehydrierungsprodukts erhalten, das mit 10 gr Pikrinsäure versetzt ein Pikrat liefert, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Cadalinpikrat identifiziert wurde. Auch aus den tiefer siedenden Anteilen des Dehydrierungsgemisches konnte nur Cadalin- und kein Eudalinpikrat gewonnen werden.

Reinigung der Sesquiterpenalkohole über das Benzoat.

43 gr der Sesquiterpenalkoholfraktion vom Sdp. 145—165° (12 mm) wurde zu 4 gr gepulverten Natriums und 40 gr Xylol bei 0° zugegeben. Es findet unter lebhafter Wasserstoffentwicklung teilweise Auflösung des Natriums statt. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden unter Eiskühlung 24 gr Benzoylchlorid eingetragen und das Reaktionsgemisch nach kurzem Stehen 2 Stunden auf 100° erwärmt. Aufgearbeitet wurde durch Zugabe von Äther und kräftiges Schütteln mit Sodalösung. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat, wurde das Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert, wobei das Benzoat als zähflüssige Masse vom Sdp. 175—176°

(2 mm) in einer Ausbeute von 17 gr erhalten wurde. Dasselbe wurde durch mehrstündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge verseift und das erhaltene neutrale Verseifungsprodukt bei 12 mm destilliert. Die Hauptmenge des 8 gr betragenden Destillats siedet bei 155—160° als dickflüssiges fast farbloses Öl. Dieser Sesquiterpenalkohol besteht, wie die weitere Untersuchung zeigte, aus einem Gemische verschiedener Alkohole hauptsächlich der Formel $C_{15}H_{26}O$. Die Daten dieses Gemisches (a) stimmen gut überein mit den von *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg*¹⁾ für einen über das Natriumsalz aus Campheröl gewonnenen Sesquiterpenalkohol (sog. Sesquicamphenol) angegebenen (b):

$$a) \alpha_D = +46,5^{\circ} \quad d_4^{17} = 0,9654 \quad n_D^{17} = 1,5072 \quad M_D = 68,52$$

$$b) \alpha_D = +50^{\circ} \quad d_4^{20} = 0,9662 \quad n_D^{20} = 1,5071 \quad M_D = 68,39$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O \mid_1 = 68,12$$

4,5 gr dieses Alkohols wurden mit 2 gr Schwefel in der oben beschriebenen Weise dehydriert. Das Dehydrierungsprodukt wurde in einige Fraktionen (bei 12 mm) zerlegt und aus denselben dann Pikrate hergestellt. Aus 0,7 gr der bei 140—145° siedenden Fraktion erhält man durch Versetzen mit der gleichen Gewichtsmenge Pikrinsäure und einmaliges Umkrystallisieren der abgeschiedenen hellorange gelben Krystallnadelchen aus Alkohol das bei 91° schmelzende Eudalinpikrat, das nach der Mischprobe mit dem aus Eudesmol gewonnenen Präparat identisch war. Aus der 1 gr betragenden Fraktion vom Sdp. 150—165° wurde das Cadalinpikrat erhalten.

Gewinnung des primären Sesquicamphenols.

a. *Aus dem über das Benzoat gereinigten Sesquiterpenalkoholgemisch.*
44 gr dieses Produkts wurden mit 20 gr gepulvertem Phtalsäure-anhydrid 5 Stunden auf 90° erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther versetzt und vom ungelösten Phtalsäure-anhydrid abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde zunächst mit überschüssiger 10-proz. Natronlauge gut durchgeschüttelt und dann wurde nach Abtrennung der alkalischen Lösung zur Vermeidung der Emulsionsbildung in die ätherische Lösung Wasser in dünnem Strahle gegossen. Es geht so schon die Hauptmenge des in der ätherischen Lösung sich befindenden Natriumsalzes der Phtalestersäure in die wässrige Schicht über. Nach dem Ablassen der letzteren wird das Eingiessen von Wasser in der beschriebenen Weise solange wiederholt, als bei erneutem Wasserzusatz dasselbe noch die Beschaffenheit einer verdünnten Seifenlösung annimmt. Schliesslich wird die ätherische Lösung noch mit Wasser gut durchgeschüttelt, um die letzten Reste des phtalestersauren Natriums aus dem Äther herauszulösen. Schüttelt man dagegen schon von Anfang an beim ersten Wasserzusatz etwas stärker, so findet oft Bildung einer kaum zu trennenden Emulsion statt. In der 10-proz. Natronlauge ist das phtalester-

¹⁾ B. 46, 770 (1913); 47, 2074 (1914).

saure Natrium praktisch unlöslich und befindet sich somit vollständig in den wässrigen Auszügen. Letztere werden mit Essigsäure angesäuert, und die abgeschiedene Phtalestersäure wird in Äther aufgenommen, Diese Arbeitsweise hat sich nicht nur in diesem Falle, sondern auch bei zahlreichen anderen Trennungen von Phtalestersäuren der Terpen-gruppe für ein rasches Arbeiten als sehr zweckmässig erwiesen.

Die Phtalestersäure wurde durch 8-stünd. Kochen mit überschüssiger 10-proz. alkoholischer Kalilauge verseift, und nach dem Abdestillieren des Alkohols und Versetzen mit Wasser wurde der Sesquiterpenalkohol in Äther aufgenommen. Es wurden die Konstanten der nach zweimaliger Destillation erhaltenen Hauptfraktion des farblosen Öls (zusammen 9 gr) vom Sdp. 156—158° (12 mm) bestimmt:

$$a_D = + 2,2^{\circ} \quad d_4^{18} = 0,9568 \quad n_D^{18} = 1,5045 \quad M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O = 68,12 \\ \text{gef.} = 68,81.$$

Über die weitere Verarbeitung der von der Phtalestersäure befreiten ätherischen Lösung, die die sekundären und tertiären Alkohole enthält, vergl. das nächste Kapitel unter a.

b. *Direkt aus der bei 140—170° (12 mm) siedenden Sesquiterpenalkohol-fraktion.* 2 Kilo dieses Produkts wurden mit dem doppelten Gewicht Benzol und der gleichen Gewichtsmenge Phtalsäure-anhydrid 12 Stunden am Wasserbade erhitzt und dann wie oben unter a beschrieben weiter aufgearbeitet. Zur vollständigen Befreiung von geringen Mengen des sekundären Alkohols, dessen Anwesenheit aus der Entstehung von Spuren Cadalins bei der Dehydrierung folgt, ist es nötig, den nach der Verseifung der Phtalestersäure gewonnenen Alkohol in der doppelten Menge Benzol zu lösen und nochmals mit dem doppelten Gewicht Phtalsäure-anhydrid wie vorher herauszuholen.

Der durch Verseifung der Phtalestersäure erhaltene primäre Alkohol (= 60 gr) wurde durch Destillation gereinigt und eine bei 158—159° (12 mm) siedende Fraktion des farblosen dickflüssigen Öls näher untersucht:

$$d_4^{14} = 0,9566 \quad n_D^{14} = 1,5020 \quad M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O = 68,12, \text{ gef.} = 68,55 \\ 0,0916 \text{ gr Subst. gaben } 0,2726 \text{ gr } CO_2 \text{ und } 0,0935 \text{ gr } H_2O \\ 0,0926 \text{ gr Subst. gaben } 0,2749 \text{ gr } CO_2 \text{ und } 0,0956 \text{ gr } H_2O \\ C_{15}H_{26}O \text{ Ber. C } 81,08 \quad H \text{ } 11,71\% \\ \text{Gef. } ,, \text{ } 81,19; 80,99 \quad ,, \text{ } 11,42; 11,55\%$$

Aus dem durch Erhitzen mit Schwefel hergestellten Dehydrierungsprodukt dieses Alkohols konnte kein Pikrat erhalten werden.

Katalytische Hydrierung. Der nach der Vorschrift b gewonnene primäre Alkohol wurde in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz mit Wasserstoff geschüttelt, wobei die für 1 Mol. berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wird. Der Dihydroalkohol

siedet als farbloses dickflüssiges Öl bei 152—153° (12 mm) und zeigt folgende Daten:

$d_4^{22} = 0,9150$	$n_D^{22} = 1,4755$	M_D ber. für $C_{15}H_{28}O = 68,59$, gef. = 69,04
0,0894 gr Subst. gaben 0,2628 gr CO_2 und 0,1032 gr H_2O		
$C_{15}H_{28}O$		Ber. C 80,29 H 12,58%
		Gef. „ 80,20 „ 12,91%

Auffallend sind die tiefen Werte für Lichtbrechung und Dichte bei diesem Hydrierungsprodukt, die gegenüber den Werten des ungesättigten Alkohols weit mehr abgenommen haben, als es bei den anderen untersuchten Fällen in der Sesquiterpenreihe sonst beobachtet wurde. Ein ähnlich grosser Sprung tritt beim Übergang des Dekahydro-retens $C_{18}H_{28}$ ($d = 0,934$, $n_D = 1,515$) in Dodekahydro-reten $C_{18}H_{30}$ ($d = 0,899$, $n_D = 1,485$) auf¹⁾.

Gewinnung des sekundären Sesquicamphenols.

a. *Aus dem über das Benzoat gereinigten Sesquiterpenalkoholgemisch.*

Die nach der Entfernung des primären Alkohols im Abschnitt a des vorigen Kapitels zurückbleibende ätherische Lösung der sekundären und tertiären Alkohole (gemischt mit dem überschüssigen Phtalsäureanhydrid) wurde nach dem Verdampfen des Äthers mit dem halben Gewicht gepulverten Phtalsäureanhydrids versetzt und 8 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukte wurde nach der obigen Vorschrift die Phtalestersäure des sekundären Sesquiterpenalkohols herausgeholt. Die weitere Verarbeitung der hier nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretenen tertiären Alkohole ist im Abschnitt a des nächsten Kapitels beschrieben. Der beim Verseifen der Phtalestersäure durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali erhaltene sekundäre Alkohol (= 11 gr) siedet als farbloses dickflüssiges Öl bei 160—162° (12 mm) und besitzt folgende Konstanten:

$\alpha_D = -5,2^\circ$	$d_4^{20} = 0,9720$	$n_D^{20} = 1,5066$	M_D ber. für $C_{15}H_{26}O$ $\bar{I} = 68,12$, gef. = 67,98
0,0963 gr Subst. gaben 0,2864 gr CO_2 und 0,0987 gr H_2O			
0,1016 gr Subst. gaben 0,3014 gr CO_2 und 0,1047 gr H_2O			
$C_{15}H_{26}O$		Ber. C 81,08	H 11,71%
		Gef. „ 81,14; 80,94	„ 11,47; 11,53%

Beim Erhitzen mit 85-proz. Ameisensäure auf 120° spaltet der Alkohol nur in sehr geringem Umfange Wasser ab.

Katalytische Hydrierung. In Essigesterlösung nimmt dieser Alkohol beim Schütteln mit Platinschwarz 1 Mol. Wasserstoff auf. Der Dihydroalkohol sott bei 150—152° (12 mm) als dickflüssiges farbloses Öl. Eine Mittelfraktion wurde zur Analyse und Bestimmung der Konstanten benützt:

$d_4^{15} = 0,9510$	$n_D^{15} = 1,4892$	M_D ber. für $C_{15}H_{28}O = 68,59$, gef. = 68,06
0,1025 gr Subst. gaben 0,3006 gr CO_2 und 0,1136 gr H_2O		
$C_{15}H_{28}O$		Ber. C 80,29 H 12,58%
		Gef. „ 80,02 „ 12,40%

¹⁾ A. Virtanen, B. 53, 1880 (1921).

Nach der Oxydation des Dihydroalkohols mit der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure in Eisessiglösung konnte aus dem entstehenden Reaktionsprodukt kein krystallisiertes Semicarbazon erhalten werden. Ebenso liess sich beim Dehydrieren mit 4 Atomen Schwefel kein pikrat-lieferndes Reaktionsprodukt gewinnen.

b. Aus der bei 140—170° (12 mm) siedenden Sesquiterpenalkoholfraktion wurde nach dem Entfernen des primären Alkohols (vergl. Abschnitt b des vorigen Kapitels) die mit Natronlauge und Wasser ausgezogene ätherische Lösung verdampft und der Rückstand, enthaltend die Hauptmenge der Sesquiterpenalkohole des Campheröls und etwas gelöst gebliebenes Phtalsäure-anhydrid, mit der halben Gewichtsmenge frischen Phtalsäure-anhydrids 8 Stunden auf 130° erhitzt. Dann wurde in der oben beschriebenen Weise aus dem Reaktionsgemisch der sekundäre Alkohol als Phtalestersäure ausgezogen und durch Verseifung mit alkoholischem Kali daraus isoliert (= 80 gr). Eine bei 154—155° (12 mm) siedende Fraktion des farblosen dickflüssigen Öls wurde näher untersucht:

$d_4^{16} = 0,9608$	$n_D^{16} = 1,5054$	M_D ber. für $C_{15}H_{26}O$ $\bar{1} = 68,12$, gef. = 68,64
		M_D ber. für $C_{15}H_{24}O$ $\bar{2} = 67,65$, gef. = 68,01
0,1426 gr Subst.	gaben 0,4261 gr CO_2 und 0,1468 gr H_2O	
0,1365 gr Subst.	gaben 0,4072 gr CO_2 und 0,1392 gr H_2O	
$C_{15}H_{26}O$	Ber. C 81,08	H 11,71%
$C_{15}H_{24}O$	Ber. „ 81,75	„ 10,99%
	Gef. „ 81,53; 81,39	„ 11,52; 11,41%

Es könnte danach vielleicht ein Gemisch der beiden formulierten Alkohole vorliegen.

Dehydrierung. 14 gr dieses Alkohols wurden mit 5,1 gr Schwefel in der üblichen Weise dehydriert und das durch Vakuumdestillation erhaltene Produkt nochmals bei 12 mm destilliert. Man sonderte folgende Fraktionen ab: 130—142° (= 0,7), 142—150° (= 1,3 gr), 150—165° (= 3,0 gr). Aus allen Fraktionen konnte nur Cadalin erhalten werden, das sowohl als Pikrat wie auch als Styphnat durch Smp. und Mischprobe identifiziert wurde.

Katalytische Hydrierung. Bei der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in Essigester wurden etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoff aufgenommen, entsprechend der vielleicht vorliegenden Mischung eines einfach und eines zweifach ungesättigten Alkohols. Von dem als dickflüssiges farbloses Öl erhaltenem Produkt wurde eine bei 151—152° (12 mm) siedende Mittelfraktion untersucht:

$d_4^{22} = 0,9469$	$n_D^{22} = 1,4881$	M_D ber. für $C_{15}H_{28}O = 68,59$, gef. = 68,23
0,1197 gr Subst.	gaben 0,3535 gr CO_2 und 0,1331 gr H_2O	
$C_{15}H_{28}O$	Ber. C 80,29	H 12,58%
	Gef. „ 80,57	„ 12,44%

Gewinnung des tertiären Sesquicamphenols.

Da nach den Angaben von F. W. Semmler und I. Rosenberg (l. c.) die Sesquiterpenalkohole des Campheröls durch fraktionierte Destil-

lation nicht von beigementen Kohlenwasserstoffen getrennt werden können, so eignet sich das nach der unter b in den beiden vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Entfernung der primären und sekundären Alkohole erhaltene Produkt nicht zur Reindarstellung des tertiären Alkohols. Diese wurde daher mit dem über das Benzoat gereinigten Alkoholgemisch nach der in den Abschnitten a der vorhergehenden Kapitel angegebenen Herausnahme der mit Phtalsäure reagierenden Alkohole bewerkstelligt. Die bei diesem Arbeitsgang schliesslich erhaltene ätherische Lösung des tertiären Alkohols und des überschüssigen Phtalsäure-anhydrids wurde mit alkoholischer Kalilauge gekocht und das in üblicher Weise isolierte neutrale Produkt, das aus dem tertiären Alkohol besteht, durch Destillation gereinigt. Von einer bei 156° (12 mm) siedenden Mittelfraktion des dickflüssigen farblosen Öls wurden die Konstanten bestimmt:

$$d_4^{20} = 0,9665 \quad n_D^{20} = 1,5050 \quad M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O \text{ } \overline{I} = 68,12, \text{ gef.} = 68,21$$

Dehydrierung. 30 gr des Alkohols wurden mit 12,5 gr Schwefel dehydriert und nach zweimaliger Destillation im Vakuum folgende Fraktionen (Sdp. bei 12 mm) abgesondert: 135—142° (= 1,1 gr), 142—150° (= 2,0 gr), 150—165° (= 2,8 gr). Das aus der ersten Fraktion erhaltene Pikrat war nach Smp. und Mischprobe mit dem bei 90° schmelzenden Eudalin-pikrat identisch. Durch Erhitzen mit Natronlauge wurde daraus der Kohlenwasserstoff regeneriert und in das Styphnat übergeführt, das nach Smp. und Mischprobe mit dem bei 119° schmelzendem Eudalin-styphnat identisch war. Aus der höchsten Fraktion erhielt man Cadalin-pikrat.

Kurze Zusammenfassung.

Durch eine eingehende Analyse der Sesquiterpenverbindungen des Campheröls konnte gezeigt werden, dass darin ausser den schon früher nachgewiesenen Sesquiterpenen Cadinen und Bisabolen noch folgende Vertreter dieser Körperklasse enthalten sind:

1. Ein nicht näher charakterisierbarer monocyclischer Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$.

2. Ein bicyclischer Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ der Untergruppe der hydrierten Naphtalinderivate vom Cadinentypus.

3. Ein primärer bicyclischer Alkohol $C_{15}H_{26}O$ von unbekanntem Kohlenstoffgerüst.

4. Je ein sekundärer bicyclischer Alkohol $C_{15}H_{26}O$ und $C_{15}H_{24}O$, von denen mindestens einer zur Untergruppe der hydrierten Naphtalinderivate vom Cadinentypus gehört.

5. Zwei tertiäre bicyclische Alkohole $C_{15}H_{26}O$, die zu den beiden Untergruppen der hydrierten Naphtalinderivate vom Cadinen- und Eudesmoltypus einzureihen sind.

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XXI¹⁾ Konstitution und Isomerisierung des α -Camphorens

von L. Ruzicka und M. Stoll.

(10. I. 24.)

Während unter den in der Natur vorkommenden Sesquiterpenverbindungen die Kohlenwasserstoffe (zusammen mit den Alkoholen) stark vorherrschen und entsprechende Carbonsäuren ausserordentlich selten sind, liegen die Verhältnisse in der Diterpenreihe gerade umgekehrt. Neben den Fichtenharzsäuren, die als Diterpen-carbonsäuren aufzufassen sind²⁾ und zugleich die in der Natur in grösster Menge vorkommenden Terpenverbindungen überhaupt vorstellen, treten die Diterpen-kohlenwasserstoffe stark zurück. Ausser dem im Blätteröl der *Cryptomeria japonica* vorkommenden krystallisierten α -Cryptomeren³⁾ und dem gleichfalls krystallisierten Dacren aus *Dacrydium biforme*⁴⁾ unbekannter Konstitution (und auch unbekannter Zahl der Ringe) ist als gut charakterisiertes natürliches Diterpen nur noch das von *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg*⁵⁾ aufgefundene flüssige α -Camphoren des Campheröls bekannt. Die verschiedenen anderen durch Polymerisationsreaktionen aus Monoterpenen erhaltenen Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{32}$ sind bisher in der Natur nicht nachgewiesen worden und die Konstitution derselben ist nicht weiter aufgeklärt.

Aus der Molekularrefraktion und der Herstellung eines gesättigten Octahydroprodukts⁶⁾ folgt, dass im α -Camphoren eine monocyclische Verbindung vorliegt. Später zeigten *F. W. Semmler* und *K. G. Jonas*⁷⁾, dass das Tetrachlorhydrat des α -Camphorens identisch ist mit dem bei 129—130° schmelzenden Tetrachlorhydrat aus Dimyrcen, des von *C. Harries*⁸⁾ gewonnenen Polymerisationsprodukts des Myrcens. Da das α -Camphoren auch beim Erhitzen des Linalools mit wasserfreier Oxalsäure, wohl unter Zwischenbildung des Myrcens, entsteht⁹⁾, ist dieses Diterpen sogar totalsynthetisch zugänglich, aber die Konstitution blieb unbekannt und es liegen auch keine Versuche vor, in dieser Richtung weiter vorzudringen. Es schien uns nun von Interesse, hier einzugreifen, um so einen Beitrag zur Frage des Zusammenhangs der verschiedenen Gruppen der natürlichen Diterpenverbindungen zu gewinnen.

¹⁾ XX. Mitt. vgl. Helv. **7**, ... (1924).

²⁾ Vgl. darüber Helv. **6**, 682 und 1082 (1923).

³⁾ *So Uchida*, Am. Soc. **38**, 687 (1916).

⁴⁾ *B. H. Goudie*, C. **1923**, III. 1371.

⁵⁾ B. **46**, 771 (1913).

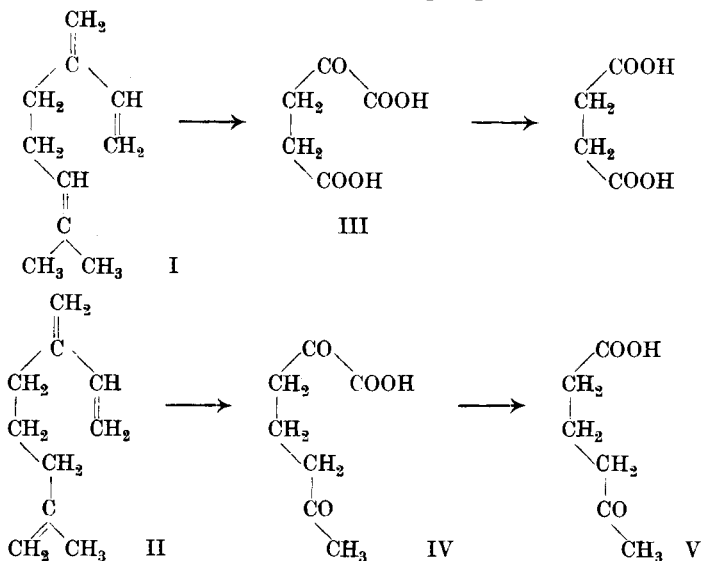
⁶⁾ *F. W. Semmler* und *K. G. Jonas*, B. **47**, 2077 (1914).

⁷⁾ B. **46**, 1566 (1913).

⁸⁾ B. **35**, 3264 (1902).

⁹⁾ *F. W. Semmler* und *K. G. Jonas*, B. **47**, 2079 (1914).

Zunächst war es wünschenswert, einen Punkt der Konstitution des Myrcens selbst etwas mehr aufzuklären. Es kommen nämlich für Myrcen die Formeln I und II in Betracht. Dass der Form I, zu deren Gunsten die Entstehung von Bernsteinsäure¹⁾ aus Myrcen und von Aceton²⁾ aus Dihydromyrcen sprechen, immerhin etwas der Form II beigemischt sein muss, folgt aus gewissen Abbauresultaten, die *F. W. Semmler* bei Dihydromyrcen erhielt³⁾. Wir versuchten, durch Ozonisation des Myrcens einen Einblick in das quantitative Verhältnis zwischen diesen beiden Isomeren zu erzielen. Das Ozonid wurde in Eisessiglösung mit Chromsäure bei tiefer Temperatur oxydiert nach einem von *C. Harries* und *H. Adam*³⁾ beim Limonen beschriebenen Verfahren, wonach die primären Ozonidspaltprodukte III und IV als



α -Ketonsäuren zu Bernsteinsäure bzw. δ -Ketocapronsäure (V) oxydiert werden sollten. Wir erhielten so lediglich Bernsteinsäure, während das weitere Abbauprodukt der Verbindungen IV und V, Glutarsäure, nicht einmal in Spuren nachweisbar war⁴⁾. Das Myrcen muss daher in der Hauptsache der Formel I entsprechen.

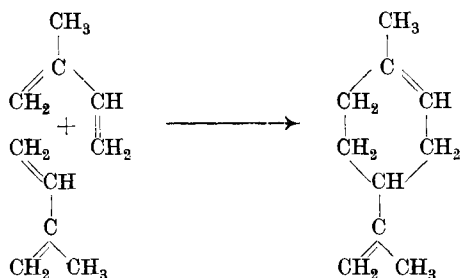
Unsere Versuche zur Konstitutionsaufklärung des α -Camphorens gingen nun von der Voraussetzung aus, dass sich das Myrcen als Butadienderivat (man kann es schematisch als Isopentenyl-isopren auffassen) wahrscheinlich in der gleichen Weise zu einem Diterpen (VI) polymerisieren wird wie das Isopren zu Dipenten:

¹⁾ *Power* und *Kleber*, *Pharm. Rev.* (N. Y.) **13**, 60 (1895).

²⁾ *B.* **34**, 3122 (1901).

³⁾ *C. Harries*, *Untersuchungen über das Ozon etc.*, Berlin (1916), S. 453.

⁴⁾ Auch nicht nach der Oxydation der benzollöslichen Ozonidspaltprodukte mit Bromlauge.



Nach den Erfahrungen in der Sesquiterpenreihe ist es ziemlich aussichtslos, die Konstitution eines solchen oder ähnlich gebauten Körpers durch direkte Abbaureaktionen ermitteln zu wollen. Es blieb somit vorläufig nur übrig zu prüfen, wie weit die Umsetzungen des α -Camphorens mit der Formel VI im Einklang stehen. Zunächst galt es die Frage zu entscheiden, ob das α -Camphoren wirklich ein p-disubstituiertes Hydrobenzolderivat sei; es wurde in der Tat beim dehydrierenden Abbau des Octahydro- α -camphorens mit Braunstein und Schwefelsäure Terephtalsäure erhalten, neben den höher carboxylierten Produkten Mellophansäure und Pyromellithsäure, deren Entstehung nach den früher bei den Abietinsäure-derivaten gegebenen Gesichtspunkten vor sich gegangen sein mag¹⁾. Der Grund, warum wir nicht α -Camphoren selbst dem dehydrierenden Abbau unterzogen hatten, liegt in der Empfindlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs gegenüber starken Säuren, durch deren Einwirkung sofort neue Ringe in der Molekel entstehen und somit die Bildung der Terephtalsäure ganz ausbleiben würde.

Mit der Formel VI harmonieren auch die physikalischen Konstanten des α -Camphorens und des Octahydro- α -camphorens. Wie folgende Tabelle zeigt, schliessen sie sich in dieser Beziehung direkt an die Reihe der monocyclischen Terpene und Sesquiterpene und deren völlig hydrierten Derivate an:

	$(C_5H_8)_x$	$d(\text{ca. } 15^\circ)$	n_D		$(C_{10}H_{16})_x$	$d(\text{ca. } 15^\circ)$	n_D
Terpene ²⁾	$C_{10}H_{16}$	0,845	1,480	Tetrahydro ⁵⁾ ..	$C_{10}H_{20}$	0,803	—
Sesquiterpene ³⁾	$C_{15}H_{24}$	0,872	1,494	Hexahydro ⁶⁾ ..	$C_{15}H_{30}$	0,825	1,455
α -Camphoren ⁴⁾	$C_{20}H_{32}$	0,887	1,503	Octahydro ⁷⁾ ...	$C_{20}H_{40}$	0,833	1,460

¹⁾ L. Ruzicka, H. Schinz und J. Meyer, *Helv.* **6**, 1983 (1023).

²⁾ Durchschnittswerte der natürlichen Terpene.

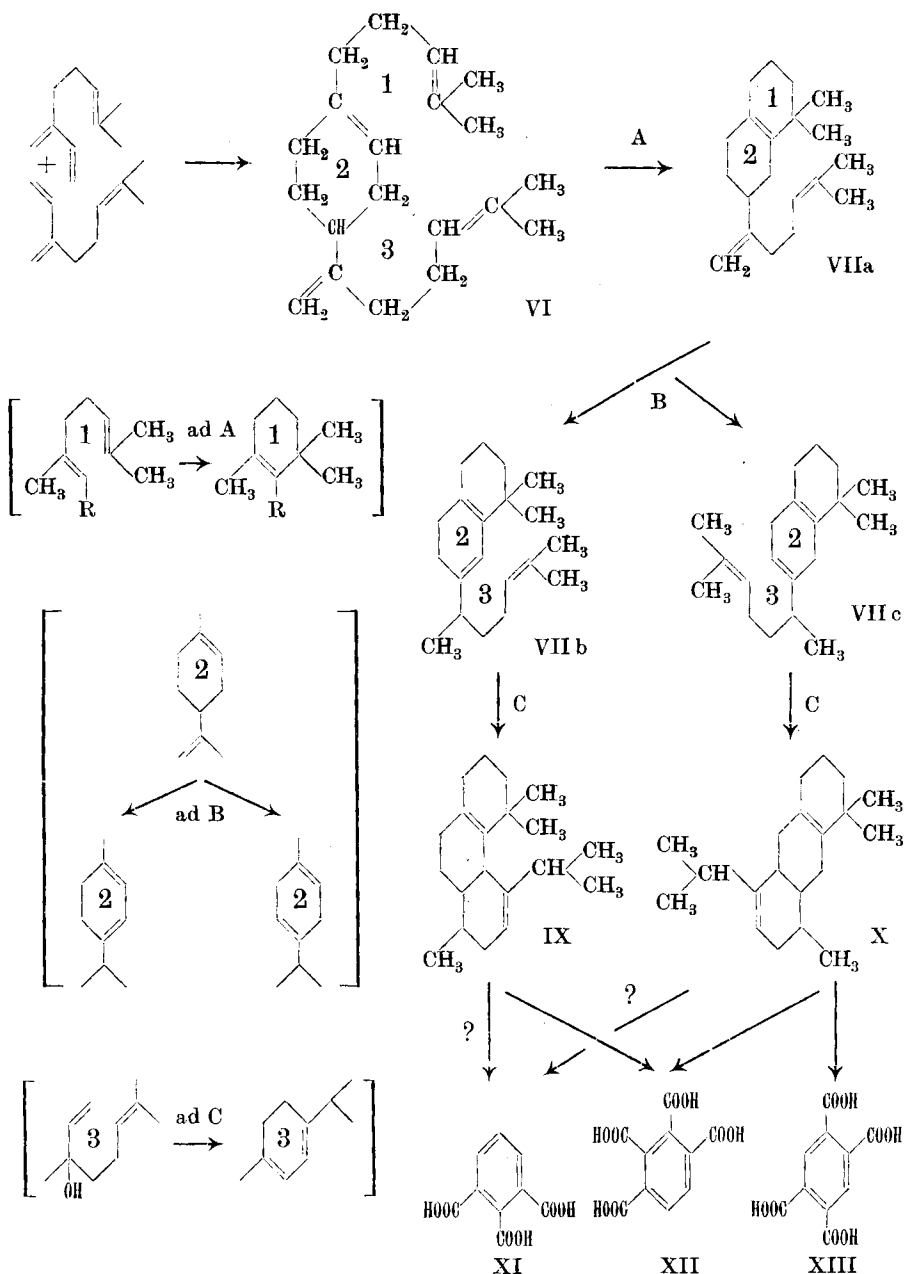
³⁾ Mittelwert der Konstanten des Bisabolens nach Schimmel, *Ber.* **1909**, II. 50, und des Zingiberens nach F. W. Semmler und A. Becker, *B.* **47**, 1815 (1914).

⁴⁾ Nach F. W. Semmler und I. Rosenberg, *B.* **46**, 773 (1013).

⁵⁾ Für Tetrahydro-limonen nach G. Vavon, *C. R.* **149**, 997 (1909).

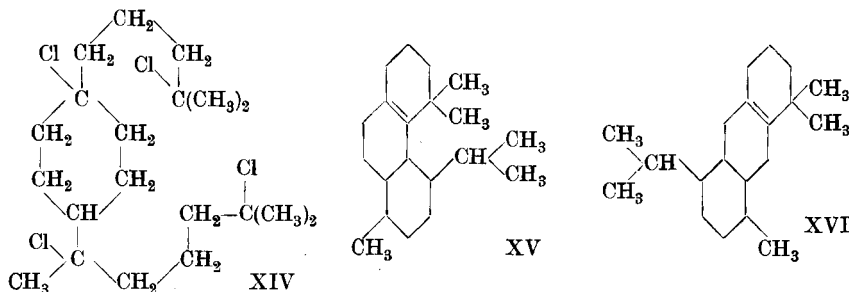
⁶⁾ Mittelwerte der Konstanten des Hexahydro-bisabolens nach F. W. Semmler und I. Rosenberg, *B.* **46**, 769 (1913) und Hexahydro-zingiberens nach F. W. Semmler und A. Becker, *B.* **46**, 1819 (1913).

⁷⁾ F. W. Semmler und K. G. Jonas, *B.* **47**, 2077 (1914).



Da ein Teil des Myrcens wohl die Formel II besitzt, so käme auch dem α -Camphoren, zum mindesten dem durch Polymerisation des Myrcens gewonnenen, teilweise eine Formel mit entsprechender Lage der beiden endständigen Doppelbindungen in den Seitenketten zu.

Diese Frage ist jedoch von sekundärer Bedeutung, da sich aus beiden Formeln das gleiche Tetrachlorhydrat XIV ableitet, und reines α -Camphoren sich ja nur aus diesem Additionsprodukt gewinnen lässt. Das regenerierte α -Camphoren dürfte wohl ein Gemisch mehrerer Isomeren sein, bei denen die Doppelbindungen in verschiedenen Richtungen von den vier tertiären Kohlenstoffatomen, die im Tetrachlorhydrat das Chlor tragen, ausgehen. Schon aus diesem Gründe würden Abbauprobieren am α -Camphoren wenig durchsichtige Resultate ergeben. Grundlegend für das Verhalten des α -Camphorens ist dagegen der Umstand, dass aus allen diesen isomeren Kohlenwasserstoffen immer wieder



das gleiche Tetrachlorhydrat entstehen muss, dessen Konstitution das Verharren der Doppelbindungen (bei der Chlorwasserstoff-addition und -abspaltung) an den betreffenden vier Kohlenstoffatomen zur Genüge erklärt.

Durch Einwirkung starker Säuren in der Hitze, und vielleicht in geringem Umfange auch schon bei der Chlorhydratbildung (hauptsächlich bei Anwesenheit von etwas Wasser), treten bei α -Camphoren neue Ringbildungen ein. So haben schon *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg*¹⁾ aus der Mutterlauge von der Herstellung des α -Camphoren-tetrachlorhydrats aus Campheröl, und *F. W. Semmler* und *K. G. Jonas*²⁾ analog aus Dimyrcen, sowie beim Behandeln des α -Camphorens mit Eisessig-Schwefelsäure einen isomeren, den Konstanten nach bicyclischen Kohlenwasserstoff erhalten. Auch wir stießen auf ein derartiges Produkt beim kurzen Kochen des reinen α -Camphorens mit Ameisensäure. Zur Erklärung dieser, sowie weiterer Isomerisierungsreaktionen des α -Camphorens kann man die allgemeinen Gesetzmässigkeiten der Isomerisierungsercheinungen bei einfachen Terpenverbindungen heranziehen.

¹⁾ B. 46, 773 (1913).

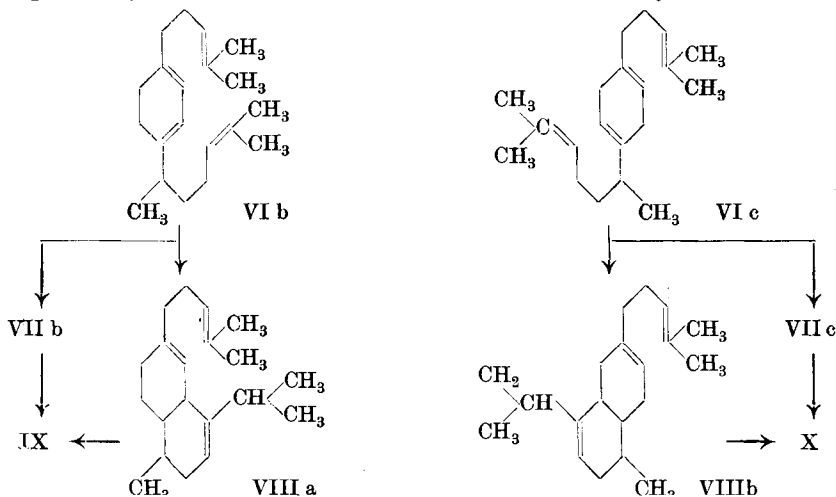
²⁾ B. 47, 2077 (1914); die von den Autoren vorgeschlagene Benennung Iso-camphoren und die andersartige Bezeichnung des Produkts von *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg* (l. c.) mit β -Camphoren halten wir nicht für zweckmässig. Die Bezeichnungen α -, β -, usw. soll man nach dem Gebrauch bei den Terpenen, der auch beim Selenin und Cadinen beibehalten würde (Helv. 6, 850 [1923] und 7, 95 [1924]), für Isomere mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst und Ringanordnung benützen. Die Verbindungen VII wollen wir mit „Bicyclo-camphoren“ und VIII mit „Iso-bicyclo-camphoren“ bezeichnen.

Die Seitenkette 1 mit den angrenzenden Teilen des Ringes 2 entsprechend der Formel VI des α -Camphorens weist die Konfiguration der Geranylderivate auf; es ist danach zu erwarten, dass auch hier mit Säuren die gleiche Ringbildung (zum α -Bicyclo-camphoren VIIa), wie beim Übergang der Geranyl- zu den Cyclogeranyl-verbindungen (vergl. Reaktionen A auf S. 274), stattfinden wird.

Bei langem Kochen mit Ameisensäure erhielten wir schliesslich aus α -Camphoren wie auch aus dem vorher isolierten bicyclischen Kohlenwasserstoff ein tricyclisches Isomeres, das sich bei weiterer energischer Behandlung mit Ameisensäure oder alkoholischer Schwefelsäure bezüglich der Ringzahl nicht mehr änderte. Die Bildung von tricyclischen Isomerisationsprodukten kann vom α -Bicyclo-camphoren aus in zwei Richtungen vor sich gehen. Der Ring 2 desselben mit den benachbarten drei Kohlenstoffatomen der Seitenkette (VII a) besitzt den Bau des Dipentens; als erste Folge der energischen Säurebehandlung ist daher eine Wanderung der dem Ringe am nächsten liegenden Doppelbindung in die cyclische Lage wahrscheinlich. In Analogie mit der Isomerisierung des Dipentens zu α - und γ -Terpinen (vergl. Reaktionen B auf S. 274) sind auch in unserem Falle zwei isomere Produkte möglich: das β - und γ -Bicyclo-camphoren (VII b und c).

Aus beiden letzteren Kohlenwasserstoffen können tricyclische Isomere nach dem Mechanismus der Terpinenbildung aus Linalool (vergl. Reaktionen C auf S. 274) entstehen: das Tricyclo-camphoren IX und das Iso-tricyclo-camphoren X.

Für die Bildung dieser Tricyclo-camphorene aus α -Camphoren kommt auch der umgekehrte Weg in Betracht: es ist möglich, dass zunächst Wanderung der extracyclischen Doppelbindung in den Ring unter Entstehung des β - und γ -Camphorens (Formeln VI b und c) stattfindet, wobei dann weiter sowohl Cyclisation zu β - und γ -Bicyclo-camphoren (VII b und c) wie auch zu den isomeren bicyclischen Kohlen-



wasserstoffen α - und β -Iso-bicyclo-camphoren (VIIIa und b) vor sich gehen kann. Das Endprodukt der Isomerisierung wären aber in beiden Fällen die gleichen Tricyclo-camphorene IX und X.

Zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Formeln eines Derivats des hydrierten Phenanthrens (IX) und des hydrierten Anthracens (X) führten wir den dehydrierenden Abbau des tricyclischen Camphorens mit Braunstein und Schwefelsäure durch. Es wurde dabei neben Mellophan-säure (XII), die aus beiden Formen entstehen kann, und dem höher carboxylierten Produkt, Benzol-pentacarbonsäure, noch Pyromellithsäure (XIII) erhalten, die sich durch direkten dehydrierenden Abbau nur aus der Form X bilden kann und nicht durch Carboxylierung oder einen anderen durchsichtigen Prozess¹⁾ aus der Hemi-mellithsäure (XI), dem weiteren möglichen direkten Oxydationsprodukt der Verbindungen IX und X, abzuleiten ist. Wenn also die Pyromellithsäure nicht einer unbekanntenen Nebenreaktion ihre Entstehung verdankt, so ist sie als Hinweis auf das wenigstens teilweise Vorliegen der Verbindung X, die wir als Iso-tricyclo-camphoren bezeichnen wollen, im tricyclischen Camphoren zu betrachten. Daneben kann aber auch das Tricyclo-camphoren IX vorkommen.

Bei der katalytischen Hydrierung zeigt das tricyclische Camphoren das gleiche Verhalten wie das ähnlich gebaute Abieten²⁾: nur die eine Doppelbindung wird leicht reduziert, die andere widerstand bisher allen energischen Hydrierungsversuchen, ist aber refraktometrisch sowohl beim Abieten und dem tricyclischen Camphoren wie auch bei den Dihydroderivaten deutlich nachweisbar. Wir nehmen an, dass der reaktionsträgen Doppelbindung in beiden Fällen die Lage an einer Ringkondensationsstellung, entsprechend der Formel XV für Dihydro-tricyclo-camphoren und XVI für Dihydro-iso-tricyclo-camphoren (C₂₀H₃₄) angewiesen werden muss.

Auch in den physikalischen Daten besteht eine Ähnlichkeit zwischen den beiden Gruppen: Dichte und Lichtbrechung des tricyclischen Camphorens und seines Dihydroderivats (C₂₀) nehmen eine Mittelstellung ein zwischen denen der homologen Abietinsäure- (C₁₉) und Reten-abkömmlingen³⁾ (C₁₈):

	d	n _D		d	n _D
C ₁₈ H ₂₈	0,934	1,515	C ₁₈ H ₃₀	0,899	1,485
C ₂₀ H ₃₂	0,947	1,520	C ₂₀ H ₃₄	0,937 ⁴⁾	1,510 ⁴⁾
C ₁₉ H ₃₀	0,967	1,532	C ₁₉ H ₃₂	0,947	1,513

¹⁾ Helv. **6**, 1085 (1923).

²⁾ Vergl. Formulierung in Helv. **6**, 1084 (1923). Über das Dihydro-abieten vergl. Helv. **6**, 843 (1923).

³⁾ Die Daten der Abietinsäure- und Reten-abkömmlinge sind einer früheren Tabelle aus Helv. **6**, 697 (1923) entnommen, woselbst auch die Literaturangaben zu finden sind.

⁴⁾ Mittelwert der Daten aus dem experimentellen Teil.

Experimenteller Teil.

Ozonisation des Myrcens (I und II).

Eine uns von der Firma *Schimmel & Co.* in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte Probe des Myrcens wurde durch Destillation über Natrium gereinigt und durch Bestimmung der Konstanten charakterisiert:

Sdp. 55° (12 mm) $d_4^{16} = 0,8050$ $n_D^{16} = 1,4680$ M_D ber. für $C_{10}H_{16}$ $\left[\frac{\bar{M}}{3} \right] = 46,98$
gef. = 46,99.

35 gr des Kohlenwasserstoffs wurden in 350 cm³ Eisessig gelöst und in zwei Portionen bis zur Brombeständigkeit der Lösung mit Ozon behandelt. Die gesamte Lösung des Ozonids wurde dann unter Eiskühlung mit einer Lösung von 35 gr Chromtrioxyd in 35 cm³ Wasser und 70 cm³ Eisessig portionsweise versetzt¹⁾. Die letzten Anteile der Chromsäure wurden nur langsam aufgebraucht. Nach eingetretener vollständiger Grünfärbung wurde im Vakuum bei etwa 60° zur Trockne abgesaugt. Man digerierte den Rückstand mehrmals mit heissem Benzol und darauf mit Äther.

Der ölige Rückstand nach dem Verdampfen der Benzollösung (= 4,3 gr) wurde im Hochvakuum destilliert, wobei zwei grössere Anteile von 110—120° und 150—170° (0,2 mm) als dickflüssiges Öl übergehen. Da von keiner dieser Substanzen ein krystallisierendes Semicarbazon zu erhalten war, wurden 4 gr mit Bromlauge (aus je 24 gr Brom und Natriumhydroxyd in 400 gr Wasser) 24 Stunden geschüttelt. Nach dem Versetzen mit überschüssigem Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure konzentrierte man die Lösung am Wasserbade und zog erschöpfend mit Äther aus. Die konzentrierte ätherische Lösung schied beim Versetzen mit Benzol Bernsteinsäure ab.

Der ätherische Auszug der Ozonidspaltprodukte wurde durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure verestert und die Ester bei 12 mm destilliert, wobei fast die ganze Menge (= 12 gr) restlos von 100—105° siedet. Durch Verseifen mit kochender Salzsäure wird daraus reine Bernsteinsäure (Smp. und Mischprobe 184°) erhalten.

Gewinnung des α -Camphorens (VI).

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs diente uns das blaue Campheröl der Firma *Schimmel & Co.* Die bei 170—190° (12 mm) siedende Fraktion des Öls wurde zweimal im Vakuum über Natrium destilliert und dann nach der etwas modifizierten Vorschrift von *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg* (l. c.) die Lösung des Öls in dem doppelten Volumen absoluten Äthers mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach zweitägigem Stehen saugte man das Lösungsmittel im Vakuum ab, und filtrierte den abgeschiedenen Krystallbrei

¹⁾ Methode nach *C. Harries*, Untersuchungen über das Ozon etc., Leipzig (1916) S. 453.

nach dem Zusatz von etwas absolutem Alkohol ab. Die Krystalle wurden auf Ton gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert, wonach sie den angegebenen Smp. von 129° aufweisen. Das so gewonnene Tetrachlorhydrat des α -Camphorens wurde durch 8-stündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge gespalten. Der regenerierte Kohlenwasserstoff sott bei 190 — 192° (12 mm) als farbloses dickflüssiges Öl.

Isomerisierung des α -Camphorens mit Säuren.

Der Kohlenwasserstoff wurde mit der doppelten Gewichtsmenge 95-proz. Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther aufgenommen, mit Natronlauge geschüttelt und das Reaktionsprodukt über Natrium im Vakuum destilliert. Unter Zurücklassung eines geringen Destillationsrückstandes siedet das farblose dickflüssige Öl bei 192 — 194° (12 mm). Nach den Konstanten besteht dasselbe in der Hauptsache aus einem bicyclischen Produkt (VII und VIII):

$$n_D^{20} = 1,010 \quad d_4^{14} = 0,9086 \quad n_D^{14} = 1,5104 \quad M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{32} \sqrt[3]{3} = 88,76, \text{ gef.} = 89,69$$

Nach nochmaligem 3-stündigen Kochen mit 95-proz. Ameisensäure und Aufarbeiten wie oben siedet das Diterpen von 180 — 181° (12 mm) bei gleicher äusserer Beschaffenheit. Die Konstanten waren:

$$d_4^{14} = 0,9475 \quad n_D^{14} = 1,5201 \quad M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{32} \sqrt[2]{2} = 87,03, \text{ gef.} = 87,40$$

Das nunmehr tricyclische Produkt (IX und X) ändert bei längerem weiterem Kochen mit Ameisensäure seine Eigenschaften nicht mehr. Auch nach 2-tägigem Kochen mit dem 5-fachen Gewicht 15-proz. alkoholischer Schwefelsäure bleiben die Konstanten ohne nennenswerte Änderung:

$$d_4^{15} = 0,9473 \quad n_D^{15} = 1,5197 \quad M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{32} \sqrt[2]{2} = 87,03, \text{ gef.} = 87,36$$

Gegen Brom und Kaliumpermanganat ist der Kohlenwasserstoff ungesättigt.

Dehydrierungsversuche. Das so gewonnene tricyclische Camphoren (IX und X) gab beim Erhitzen mit der 5 Atomen (bei einem zweiten Versuch 3 Atomen) entsprechenden Menge Schwefel und nach der üblichen Aufarbeitung ein Dehydrierungsprodukt, aus dem sich kein Pikrat erhalten liess. Ebenso wurde ein negatives Resultat erzielt bei der Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs, der durch Zerlegung der flüssigen Chlorhydrate (aus der Mutterlauge von der Gewinnung des α -Camphoren-tetrachlorhydrats) mit alkoholischer Kalilauge erhalten wurde und der nach *F. W. Semmler* und *I. Rosenberg* (l. c.) ein bicyclisches Diterpen enthalten sollte.

Oxydation des tricyclischen Camphorens (IX und X) mit Braunstein und Schwefelsäure.

20 gr des tricyclischen Camphorens wurden mit 500 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und 600 cm^3 Wasser (= 57-proz. Schwefelsäure) zum

Sieden erhitzt und möglichst rasch 370 gr Braunstein in Portionen eingetragen. Nach eintägigem Kochen verdünnte man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrierte vom Braunstein ab und wusch einige mal mit Wasser aus. Das Filtrat wurde erschöpfend mit Äther im Extraktionsapparate ausgezogen und der vollständig krystallisierende Extrakt durch Fällung der Natriumsalze mit Silbernitrat ins Silbersalz übergeführt. Letzteres wurde trocken mit Methyljodid gekocht und nach dem Verdünnen mit Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern keine Säure mehr aus. Die fast völlig erstarrenden Ester wurden im Hochvakuum fraktioniert. Bei 0,6 mm wurden folgende Fraktionen abgetrennt: 1. 150 bis 170° = 0,5 gr, 2. 170—190° = 1,3 gr, 3. 190—210° = 0,5 gr. Beim langsamen Verdunstenlassen der methylalkoholischen Lösung der Fraktion 2 krystallisieren nebeneinander feine Nadelchen und kompaktere Krystallsäulen aus, die voneinander leicht durch Auslesen getrennt werden können. Erstere sind nach Smp. (120°) und Mischprobe (= 126°) mit dem bei 128° schmelzenden Mellophansäure-methylester¹⁾ XII identisch. Ein höherer Smp. unseres Präparates war durch weiteres Umkrystallisieren nicht zu erreichen, wohl wegen Beimengung von etwas Pyromellithsäure-ester. Die oben erwähnten Krystallsäulen waren nach dem Smp. 142° und der Mischprobe identisch mit dem bei 142° schmelzendem Pyromellithsäure-methylester²⁾ XIII, gewonnen aus der Säure von *H. de Diesbach*, *V. Schmidt* und *E. Decker*³⁾.

3,735 mgr Subst. gaben 7,440 mgr CO₂ und 1,47 mgr H₂O

C₁₄H₁₄O₈ Ber. C 54,17 H 4,46%
 Gef. „ 54,36 „ 4,40%

Aus der Fraktion 3 konnten durch wiederholtes Umkrystallisieren geringe Mengen Krystallblättchen vom Smp. 140° gewonnen werden, die nach der Mischprobe mit dem bei 146° schmelzenden Benzol-pentacarbonsäure-methylester aus Abieten und Abietin⁴⁾ identisch waren.

Die Fraktion 1 blieb auch bei längerem Stehen flüssig; es liess sich daraus weder durch Umkrystallisieren noch nach der Verseifung (mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr bei 140°) ein einheitliches Produkt isolieren.

Katalytische Hydrierung des tricyclischen Camphorens.

In Essigesterlösung und in Gegenwart von Platinschwarz wurde genau die 1 Mol. entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Auch bei längerem Digerieren in der Wärme mit frischem oder durch Schütteln mit Luft aktiviertem Platin konnte keine weitere Wasserstoffabsorption mehr erzwungen werden. Das Dihydro-tricyclo-

¹⁾ Helv. 6, 1089 (1923).

²⁾ Helv. 6, 1095 (1923).

³⁾ Helv. 6, 548 (1923).

⁴⁾ Helv. 6, 1091 (1923).

camphoren (XV) (bezw. die Iso-Verbindung XVI) siedet als farbloses dickflüssiges Öl bei 176° (12 mm).

$$d_4^{14} = 0,9410 \quad n_D^{14} = 1,5118 \quad M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{34} \quad \bar{M} = 87,49, \text{ gef.} = 87,46$$

0,0887 gr Subst. gaben 0,2850 gr CO₂ und 0,1000 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄	Ber. C	87,50	H	12,50%
	Gef. „	87,66	„	12,61%

Der Kohlenwasserstoff war gegen Brom in Schwefelkohlenstoff und gegen Kaliumpermanganat in Acetonlösung beständig.

Ein Versuch, den Dihydrokohlenwasserstoff im rotierenden Autoclaven von *H. E. Fierz*¹⁾ durch 2-täg. Digerieren mit Platinschwarz und Wasserstoff bei 70 Atm. Druck und 280° zum Tetrahydroprodukt zu hydrieren, gab der Analyse und der Molekularrefraktion nach unverändertes Produkt, obwohl eine kleine Abnahme von Dichte und Lichtbrechung stattfand.

$$d_4^{12} = 0,9328 \quad n_D^{12} = 1,5076 \quad M_D \text{ ber. für } C_{20}H_{34} \quad \bar{M} = 87,49, \text{ gef.} = 87,60$$

0,0843 gr. Subst. gaben 0,2714 gr CO₂ und 0,0942 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄	Ber. C	87,50	H	12,50%
	Gef. „	87,82	„	12,50%

Oxydation des Octahydro- α -camphorens²⁾ mit Braunstein und Schwefelsäure.

10 gr des Kohlenwasserstoffs wurden mit 250 gr Braunstein und 750 cm³ 57-proz. Schwefelsäure 3 Tage gekocht und, da immer noch ein grosser Teil des Produkts nicht gelöst war, setzte man das Kochen nach Zugabe von 200 gr Braunstein, 400 cm³ Eisessig (zur besseren Lösung des Kohlenwasserstoffs) und 350 cm³ konzentrierter Schwefelsäure noch 3 Tage fort. Durch Wasserdampfdestillation wurde die Essigsäure und noch etwa 3 gr Kohlenwasserstoff abgeblasen und der Rückstand nach dem Abfiltrieren des Braunsteins im Extraktionsapparate mit Äther extrahiert. Durch fraktionierte Destillation (bei 0,2 mm) der über das Silbersalz des Extrakts gewonnenen Methylester erhielt man folgende Fraktionen: ca. 90° = 0,2 gr und ca. 150—170° = 0,6 gr.

Aus der tieferen Fraktion erhielt man durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol flache Krystallblättchen, die bei 138° schmolzen und nach der Mischprobe (= 139°) mit dem gleich aussehenden Terephthalsäure-methylester vom Smp. 140° identisch waren.

Die höhere Fraktion liefert bei langsamem Verdunsten der methylalkoholischen Lösung nebeneinander die Nadelchen des Mellophan-säure-methylesters (Smp. und Mischprobe 128°) und die derben Krystallsäulen des Pyromellithsäure-methylesters (Smp. 139° und Mischprobe mit dem Vergleichspräparat von oben 140°).

¹⁾ *H. E. Fierz*, *Farbenchemie*, Abbildung XXXVII; vgl. auch *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, *Helv.* **5**, 799 (1922).

²⁾ Gewonnen nach *F. W. Semmler* und *K. G. Jonas*, *B.* **47**, 2077 (1914).

Kurze Zusammenfassung.

Auf Grund einiger in der Terpenreihe allgemein gültiger Gesetzmässigkeiten wurden für das im Campheröl enthaltene Diterpen α -Camphoren $C_{20}H_{32}$ die Formel VI, und für das daraus durch die Einwirkung starker Säuren entstehende tricyclische Isomere die Formeln IX und X abgeleitet. Mit diesen Formeln stehen die untersuchten Umsetzungen sowie die physikalischen Konstanten des α -Camphorens und seiner Isomerisationsprodukte im Einklang, die somit neben den beiden schon bekannten¹⁾ Typen²⁾ der Diterpenreihe (dem Abietinsäure- und Dextro-pimarsäure-typus) einen neuen: den Camphoren-typus bilden. Gemeinsam allen diesen Verbindungen ist wahrscheinlich die *Zusammensetzung des Kohlenstoffgerüsts durch verschiedenartige Aneinanderlagerung von vier Isoprenresten.*

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Recherches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique

par E. Briner, P. Ferrero et E. de Luserna.

(22. I. 24.)

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE.

On entend, comme on sait, sous le nom d'amination, l'opération par laquelle on fixe l'ammoniaque sur un corps organique, ce qui a pour résultat de donner une amine.

Les corps organiques considérés en général dans cette opération lorsqu'elle est effectuée dans un but technique, appartiennent à la série aromatique; les amines aromatiques constituent en effet des produits intermédiaires d'une très grande importance.

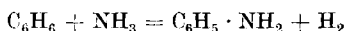
En présence du développement qu'a pris la catalyse en chimie organique depuis les travaux de *Sabatier*, il y a lieu de rechercher jusqu'à quel point une fixation de l'ammoniaque, opérée en faisant intervenir des agents catalytiques, pourrait devenir techniquement intéressante. Il est connu qu'actuellement on prépare de très grandes quantités d'ammoniaque par les procédés synthétiques et notamment par le procédé *Haber* et une assez forte partie de cette ammoniaque est transformée en acide nitrique par oxydation catalytique. Or, pour la préparation des amines aromatiques, on procède le plus souvent, — et c'est le cas pour l'aniline, la plus importante d'entre elles, — par une voie détournée: nitratisation suivie d'une réduction. Mais cette méthode, tout indiquée alors que la matière première pour l'obtention des corps azotés était surtout l'acide nitrique provenant lui-même du salpêtre du Chili, l'est beaucoup moins si la matière première est l'acide nitrique résultant de l'oxydation de l'ammoniaque. La fixation directe de l'ammoniaque sur l'hydrocarbure, si elle est réalisable avec de bons rendements, épargnerait alors deux opérations qui s'annulent dans une certaine mesure: l'oxydation

¹⁾ L. Ruzicka und Fr. Balas, Helv. 6, 682 (1923).

²⁾ Als „Typus“ bezeichnen wir Verbindungen mit gleichartiger Anordnung der Isoprenreste im Kohlenstoffgerüst. Vergl. auch Helv. 5, 923, Ann. 3 (1922).

de l'ammoniaque en acide nitrique et la réduction ultérieure des groupes nitro fixés sur les corps organiques.

La fixation directe de l'ammoniaque sur les hydrocarbures a fait déjà l'objet d'un certain nombre de recherches. Celles de *Wibaut* méritent tout spécialement d'être signalées¹⁾. En mettant en présence de métaux réduits, et à des températures de l'ordre de 550°, des mélanges de benzène et de gaz ammoniaque, cet auteur a reconnu la formation d'aniline en très petite quantité. Comme le montre l'équation exprimant le phénomène :



et en se fondant sur la classification très rationnelle d'ailleurs des réactions catalytiques, telle qu'elle a été adoptée par *Sabatier* dans son ouvrage, il s'agit là d'une catalyse de déshydrogénation.

D'après les résultats défavorables de *Wibaut* que nous avons pu confirmer d'ailleurs par nos propres essais, il n'y a pas lieu de retenir au point de vue technique ce mode de fixation. La faiblesse des rendements obtenus s'explique d'ailleurs, comme on le verra plus loin, par certaines raisons d'ordre théorique. Ces mêmes raisons nous ont fait penser que la préparation des amines par déshydrogénation catalytique d'un mélange de phénol et d'ammoniaque s'opérerait avec des rendements bien supérieurs, malgré que *Sabatier* n'ait obtenu par ce procédé que des quantités, très faibles aussi, d'aniline qu'il qualifie de négligeables²⁾.

Techniquement, cependant, la fixation à partir du phénol se présente sous un aspect beaucoup moins favorable, car si l'azote dans l'ammoniaque a une valeur moindre que dans l'acide nitrique, le prix des phénols, — et c'est le cas du phénol vis-à-vis du benzène. — est généralement plus élevé que celui des hydrocarbures correspondants. Il y a lieu donc d'établir des bilans dans chaque cas particulier en tenant compte de tous les autres facteurs: rendement, appareillage, etc. susceptibles de jouer un rôle dans le prix de revient.

Précisément à propos du prix de revient, il faut rappeler que l'amination à l'aide de l'ammoniaque est pratiquée déjà industriellement dans un certain nombre de cas, en partant des phénols, des naphéols ou des composés chlorés; mais elle nécessite alors le plus souvent l'emploi d'un autoclave; dans ce cas la réalisation de l'amination par voie catalytique pourrait devenir avantageuse en permettant d'éviter cet appareil qui est toujours coûteux et d'une manipulation délicate voire même dangereuse.

De toutes façons, il nous a paru que le problème de l'amination des phénols par voie catalytique, sur lequel on ne possède encore que des données très vagues, méritait d'être soumis à une étude d'ensemble.

A cet effet, il y avait lieu d'opérer dans des conditions expérimentales bien déterminées conduisant à des résultats précis et surtout reproductibles; car la reproductibilité est bien la condition principale qu'il convient de chercher à réaliser dans les recherches visant la catalyse. Nous avons atteint ce but à l'aide d'un appareillage comportant le chauffage au moyen d'un four électrique et des dispositifs de mesure et de réglage pour les températures, les débits et les compositions des systèmes gazeux étudiés. On se rendra compte par la description faite plus loin de cet appareillage qu'il est loin d'être aussi simple que celui mis en œuvre dans les premiers travaux portant sur les applications de la catalyse à la chimie organique.

De plus, dans nos recherches nous avons fait intervenir les données thermo-chimiques caractéristiques des réactions effectuées. Jusqu'à présent, tout au moins dans les réactions conduites à l'aide d'agents catalytiques, ces données n'ont été que fort peu prises en considération. Or, ainsi qu'en le verra, les tonalités thermiques de ces réactions, faciles à calculer à partir des chaleurs de formation des corps qui y participent, permettent dans une certaine mesure d'expliquer et même prévoir le succès ou l'insuccès des opérations tentées.

¹⁾ *Wibaut*, B. 50, 541 (1917).

²⁾ *Sabatier*, La Catalyse (1920) p. 311.

Au programme de nos recherches entreprises depuis plus d'une année¹⁾, nous avons mis toute une série d'essais méthodiques portant sur l'amination des divers phénols et naphhtols. Au cours de notre travail, nous avons constaté par un mémoire très récent²⁾, que des chimistes américains avaient réalisé à l'aide d'un dispositif rationnellement établi, la préparation de la β -naphtylamine à partir du β -naphhtol dans d'excellentes conditions de rendement.

Le présent mémoire renferme la description et le résultat de nos premières séries de recherches qui sont relatives à l'amination du benzène par déshydrogénation et principalement à celle du phénol par déshydratation. A l'occasion de cette seconde étude et accessoirement nous avons été amenés à examiner aussi l'obtention par voie catalytique des amines secondaires et tertiaires à l'aide d'une réaction ternaire entre le phénol, l'ammoniaque et l'alcool méthylique. C'est là aussi une catalyse de déshydratation dont l'une des phases, la préparation des amines secondaires et tertiaires à partir de l'aniline et de l'alcool méthylique, a déjà fait l'objet de belles séries de recherches de la part de *Mailhe* et (*Godon*)³⁾.

APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE.

Le four F⁴⁾ est constitué par un tube en acier de 65 cm. de longueur, autour duquel est enroulé un fil de nichrome noyé dans de l'amiante. A l'intérieur, et maintenu au moyen de fils d'amiante, passe le tube de réaction. Il est en porcelaine, sa longueur est de 80 cm. et son diamètre intérieur de 16 mm. Un jeu de résistance permet, en faisant varier l'intensité du courant, d'obtenir toute une gamme de températures constantes.

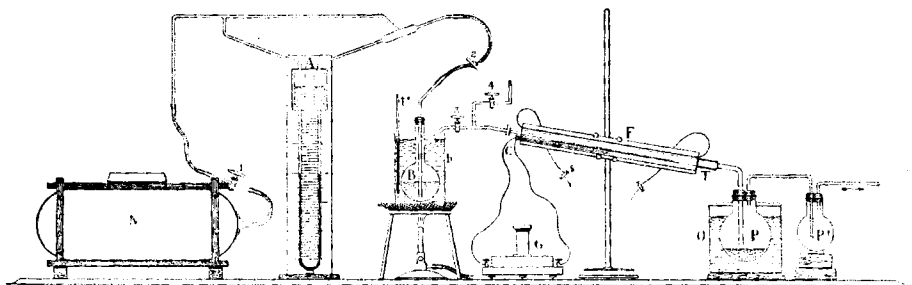


Fig. 1.

Les températures sont mesurées à l'aide d'un pyromètre comportant un couple thermo-électrique C (Pt—Pt. Rh) et un galvanomètre G. Le pyromètre a été gradué par observation d'une série de points fixes thermométriques: ébullition de l'eau, de la naphthaline, du soufre, fusion de l'aluminium. L'un des fils du couple passe dans un petit tube de quartz fixé à la paroi extérieure du tube en porcelaine, de façon que la soudure se trouve vers le milieu du four. La température ainsi trouvée est celle qui règne entre le tube à réaction et la paroi du four. Or, ce qu'il importe de connaître, c'est surtout la température à l'intérieur du tube à l'endroit où s'accomplit la réaction. Par des mesures comparatives faites avec un autre couple placé à titre d'essai à l'intérieur du tube, et en tenant compte des divers débits gazeux réalisés dans nos expériences, nous avons pu établir une table donnant les corrections, d'ailleurs relativement faibles, qu'il convient d'apporter à la température extérieure pour en déduire la température intérieure.

¹⁾ Une courte communication sur les résultats obtenus a été présentée à la Société de Phys. et d'Hist. nat., de Genève dans sa séance du 5 juillet 1923, voir Supplément aux Arch. Gen. **40**, 89 (1923).

²⁾ *Howald et Lowy*, Journ. Ind. and Eng. Chem., Avril 1923.

³⁾ C. R. **166**, 467 (1918). — Bl. [4] **25**, 565 (1919).

⁴⁾ Se reporter, pour les détails de l'appareillage, à la figure 1.

La mesure des débits gazeux a été faite au moyen d'un anémomètre A à deux liquides: liquide inférieur, tétrachlorure de carbone, liquide supérieur destiné à être en contact avec l'ammoniac, eau saturée en ammoniac. Pour la graduation, on fait passer l'ammoniac à divers débits constants, pendant un temps déterminé et dose ensuite ce gaz absorbé dans l'eau. On a ainsi facilement le poids et le volume d'ammoniac ayant circulé dans l'anémomètre.

Pour la mise en œuvre du gaz ammoniac, plutôt que d'avoir recours à de l'ammoniac industriel liquéfié, dont la pureté est douteuse, ou à de l'ammoniac dégagé d'une solution aqueuse (comme le faisait *Wibaut*), nous nous sommes servis d'un réservoir en caoutchouc rempli de gaz ammoniac très pur, préparé par réaction de l'oxyde de calcium sur le chlorure d'ammonium. Ce réservoir N, qui a la forme d'un sac, une fois plein, est introduit dans un appareil constitué par deux planchettes; la planchette supérieure, qui coulisse sur des montants, est chargée de poids et exerce ainsi une pression constante sur le réservoir. En réglant les robinets 1 et 2, il est facile d'obtenir divers débits constants d'ammoniac et de les mesurer par l'anémomètre.

Pour le dispositif d'introduction des autres réactifs dans le tube, nous avons eu recours dans le cas de l'amination du benzène et du phénol, à l'entraînement de la vapeur émise par le liquide, par le courant d'ammoniac, et lorsqu'il s'est agi d'introduire en plus l'alcool méthylique, à l'écoulement de ce liquide par une tubulure latérale (voir la figure 3 qui sera décrite plus loin).

Voici, à titre d'exemple, quelques indications concernant l'introduction simultanée du benzène et de l'ammoniac dans le tube à réaction. Le benzène est porté à une température convenable (75°—78°) par chauffage dans le ballon B. L'ammoniac qui arrive dans le ballon par le tube intérieur, entraîne alors une proportion bien déterminée et toujours la même du benzène. Cette quantité s'obtient facilement de même que le poids total du benzène introduit, par pesée avant et après l'essai, du ballon B contenant le liquide. Quant à la proportion d'ammoniac, elle résulte de la lecture de l'anémomètre A.

A la sortie du four, les produits liquides de la réaction, sont condensés dans les deux récipients P, P₁, dont le premier est refroidi par de l'eau glacée. Pour éviter une trop grande condensation à l'extrémité du tube à réaction, on incline légèrement ce dernier et entoure l'extrémité E par un fourreau de toile d'amiante qui empêche le refroidissement.

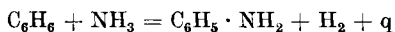
II. AMINATION DU BENZÈNE ET DONNÉES THERMOCHIMIQUES RELATIVES A L'AMINATION

Nos recherches ont débuté par l'étude de l'amination directe du benzène, à l'effet d'examiner si, avec notre mode opératoire perfectionné, il n'était pas possible d'améliorer les rendements extrêmement faibles en aniline obtenus par *Wibaut*¹⁾.

Il nous paraît inutile d'entrer dans le détail de ces expériences, car nos résultats confirment ceux de *Wibaut* et démontrent par conséquent, qu'il n'est pas possible de former en quantité tant soit peu appréciable de l'aniline par une déshydrogénation du système C₆H₆—NH₃.

Quelle est la raison de cet insuccès? Les données thermo-chimiques de la réaction semblent nous en fournir une explication.

Si l'on se sert des chaleurs de formation des corps participant à la réaction ci-dessous:

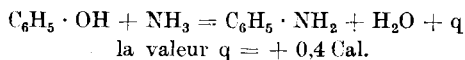


pour le calcul de sa tonalité thermique, on trouve $q = -23,6$ Cal.

¹⁾ Loc. cit.

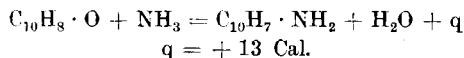
Le processus est donc très fortement endothermique et un équilibre, dans le sens de la formation de l'aniline, à des concentrations appréciables, doit exiger des températures relativement élevées. Or, ceci est bien d'accord avec les résultats obtenus par *Sabatier*, *Mayer* et *Tauzen*¹⁾, qui ont montré que la dite réaction ne s'accomplit pas (même en présence de catalyseurs) aux températures inférieures à 500°. Mais à ces températures nécessaires à la formation de l'aniline, ce corps ne peut être stable qu'à des concentrations très faibles puisqu'il commence déjà à se décomposer vers 300° en présence de catalyseurs de déshydrogénation, notamment de nickel réduit. Ceci explique donc les quantités très minimes d'aniline obtenues par *Wibaut* et les résultats pour ainsi dire négatifs que nous avons constatés personnellement.

En revanche, considérée toujours du point de vue thermochimique, l'amination du phénol se présente beaucoup plus favorablement. On trouve en effet pour la tonalité thermique de la réaction:



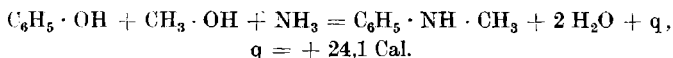
Ici il n'y a donc pas absorption d'énergie; au contraire, la réaction est légèrement exothermique et par conséquent aux températures modérées il y a probabilité qu'elle s'accomplisse, en présence de catalyseurs appropriés, avec des rendements appréciables.

Si nous passons de l'amination du phénol à celle du naphтол, selon la réaction:

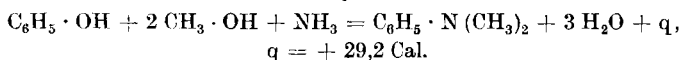


l'exothermicité devient alors beaucoup plus forte, faisant prévoir des rendements de transformation bien supérieurs. C'est bien en effet ce qu'ont montré les recherches de *Howald* et *Lowy*²⁾ qui ont obtenu des rendements de transformation presque quantitatifs.

Quant aux réactions d'amination du phénol en présence d'alcool méthylique, que nous avons également étudiées, elles sont encore plus fortement exothermiques, puisque pour la formation de la monométhylaniline selon:



et pour la formation de la diméthylaniline selon:



Mais comme ces deux dernières réactions intéressent respectivement 3 et 4 molécules, leurs vitesses, toutes choses égales, devront être sensiblement plus faibles que celles des autres réactions d'amination, d'où diminution probable des rendements.

¹⁾ Bl. [4] 15, 588 (1914).

²⁾ *Howald* et *Lowy*, loc. cit.

III. DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DU SYSTÈME PHÉNOL-AMMONIAC.

En présence de thorine. Suivant les prescriptions de *Sabatier*, nous avons préparé le catalyseur oxyde de thorium en nous servant d'un nitrate de thorium très pur (provenance *Kahlbaum*). La solution de ce sel dans l'eau distillée est précipitée par une solution concentrée d'ammoniaque; l'hydrate formé est filtré, lavé soigneusement et desséché à 120° à l'étuve. La poudre obtenue est ensuite introduite dans le tube à réaction, placé dans le four, au moyen d'une rigole en tôle qu'il suffit de retourner pour déposer le catalyseur sur toute la longueur voulue.

Quant à l'opération de catalyse elle-même, voici quelques indications spéciales qui compléteront la description faite plus haut de la méthode de travail adoptée. Pour que le courant de NH_3 entraîne suffisamment de phénol, la température du ballon B qui le contient, doit pouvoir être portée jusqu'à près de 200°. A cet effet, ce ballon est placé dans un bain d'huile et son col est entouré d'une chemise de carton d'amiante E; une seconde enceinte A de carton d'amiante également, protège le tout contre les variations extérieures de température, ainsi qu'on peut le voir dans la fig. 2 qui sera décrite ultérieurement. Lorsque le four électrique et le bain d'huile ont atteint le régime de température désiré, on plonge le tube d'amenée d'ammoniac dans le phénol liquide. Une fois l'essai terminé, ce tube est relevé au-dessus du liquide résiduel; on laisse refroidir le bain d'huile tout en faisant passer encore pendant quelques instants le courant d'ammoniaque afin de chasser du tube toutes les vapeurs. Quant aux quantités d'ammoniaque et de phénol mises en contact, elles sont données, la première par le débit et la durée de circulation du gaz ammoniac, la seconde par la pesée, avant l'essai et après, du ballon contenant le phénol.

Le produit de la réaction se présente différemment suivant les conditions opératoires. Lors des premiers essais, nous l'avons traité par distillation simple (essais 1 à 4); dans la suite cette méthode s'étant montrée insuffisante, nous avons eu recours, pour des raisons indiquées plus loin, à la distillation au moyen de la vapeur d'eau.

Resultats des essais.

Nous avons procédé à un premier essai, sans catalyseur, afin de nous rendre compte de son efficacité.

Caractéristiques de l'essai 1.

Essai No.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ gr	NH_3 gr	temp. du four	Durée	Produit
1	37	4	336°	1 h $\frac{1}{4}$	Liquide transparent bleuisant après quelques jours. Cristallisation du phénol

Distillation du produit. Fraction a), passant entre 100 et 105°: environ 1 cm³ de liquide clair (eau); fraction b), passant entre 125 et 178°: 3 cm³ environ de liquide clair dégageant une forte odeur d'ammoniaque; fraction c), passant entre 180 et 183°, formée par le reste du produit; elle est constituée par du phénol non transformé. Nous n'avons pas obtenu, comme dans les essais ultérieurs, de résidu formé par des oxydes supérieurs (oxyde de phényle et oxyde de diphénylène).

Les essais 2 et 3, ainsi que tous les suivants appartenant à ce paragraphe, ont été effectués en présence de thorium comme catalyseur; ce dernier corps étant régénéré après chaque opération par une calcination à 400° dans un courant d'air.

Caractéristiques des essais 2 et 3.

Essais No.	C ₆ H ₅ · OH gr	NH ₃ gr	temp. du four	Durée	Produit	Aniline	Oxydes sup.
2	42	5,3	340°	1 ^h ¼	liquide	traces	traces
3	27	5,4	470°	1 ^h 10	liquide	traces	petite quantité

Distillation du produit: Fraction a), passant entre 95 et 120°: quelques gouttes d'eau dans les deux essais; fraction b), passant entre 174 et 179°; quelques cm³ d'un liquide huileux donnant avec le chlorure de chaux, une coloration bleue faible dans l'essai 2, plus nette dans l'essai 3; fraction c), passant entre 179 et 185°, formée par du phénol non transformé qui se solidifie; fraction résiduelle, à l'état de traces, dans l'essai 2, et en petite quantité dans l'essai 3, formée d'oxydes supérieurs.

Il s'est donc opéré dans ces essais une légère déshydratation ayant fourni des traces d'aniline révélées par la coloration bleue que donne ce corps avec le chlorure de chaux. Des mélanges témoins ont en effet montré que la coloration violette pourpre d'habitude tire franchement vers le bleu en présence de phénol. Mais, si le phénol est en très grand excès, la réaction colorimétrique perd complètement sa netteté. Malgré que dans l'essai 3, la coloration ait été plus marquée, il n'a pas été possible d'isoler l'aniline formée.

Afin de préciser le mécanisme de la déshydratation et l'action propre au gaz ammoniac, nous avons procédé à deux essais dans les mêmes conditions que les précédents, mais en remplaçant le courant d'ammoniac par un courant d'anhydride carbonique fonctionnant comme gaz inerte.

Caractéristiques des essais 4 et 5.

Essais No.	C ₆ H ₅ · OH gr	temp. du four	Durée	Produit	Oxydes supérieurs
4	40,5	340°	1 ^h	solide	quelques cm ³
5	32	470°	1 ^h	solide	„

Le produit de réaction dégageant une forte odeur spéciale est distillé; fraction a), passant entre 110 et 115°: environ 2 cm³ d'un liquide aqueux; fraction b), passant entre 118 et 184°: tout le phénol non transformé qui se solidifie de suite; fraction c), passant au-dessus de 185°: quelques cm³ de liquide constitué par des oxydes supérieurs; soit dans l'essai 4 surtout l'oxyde de phényle (pt. ébull. 253°); dans l'essai 5, à côté de l'oxyde de phényle, aussi une petite quantité d'oxyde de diphenylène (pt. ébull. 287°). Ces deux oxydes ont d'ailleurs déjà été identifiés par *Sabatier*¹⁾ dans son étude de la déshydratation catalytique du phénol.

¹⁾ *Sabatier*, La Catalyse, p. 310.

Dans ces essais, la thorine a donc provoqué une déshydratation du phénol avec formation d'oxydes supérieurs en quantité un peu plus forte que dans les essais 2 et 3 effectués en présence d'ammoniaque.

Pour une étude spéciale des rendements en aniline, il y avait lieu de chercher une méthode permettant d'isoler ce corps du phénol non transformé, mais en raison des propriétés de l'aniline et du phénol, une séparation complète de ces deux substances présente d'assez grandes difficultés, surtout si l'aniline est en petite quantité. Après diverses tentatives, nous avons eu recours à la distillation du système à l'aide de la vapeur d'eau. On sait que le phénol et l'aniline sont tous deux entraînés par la vapeur d'eau; mais si on ajoute au système un excès d'alcali (au moins deux fois la quantité de soude caustique nécessaire) le phénol est retenu comme phénate de soude et l'aniline seule est entraînée. On l'extrait par le benzène du liquide recueilli, puis on la sépare du benzène par distillation en conservant le liquide passant au-dessus de 115°. Un fractionnement opéré en recueillant et pesant¹⁾ le liquide passant à la température d'ébullition de l'aniline, donnera alors la quantité d'aniline formée. Cette méthode remplit bien le but à atteindre, car le traitement de mélanges témoins a montré que l'on récupère plus de 95% de l'aniline introduite, si la distillation à la vapeur d'eau est prolongée durant une heure environ et si l'extraction au benzène est poussée jusqu'à ce que le liquide aqueux ne présente plus la réaction de l'aniline avec le chlorure de chaux.

C'est ainsi qu'a été effectué l'examen des produits des 5 essais dont les caractéristiques et les résultats sont consignés ci-après :

Essais No.	C ₆ H ₅ · OH gr	NH ₃ gr	temp. du four	Durée	Réaction de l'aniline	Aniline isolée	Oxydes supérieurs
6	41,7	6,2	400°	2h	+	0	quelques cm ³
7	41,3	8	483°	2h	+	0	„
8	43,2	7	540°	1h ¾	-	0	„
9	44	3,5	394°	1h ¼	+	0	„
10	29,5	8,94	423°	2h 40	+	0	quantité plus forte gr 5,8

Observations: Sur chacun des produits, nous avons recherché, avant d'ajouter la soude caustique, l'aniline par la réaction avec le chlorure de chaux. La fraction c) passant vers 250° est toujours constituée par les oxydes supérieurs signalés plus haut. Dans la très faible quantité de liquide qui passe au-dessus, nous n'avons pas trouvé de diphénylamine (absence de coloration avec le mélange sulfonitrique) et pas non plus de composé azoté en général (réaction de *Lassaigne* négative).

Les essais 6, 7 et 8 ont été effectués avec la même thorine, régénérée après chaque opération; l'essai 9 avec la thorine fraîche, l'essai 10 avec une thorine d'une autre provenance (préparée à partir de l'acétate de thorium, de la Maison *Poulenc*). On remarquera la proportion plus forte d'oxydes supérieurs obtenus dans cet essai.

Ainsi donc, malgré les conditions très variées de nos expériences, nous n'avons jamais pu obtenir avec la thorine (c'est ce catalyseur qui a surtout été utilisé dans ce but par *Sabatier*) de l'aniline en quantité

¹⁾ Nous avons renoncé à isoler l'aniline sous forme d'acétanilide, comme le faisait *Wibaut*, car les essais préliminaires faits sur des mélanges témoins ont prouvé que les pertes en aniline étaient très fortes.

susceptible d'être isolée et pesée. Nous avons eu recours alors dans les essais ultérieurs à un autre catalyseur, l'alumine, qui, comme on le verra dans le paragraphe suivant, nous a fourni des résultats bien meilleurs.

En présence d'alumine. L'alumine a été préparée par dessiccation à 330° dans un courant d'air, d'alumine hydratée (provenance Maison *Kahlbaum*). Pour nous placer dans des conditions rigoureusement comparables, nous avons effectué tous nos essais avec le catalyseur fraîchement préparé. L'appareillage et les méthodes de travail ont été les mêmes que dans les expériences précédentes. Dès les premiers essais, nous avons reconnu par la réaction colorimétrique au chlorure de chaux, une formation très marquée d'aniline. Le procédé d'isolement de l'aniline décrit plus haute a pu être alors appliqué avec succès et l'on s'est trouvé en mesure de déterminer par des essais appropriés l'influence des divers facteurs agissant sur le rendement d'amination: la température, les proportions d'ammoniaque et de phénol en réaction, la durée de contact du système avec le catalyseur.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus: on y trouvera en plus des caractéristiques de chaque essai, les quantités d'aniline formée ainsi que les rendements de l'amination calculés en % du phénol converti en aniline. En outre, dans la plupart des essais, les oxydes supérieurs produits ont été en quantité suffisante pour être pesée; ces oxydes (oxyde de phényle et de diphenylène) sont toujours accompagnés de traces de diphenylamine décelables par la réaction avec le mélange sulfonitrique.

Essais No.	C ₆ H ₅ · OH gr	NH ₃ gr	Temp. du four	Durée de l'essai	Quantité d'aniline gr	Rendement de l'amination	Quantité d'oxydes supérieurs
1	34	7,34	367°	2h ³ / ₄	0,76	2,3%	très petite
2	47,6	6,10	298°	2h ¹ / ₄	0,21	0,62%	très petite
3	44,4	8,42	421°	3h 7'	2,06	4,7%	0,53
4	41	8,10	456°	3h	1,6	3,81%	0,87
5	30	11,58	422°	3h ³ / ₄	2,64	8,8%	0,69
6	24,8	14,73	418°	4h ¹ / ₂	2,97	12,0%	0,48

Observations: On constate que, le mélange ayant à peu près la même composition (essais 1, 2, 3, 4), le rendement de l'amination est maximum pour la température de 420°. Lorsque la température monte, la proportion des oxydes supérieurs augmente, tandis que celle de l'aniline diminue. Dans les essais 1 à 4, la proportion d'ammoniaque introduite est en léger excès sur celle théoriquement nécessaire à l'amination. Dans l'essai 5, cette proportion a été doublée. De plus, la durée a été également augmentée; ces deux modifications ont eu pour effet d'améliorer le rendement dans une mesure très forte. En augmentant encore les proportions d'ammoniaque et en prolongeant la durée de contact

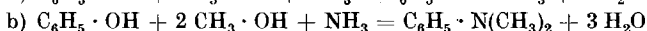
(essai 6), le rendement d'amination a été porté à 12 %, soit à peu près le triple du rendement réalisé dans l'essai No. 3.

Il ressort de ces mesures que pour la formation de l'aniline par déshydratation du système phénol-ammoniac l'alumine est autrement plus active que la thorine. Le rendement maximum de 12% que nous avons obtenu pourrait être, pensons-nous, encore notablement amélioré en prolongeant davantage la durée de contact avec le catalyseur et en augmentant les proportions d'ammoniac, l'excès de ce gaz pouvant facilement être récupéré ou remis en réaction.

IV. DÉSHYDRATATION DU SYSTÈME PHÉNOL-AMMONIAC-ALCOOL MÉTHYLIQUE.

Nous avons rappelé dans l'introduction les recherches de *Mailhe* et *Godon* qui ont constaté la formation dans de bonnes conditions de rendement, de la monométhylaniline et de la diméthylaniline par déshydratation catalytique en présence de l'alumine du système aniline-alcool méthylique.

Il était donc à prévoir qu'en mettant en présence de ce même catalyseur le système ternaire phénol-ammoniac-alcool méthylique, on obtiendrait à côté de l'aniline également de la monométhylaniline et de la diméthylaniline, selon les réaction:



Nous nous sommes donc proposé d'établir le rendement de l'amination opérée dans ces conditions. Pour l'introduction de l'alcool méthylique, nous avons adjoint à l'appareil décrit plus haut, une tubulure verticale (Fig. 2) qui par un joint rodé J aboutit à un entonnoir à robinet R contenant l'alcool. La pesée de cet entonnoir avant et après l'essai donne la quantité d'alcool mise en réaction. Le débit de l'alcool peut être réglé et contrôlé en agissant sur le robinet de l'entonnoir et en comptant les gouttes de liquide qui tombent dans la tubulure; le poids des gouttes ayant été déterminé dans un essai préalable.

Tenant compte des résultats précédents, pour assurer un bon rendement dans l'amination nous avons toujours introduit un excès d'ammoniac, environ le double de la quantité théoriquement nécessaire. De plus, cherchant à orienter la réaction surtout vers la formation des bases méthylées, nous avons fait couler un excès d'alcool méthylique.

Le produit de la réaction se présente toujours sous forme d'une huile brune au-dessus de laquelle surnage un liquide clair, constitué principalement par de l'alcool méthylique non transformé; le système contient en outre des particules solides jaunes en plus ou moins grande abondance. Après quelques essais préliminaires, nous avons été amenés à traiter le produit de la réaction d'une façon un peu différente que dans les opérations précédentes.

Voici comment on opérait sur les produits de réaction fournis par 4 essais, ces produits étant réunis en une seule masse pour disposer de quantités plus fortes. Les caractéristiques de ces 4 essais, effectués dans des conditions aussi identiques que possible, étaient les suivantes:

$C_6H_5 \cdot OH$ gr	$CH_3 \cdot OH$ gr	NH_3 gr	Temp. du four	Durée
29,5	30,90	10,32	411°	3 ^h 10
29,5	30,06	10,10	410°	3 ^h 05
28,7	30,60	10,05	411°	3 ^h 05
31,5	30,85	10,32	415°	3 ^h 10

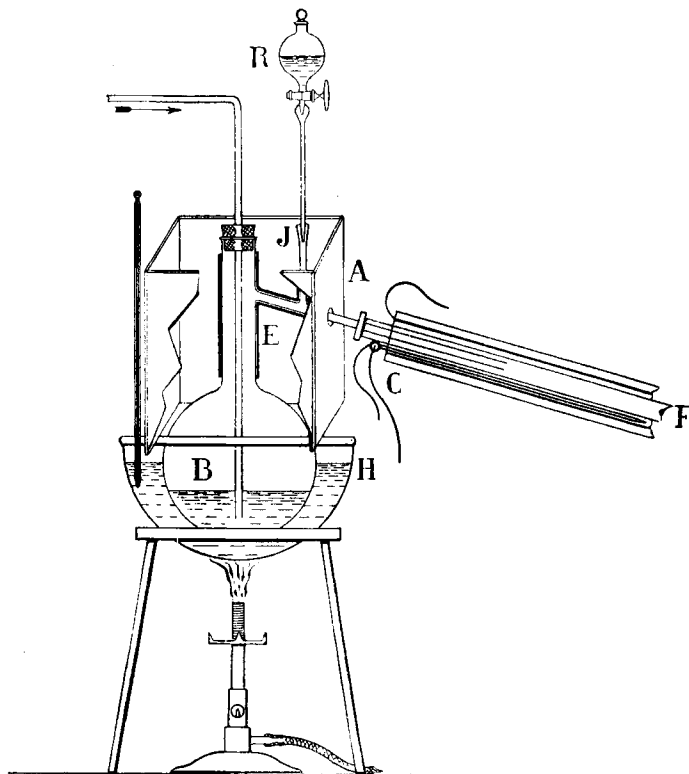


Fig. 2

La masse est débarrassée par filtration de la partie solide. Celle-ci, après lavage à l'alcool méthylique, et dessiccation, représente 6,9 gr. d'une substance jaune, de point de fusion 156°. Ce corps qui ne contient pas d'azote, ainsi que l'a prouvé l'analyse, résulte donc d'une réaction de déshydratation entre le phénol et l'alcool méthylique, point qui sera d'ailleurs confirmé ultérieurement.

Le liquide résiduel a été fractionné et la partie, passant entre 175 et 200°, soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau afin de séparer le phénol des amines, comme on l'a fait précédemment.

Les amines ont été extraites de la liqueur aqueuse à l'aide du benzène, puis redistillées et pesées (gr. 7,7). Ainsi que nous l'avons reconnu, ce liquide est un mélange formé presque exclusivement de mono- et de diméthylaniline. Nous avons séparé et dosé ces deux bases par un

traitement à l'acide nitreux, qui laisse l'amine tertiaire inaltérée en transformant l'amine secondaire en une nitrosamine facile à isoler et peser. Nous avons constaté ainsi que le mélange contenait 94% de monométhylaniline et seulement 6% de diméthylaniline. Ces chiffres représentent un rendement d'amination de 6% environ.

Pour préciser le mécanisme du phénomène, nous avons encore procédé aux essais suivants:

a) sans catalyseur, autres conditions à peu près identiques

$C_6H_5 \cdot OH$ gr	$CH_3 \cdot OH$ gr	NH_3 gr	temp. du four	Durée
23,6	24,8	8,34	412°	2h ½

Le produit est un liquide homogène formé presque exclusivement d'alcool méthylique et de phénol non transformé, l'ammoniaque n'ayant pas non plus réagi. De même que dans les essais du chapitre précédent, effectués sans catalyseur, nous reconnaissons donc que la présence de celui-ci est nécessaire pour provoquer une déshydratation.

b) En présence d'alumine; le courant d'ammoniaque est remplacé par un courant d'acide carbonique fonctionnant comme gaz inerte; autres conditions à peu près identiques.

$C_6H_5 \cdot OH$ gr	$CH_3 \cdot OH$ gr	temp. du four	Durée
22,9	23,76	411°	2h

Le produit obtenu est constitué par un liquide clair, un peu d'une huile foncée et passablement d'un corps solide jaune. Cette substance filtrée a été reconnue identique à celle obtenue dans l'essai précédent, ce qui prouve bien qu'elle se forme par déshydratation du système formé seulement par l'alcool méthylique et le phénol. Mais ici elle est en proportion plus forte; son poids (gr. 5,9), représente le 12% du phénol et de l'alcool méthylique mis en œuvre. Ce résultat pouvait d'ailleurs être prévu puisque l'action du catalyseur est portée entièrement sur le système binaire, phénol-alcool au lieu de s'exercer sur le système ternaire phénol-ammoniac-alcool.

Par la distillation du liquide résiduel de la filtration, on a isolé gr. 1,4 d'oxydes supérieurs, ce qui représente 6% environ de phénol transformé, soit aussi un peu plus que dans les opérations semblables faites sur le système ternaire. De plus, nous n'avons pas trouvé de quantité appréciable d'anisol.

c) L'alumine est remplacée par la thorine; autres conditions à peu près identiques à celles réalisées dans b).

$C_6H_5 \cdot OH$ gr	$CH_3 \cdot OH$ gr	temp. du four	Durée
22,8	20,76	411°	2h

Ayant reconnu l'action différente exercée par l'alumine et la thorine pour l'obtention des amines, il y avait lieu d'effectuer un essai en présence de thorine. Celle-ci a été préparée comme précédemment à partir de l'acétate de thorium. Le produit de l'opération est alors constitué par un liquide de coloration verdâtre ne renfermant pas de partie solide. Son examen fait bien ressortir les propriétés différentes des deux catalyseurs, car, dans l'essai avec la thorine, on ne constate pas la formation de ce corps solide, relativement si abondant dans l'essai précédent; en revanche, on trouve beaucoup d'oxydes supérieurs (gr. 3,2, soit 14% du phénol transformé) et un peu d'anisole (gr. 2,5, soit 6% du phénol transformé). Ce dernier corps a été séparé par entraînement à la vapeur d'eau et extraction du liquide aqueux par le benzène. La formation de l'anisole ne nous a pas étonnés, car elle a été signalée à plusieurs reprises par *Sabatier* dans l'action de la thorine sur le mélange phénol-alcool méthylique.

En résumant les résultats de cette série d'essais, nous constatons que dans le système $C_6H_5 \cdot OH-NH_3-CH_3 \cdot OH$, les rendements de l'amination sont moins élevés que dans le système $C_6H_5 \cdot OH-NH_3$. Quant à la déshydratation du système $C_6H_5 \cdot OH-CH_3 \cdot OH$, qui nous a donné avec l'alumine un corps solide en quantité relativement abondante, elle sort du cadre de ces recherches plus spécialement consacrées à l'amination et nous y reviendrons dans un autre travail.

RESUMÉ

Le but de ce travail est l'étude méthodique, à l'aide d'un appareillage approprié, de l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique. Ses principaux résultats expérimentaux sont:

1. Par déshydrogénation catalytique du système $C_6H_6-NH_3$, l'aniline ne se forme qu'à l'état de traces.

2. La formation de l'aniline est beaucoup plus abondante si l'on a recours à la déshydratation catalytique du système $C_6H_5 \cdot OH-NH_3$ en présence d'alumine, dont l'activité, pour cette réaction, est bien supérieure à celle de la thorine. Les meilleurs rendements sont réalisés à la température de 420° en prolongeant le contact et en présence d'un excès de gaz ammoniac.

3. Le système ternaire $C_6H_5 \cdot OH-NH_3-CH_3 \cdot OH$, soumis à la déshydratation catalytique en présence d'alumine, donne lieu à la formation de mono- et de diméthylaniline, mais les rendements de l'amination sont plutôt inférieurs à ceux réalisés dans la déshydratation du système binaire $C_6H_5 \cdot OH-NH_3$.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université,
décembre 1923.

Sur la lactosane

par Amé Pictet et Margaret M. Egan.

(28. I. 24.)

Comme les autres sucres réducteurs, le lactose, chauffé dans le vide, se convertit en un anhydride. L'opération exige toutefois certaines précautions particulières; en effet, lorsqu'on chauffe graduellement le lactose, sous une pression de 4—6 mm., il perd d'abord, vers 120—130°, sa molécule d'eau de cristallisation; il fond ensuite, un peu au-dessus de 200°, en se boursouflant et en dégagant de nouveau des bulles de vapeur d'eau; mais si l'on examine le produit lorsque cette seconde déshydratation est terminée, on s'aperçoit qu'elle a été accompagnée d'une polymérisation partielle. La cryoscopie du résidu conduit en effet à un poids moléculaire de 572, au lieu de 324 qui serait celui de l'anhydride $C_{12}H_{20}O_{10}$. Le lactose se comporte donc, sous ce rapport, comme le galactose¹⁾.

Pour obtenir la *lactosane* à l'état de pureté, il faut effectuer la déshydratation du lactose à une température inférieure à son point de fusion, soit vers 185°. L'opération en devient, il est vrai, beaucoup plus longue, et exige de 10 à 12 heures, mais on évite ainsi toute polymérisation du produit.

Préparée de cette manière, puis débarrassée des dernières traces de lactose par une courte ébullition avec de l'alcool à 90%, et séchée ensuite à 110°, la lactosane forme une poudre blanche, amorphe, peu hygroscopique, et fusible à 200—202° en se décomposant.

0,1611 gr. subst. ont donné 0,2604 gr. CO_2 et 0,0917 gr. H_2O

Calculé pour $C_{12}H_{20}O_{10}$ C 44,42 H 6,22%

Trouvé .. 44,10 .. 6,37%

Cryoscopie: 0,5577 gr. subst. — 10,53 gr. H_2O abaiss. 0,305°

0,5625 „ „ 13,33 „ „ „ 0,248°

Poids moléculaire calculé pour $C_{12}H_{20}O_{10}$: 324

Trouvé 322, 315

La lactosane est très soluble dans l'eau, mais insoluble, même à chaud, dans les alcools méthylique et éthylique, ainsi que dans l'acétone, le benzène et le chloroforme. Elle se dissout assez facilement dans l'acide acétique bouillant, et se dépose par refroidissement, mais toujours à l'état amorphe. Elle est un peu soluble aussi dans la pyridine bouillante.

La détermination de son *pouvoir rotatoire* en solution aqueuse a donné les chiffres suivants:

$c = 1,998$	$l = 0,25$ dm	$\alpha = + 0,33^{\circ}$	$[\alpha]_D = + 66,0^{\circ}$
1,955	0,25	+ 0,32°	+ 65,5°

¹⁾ A. Pictet et H. Vernet. Helv. 5, 444 (1922).

Il n'y a pas de mutarotation; après 24 heures l'angle de déviation est le même.

La lactosane décolore à froid la solution neutre de permanganate de potasse. Elle ne fermente pas avec la levure de bière. Elle réduit la liqueur de *Fehling* à une douce chaleur. 0,409 gr. de lactosane réduisent le même volume de solution que 0,250 gr. de glucose. Le *pouvoir réducteur* de la lactosane est donc le 61% de celui du glucose. Ce chiffre est à peu de chose près celui que donne la quantité équivalente de lactose.

Chauffée avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de soude, la lactosane donne une *osazone* facilement soluble dans l'eau chaude et qui cristallise par refroidissement en petites aiguilles jaunes, fusibles à 204—206°. Cette osazone est identique à celle du lactose; son mélange avec cette dernière présente le même point de fusion.

La lactosane régénère le lactose par la simple action de l'eau chaude. La solution, maintenue à l'ébullition pendant 6 heures, puis concentrée, laisse déposer des cristaux que leur point de fusion (205°) et leur pouvoir rotatoire (pris immédiatement après leur dissolution dans l'eau), identifient au lactose:

$$\begin{array}{rclcl} \alpha = 2,490 & l = 1 \text{ dm} & \alpha = + 2,12^{\circ} & [\alpha]_D = + 85,1^{\circ} \\ 2,663 & 1 \text{ dm} & + 2,25^{\circ} & + 84,5^{\circ} \end{array}$$

Le pouvoir rotatoire initial du lactose (modification α) est indiqué par *Schmöger*¹⁾ comme égal à +84°.

Dérivé acétylé. Nous avons chauffé à l'ébullition, pendant 15 minutes, un mélange de 5 gr. de lactosane, 5 gr. d'acétate de soude anhydre et 50 cm³ d'anhydride acétique, puis nous avons versé la solution sur de la glace. Il se dépose une masse pâteuse, qui se solidifie lentement. Après l'avoir lavée à l'eau et séchée à l'air, nous l'avons dissoute dans de l'acétone. L'addition d'un peu d'éther à cette solution provoque le dépôt de prismes tabulaires. Ceux-ci, après deux recristallisations dans un mélange d'acétone et d'éther, fondent à 106°. Ce point de fusion est celui de l'*octacétyl-lactose*²⁾. Nous avons préparé ce dernier composé à l'aide du lactose; l'identité des deux corps nous a été démontrée par le fait que leur mélange fond également à 106°. Dans l'acétylation de la lactosane par l'anhydride acétique il y a donc, comme dans celle de la glucosane, non seulement éthérisation de tous les hydroxyles alcooliques, mais encore fixation d'une molécule d'anhydride acétique grâce à la rupture du noyau oxygéné anhydridique.

Polymérisation de la lactosane. Chauffée pendant une demi-heure à 105°, sous une pression de 15 mm., en présence d'une trace de chlorure de zinc, la lactosane se convertit en un polymère, précipitable de sa solution aqueuse par l'alcool et qui ne réduit plus la liqueur de

¹⁾ B. 13, 1918 (1880).

²⁾ E. Fischer et Armstrong, B. 35, 841 (1902).

Fehling. Ce corps fond à 245—246° en se décomposant; il est insoluble dans tous les dissolvants organiques. Il constitue très probablement une *tétralactosane*.

0,6998 gr. subst. — 12,65 gr. H ₂ O — abais.	0,085°
Poids moléculaire calculé pour (C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀) ₄	1296
Trouvé	1204

La lactosane se polymérise donc plus facilement que la glucosane et la lévoglucosane qui, dans le vide, ne fournissent que leurs dimères; elle se rapproche, à ce point de vue, de la galactosane.

Nous avons essayé de préparer le *chlorure de lactosyle* en dissolvant la lactosane dans une petite quantité d'acide chlorhydrique fumant, et en laissant l'excès d'acide s'évaporer dans le vide en présence de potasse caustique. Nous avons obtenu comme résidu une poudre brune, peu hygroscopique, facilement soluble dans l'eau, mais insoluble dans les dissolvants organiques. Un dosage de chlore nous a donné un chiffre de 30% inférieur à celui qu'exige la formule C₁₂H₂₁O₁₁Cl. Cela montre que, ainsi que cela a lieu dans d'autres cas semblables, et en particulier dans celui de la galactosane, l'acide chlorhydrique agit sur la lactosane, non seulement en se fixant à son groupe anhydrique, mais aussi en polymérisant une partie de la substance.

Toutefois la présence du chlorure de lactosyle dans ce produit impur est démontrée par le fait que son acétylation nous a fourni un composé cristallisant en prismes plats, fusibles à 121°. C'est là le point de fusion de l'*acéto-chloro-lactose*¹⁾.

L'ensemble des propriétés de la lactosane (réduction de la liqueur de *Fehling*, décoloration du permanganate, régénération du lactose par l'eau chaude, transformation dans l'osazone et dans l'octo-acétate du lactose) la rapprochent de la glucosane et montrent que sa molécule doit contenir, comme celle de ce dernier anhydride, un noyau d'oxyde d'éthylène. On doit sans aucun doute considérer la lactosane comme la *5-galactosyl-glucosane*.

Genève, Labor. de chimie organique de l'Université.

¹⁾ *Bodart M.* 23, 5 (1902); *E. Fischer et Armstrong, B.* 35, 842 (1902).

Über die bei Verbindungsbildung stattfindende Kontraktion

von Fritz Ephraim.

(28. XII. 23.)

Gemeinsam mit *P. Wagner* und *Ed. Michel* habe ich früher¹⁾ gezeigt, dass es vorteilhaft ist, die Kontraktion bei der Verbindungsbildung prozentual zu berechnen²⁾, an Stelle der sonst üblichen additiven Betrachtungsweise, die der *Kopp'schen* Regel zugrunde liegt,

Für Alkalisalze, selbst für die komplizierten Verbindungen vom Alaun- und Schönittypus, beträgt die prozentuale Kontraktion bei Verbindungen gleichen Anions sehr ähnliche Werte, so z. B. für die Fluoride von Lithium, Natrium und Kalium 62,5, 62,8, und 62,5. Abweichungen, welche einige Caesiumsalze zeigten, fanden später ihre Erklärung darin, dass das Molekelgitter dieser Caesiumsalze ein anderes ist, als das der verglichenen Salze.

Diese Berechnungen habe ich jetzt auf die Halogenide von Schwermetallen, auf Ammoniakate und auf einige andere Verbindungsklassen ausgedehnt und es ergibt sich auch hier das bemerkenswerte Resultat, dass die *prozentualen Kontraktionen häufig recht annähernd gleichartig sind, wenn vergleichbare Verbindungen aus ihren Bausteinen entstehen.*

I. Kontraktion bei der Bildung von Halogeniden.

Die Tab. 1. enthält eine Übersicht über die proz. Kontraktion³⁾ bei der Bildung der Halogenide von Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd und Hg.

Tabelle 1.

	Mn	Fe	Ni	Co	Zn	Cd	Hg
Cl ₂	20,1	23,8	26,2	29,2	14,3	22,8	16,2
Br ₂	20,5	23,9	26,0	29,0	15,5	20,5	12,8
J ₂	19,7	23,0	25,6	28,6	13,3	20,4	12,4

Bei jedem dieser Metalle ist die prozentuale Kontraktion bei der Bildung *aller drei Halogenide* fast die gleiche. Einzig der Wert für Quecksilberchlorid macht eine Ausnahme. Die kleine Abweichung

¹⁾ B. 50, 1100 (1917); Helv. 3, 266 (1919).

²⁾ Nach der Formel: $c = 100 - \frac{m \times 100}{n}$, worin *c* die prozentuale Kontraktion,

m das Molekularvolumen und *n* die Summe der Atomvolumina bedeutet.

³⁾ Die Werte der Atom- und Molekularvolumina sind die in meinen frühern Arbeiten benützten, ferner die von *Biltz*, Z. an. Ch. 115, 244 (1921) und 130, 115 (1923) zusammengestellten.

beim Zinkbromid dürfte einer geringen Ungenauigkeit in dessen Dichtebestimmung ihre Herkunft verdanken. Unverkennbar ist eine stete geringe Abnahme der Kontraktion vom Chlorid zum Jodid. Andererseits sind die Kontraktionen bei verschiedenen Metallen ganz verschieden (vgl. z. B. Co und Zn).

Die Kontraktionen bei der Bildung der Halogenverbindungen einwertiger Schwermetalle sind aus der Tabelle 2 ersichtlich:

Tabelle 2.

	Cu	Ag	Tl
Cl ₂	10,4	22,6	14,7
Br ₂	11,1	22,9	15,1
J ₂	18,5	5,3	9,4

Durchweg ist die Übereinstimmung zwischen Chlorid und Bromid befriedigend, durchweg ferner diejenige mit dem Jodid nicht erfüllt. Der Grund dürfte ein ähnlicher sein, wie der für das Abweichen der Caesiumsalze früher erwähnte. Legt man übrigens den Wert für frisch gefälltes CuJ zugrunde, an Stelle des von *Biltz* benutzten für geschmolzenes, so ergibt sich die Kontraktion 13,0, die dann auch zu der des Chlorids und Bromids besser passt. Zu bemerken ist, dass nach roentgenkrystallographischen Aufnahmen die drei Halogenide des Kupfers von *gleichem* Bau sind (Zinkblendetypus), während sich Silberchlorid und -bromid (Steinsalztypus) vom Jodid (Zinkblendetypus) *unterscheiden*.

Auch auf Halogenide von Elementen, die höher als zweiwertig sind, dehnt sich die Beziehung aus. Hier haben wir es vielfach mit Substanzen zu tun, die entweder schon bei Zimmertemperatur flüssig sind, oder bei geringem Erwärmen schmelzen. Nun ist aber die Temperaturabhängigkeit der Dichte für Flüssigkeiten viel grösser, als die für feste Körper und es ist hier besonders nötig, die Dichten übereinstimmender Zustände heranzuziehen. Diese sind aber selten bekannt. Sie liegen vor beim Phosphortrichlorid und -tribromid, deren Dichten *Thorpe* beim Siedepunkt gemessen hat, und in der Tat bewährt sich hier die Beziehung vorzüglich. Ferner sind noch einigermaßen vergleichbar die Zimmertemperatur-Dichten für Bortrichlorid und -bromid, weil beide Stoffe nicht übermässig weit von Zimmertemperatur entfernt siedend (12,5° und 90°). Auch hier trifft die Beziehung noch annähernd zu, doch erweist sich das Molekularvolumen des Borbromides als etwas zu niedrig. Das ist ganz natürlich, da es ja bis zu dessen Siedepunkt wachsen müsste. Bemerkenswert ist, dass bei der Bildung der Halogenide von Bor und Phosphor (aus gelbem Phosphor) eine Dilatation eintritt, und keine Kontraktion. Dies hängt damit zusammen, dass die Molekel des Bors und Phosphors mehratomig ist, das der Metalle aber einatomig. Bei der Zerlegung der Phosphor-

und Bormolekeln in ihre Atome tritt aber Dilatation ein. Der Tabelle 3 zugefügt seien noch die Werte für die Antimontrihalogenide, deren Dichte nicht sehr genau bestimmt ist, woraus sich die recht kleinen Abweichungen genügend erklären¹⁾.

Tabelle 3.

	P	B	Sb
Cl ₃	-10,0	-12,5	+ 14,5
Br ₃	-10,8	-10,4	+ 12,5
J ₃	—	—	+ 13,1

Beim Vergleich der Halogenide von Zinn, Arsen, Silicium u. a., deren Bromide weit über Zimmertemperatur sieden, erweisen sich die Differenzen, wie vorauszusehen, etwas grösser und zwar ganz folgerichtig so, dass das Molekularvolumen der höher siedenden Substanz bei Zimmertemperatur relativ zu klein ist. Es soll experimentell geprüft werden, ob diese Differenzen verschwinden, wenn die Molekularvolumina beim Siedepunkt verglichen werden. Bei den Aluminiumhalogeniden tritt die Beziehung, wenn man die *Biltz*'schen Dichtebestimmungen²⁾ zugrunde legt, gar nicht auf. Bereits *Biltz* hat darauf hingewiesen, dass auch die Linearbeziehung für diese Verbindungen nicht gilt.

Wir finden also hier überall, dass die Volumänderung bei der Verbindungsbildung ganz überwiegend durch das Metall bezw. das positivere Element beeinflusst wird, während es eine geringere Bedeutung hat, ob sich Chlor, Brom oder Jod mit dem Metall verbindet. Sehr bemerkenswert ist nun, dass die Sachlage bei den in unserer früheren Arbeit betrachteten Alkaliverbindungen gerade umgekehrt lag (ebenso wie bei den unten zu besprechenden Ammoniakaten). Hier waren die Volumkontraktionen bei den Verbindungen des gleichen Halogens ähnlich und sie waren weniger abhängig von der Natur des Metalls³⁾. Es stehen sich also hier zwei Salzklassen gegenüber, eine, bei der das Metall, und eine andere, bei der das Halogen den massgebenden Einfluss ausübt.

¹⁾ Verwendete Volumina: P 16,9, B 4,5, Sb 18,2. — PCl₃ (Sdp.) 93,75, PBr₃ (Sdp.) 108,8. — BCl₃ (0°) 81,9, BBr₃ (0°) 94,7. *Chira. Z. ph. Ch.* **12**, 768 (1894). — Sb-Verbindungen bei *Biltz*, l. c.

²⁾ *Z. an. Ch.* **121**, 257 (1922).

³⁾ Das gleiche scheint bei einigen Tetrachloriden von Elementen der vierten Gruppe der Fall zu sein:

TiCl ₄	GeCl ₄	SnCl ₄
- 23,5	- 23,0	- 22,1

proz. Kontr.

Für TiCl₄ und SnCl₄ sind diesen Zahlen die von *Thorpe* ermittelten Dichten beim Siedepunkt zugrunde gelegt. Für GeCl₄, wo nur die Dichte bei 25° bekannt ist (1,85; *Dennis und Hance*, *Am. Chem. J.* **44**, 304 (1922)), wurde die Siedepunkts-Dichte in roher Annäherung gemäss den Erfahrungen von *Thorpe* durch Subtraktion von 10% zu 1,67 berechnet.

Diese beiden Klassen nun werden verbunden durch eine dritte, in der sowohl das Metall, wie auch das Halogen kontraktionsbestimmend wirkt, was zur Folge hat, dass die beiden Wirkungen sich überdecken und eine Regelmässigkeit der Kontraktionen nicht zur Beobachtung kommt. Dieser dritten Klasse gehören die Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Pb und Sn an, also alles solche aus der zweiten und vierten Hauptgruppe des periodischen Systems. Bei ihnen nimmt, wie Tab. 4 zeigt, die Kontraktion vom Chlorid zum Jodid recht erheblich ab:

Tabelle 4.

	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb	Sn
Cl ₂	31,0	30,4	33,9	34,1	25,8	22,4
Br ₂	27,5	25,0	32,6	33,3	22,3	20,6
J ₂	20,8	20,7	26,0	29,3	13,2	16,5

II. Kontraktion bei der Bildung von Ammoniakaten. Wechselnde Affinität des Ammoniaks zum gleichen Metall.

Für die Molekularvolumina der Ammoniakate wurden die *Biltz*'schen Werte zugrunde gelegt. Für die Summen der Atomvolumina wurden die einzelnen Atomvolumina, nicht etwa das Volumen des fertigen Metallhalogenides und Ammoniaks eingesetzt. Verwendet man statt der Summe der Ammoniakatome (57,5) das Molekularvolumen des fertigen Ammoniaks bei dessen Siedepunkt (25,2), so ergeben sich natürlich geringere Kontraktionen, doch sind die relativen Verhältnisse ganz die ähnlichen. Die prozentualen Kontraktionen der Hexammine sind aus Tabelle 5 ersichtlich:

Tabelle 5.

Kontraktion bei der Hexamminbildung.

	Cl ₂	Br ₂	J ₂
Ni	60,2	58,1	53,3
Co	60,5	57,7	52,9
Fe	59,7	56,8	52,3
Mn	58,2	56,3	53,2
Zn	60,0	57,9	52,9

Hier zeigt sich, dass die Kontraktionen für die Verbindungen des gleichen Halogens recht ähnlich sind, während z. B. die der Chloride und Jodide recht verschieden sind. Besonders die Jodidwerte stimmen vorzüglich, was wohl damit zusammenhängt, dass die Jodidammoniakate die geringste Zersetzungstendenz haben, also deren Dichtebestimmungen die kleinsten Experimentalfehler zeigen.

Der massgebende Einfluss des Halogens auf die Kontraktion und das Zurücktreten des Einflusses des Metalls auf dieselbe stellt

diese Ammoniakate an die Seite der Alkaliverbindungen und in Gegensatz zu den Schwermetallhalogeniden. Ob diese Gruppierung mit dem Volumen des positiven Salzbestandteiles zusammenhängt, das jedenfalls bei den Alkalien und den Ammoniakaten am grössten, bei den Elementen der Eisengruppe am kleinsten ist, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Möglicherweise spielt auch die reguläre Form der Alkalihalogenide und der Ammoniakate eine Rolle oder sie wird umgekehrt durch diese Verhältnisse beeinflusst.

Eine Folgerung aus der prozentual gleichen Kontraktion bei der Bildung der Hexamminverbindungen mit gleichem Halogenatom muss dann sein, dass die Gitterkonstanten dieser Verbindungen sich sehr wenig von einander unterscheiden. Denn das Volumen des Metalls, welches den einzigen Unterschied bedingt, ist nur klein, gegenüber dem Volumen der anderen Bestandteile. Die Richtigkeit dieser Folgerung lässt sich aus einer Tabelle ersehen, in welcher *Biltz*¹⁾ die Gitterkonstanten zusammengestellt hat, ohne auf die Gleichheit dieser Zahlen hinzuweisen. Es betragen z. B. die Konstanten für die Hexamminjodide von

Ni	Co	Fe	Mn	Zn
10,90	10,94	10,99	10,92	10,97 Å.

Eine weitere Folgerung ist die auch von *Biltz* bemerkte grosse Ähnlichkeit des für die Ammoniakmolekeln zur Verfügung stehenden Raumes bei Verbindungen gleichen Halogens, jedoch dessen Verschiedenheit bei Wechsel des Halogens.

Recht interessant ist der Vergleich der prozentualen Kontraktionen, wenn man nicht die Summe aller Einzelatome in Rechnung stellt, sondern nur die Volumverminderung berechnet, die sich ergibt, wenn fertig gebildetes Metallhalogenid mit fertigem Ammoniak zusammentritt. Es ergeben sich dann die Werte der Tabelle 6.

Tabelle 6.

	Cl ₂	Br ₂	J ₂
Ni	16,1	12,7	4,1
Co	16,5	12,6	4,4
Fe	16,2	11,3	4,1
Mn	14,1	11,3	7,2
Zn	19,3	16,1	9,0

Während hier für Nickel, Kobalt und Eisen noch gute Konstanz erhalten wird, fallen besonders die Werte für Zink völlig aus der Reihe. Nun ist aus Tabelle 1 ersichtlich, dass die bei der Bildung der Zinkhalogenide stattfindende Kontraktion erheblich geringer ist, als die bei der Bildung der Nickel-, Kobalt- und Eisensalze auftretende,

¹⁾ Z. an. Ch. **130**, 131 (1923).

und dass das Mangan eine Mittelstellung einnimmt. Wenn nun diese Differenzen bei den Ammoniakaten nicht mehr auftreten, sobald dieselben nur unter Berücksichtigung ihrer Einzelatome berechnet werden, so zeigt dies, dass das Gitter der ammoniakfreien Salze in den Ammoniakaten völlig verändert ist. War die Kontraktion bei der Reaktion $Zn + 2Cl \rightarrow ZnCl_2$ schwächer als bei der Reaktion $Ni + Cl_2 \rightarrow NiCl_2$, so ist sie bei der Ammoniakalanlagerung $ZnCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_6]Cl_2$ nun um soviel stärker als bei $NiCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$, dass völliger Ausgleich erfolgt. In Tabelle 5 ordnen sich die Werte für die Zinksalze denen für die Nickel-, Kobalt- und Eisensalze völlig ein.

Ich möchte jedoch noch eine *weitere Folgerung* ziehen, die für die Betrachtung von Affinitätsgrößen wesentlich sein dürfte. *Biltz* schreibt u. a. (l. c. S. 134): „Die Arbeit der Reaktion $M^{++} + 6NH_3 = [M(NH_3)_6]^{++}$ ist für gleiches Kation notwendig gleich“¹⁾. Dieser Satz ist, auf die Bildung krystallinischer Körper angewendet, nur unter der Voraussetzung richtig, dass in dem Ion $[Me(NH_3)_6]^{++}$, unabhängig von der Natur des vergesellschafteten Anions, die Entfernung des Me^{++} vom NH_3 stets die gleiche ist. Ob dies aber zutrifft, ist sehr die Frage. *Wyckoff*²⁾ hat durch roentgenkrystallographische Aufnahmen gezeigt, dass in den Verbindungen $[Ni(NH_3)_6]X_2$, unabhängig von der Natur des X, die Ammoniakatome sich in Entfernungen vom Nickelatom befinden, die *jeweilen etwa 0,24 der Kantenlänge des Elementarwürfels betragen*. Da nun die Elementarwürfel der verschiedenen Verbindungen $[Ni(NH_3)_6]X_2$ verschieden gross sind, so muss auch die Entfernung des NH_3 vom Ni in den verschiedenen Salzen verschieden sein. Dies würde mit dem Vorhandensein prozentual gleicher Kontraktionen bei der Bildung, welche oben erkannt wurde, gut übereinstimmen. Leider gestatten die *Wyckoff*'schen Messungen noch nicht, zu erkennen, ob die relativen Entfernungen des NH_3 vom Ni genau gleich gross sind. Er bestimmt dieselben beim Hexamminchlorid als zwischen 0,227 und 0,245 liegend, und zwar am wahrscheinlichsten gegen 0,24; beim Jodid findet er sie zu wenig niedriger als 0,24. Die Fehlergrenze scheint also klein genug zu sein. Jedoch ergibt sich aus der obigen Zusammenstellung, dass die prozentualen Gesamtkontraktionen beim Chlorid nicht dieselben sind wie beim Jodid. Doch ist es schwierig anzunehmen, dass sich die Kontraktionen nur auf die Zwischenräume zwischen Kation und Anion beziehen sollen, und dass die einzelnen Bausteine des Kations, das ja vom Anion beeinflusst wird, in ihrer gegenseitigen Lage bei der Verbindungsbildung ganz unbeeinflusst bleiben sollen. In der Tat zeigen z. B. die bekannten Untersuchungen von *Hantzsch*, dass die

¹⁾ Diesem Satz widerspricht *Biltz* selbst übrigens auf der nächsten Seite seiner Arbeit, indem er schreibt: „A' ist aber bei verschiedenen Anionen keineswegs konstant, sondern sinkt mit der sterischen Hinderung durch die daneben im Komplexe, d. h. benachbart im Raumgitter, vorhandenen Halogenatome.“

²⁾ Am. Soc. 44, 1239 (1922).

Spektra der Ionen, die mit verschiedenen Gegenionen verbunden sind, zwar nahezu, aber doch nicht vollständig gleich sind. Auch die Deformierbarkeit der Elektronenhüllen eines Ions durch sein Gegenion im Sinne von *Fajans*¹⁾, zeigt, dass ein Ion keine konstante Natur hat, sondern in seinen Eigenschaften, also auch in seiner Bildungsenergie, vom Gegenion abhängig ist. Wäre ein Ion, wie z. B. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, etwas Konstantes, so wäre nicht verständlich, warum es nicht instande ist, ein Carbonat oder ein Phosphat zu bilden, zumal es doch elektropositiver ist als das hierzu sehr wohl befähigte Ion Ni^{+2} . Hierauf habe ich bereits wiederholt hingewiesen²⁾. *Der Neutralteil NH_3 betätigt nicht nur Beziehungen zum kationischen Zentralmetall, sondern er wird auch durch das Anion direkt beeinflusst.* Dieser Satz ist dann auch von anderer Seite und mit anderen Gründen bestätigt worden.

III. Organische Verbindungen.

Kontraktionsregel und Kopp'sche Regel.

Ein Widerspruch zwischen der *Kopp'schen* Regel, die einen absolut gleichen Volumzuwachs bei Zufügung gleicher Atomgruppen erfordert, und der hier behandelten Kontraktionsregel, die einen prozentual gleichen Volumzuwachs verlangt, besteht für das gewöhnliche Anwendungsgebiet der *Kopp'schen* Regel, die homologen Reihen organischer Verbindungen, nicht. Die *Kopp'schen* Faktoren sind hier der Raumausdruck für die bereits kontrahierten Radikale bzw. Atome. Die Abweichungen von der Regel kommen daher, dass die Kontraktionen bei kurzen und langen Ketten doch nicht genau die gleichen sind. Die Kontraktionsregel ist ihrem Anwendungsgebiet nach die umfassendere. Es wird vielleicht nicht überflüssig sein, auf einige Verbindungsklassen, (Alkohole, Ester, Kohlenwasserstoffe), bei denen die Anwendbarkeit der *Kopp'schen* Regel bekannt ist, auch die Zahlen für die prozentuale Volumänderung anzugeben.

Zugrunde gelegt wurden die von *Young* ermittelten Dichten beim kritischen Punkt; nur bei den Paraffinen wurde die Siedepunktdichte benutzt, da die kritischen Werte für Methan und Butan nicht bekannt sind. Da die Volumina bei den hohen kritischen Temperaturen sehr gewachsen sind, so ergibt sich keine Kontraktion, sondern eine Dilatation; es wurde daher nach der Formel: $\text{Mol. Vol.} \times 100 : \Sigma \text{At. Voll.}$, nur das prozentuale Verhältnis zwischen Molekularvolumen und der Summe der Bausteine berechnet.

Für die Paraffine sind in der Tabelle 7 auch die Molekularvolumina und die sich daraus ergebenden Differenzen pro CH_2 -Gruppe angeführt. Man sieht, dass ähnliche Differenzen auch bei dem prozentual berechneten Volumen auftreten. Bei den anderen Gruppen, wo die Verhältnisse ähnlich liegen, wurde auf die Anführung dieser Zahlen ver-

¹⁾ Naturw. 1923, 165.

²⁾ Zuerst B. 46, 3104 (1913).

zichtet. Beigefügt ist noch eine Tabelle der halogensubstituierten Benzole; hier ist natürlich die *Kopp'sche* Regel ohne weiteres nicht anwendbar. Man sieht, dass sich das Fluorbenzol in seinem prozentualen Volumen merklich von den drei anderen unterscheidet; auch durch seine sonstigen Eigenschaften (Schmelzpunkt) erweist sich dieser Körper als anders geartet.

Tabelle 7.

<i>Paraffine</i>											
	CH ₄		C ₄ H ₁₀		C ₅ H ₁₂		C ₆ H ₁₄		C ₇ H ₁₆		C ₈ H ₁₈
Mol.-Vol . .	38,6		96,7		118,3		140,8		163,4		186,6
Δ		$3 \times 19,4$		$21,6$		$22,5$		$22,6$		$23,2$	
Proz. Endvol.	63,27		61,36		62,33		63,42		64,28		65,5
Δ		$-3 \times 0,64$		$0,97$		$1,09$		$0,86$		$0,87$	
	Proz. Endvol.					Proz. Endvol.					
	<i>Ester</i>					<i>Alkohole</i>					
	CH ₃ CO ₂ · CH ₃					CH ₃ · OH					
	184,7					153,3					
	C ₂ H ₅ CO ₂ · CH ₃					C ₂ H ₅ · OH					
	181,3					153,4					
	CH ₃ CO ₂ · CH ₃					C ₃ H ₇ · OH					
	184,0					155,6					
	HCO ₂ · C ₃ H ₇					<i>Halogenbenzole</i>					
	183,1					C ₆ H ₅ J					
	C ₂ H ₅ CO ₂ · CH ₃					103,0					
	181,1					C ₆ H ₅ Br					
	CH ₃ CO ₂ · C ₃ H ₇					100,5					
	183,9					C ₆ H ₅ Cl					
	C ₃ H ₇ CO ₂ · C ₂ H ₅					99,6					
	178,0					C ₆ H ₅ F					
						92,9					

Anhang: Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Biltz: Über das Vermögen krystallisierter Salze, Ammoniak zu binden.

In einer Arbeit obigen Titels hat *W. Biltz* kürzlich¹⁾ die prozentualen Kontraktionen verschiedener Körperklassen berechnet. Er hat jedoch nicht die früher von mir verwendete Formel benutzt, sondern verschiedene andere, die die oben wiedergegebenen Resultate nicht zutage fördern. Diese Arbeit gibt mir noch zu einigen Bemerkungen Anlass.

Für die Valenzisobaren — Linienzüge, welche unter Berücksichtigung von Bildungswärme und Formel additioneller Verbindungen entstehen — hat *Biltz* den Satz aufgestellt, dass dieselben im allgemeinen nach oben geknickte Gerade darstellen. Dieser Satz kann bei vollständiger Berücksichtigung des Tatsachenmaterials nicht anerkannt werden. Unter Anwendung der *Biltz'schen* Daten ergibt die Statistik folgendes: Beim Natrium, Kalium und Rubidium lassen sich keine Isobaren konstruieren, der Satz also auch nicht beweisen. Beim Lithium und Barium weichen die Isobaren unter kleinsten Knicken, sowohl nach oben, wie nach unten, so wenig von der Mittellinie ab, dass die Differenz von dieser 0,1 Cal. kaum irgendwo übersteigt. Beim Calcium zeigen von den fünf Knickpunkten nur zwei die Knickung nach oben; bei den Alkali- und Erdalkalisalzen fügen sich einzig beim Strontium die wenigen (drei) Knicke der *Biltz'schen* Regel. Bei den Ammoniakaten der Gruppe Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel,

¹⁾ Z. an. Ch. **130**, 93 (1923).

die *Biltz* in der letzten Arbeit nicht anführt, sind in sechs Fällen die Isobaren nach unten geknickt oder zeigen keine merkliche Knickung und nur in zwei Fällen erfolgt der Knick nach oben. Wenn anderseits bei einigen Metallen, wie Zink, Zinn und Blei, die Isobaren wirklich Knicke nach oben zeigen, so scheint mir daraus hervorzugehen, dass eine erhebliche Bevorzugung einer bestimmten Knickrichtung nicht besteht. Auch einer ändern von *Biltz* aufgestellten Regel widersprechen z. B. die nicht zitierten Isobaren der Eisengruppe vollkommen, nämlich derjenigen, dass die Valenzisobaren immer steiler werden, je niedriger die Zersetzungstemperatur des Salzes ist. Wenn schliesslich *Biltz* auch Isobaren für solche Verbindungen entwirft, die nur eine Anlagerungsstufe bilden, für die also ein senkrechter Verlauf gegeben ist, so müsste doch auch bei den Salzen mit mehr als einer Anlagerungsstufe die Linie zwischen dem niedrigsten Additionsprodukt und dem Neutralteil-freien Salz als Isobare gewertet werden. Tut man dies aber, so erhält man Linienzüge, die den *Biltz*'schen Regeln überhaupt nicht folgen.

Auch die Beziehungen, die *Biltz* zwischen der Ammoniakaffinität und dem Normalpotential des Kations aufgestellt (S. 123), sind bei vollständiger Berücksichtigung des Tatsachenmaterials nicht anzuerkennen. Es sind folgende Ausnahmen aufzuzählen: Das Zinkjodid-Hexammin fällt mit seinem Q-Wert zwischen das Strontium- und das Calciumsalz, müsste aber dem Potential des Zinks nach zwischen Mangan und Eisen eingereiht werden. Die Diammine der Ni-, Co-, Mn-Gruppe fügen sich der Regel überhaupt nicht. Auch bei den Hexaminen dieser Gruppe ist die Affinität der Kobaltverbindung geringer als die der Eisenverbindung, während nach *Biltz* das Gegenteil zu erwarten wäre. Weiterhin versagt die Regel in der Alkaligruppe, sodann in der Kupfer-Silbergruppe, wie übrigens schon *Biltz* bemerkt hat.

Ebensowenig genügen die Daten, die *Biltz* zur Stütze seiner „Aufweitungstheorie“ anführt. Darin, dass nach den Berechnungen von *Grimm* über die Gitterenergie der Salze diejenige der Jodide durchweg geringer ist, als die der Chloride, sieht *Biltz* eine Bestätigung dafür, dass diese geringere Gitterenergie es ist, welche die Ursache für die leichtere Ammoniak-anlagerung der Jodide bildet. Es gibt jedoch auch Jodide, welche schwerer Ammoniak anlagern, als die Chloride (beim Kupfer, Silber und den anderen Elementen, die „inverse“ Reihen bilden), und auch bei diesen besitzt das Jodid die geringste Gitterenergie. Auch ist es nicht zutreffend, dass, wie *Biltz* meint, die prozentuale Differenz der Gitterenergien zwischen Chlorid und Jodid bei den inversen Reihen immer merklich geringer ist, als bei den normalen. Es trifft dies wohl für die von ihm angeführten Beispiele an, nicht aber für die Cadmiumsalze, die trotz normalen Verhaltens eine kleine Differenz besitzen. Da ausser den Alkali- und Erdalkalisalzen, die sich ja vielfach besonders verhalten, die Cadmiumsalze die einzigen sind, die aus dem vorhandenen Zahlenmaterial zur Aufklärung herangezogen werden können, so besitzt ihr der *Biltz*'schen Hypothese widersprechendes Verhalten grosse Bedeutung.

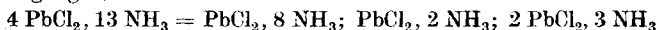
Als wichtigste Resultate der Affinitätsuntersuchungen bei Ammoniakaten bleiben zwei Tatsachen. Erstens der überragende Einfluss räumlicher Verhältnisse auf die Affinitätserscheinungen der Neutralteile und zweitens die Umkehrung der Affinitätsverhältnisse beim Austritt des Neutralteils aus dem Kation, die zur Konstitutionsbestimmung verwendet werden kann. Beide Erkenntnisse stammen nicht von *Biltz*. Die Wichtigkeit der Raumverhältnisse habe ich bereits in meiner ersten¹⁾ Arbeit über diesen Gegenstand erkannt, die zeitlich fünfviertel Jahre vor den mit der gleichen Methode unternommenen ersten Versuchen von *Biltz*²⁾ lag. Bezüglich des zweiten Punktes sei im Hinblick auf eine Bemerkung von *Biltz*³⁾ erwähnt, dass er von mir bereits September 1912⁴⁾ und dann noch wiederholt⁵⁾ klar ausgesprochen wurde. Erst fast zwei Jahre später teilt auch *Biltz* einen Fall von Affinitätsumkehr mit, ohne dafür eine Erklärung zu finden⁶⁾. Dieselbe wird jedoch ausdrücklich von mir für

¹⁾ B. 45, 1322 (1912). ²⁾ Z. an. Ch. 82, 688 (1913).

³⁾ Z. an. Ch. 109, 139 (1920). ⁴⁾ Z. ph. Ch. 81, 528.

⁵⁾ Zum Beispiel B. 46, 3762 (1913). ⁶⁾ Z. an. Ch. 89, 139 (1914).

den *Biltz'schen* Fall geliefert¹⁾ und später von ihm übernommen. Die Beobachtungen über den Wechsel in der Beständigkeitsreihenfolge bei scheinbar gesättigten Ammoniakaten (Ag, Cu, Zn) werden gleichfalls zuerst von mir gemacht²⁾. Ebenso ergibt sich die Einteilung der Ammoniakate in Kationenammoniakate und Molekelammoniakate, sowie eine dritte, hiervon verschiedene, von *Biltz* als „zweischalig“ bezeichnete Klasse, gleichfalls aus meinen Arbeiten. Die Existenz einer vierten Klasse aber, die er als „Mischverbindungen“ bezeichnet, möchte ich nicht als bewiesen anerkennen. Für seine Formelzerlegungen, wie



führt *Biltz* keinen Beweis zwingender Art an.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Recherches sur la réaction photochimique du brome ou de l'iode avec l'oxalate de potassium

par A. Berthoud et H. Bellenot.

(4. II. 24.)

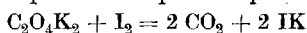
Le but visé au commencement de ces recherches était de soumettre à un contrôle expérimental certaines conséquences de l'hypothèse radiochimique de *J. Perrin*³⁾ et de *Lewis*⁴⁾. Plusieurs réactions dans lesquelles interviennent l'iode ou le brome nous paraissaient devoir se prêter à ces vérifications, en raison de leur coefficient thermique très élevé. Nous n'avons pas tardé à constater qu'il n'en est rien, mais qu'en revanche, ces réactions présentent un grand intérêt pour la théorie des phénomènes photochimiques.

Après quelques recherches préliminaires, dont il ne sera pas question ici, nous avons choisi, pour une étude plus approfondie, l'action de l'iode et celle du brome sur l'oxalate de potassium.

PREMIÈRE PARTIE.

Réaction de l'iode avec l'oxalate de potassium.

Cette réaction est représentée par l'équation:



Elle a déjà été étudiée par *Dhar*⁵⁾ comme réaction obscure et comme réaction photochimique. Cet auteur a constaté que, dans l'obs-

¹⁾ B. **48**, 628 (1915). Über Anwendung auf die Konstitutionsbestimmung von Nebenvaleanzverbindungen vgl. z. B. B. **49**, 2010 (1916), und später noch oft.

²⁾ Zum Beispiel B. **46**, 3761 (1913); Z. ph. Ch. **81**, 527 (1913); B. **51**, 707 (1918); **52**, 236 (1919).

³⁾ A. Ph. [9] **11**, 197 (1919).

⁴⁾ Soc. **109**, 67 et 796 (1916).

⁵⁾ Proc. K. Akad. Wetens., Amsterdam **16**, 1097 (1916); A. Ch. [9] **11**, 130 (1919); Soc. **123**, 1856 (1923).

curité, sa vitesse est proportionnelle à la concentration de l'iode et à celle de l'oxalate et qu'elle possède un coefficient thermique ($k_{t+10} : k_t$), extrêmement élevé, soit 7,2 entre 25° et 40°, 6,1 entre 40° et 50°, et 5,4 entre 50° et 60°.

Dans ses différentes recherches sur la réaction s'effectuant à la lumière, *Dhar* a obtenu des résultats variables et parfois contradictoires. Dans son premier mémoire, il prétend que sa vitesse est proportionnelle à l'intensité lumineuse, ce qui est inexact, comme nous le verrons. D'après son deuxième mémoire, la réaction est de premier ordre relativement à l'iode, tandis que d'après sa dernière publication, la vitesse, en lumière blanche, croît proportionnellement à la racine carrée de la concentration de l'iode. Ce dernier résultat se rapproche de celui que nous avons obtenu; il n'est exact cependant que dans des conditions expérimentales qui n'étaient pas réalisées dans les recherches de *Dhar*¹⁾.

Avant d'aborder l'étude de la réaction photochimique, nous avons tenu à compléter les observations de *Dhar*, relatives à la réaction obscure et à déterminer l'influence de l'iodure, nécessaire pour dissoudre l'iode et qui se forme pendant la réaction. La réaction étant très lente à la température ordinaire, nous avons opéré à 78°. Les tubes scellés contenant la solution étaient chauffés dans de l'alcool bouillant et l'iode resté libre était titré au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium.

Trois séries de mesures ont été faites avec des solutions de même teneur en oxalate (n.) ainsi qu'en iode (0,05-n.) et dont les concentrations en iodure étaient les suivantes: 0,0745-n., 0,1490-n., 0,2235-n. Nous nous contentons de donner ici les trois constantes obtenues, calculées au moyen de la formule des réactions unimoléculaires, applicable ici, puisque l'oxalate est en grand excès; nous donnons aussi les produits de chacune de ces constantes par la concentration correspondante de l'iodure.

k	$k \times [\text{IK}]$
0,0949	$0,0949 \times 0,0745 = 0,00709$
0,0469	$0,0469 \times 0,1490 = 0,00700$
0,0331	$0,0331 \times 0,2235 = 0,00738$

On voit que ces produits sont sensiblement égaux; la vitesse de la réaction varie donc en raison inverse de la concentration de l'iodure.

Dans une solution d'iode et d'iodure de potassium, l'équilibre entre les molécules I_2 et les ions I' et I_3' est soumis à la condition:

$$\frac{[\text{I}_2] [\text{I}']}{[\text{I}_3']} = K \quad (1)$$

En présence d'un excès d'ions I' , la presque totalité de l'iode titrable est à l'état d'ions I_3' . Il en résulte que la concentration des molécules I_2

¹⁾ Notre travail était terminé et nous en avons déjà exposé les résultats essentiels à la réunion de la Société suisse de chimie, tenue à Zermatt, le 31 août 1923, pendant la Session de la Société helvétique des Sciences naturelles (voir Actes [1923], p. 127), lorsque le dernier mémoire de *Dhar* a paru.

varie en raison inverse de celle des ions I'. L'influence de l'iodure de potassium sur la marche de la réaction s'explique donc si on admet que les ions I₃' sont inactifs et que seules les molécules I₂ réagissent.

Etude de la réaction à la lumière.

Dispositif expérimental. Dans toutes les expériences dont il va être question, la solution étudiée était placée dans une cuve parallélépipédique, fermée par un bouchon à l'émeri et dont l'épaisseur était de 25 mm. Cette cuve était placée dans un grand bac en verre, rempli d'eau et chauffé électriquement, avec thermorégulateur et agitateur. Le tout était placé dans une grande caisse noire munie d'une ouverture devant laquelle était placée une lampe *Phillip's* de 300 ou de 1500 bougies. Entre la lampe et la cuve pouvaient être placés des filtres pour la lumière. Le liquide coloré était contenu dans un ou dans deux récipients à faces parallèles distantes de 10 mm. La marche de la réaction était suivie en prélevant, à des intervalles de temps convenables, 10 cm³ de la solution qui était titrée par une solution de thiosulfate 0,005-n. Chaque prélèvement était précédé d'une agitation de la solution.

Résultats.

A moins qu'il ne soit fait expressément mention du contraire, nos mesures se rapportent à la température de 40°. Comme l'iodure de potassium a une influence sur la vitesse de la réaction, les mesures ont été effectuées avec des solutions contenant un grand excès de ce sel, dont la concentration pouvait ainsi être considérée comme constante. Elles contenaient toujours aussi un grand excès d'oxalate.

Influence de la concentration de l'oxalate. Pour déterminer cette influence, des mesures ont été faites avec trois solutions ayant la même teneur en iodure (IK, 0,05-n.) ainsi qu'en iode (I, 0,05-n.), tandis que les concentrations de l'oxalate étaient différentes (n., 0,5-n. ou 0,25-n.). Les opérations ont été effectuées en lumière blanche. Nous nous contentons de donner ici les temps ($t_{1/4}$, $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$), nécessaires dans chaque cas pour que la réaction s'effectue jusqu'au quart, à la moitié ou aux trois quarts.

[C ₂ O ₄ K ₂]	$t_{1/4}$	Rapports	$t_{1/2}$	Rapports	$t_{3/4}$	Rapports
n.	16,7	0,506	34,7	0,510	56,4	0,510
0,5 n.	33,0	0,256	68,5	0,256	110,5	0,256
0,25 n.	65,0		135,4		220,0	

On voit que ces temps varient en raison inverse des concentrations de l'oxalate et que, par conséquent, les vitesses sont proportionnelles à ces concentrations.

Influence de la longueur d'onde. Pour déterminer les régions du spectre qui sont actives, nous avons utilisés les filtres dont la composition est donné par *Plotnikow*¹⁾.

La solution étudiée contenait l'oxalate à la concentration n., l'iode 0,025-n. et l'iodure 0,025-n. Nous donnons dans le tableau suivant les temps nécessaires pour que la moitié de la réaction s'effectue, ainsi que les intervalles spectraux pour lesquels, d'après *Plotnikow*, les filtres sont transparents.

		Temps en minutes
Lumière rouge	(718—639 $\mu\mu$)	104
..	jaune (614—574 $\mu\mu$)	180
..	verte (540—505 $\mu\mu$)	77
..	bleue (526—458 $\mu\mu$)	84
..	violette (478—410 $\mu\mu$)	200

Il ressort de ces chiffres que tous les rayons lumineux du violet jusqu'au rouge sont plus ou moins actifs. Les données que nous possédons ne nous permettent cependant pas d'en tirer des conclusions précises relativement à l'activité relative des différents rayons. Le minimum de vitesse obtenu dans le jaune, n'indique pas sûrement un minimum d'activité de ces rayons. Il se pourrait que leur faible action soit dûe simplement à ce que le filtre jaune ne laisse passer qu'une faible quantité d'énergie rayonnante. Cette question est actuellement à l'étude. Il est cependant hors de doute, que les rayons rouges sont actifs. Ce fait qui à notre connaissance n'avait jamais été observé pour une réaction où l'iode est l'agent photosensible, est tout à fait inattendu, puisque les rayons rouges qui sont généralement peu actiniques, sont de tous ceux du spectre lumineux, les moins absorbés par l'iode en solution aqueuse.

Influence de la concentration de l'iode. Toutes les mesures relatives à cette influence ont été faites avec une solution contenant l'oxalate à la concentration n., l'iodure 0,05-n. et l'iode 0,005-n. Des essais nous ont montré qu'avec cette concentration de l'iode, l'absorption des rayons rouges est faible, tandis que celle des rayons bleus est pratiquement totale.

D'après la loi de *Grotthus*, suivant laquelle la vitesse d'une réaction photochimique est proportionnelle à la quantité de lumière absorbée, il était à prévoir, puisque l'iodure et l'oxalate sont en grand excès, que la réaction serait d'ordre zéro en lumière bleue (absorption totale) et d'ordre *un* en lumière rouge (absorption faible). L'allure de la réaction serait ainsi représentée par les relations

$$\begin{aligned} \text{Absorption totale} \quad k_0 &= \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \\ \text{Faible absorption} \quad k_1 &= \frac{\ln(a - x_1) - \ln(a - x_2)}{t_2 - t_1} \end{aligned}$$

¹⁾ *Plotnikow*. Photochemische Versuchstechnik. 56.

où a représente la quantité initiale d'iode et x la quantité transformée pendant le temps t .

En réalité, l'expérience n'a pas confirmé ces prévisions. Dans les opérations en lumière bleue, le coefficient k_0 va en croissant pendant la réaction et il en est de même de k_1 pour la réaction en lumière rouge (tableau 1). Nous nous sommes assurés que ces variations ne provenaient pas d'un vice de méthode, ni de l'action d'un catalyseur. Un examen attentif des résultats a permis de constater que la vitesse de la réaction est approximativement proportionnelle à la racine carrée de la concentration, en lumière rouge, et inversement proportionnelle à cette racine, en lumière bleue. On sait que la vitesse d'une réaction semi-moléculaire est exprimée par la relation:

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} (a - x)^{1/2} \quad (2)$$

qui donne par intégration:

$$k_{1/2} = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a - x)^{1/2}]$$

Pour une réaction d'ordre $-\frac{1}{2}$, on a:

$$\frac{dx}{dt} = k_{-1/2} (a - x)^{-1/2} \quad (3)$$

d'où, en intégrant:

$$k_{-1/2} = \frac{2}{3t} [a^{3/2} - (a - x)^{3/2}]$$

Cependant, dans notre cas, à la réaction photochimique se superpose une réaction purement thermique qui n'est pas négligeable. Si on en tient compte, on obtient au lieu de (2) et (3):

$$\frac{dx}{dt} = k_{1/2} (a - x)^{1/2} + k_{\text{obs.}} (a - x) \quad (4)$$

et

$$\frac{dx}{dt} = k_{-1/2} (a - x)^{-1/2} + k_{\text{obs.}} (a - x) \quad (5)$$

d'où on tire par intégration et en faisant quelques transformations que nous ne donnerons pas ici:

$$k_{1/2} = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a - x)^{1/2}] - \frac{a^{1/2} + (a - x)^{1/2}}{2} k_{\text{obs.}} \quad (6)$$

valable pour la lumière rouge, et

$$k_{-1/2} = \frac{2}{3t} [a^{3/2} - (a - x)^{3/2}] - \frac{a^{3/2} + (a - x)^{3/2}}{2} k_{\text{obs.}} \quad (7)$$

applicable à la réaction en lumière bleue.

Les mesures en lumière bleue ont été faites en plaçant la solution derrière un filtre formé par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal. Pour obtenir la lumière rouge, nous avons employé comme filtre, une solution aqueuse d'iode plus ou moins concentrée (0,005-n. à 0,08-n.). La constante $k_{\text{obs.}}$ qui entre dans les calculs a été spécialement déterminée; elle est égale à 0,00053.

Nous ne donnons, dans le tableau 1, que deux de nos séries de mesures: l'une relative à la lumière rouge, l'autre pour la lumière bleue. On voit dans ce tableau, de même que dans 3 et 4, que les grandeurs $k_{\frac{1}{2}}$ et $k_{-\frac{1}{2}}$ sont bien constantes. Les séries que nous ne publions pas ont donné des résultats analogues.

Tableau 1.

Solution: $C_2O_4K_2$ n ; IK 0,05-n.; I 0,005-n.

Lum. rouge (Filtre solution I 0,01-n.) Lum. bleue (Filtre sol. SO_4Cu ammoniacal)

Temps minutes	$(a-x)$	k_1	$k_{\frac{1}{2}}$	Temps minutes	$(a-x)$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_{-\frac{1}{2}}$
0	9,87	0,0620	0,0306	0	9,90	0,0172	0,0373
20	7,95	0,0635	0,0307	60	8,87	0,0184	0,0401
40	6,24	0,0655	0,0306	120	7,77	0,0192	0,0398
60	4,75	0,0685	0,0303	180	6,62	0,0200	0,0412
80	3,48	0,0725	0,0307	240	5,42	0,0214	0,0411
100	2,40			300	4,14		
		Moyenne	0,0306			Moyenne	0,0399

Puisque la réaction n'est semimoléculaire que dans le cas d'une faible absorption, on conçoit qu'elle ne doit plus l'être en lumière blanche. C'est ce que nous avons effectivement observé (tableau 2). Il est donc étonnant que *Dhar*, qui n'indique d'ailleurs pas de manière précise ses conditions expérimentales, ait trouvé l'ordre $\frac{1}{2}$, en opérant en lumière blanche.

Tableau 2.

Solution: $C_2O_4K_2$ n ; IK 0,05-n.; I 0,005-n. Lumière blanche.

Temps minutes	$(a-x)$	$k_{\frac{1}{2}}$
0	9,98	0,0502
10	8,46	0,0518
20	7,02	0,0546
30	5,65	0,0568
40	4,38	0,0616
55	2,66	0,0738
70	1,18	

Influence de l'iode de potassium. Pour déterminer cette influence, nous avons étudié deux solutions de même teneur en oxalate (n) et en iode (0,005-n.), mais de concentrations différentes en iode (0,05-n.

ou 0,025-n.). Les résultats consignés dans les tableaux 3 et 4 montrent qu'en lumière rouge, comme en lumière bleue, la vitesse de la réaction varie en raison inverse de la concentration de l'iodure. Nous retrouvons donc ici la même loi qu'en milieu obscur et il semble qu'on puisse en conclure que la lumière ne rend actives que les molécules I_2 et non les ions I_3^- . Nous aurons à revenir à cette question.

Tableau 3.

Lumière rouge. Solution: $C_2O_4K_2$ n; I 0,005-n.
IK 0,025-n. IK 0,05-n.

Temps minutes	(a - x)	$k_{1/2}$	Temps minutes	(a - x)	$k_{1/2}$
0	9,86	0,0248	0	9,85	0,0116
20	8,28		40	8,27	
40	6,84	0,0249	80	6,74	0,0128
60	5,54		130	5,04	
80	4,38	0,0250	180	3,60	0,0133
110	2,90		240	2,17	
	Moyenne	0,0248	300	1,15	
	Rapport: $\frac{0,0248}{0,0128} = 1,94$			Moyenne	0,0128

Tableau 4.

Lumière bleue. Mêmes solutions que dans le tableau 3
IK 0,025-n. IK 0,05-n.

Temps minutes	(a - x)	$k_{-1/2}$	Temps minutes	(a - x)	$k_{-1/2}$
0	10,03	0,114	0	9,98	0,0560
30	8,77		60	8,58	
60	7,43	0,116	120	7,14	0,0581
90	5,98		180	5,70	
120	4,41	0,113	240	3,90	0,0560
	Moyenne		0,114		
	Rapport: $\frac{0,114}{0,0560} = 2,03$				

Détermination du coefficient thermique. Pour déterminer ce coefficient, des mesures ont été faites à 25° et à 40° avec les mêmes solutions et dans les mêmes conditions d'éclairage. Pour la lumière rouge

nous avons employé comme filtre une solution d'iode 0,08-n. et pour la lumière bleue une solution de sulfate de cuivre ammoniacal.

Nous nous contentons de donner les valeurs moyennes des constantes :

	25°	40°
Lumière rouge: $k_{\frac{1}{2}}$	= 0,00155	0,0085
Lumière bleue: $k_{-\frac{1}{2}}$	= 0,0113	0,0599

Pour un faible intervalle de température, on a approximativement :

$$\log. \frac{k_1}{k_2} = A(T_1 - T_2)$$

Des valeurs de k données ci-dessus, on déduit pour l'intervalle de température entre 25° et 40° :

$$\text{Lumière rouge: } \frac{k_t + 10}{k_t} = 3,10 \qquad \text{Lumière bleue: } \frac{k_t + 10}{k_t} = 3,04$$

Ces deux coefficients sont pratiquement égaux. Ils contredisent nettement l'opinion soutenue par *Plotnikow* que dans toutes les réactions photochimiques dans lesquelles l'iode intervient comme agent photosensible, le coefficient thermique est égal à 1,4.

Remarquons que *Dhar* a déjà signalé la valeur élevée de ce coefficient. Dans un de ses travaux¹⁾, il a trouvé 3,4 et dans un autre²⁾ 2,68.

Interprétation des résultats.

D'après les résultats obtenus jusqu'ici, la vitesse de la réaction photochimique entre l'iode et l'oxalate peut être représentée, dans le cas d'une intensité lumineuse constante et d'une faible absorption (lumière rouge), par la relation :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = \frac{k[I_t]^{1/2} [C_2O_4K_2]}{[IK]} \quad (8)$$

et lorsque l'absorption est pratiquement complète, par :

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = \frac{k[I_t]^{-1/2} [C_2O_4K_2]}{[IK]} \quad (9)$$

Dans ces formules $[I_t]$ représente la concentration de l'iode titrable, soit la somme $[I_2] + [I_3']$.

Nous avons donc un exemple à peu près unique d'une réaction photochimique semimoléculaire et le premier cas qui nous soit connu d'une réaction d'ordre $-\frac{1}{2}$.

Ces résultats sont intéressants, car il est possible d'en déduire certaines conclusions relatives au mécanisme de la réaction.

Le triple fait que la vitesse de cette réaction croît proportionnellement à la concentration de l'oxalate, à la racine carrée de celle de l'iode et qu'elle possède un coefficient thermique très élevé indique qu'elle

¹⁾ A. Ch. [9] 11, 130 (1919).

²⁾ Soc. 123, 1856 (1923).

ne suit pas la loi de l'équivalent photochimique d'*Einstein*. On admet généralement, en pareil cas, deux phases dans la réaction. Une première, résultant directement de l'absorption de l'énergie lumineuse par les molécules qui deviennent ainsi actives et qui est suivie d'une seconde, dans laquelle ces molécules actives réagissent avec d'autres molécules. Comme produit primaire actif, on pourrait concevoir, dans notre cas, des molécules d'iode qui par absorption d'un quantum de lumière passeraient dans un état de *Bohr*. On peut aussi admettre que la lumière a pour effet de décomposer ces molécules et que ce sont les atomes d'iode qui réagissent avec l'oxalate. Nos résultats apportent un sérieux appui à cette dernière conception. Nous ne voyons pas comment on pourrait dans la première hypothèse rendre compte de l'accroissement de la vitesse suivant la racine carrée de la concentration de l'iode, tandis que la supposition d'une dissociation des molécules d'iode permet une explication.

Dans le cas d'une faible absorption, l'intensité lumineuse I_0 est sensiblement la même dans tout le volume de la solution. Comme il y a lieu d'admettre que seules les molécules I_2 sont altérées par la lumière, à l'exclusion des ions I_3' , la vitesse de formation des atomes d'iode doit être représentée par le produit $k_1 I_0 [I_2]$, où $[I_2]$ représente la concentration de l'iode à l'état de molécules I_2 . D'autre part, les atomes d'iode doivent se recombinaison en régénérant les molécules et réagir avec l'oxalate. Il doit donc s'établir un état stationnaire déterminé par la relation :

$$k_1 I_0 [I_2] = k_2 [I]^2 + k_3 [I]^n [C_2O_4K_2] \quad (10)$$

où n reste provisoirement indéterminé.

Pour rendre compte des faits, il est nécessaire d'admettre qu'au point de vue de la disparition de l'iode atomique, le second terme du deuxième membre est négligeable par rapport au premier. L'égalité (10) devient alors :

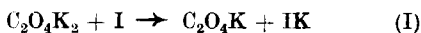
$$k_1 I_0 [I_2] = k_2 [I]^2 \quad (11)$$

Cette supposition paraît au premier abord inadmissible, car elle semble avoir pour conséquence un rendement de la réaction inférieur au rendement théorique, calculé d'après la loi d'*Einstein*, tandis que dans nos expériences il est en réalité supérieur. Un calcul approximatif a montré que dans nos opérations effectuées en lumière bleue, il y a au moins 25 molécules d'iode transformées pour chaque quantum de lumière absorbé.

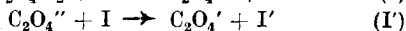
On peut lever cette contradiction apparente et rendre compte du rendement élevé en admettant des chaînes de réactions analogues à celle que *Nernst*¹⁾ a imaginées pour expliquer le fort rendement de la lumière dans son action sur un mélange de chlore et d'hydrogène.

¹⁾ Z. El. Ch. **24**, 335 (1918).

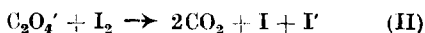
Pour rendre compte des faits, il faut admettre que les atomes d'iode réagissent premièrement avec les molécules d'oxalate, suivant l'équation



ou bien



Les molécules $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}$ ou les ions $\text{C}_2\text{O}_4'$ ainsi formés sont évidemment très instables et, par conséquent, doivent réagir très rapidement avec les molécules d'iode; la réaction précédente est ainsi suivie immédiatement de la suivante:



qui régénère l'iode atomique. La vitesse réelle de la réaction est ainsi déterminée par celle de la phase (I) et on a:

$$-\frac{d[\text{I}_t]}{dt} = k_4[\text{I}][\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2]$$

Si on tient compte de (11), on en déduit aisément

$$-\frac{d[\text{I}_t]}{dt} = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \text{I}_0^{1/2} [\text{I}_t]^{1/2} [\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2] \quad (12)$$

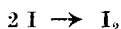
et puisque, d'après la condition d'équilibre (1) entre les ions I' et I_3' et les molécules I_2 , la concentration de l'iode titrable est, pour une concentration donnée des ions I' , proportionnelle à celle de l'iode moléculaire $[\text{I}_2]$, on a finalement:

$$-\frac{d[\text{I}_t]}{dt} = K \cdot \text{I}_0^{1/2} [\text{I}_t]^{1/2} [\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2] \quad (13)$$

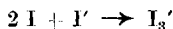
Cette relation exprime bien l'influence des concentrations de l'iode et de l'oxalate dans les opérations en lumière rouge.

Dans ce qui précède, il n'a pas été tenu compte de l'action de l'iodure. Comme il ne peut y avoir de doute que seules les molécules d'iode sont dissociées par la lumière, à l'exclusion des ions I_3' , on s'attendrait à ce que la vitesse de la réaction varie en raison inverse de la racine carrée de la concentration de l'iodure et non simplement en raison inverse de cette concentration. Une explication est cependant possible.

Il a été admis que les atomes d'iode disparaissent en se recombinant entre eux d'après l'équation:



Mais on conçoit qu'ils doivent aussi pouvoir se combiner aux ions I' suivant l'équation:



Si on admet que cette dernière réaction est très rapide relativement à la précédente, la relation (11) devient:

$$k_1 \text{I}_0 [\text{I}_2] = k_5 [\text{I}]^2 [\text{I}'] \quad (14)$$

Un calcul analogue à celui qui a conduit à (12) donne alors:

$$-\frac{d[\text{I}_t]}{dt} = k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \cdot \text{I}_0^{1/2} \frac{[\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{I}]^{1/2}} [\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2]$$

Si dans cette relation, on remplace $[I_2']$ par sa valeur déduite de la condition d'équilibre (1), on obtient, en considérant que la concentration des ions I_3' est sensiblement égale à celle de l'iode titrable:

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = k \cdot I_0^{1/2} \frac{[I_t]^{1/2}}{[I']} [C_2O_4K_2] \quad (15)$$

qui représente les faits observés dans le cas d'une faible absorption.

Les variations de la vitesse de réaction en raison inverse de la racine carrée de la concentration de l'iode, quand l'absorption est pratiquement totale, s'expliquent aussi facilement.

Soit V_1 le volume de la solution dans lequel la lumière est pratiquement absorbée en totalité et dans lequel on peut supposer que la réaction est limitée, et a_1 la vitesse moyenne de la réaction dans ce volume. La quantité de matière transformée pendant l'unité de temps est ainsi $a_1 \cdot V_1$. Si la concentration de l'iode devient n fois plus grande, le volume V_1 devient V_2 égal à $V_1 : n$, tandis que la vitesse moyenne devient a_2 égale à $a_1 \cdot \sqrt{n}$. La quantité de matière transformée pendant l'unité de temps prend ainsi la valeur:

$$a_2 V_2 = \frac{a_1 V_1}{\sqrt{n}}$$

La théorie, ici de nouveau, se trouve donc d'accord avec les faits. Un calcul rigoureux conduit à la relation:

$$-\frac{d[I_t]}{dt} = k \cdot I_0^{1/2} \cdot \frac{[C_2O_4K_2]}{[I_t]^{1/2} [I']} \quad (16)$$

Influence de l'intensité lumineuse. D'après la théorie que nous avons exposée, la vitesse de la réaction dans le cas d'une faible absorption, comme dans celui de l'absorption totale, devrait être proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de la lumière. Pour vérifier cette conséquence de la théorie, nous avons opéré de la manière suivante.

Entre la lampe et la solution, nous avons placé un grand disque de carton noir qui pouvait être mis en rotation rapide et dans lequel on avait enlevé, pour une première série de mesures, deux secteurs égaux, quatre pour une seconde série et huit pour une troisième, de manière à faire varier l'intensité dans les rapports 1 : 2 : 4. L'expérience a été faite en lumière bleue et en lumière rouge. Nous avons obtenu dans chaque cas de très bonnes constantes. Nous nous contentons de donner leurs valeurs moyennes pour chaque série de mesures, ainsi que leurs rapports.

On voit que les prévisions théoriques se vérifient très exactement.

La méthode employée pour faire varier l'intensité lumineuse produisant un éclairage intermittent, on ne pouvait s'attendre à voir la théorie se vérifier que si la durée des réactions secondaires dépasse notablement la durée de l'intervalle entre deux éclairagements successifs et il était à prévoir que si cet intervalle et la durée de l'éclairément

augmentent, dans le même rapport, la vitesse de la réaction doit diminuer et atteindre finalement la moitié de la valeur primitive. Les expériences faites à ce sujet, en employant différents dispositifs, ont montré que la vitesse diminue sensiblement à partir d'une durée d'interruption de l'éclairage de 0,2 seconde. Cependant, même en prolongeant cette interruption jusqu'à 450 secondes, nous n'avons pas obtenu une vitesse inférieure aux 58% de celle qui correspond à des interruptions très courtes.

Nombre des secteurs	k	Rapports obs.	Rapports th.
Mesures en lumière rouge			
2	0,00904	1,46 } 2,01 } 1,39 }	1,41 } 2,00 } 1,41 }
4	0,0132		
8	0,0184		
Mesures en lumière bleue			
2	0,0281	1,44 } 2,00 } 1,39 }	1,41 } 2,00 } 1,41 }
4	0,0407		
8	0,0565		

DEUXIÈME PARTIE.

Réaction du brome avec l'oxalate de potassium.

L'action du brome sur l'acide oxalique a été étudiée par *Roloff*¹⁾ qui a constaté que, dans l'obscurité, sa vitesse est proportionnelle à la concentration de l'acide et à celle du brome. Du fait que l'addition d'un acide fort ralentit la réaction, *Roloff* a conclu que seuls les ions C_2O_4'' sont oxydés par le brome, suivant l'équation:



La présence de l'acide bromhydrique ralentit aussi la réaction parce qu'elle diminue la concentration du brome à l'état de molécules Br_2 . Les expériences faites par *Roloff* à ce sujet l'ont conduit à la conclusion que dans l'obscurité les molécules Br_2 seules réagissent, mais que la lumière rend aussi actifs les ions Br_3' .

Plutôt que de compléter les recherches de *Roloff* sur cette réaction, très incomplètes en ce qui concerne l'influence de la lumière, nous avons préféré étudier l'action du brome sur l'oxalate de potassium qui est à certains égards plus simple.

Dans toutes nos mesures nous avons opéré avec des solutions contenant un grand excès de bromure et d'oxalate, de manière à pouvoir considérer les concentrations de ces deux substances comme con-

¹⁾ Z. ph. Ch. 13, 364 (1894).

stantes. La marche de la réaction était suivie par titrage du brome. On prélevait un volume déterminé de solution que l'on versait dans une solution d'iode de potassium; la quantité d'iode mise en liberté était titrée par une solution de thiosulfate de sodium.

Réaction dans l'obscurité.

Les tableaux 5 et 6 renferment les résultats des expériences faites en vue de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au brome, l'influence de la concentration du bromure et le coefficient thermique.

Tableau 5.

Température 0°. Solution $C_2O_4K_2$ n, Br. 0,05-n.

1. BrK n.

2. BrK 0,5-n.

3. BrK 0,25-n.

Temps	(a-x)	$k_1 \cdot 10^3$	Temps	(a-x)	$k_1 \cdot 10^3$	Temps	(a-x)	$k_1 \cdot 10^3$
0	4,75		0	4,66		0	4,30	
		0,916			1,86			3,93
275	3,69		30	4,36		30	3,82	
		0,893			1,90			3,86
540	2,80		90	3,91		60	3,40	
		0,918			1,85			3,82
735	2,30		180	3,32		120	2,70	
		0,904			1,89			3,93
1170	1,57		300	2,63		180	2,13	
		0,904			1,81			3,75
1440	1,23		480	1,94		240	1,70	
	Moyennes	0,907		Moyennes	1,86		Moyennes	3,85

Tableau 6.

Température: 11,50°.

Solution: $C_2O_4K_2$ n, BrK n, Br 0,05-n.

Temps	(a-x)	$k_1 \cdot 10^3$
0	4,64	
		7,39
10	4,31	
		7,20
20	4,01	
		7,06
40	3,48	
		6,99
70	2,82	
		7,09
100	2,28	
	Moyenne	7,01

Les valeurs de K_1 , calculées au moyen de la formule des réactions unimoléculaires, restent constantes dans le cours d'une réaction. La vitesse est donc proportionnelle à la concentration du brome. Les constantes K_1 varient en raison inverse de la concentration du bromure. On peut en conclure que seules les molécules Br_2 interviennent directement dans la réaction. Enfin, des valeurs 0,00907 et 0,00701 de K_1

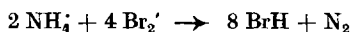
à 0° et à 11,50°, on déduit, pour le coefficient de température, la valeur très élevée 5,99.

Etude de la réaction à la lumière.

Pour diminuer l'influence de la réaction obscure, nous avons opéré à la température de 0° et avec une lampe très intense, de 1500 bougies.

Le dispositif était le même que dans les expériences avec l'iode, avec cette différence que le bac était partagé en deux compartiments par une cloison percée de trous. Le compartiment postérieur était rempli de glace, l'autre, contenant la cuve parallélépipédique avec la solution, contenait de l'eau. Au moyen d'une pompe, on établissait un courant du compartiment postérieur au compartiment antérieur.

Période d'induction. Au début de nos recherches, nous avons constaté que la réaction commence par une période d'induction pendant laquelle sa vitesse n'est pas très supérieure à celle de la réaction obscure. Nous avons pu établir que ce phénomène était dû à une petite quantité d'ions NH_4^+ contenus surtout dans l'oxalate. Des essais ont montré que la période d'induction prend fin quand l'ion NH_4^+ est détruit totalement par l'action du brome. La réaction est vraisemblablement la suivante :



En recristallisant soigneusement l'oxalate et le bromure, nous sommes parvenus à supprimer cette période d'induction.

Il est à remarquer que cette influence des ions NH_4^+ ne se manifeste ni dans l'action du brome à l'obscurité, ni dans celle de l'iode même à la lumière.

Influence de la concentration de l'oxalate. Les résultats consignés dans le tableau (7) montrent qu'en lumière blanche et avec des solutions de brome relativement concentrées, la vitesse de la réaction est sensiblement constante, jusque vers la fin où elle décroît parce que l'absorption cesse d'être pratiquement totale.

Tableau 7.

Lumière blanche. Solutions: BrK n., Br. 0.05-n.

1. $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ n.

2. $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ 0,5-n.

3. $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$ 0,25-n.

Temps	(a-x)	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Temps	(a-x)	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Temps	(a-x)	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0	10,05		0	10,20		0	10,04	
5	8,55	0,300	10	8,72	0,148	20	8,66	0,0690
10	7,05	0,300	20	7,25	0,147	40	7,25	0,0705
15	5,59	0,292	30	5,76	0,149	60	5,88	0,0685
20	4,10	0,298	40	4,32	0,144	80	4,50	0,0690
35	2,68	0,284	50	2,95	0,137	100	3,30	0,0600
40	1,62	0,210	60	1,90	0,105	120	2,40	0,0450

Si on ne considère que les quatre premières valeurs de $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ dans chaque série, on obtient les moyennes suivantes 0,298, 0,147 et 0,0692 qui sont sensiblement proportionnelles aux concentrations de l'oxalate.

Détermination des longueurs d'onde actives. Cette détermination a été faite exactement comme dans le cas de la réaction avec l'iode, avec les mêmes filtres. Les solutions employées avaient la composition suivante: $C_2O_4K_2$, n.; BrK, n.; Br, 0,05-n.

Nous ne donnons ici que la valeur moyenne du rapport $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ obtenue dans chaque série de mesures.

	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
Lumière rouge.	0,006
„ jaune.	0,009
„ verte	0,065
„ bleue	0,091
„ violette.	0,041

On voit que l'activité est limitée aux rayons de courtes longueurs d'onde. La réaction est un peu plus rapide derrière les filtres rouges ou jaunes que dans l'obscurité. Cependant, il est vraisemblable que cette accélération n'est pas attribuable aux rayons rouges ou jaunes, mais résulte d'une imperfection des filtres.

Influence de la concentration du brome. Nous avons déjà vu qu'avec une solution concentrée de brome (0,05-n.), on obtient, en opérant en lumière blanche, une vitesse d'ordre zéro par rapport au brome. Puisque les rayons très absorbables sont seuls actifs, il était à prévoir qu'on obtiendrait le même résultat en lumière bleue. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Pour déterminer l'ordre apparent de la réaction dans le cas d'une faible absorption, nous avons opéré avec une solution de brome 0,005-n. Les résultats sont consignés dans le tableau 8.

Tableau 8.

Lumière blanche. Solution: $C_2O_4K_2$ 0,1-n. BrK 0,1-n. Br 0,005-n.

Temps	$(a - x)$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	k_1	$k_{\frac{1}{2}}$
0	9,22			
5	7,25	0,394	0,0380	0,137
10	6,64	0,322	0,0502	0,125
15	4,27	0,247	0,0556	0,122
20	3,10	0,234	0,0640	0,122
25	2,05	0,225	0,0827	0,131

On voit qu'ici le rapport $\Delta x : \Delta t$ va en décroissant et que la constante k_1 des réactions unimoléculaires croît, tandis que $k_{\frac{1}{2}}$ est sensible-

ment constant (voir aussi tableaux 9, 10 et 11). La réaction est donc d'ordre $\frac{1}{2}$, comme celle de l'iode dans le cas d'une faible absorption.

Influence de la concentration du bromure de potassium. Pour déterminer cette influence, des mesures ont été faites avec trois solutions de concentrations différentes en bromure. Les résultats sont consignés dans le tableau 9.

Tableau 9.

Lumière blanche. Solution $C_2O_4K_2$ 0,1-n. Br. 0,05 n.

1. BrK 0,1-n. 2. BrK 0,05-n. 3. BrK 0,025-n.

Temps	(a - x)	$k_{\frac{1}{2}}$	Temps	(a - x)	$k_{\frac{1}{2}}$	Temps	(a - x)	$k_{\frac{1}{2}}$
0	9,22	0,137	0	8,90	0,154	0	9,08	0,166
5	7,25		5	6,75		5	6,67	
10	6,64	0,125	10	5,05	0,140	10	4,80	0,154
15	4,27	0,125	15	3,62	0,138	15	3,36	0,152
20	3,10	0,128	20	2,37	0,145	20	2,16	0,153
25	2,05	0,131	25	1,35	0,151	25	1,06	0,168
Moyennes		0,130	Moyennes		0,145	Moyennes		0,159

On voit que le bromure n'a qu'une faible action retardatrice. La vitesse ne diminue pas en raison inverse de sa concentration, comme dans la réaction obscure ou l'action de l'iode à la lumière. C'est ce que *Roloff* a déjà constaté dans l'action du brome sur l'acide oxalique.

Influence de l'intensité lumineuse. Pour déterminer cette influence, nous avons utilisé le même dispositif que dans les expériences avec l'iode.

Les résultats obtenus dans le cas d'une faible absorption lumineuse sont consignés dans le tableau 10.

Tableau 10.

Faible absorption. Solution: $C_2O_4K_2$ 0,1-n. BrK 0,1-n. Br 0,005-n.

1. 2 secteurs 2. 4 secteurs 3. 8 secteurs

Temps	(a - x)	$k_{\frac{1}{2}}$	Temps	(a - x)	$k_{\frac{1}{2}}$	Temps	(a - x)	$k_{\frac{1}{2}}$	
0	9,33	0,0303	0	9,00	0,0472	0	9,92	0,0632	
20	7,57		10	7,64		10	8,05		
40	6,18	0,0286	20	6,45	0,0450	20	6,25	0,0666	
60	4,67	0,0304	30	5,26	0,0492	30	4,75	0,0642	
80	3,54	0,0307	40	4,29	0,0444	40	3,47	0,0634	
100	2,28	0,0345	50	3,37	0,0472	50	2,35	0,0660	
			60	2,55	0,0478	60	1,45	0,0656	
Moyennes			0,0309	Moyennes		0,0468	Moyennes		0,0648

est proportionnelle à la concentration de l'oxalate, à la racine carrée de l'intensité lumineuse et, dans le cas d'une faible absorption, à la racine carrée de la concentration du brome. L'interprétation que nous avons proposée pour la réaction avec l'iode est donc applicable, dans ses grands traits, à celle du brome.

Il y a cependant dans nos résultats relatifs à ces deux réactions trois différences essentielles.

1. La présence des ions NH_4^+ , sans influence dans la réaction avec l'iode, paralyse presque complètement la réaction photochimique avec le brome. Il est vraisemblable que ce phénomène doit être attribué à une action des atomes de brome sur les ions NH_4^+ .

2. Dans le cas de l'absorption complète, la réaction n'est plus, avec le brome, d'ordre $-\frac{1}{2}$, comme avec l'iode, mais d'ordre nul. De nouvelles expériences seront nécessaires pour déterminer la cause de cette différence.

3. La vitesse de la réaction n'est que peu affectée par les variations de la concentration du bromure, tout au moins quand il est en grand excès. Il faut en conclure que la lumière ne rend pas actifs le brome moléculaire Br_2 seulement, mais aussi les ions Br_3^- .

Le principal intérêt de ces recherches qui ont fait connaître un type nouveau de réactions photochimique est qu'elles fournissent de sérieux arguments à l'appui de l'hypothèse que l'activation des halogènes par la lumière est due à une dissociation des molécules en atomes libres.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie physique de l'Université.

Remarque sur la cinétique de la photosynthèse de l'acide chlorhydrique

par A. Berthoud.

(4. II. 24.)

Les recherches très soignées qui ont été faites récemment par Mlle. *M. C. C. Chapman*¹⁾ sur la combinaison photochimique du chlore et de l'hydrogène ont confirmé et étendu les résultats obtenus par *D. L. Chapman* et ses collaborateurs²⁾, résultats qui diffèrent sur certains points de ceux de *Bodenstein* et *Dux*³⁾. La conclusion de ces re-

¹⁾ Soc. **123**, 3062 (1923).

²⁾ *Chapman* et *Underhill*, Soc. **103**, 496 (1913); *Chapman* et *Whiston*, Soc. **115**, 1264 (1919).

³⁾ Z. ph. Ch. **85**, 297 (1913).

cherches est que la vitesse de la réaction, pour une intensité lumineuse donnée, peut-être représentée par la relation:

$$\frac{d[\text{ClH}]}{dt} = \frac{k_1 [\text{H}_2] [\text{Cl}_2]^2}{k_2 [\text{H}_2]^{2-x} [\text{O}_2] + [\text{Cl}_2]} \quad (1)$$

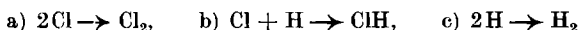
où x désigne une fraction plus petite que l'unité.

Cette formule n'a réellement été vérifiée que pour certains cas particuliers. Nous n'en envisagerons qu'un seul, celui où la concentration de l'hydrogène est très faible. La relation générale devient alors:

$$\frac{d[\text{ClH}]}{dt} = k [\text{H}_2] [\text{Cl}_2] \quad (2)$$

D. L. et M. C. C. Chapman ont fait sur le mécanisme du phénomène certaines hypothèses qui les conduisent à une relation à peu près équivalente à (1) et qui, dans le cas où la concentration de l'hydrogène est faible, devient identique à (2). Dans cette interprétation, les auteurs n'admettent pas que la lumière décompose les molécules de chlore et que ce sont les atomes libres qui sont actifs. La facilité avec laquelle les réactions étudiées dans le travail précédent s'expliquent dans l'hypothèse que la lumière scinde les molécules de brome ou d'iode, incline cependant à penser qu'elle agit aussi de cette manière à l'égard des molécules de chlore, suivant la conception de *Nernst*. Il m'a donc paru intéressant de chercher s'il est possible, dans cette hypothèse, de rendre compte des résultats de *Mlle. Chapman*. Je n'envisagerai que le cas relativement simple où la concentration de l'hydrogène est faible et dans lequel, d'après *Mlle. Chapman*, la présence de l'oxygène est sans influence sur la marche de la réaction.

Si on admet la conception des chaînes de réactions imaginées par *Nernst*¹⁾, la disparition des atomes libres de chlore résulte seulement des réactions suivantes:



et les trois relations ci-dessous doivent être satisfaites:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_0 I [\text{Cl}_2] - k_1 [\text{H}_2] [\text{Cl}] + k_2 [\text{H}] [\text{Cl}_2] - k_3 [\text{Cl}]^2 - k_4 [\text{H}] [\text{Cl}] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1 [\text{Cl}] [\text{H}_2] - k_2 [\text{H}] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{Cl}] - k_5 [\text{H}]^2 \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{ClH}]}{dt} = 2 k_1 [\text{H}_2] [\text{Cl}] = 2 k_2 [\text{Cl}_2] [\text{H}] \quad (5)$$

Supposons que les réactions *a* et *c* soient négligeables par rapport à *b*. Cette hypothèse n'est pas invraisemblable, mais ne s'impose pas; elle ne peut trouver sa justification que dans la concordance entre les conséquences qui en découlent et les faits observés. On déduit alors des relations (3) et (4), puisque, dans l'état stationnaire, $d[\text{Cl}] : dt$ et $d[\text{H}] : dt$ sont nuls:

¹⁾ Z. El. Ch. 24, 335 (1918).

$$k_0 I [\text{Cl}_2] = k_4 [\text{Cl}] [\text{H}]$$

d'où, en tenant compte de (5):

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_0 k_2}{k_1}} \cdot I^{1/2} \cdot \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{H}_2]^{1/2}}$$

Si, dans (5) on remplace $[\text{Cl}]$ par cette valeur, on obtient:

$$\frac{d[\text{ClH}]}{dt} = 2 \sqrt{k_0 \cdot k_1 \cdot k_2} \cdot I^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} [\text{Cl}_2]$$

ou bien:

$$\frac{d[\text{ClH}]}{dt} = k I^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} [\text{Cl}_2]. \quad (6)$$

Cette relation m'a semblé d'abord en contradiction avec les résultats de Mlle. *Chapman* qui tire de ses mesures la conclusion que l'ordre de la réaction relativement à l'hydrogène est compris entre $\frac{1}{2}$ et 1 et semble se rapprocher de l'unité à mesure que la pression de l'hydrogène diminue. En réalité, cette conclusion n'exprime pas exactement les faits et prête à confusion. Il semble que l'auteur a été induit en erreur par une méthode défectueuse de calcul.

Mlle. *Chapman* qui a utilisé la formule des réactions bimoléculaires, sans nécessité puisque dans ses expériences la concentration du chlore est sensiblement constante, a, en outre, suivant un procédé souvent employé, mais qui devrait être tout à fait abandonné, calculé ses » constantes«, non pour les intervalles entre deux mesures successives, mais en prenant toujours, comme point de départ, le début de la réaction, ce qui a pour effet de masquer les variations du coefficient de vitesse. En réalité, si on applique aux séries de mesures consignées à la page 3074 du mémoire de Mlle. *Chapman*, la formule des réactions semimoléculaires:

$$k_{1/2} = \frac{2}{(t_2 - t_1)} \left[[a - x_1]^{1/2} - [a - x_2]^{1/2} \right]$$

on obtient, ainsi qu'on peut le constater dans le tableau suivant, une très bonne constante $k_{1/2}$. Ce coefficient varie d'une série à l'autre à peu près proportionnellement à la concentration du chlore. La marche de la réaction, pour une intensité lumineuse constante, est donc bien représentée par la formule (6).

On remarque que, pour les pressions très faibles de l'hydrogène, la constante $k_{1/2}$ décroît sensiblement. Il n'est pas impossible que cela soit dû à des erreurs d'observation, les mesures devenant très délicates dans ces conditions. La régularité de ces variations rend cependant vraisemblable qu'elles sont réelles et que l'ordre de la réaction se rapproche de l'unité, comme le dit Mlle. *Chapman*, mais cela seulement pour les pressions très faibles de l'hydrogène. Ces variations pourraient alors être dues à ce que, dans ces conditions expérimentales, la réaction a s'accélère relativement à b et finit par devenir prépondérante.

t	Cl_2	H_2	$10^3 \cdot k_{1/2}$	t	Cl_2	H_2	$10^3 \cdot k_{1/2}$
Pression en cm de Hg				Pression en cm de Hg			
<i>I. Pression de l'oxygène environ 0,30 cm de mercure</i>							
0	29,90	2,409		0	59,80	2,438	
			168				384
10	29,64	2,150		5	59,50	2,150	
			174				368
20	29,39	1,901		10	59,25	1,888	
			178				396
30	29,16	1,665		15	58,99	1,628	
			162				372
40	28,95	1,461		20	58,76	1,395	
			168				354
60	28,57	1,080		30	58,37	1,008	
0	27,82	0,330		0	57,54	0,181	
			144				116
10	27,74	0,252		5	57,49	0,135	
			120				116
30	27,64	0,146		15	57,43	0,073	
<i>II. Pression de l'oxygène environ 0,60 cm de mercure</i>							
0	28,92	1,463		0	54,70	2,479	
			150				254
10	28,77	1,312		10	54,32	2,097	
			134				262
20	28,62	1,163		20	53,96	1,736	
			142				
30	28,47	1,015		0	53,69	1,469	
			146				242
40	28,33	0,873		10	53,41	1,190	
			146				262
50	28,20	0,742		20	53,14	0,922	
			150				280
70	27,96	0,505		30	52,89	0,673	
			146				280
90	27,77	0,318		40	52,68	0,463	
			136				
110	27,63	0,182		0	52,55	0,333	
			126				234
130	27,54	0,094		10	52,43	0,212	
			94				230
150	27,49	0,048		20	52,34	0,119	
<i>III. Pression de l'oxygène environ 0,70 cm de mercure</i>							
0	26,27	0,803		0	54,47	0,783	
			128				268
20	26,06	0,589		10	54,25	0,563	
			124				266
40	25,89	0,415		20	54,07	0,382	
			126				262
50	25,81	0,338		30	53,92	0,237	
			122				223
70	25,68	0,210		40	53,82	0,139	
			118				162
80	25,63	0,159		50	53,77	0,085	
			96				
100	25,56	0,091					
			82				
120	25,52	0,048					

Quoiqu'il en soit, la constance du coefficient $k_{\frac{1}{2}}$, jusque vers la fin de la réaction, ne peut être le fait d'un pur hasard et met en évidence l'exactitude des mesures de Mlle. *Chapman*, qui paraissent mériter toute confiance. La théorie proposée par *Chapman* ne rend donc pas compte des faits observés. Les variations de la vitesse proportionnellement à la racine carrée d'une concentration me semblent un indice que la lumière dissocie les molécules de chlore. Toutefois, avant d'en tirer des conclusions relatives à l'exactitude de notre interprétation, il faudrait savoir si, lorsque la concentration de l'hydrogène est faible, la vitesse de la réaction croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Les données expérimentales manquent encore sur ce sujet, les mesures de l'influence de l'intensité lumineuse n'ayant porté jusqu'ici que sur des mélanges contenant le chlore et l'hydrogène en proportions voisines. Si l'expérience confirmait nos prévisions, notre interprétation deviendrait très probable. Nous n'aurions cependant encore qu'une solution incomplète du problème. Il resterait à expliquer l'influence de l'humidité, de l'oxygène, l'action retardatrice de l'hydrogène sous pression modérée ou élevée. Quand tous ces facteurs interviennent, les possibilités deviennent si nombreuses qu'une théorie ne pourrait actuellement être élaborée qu'en accumulant les hypothèses et risquerait fort de se trouver en contradiction avec les faits quand ils seront mieux connus.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie physique de l'Université.

Über die Rotationsdispersion des Quarzes

von Friedrich Bürki.

(6. II. 24.)

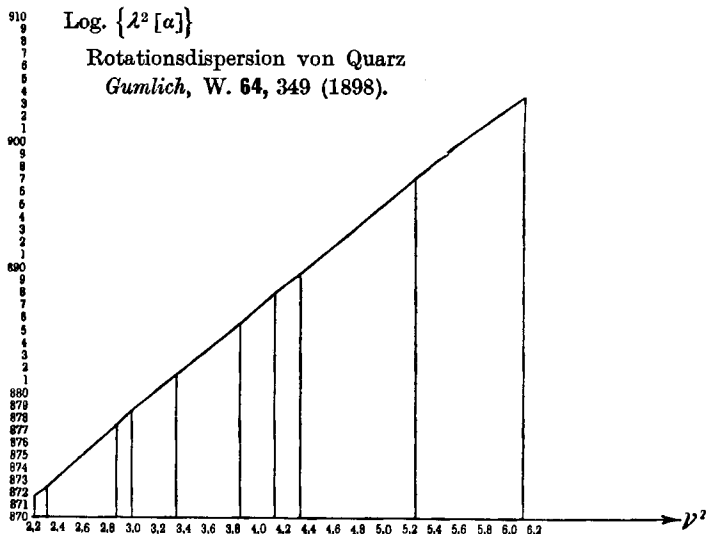
Vor kurzem habe ich eine neue Formel abgeleitet zur Darstellung der Rotationsdispersion¹⁾. Ich habe dieselbe geprüft zunächst an zahlreichen optisch-aktiven Verbindungen, die von *H. Rupe* und seinen Mitarbeitern untersucht worden sind. Der Spektralbereich, über welchen die Messungen der genannten Autoren sich erstrecken, umfasst das Intervall von $\lambda_G = 656,3 \mu\mu$ bis $\lambda_F = 486,1 \mu\mu$. Zur Entscheidung der Frage, ob meine Formel auch Beobachtungen, die einen grösseren Spektralbereich umfassen, in befriedigender Weise wiedergibt, versuchte ich, sie anzuwenden auf die Rotationsdispersion des Quarzes.

In meiner Darstellung ist der Logarithmus des Produktes $\lambda^2 \cdot [\alpha]$ eine lineare Funktion des Quadrates der Schwingungszahl ν^2). Die

¹⁾ Helv. 7, 163 (1924).

²⁾ loc. cit. S. 166.

folgende Tafel zeigt, dass diese Bedingung in weitgehendem Masse erfüllt ist.



Nach *Drude*¹⁾ lässt sich die Dispersion des Quarzes darstellen durch die Formel

$$[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda_2 - \lambda_0^2} + \frac{k'}{\lambda^2}$$

wo $\lambda_0^2 = 0,010627$, $k_1 = 12,200$ und $k' = -5,046$.

Versuchen wir nun die Darstellung in meiner Formel

$$[\alpha] = \frac{C}{\lambda^2} \cdot e^{\frac{\beta}{\lambda^2}},$$

so wird $C = 7,1505$ und $\beta = 0,01864$. Das Resultat ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, deren drei erste Kolonnen dem erwähnten *Drude*'schen Werke entnommen sind.

Die Übereinstimmung der Resultate meiner zweikonstantigen Formel gegenüber denjenigen *Drude*'s mit drei Konstanten erscheint mir sehr befriedigend.

Endlich sei noch auf einen Zusammenhang zwischen den beiden Formeln hingewiesen; bilden wir nämlich die algebraische Summe der beiden *Drude*'schen Konstanten k_1 und k' , so erhalten wir den Wert 7,154, der in naher Übereinstimmung steht mit dem Wert $C = 7,1505$ meiner Exponentialformel. Eine theoretische Deutung dieses Resultates hoffe ich in einer nächsten Arbeit geben zu können.

¹⁾ *Paul Drude, Lehrbuch der Optik, III. Aufl. S. 404.*

λ in μ	$[\alpha]$ beobachtet	$[\alpha]$ n. <i>Drude</i>	$[\alpha]$ n. <i>Verfasser</i>
2,140	1,60	1,57	1,57
1,770	2,28	2,29	2,29
1,450	3,43	3,43	3,43
1,080	6,18	6,23	6,23
0,87082	16,54	16,56	16,56
0,65631	17,31	17,33	17,33
0,58932	21,72	21,70	21,72
0,57905	22,55	22,53	22,54
0,57695	22,72	22,70	22,72
0,54610	25,53	25,51	25,52
0,50861	29,72	29,67	29,71
0,49164	31,97	31,92	31,95
0,48001	33,67	33,60	33,65
0,43586	41,55	41,46	41,52
0,40468	48,93	48,85	48,93
0,34406	70,59	70,61	70,70
0,27467	121,06	121,34	121,34

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Apparat zur Analyse von Oleum und anderen rauchenden Flüssigkeiten

von E. Bosshard.

(7. II. 24.)

Beim Abwägen von rauchender Schwefelsäure („Oleum“) oder ähnlicher Stoffe, sowie beim Verdünnen derselben zum Zweck der Analyse, erleidet man leicht erhebliche Verluste an den flüchtigen Bestandteilen. Um diese Verluste möglichst zu vermeiden, sind verschiedene Vorrichtungen vorgeschlagen worden, z. B. von *Lunge* und *Rey*¹⁾, *Berl*²⁾, *Finch*³⁾, *Vernon*⁴⁾.

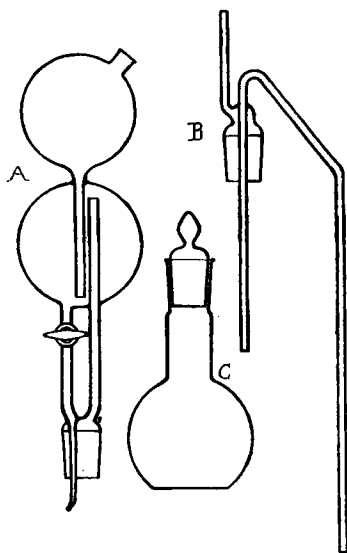
Ein Apparat, der vor den genannten wesentliche Vorteile zu bieten scheint, wird in meinem Laboratorium seit einer Reihe von Jahren benützt und zwar auch von Anfängern mit gutem Erfolg. Seine Einrichtung ist aus beistehender Zeichnung ersichtlich; seine Handhabung wird im folgenden beschrieben.

¹⁾ Z. ang. Ch. **1891**, 165. *Treadwell*, Lehrbuch der Analyt. Chemie II. 196 (10. Aufl., 1922).

²⁾ Ch. Z. **34**, 428 (1910).

³⁾ Zeitschr. f. d. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen **5**, 167 (1910).

⁴⁾ Ch. Z. **34**, 792 (1910).



„Oleum-Kolben“

Vorrichtung zur Verdünnung rauchender Flüssigkeiten nach

E. Bosshard.

Der Verdünnungskolben C aus gut gekühltem Jenaer Glas (oder auch aus durchscheinendem Quarzglas; der eingeschlossene Stopfen kann in diesem Falle aus Glas sein), von etwa 150 cm³ Inhalt, wird auf der Analysenwaage gewogen. Dann nimmt man den Stopfen ab und setzt dafür das Saugrohr B auf. Das untere Ende dieses Rohres taucht man in den Vorrat der zu analysierenden Flüssigkeit ein. Durch Saugen an einem oben angesetzten Schlauch, mit dem Munde oder mit einer Pumpe, bringt man etwa 5 gr (oder mehr) von der Flüssigkeit in den Kolben. Das Saugrohr wird nun rasch aus dem Kolben herausgezogen, ohne dass dessen Hals durch das von der Flüssigkeit benetzte Rohr berührt wird, und sofort der Stopfen aufgesetzt. Nach erfolgter Wägung verdünnt man die Flüssigkeit im Kolben, indem man den Aufsatz A statt des Stopfens auf den Kolben bringt. Die untere Kugel dieses

Aufsatzes (etwa 130 cm³ Inhalt) ist zu etwa drei Viertel mit Wasser gefüllt. Die obere Kugel enthält zweckmässig einige grobe Glasperlen. Den so vorbereiteten Apparat hält man in einem Stativ in stark schräger Stellung, derart, dass die Öffnung der oberen Kugel nach oben gerichtet ist. Das durch Drehen des Hahns aus dem Aufsatz ausfliessende Wasser soll tropfenweise auf die Seitenwandung des Verdünnungskolbens fallen.

Die bei der Verdünnung von Oleum auftretende Temperaturerhöhung treibt mit Schwefeltrioxyd beladene Luft in den Aufsatz A und in diesem einen Teil des Wassers aus der unteren Kugel in die obere, wo es einen Abschluss bildet, der das Entweichen von Dämpfen nach aussen verhindert. Man regelt die Geschwindigkeit des Eintropfens namentlich am Anfang (1 bis 2 Tropfen in der Minute) so, dass möglichst wenig oder keine Luft durch die obere Öffnung austritt, jedenfalls aber so, dass die Säuredämpfe im Wasser gänzlich zurückgehalten werden. Dies gelingt leicht, wenn man die bei der Verdünnung eintretende Erwärmung durch starke Kühlung des Kolbens mit Wasser, Eis, oder Eis und Kochsalz sofort beseitigt. Hochprozentiges flüssiges Oleum wird zweckmässig vor der Verdünnung am Boden des Kolbens durch Kühlung zum Erstarren gebracht. Umschwenken wird im Anfang vermieden, damit nicht plötzliche starke Temperatursteigerung entsteht. Sobald die Flüssigkeit im Kolben nicht mehr raucht, spült man sie samt

dem Inhalt des Kugelaufsatzes in einen Messkolben und analysiert davon einen aliquoten Teil.

Mit einiger Aufmerksamkeit gelingt es derart, auch höchst konzentriertes Oleum ohne jeden Verlust an Dämpfen zu verdünnen. Bequemernoch geht dies mit Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Brom usw.

Auch für Stoffe, die durch Wasser unter starker Wärmeentwicklung hydrolysiert werden, ist dieser Apparat mit Vorteil zu verwenden, z. B. für Chlorsulfonsäure, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Zinntetrachlorid, Siliciumtetrachlorid und ähnliche. Nach Versuchen, die von meinem Assistenten Hrn. E. Furrer angestellt wurden, verfährt man dabei wie folgt:

Chlorsulfonsäure wird am besten mit reinem, nicht zu grobkörnigem Quarzsand gemischt, der zuerst mit Salzsäure gewaschen und dann durch Ausglühen wieder getrocknet ist. Drei Gewichtsteile Sand saugen einen Gewichtsteil Chlorsulfonsäure noch vollständig auf, ohne einen Brei zu bilden; der Sand bleibt noch lose und beweglich. Man wägt den Zersetzungskolben, in den man eine etwa 1 bis 2 cm hohe Sandschicht gebracht hat und saugt dann die Chlorsulfonsäure, wie oben beschrieben, ein. Zur Hydrolyse stellt man den Apparat senkrecht und lässt aus dem Kugelaufsatz langsam tropfenweise Wasser zufließen, unter Kühlung des Kolbens mit Wasser oder Eiswasser, aber ohne Umschwenken. Die Salzsäurenebel werden am besten absorbiert, wenn das zutropfende Wasser etwa 60 bis 80° warm ist. Die Dampfspannung ist dann grösser und die Reaktion beginnt schon in der Gasphase. Ein Zerspringen des Kolbens ist nicht zu befürchten, wenn dessen Boden genügend mit Sand bedeckt war.

Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid werden ohne Sand zunächst mit wenigen Tropfen Wasser vermischt. Beim Umschwenken beginnt die Hydrolyse nach einiger Zeit, sie wird dann durch Zutropfeln von Wasser unter guter Kühlung beendet. Unterphosphorige Säure, die sehr schwer absorbierbar ist, tritt bei dieser Art des Arbeitens nicht auf.

Phosphorpentachlorid, Zinntetrachlorid und Siliciumtetrachlorid mischt man mit Quarzsand und hydrolysiert mit warmem Wasser unter guter Kühlung des Kolbens.

Pyrosulfurylchlorid und Sulfurylchlorid werden durch Wasser anfangs nur langsam angegriffen. Sobald die Zersetzung eintritt, wird gut gekühlt.

Der beschriebene Apparat wird hergestellt von der Firma *Dr. Bender & Dr. Hobein* in Zürich.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Synthese des 7-Äthoxy-4'-dimethylamino-flavons

von Heinrich Nägell und J. Tambor.

(8. II. 24.)

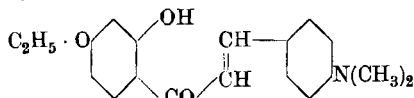
M. T. Bogert und J. K. Marcus¹⁾ nitrierten in Eisessig gelöstes Flavon und erhielten drei Mono-nitroflavone; die Nitrogruppe war, wie experimentell festgestellt wurde, in die Stellungen 2', 3', 4' eingetreten.

Diese drei Nitroflavone liessen sich nicht von einander trennen, wohl aber die aus ihnen erhaltenen drei Aminoflavone. Letztere erwiesen sich — im Gegensatz zu den entsprechenden weissen Oxyflavonen — als gelb gefärbt. Im folgenden beschreiben wir zunächst die Synthese eines 4'-Dimethylaminoderivates des 7-Äthoxy-flavons, das wir aus p-Dimethylamino-benzaldehyd und Resacetophenon-mono-äthyläther dargestellt haben.

Es ist orange gefärbt, während das von A. Haenni²⁾ beschriebene analoge 7-Methoxy-4'-dimethylamino-flavon gelb ist.

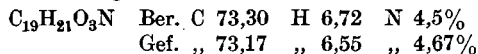
Der Ersatz des Methoxyls durch Äthoxyl ist also in diesem Falle von einer Farbenvertiefung begleitet.

2'-Oxy-4'-äthoxy-4-dimethylamino-chalkon.



Eine Lösung von 10 gr. Dimethylamino-benzaldehyd und 12 gr Resacetophenon-mono-äthyläther in 25 cm³ Alkohol versetzt man mit einer Lösung von 40 gr Stangenkali in 20 cm³ Wasser und erwärmt die Mischung unter fleissigem Schütteln auf dem Drahtnetz. Bei 50—60° beginnt die Reaktion, und es scheidet sich rasch in seidenglänzenden Nadeln das Kaliumsalz ab. Die Reaktion ist nach 20 Minuten beendet.

Das durch Essigsäure in Freiheit gesetzte Chalkonderivat wurde mehrmals aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert und in roten, bei 149° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen. Die Lösungen in Chloroform, Aceton und Pyridin zeigen intensiv grüne Fluorescenz.



Die nach der Methode von A. Einhorn³⁾ in Pyridin-Eisessig mittels Acetylchlorid dargestellte Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 88°.

¹⁾ C. 1919, III, 49.

²⁾ Jahrb. d. philos. Fak. II d. Univ. Bern 1, 107 (1921).

³⁾ A. 301, 99 (1898).

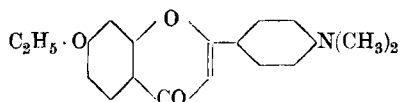
Ihre Lösungen in Chloroform, Aceton und Pyridin fluorescieren ebenfalls intensiv grün.

$C_{21}H_{23}O_4N$ Ber. C 71,39 H 6,57 N 3,96%
 Gef. „ 71,62 „ 6,54 „ 3,80%

Versuche, aus der Acetylverbindung ein kristallisiertes Dibromid zu isolieren, schlugen fehl; die Bromierung musste zur möglichsten Vermeidung unerquicklicher Schmierer in Tetrachlorkohlenstoff mit Pyridindibromid ausgeführt werden.

Es wurde 1 gr 2'-Acetoxy-4'-äthoxy-4-dimethylamino-chalkon (1 Mol.) in 15 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 1,4 gr Pyridindibromid (2 Mol.) versetzt. Dabei schied sich rasch ein braunroter Niederschlag aus, der bald eine sichtliche Veränderung erlitt. Ohne abfiltriert zu werden, wurde das Chalkondibromid unter kräftigem Schütteln mit einer warmen Lösung von 1,5 gr Stangenkali in 30 cm³ Alkohol und 5 cm³ Wasser versetzt. Sofort färbte sich unter Temperatursteigerung der Kolbeninhalt blutrot mit grüner Fluorescenz; man verdünnt das Ganze nach 10 Minuten mit 200 cm³ Wasser und hebt den Tetrachlorkohlenstoff, der das Flavonderivat gelöst enthält, ab. Lässt man die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete Lösung bei 30—40° abdunsten, so scheidet sich allmählich aus einer braunen Schmiere ein orangefarbener Körper aus, den man durch Verreiben mit Äther, in dem die Verunreinigungen leicht löslich sind, ziemlich rein erhält. Er wurde zur Analyse zweimal aus Aceton umkristallisiert.

Das 7-Äthoxy-4'-dimethylamino-flavon



bildet orange gefärbte Nadeln vom Smp. 183°; ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein gelb mit schwach grüner Fluorescenz. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen intensiv grüne Fluorescenz.

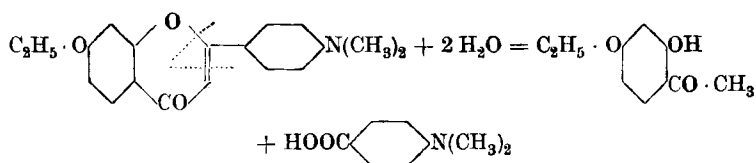
$C_{19}H_{19}O_3N$ Ber. C 73,78 H 6,15%
 Gef. „ 74,00 „ 6,02%

Verhalten des 7-Äthoxy-4'-dimethylamino-flavons beim Kochen mit Natriumalkoholat.

1 gr des Flavons wurde mit einer konzentrierten Lösung von 2 gr metallischem Natrium 5 Stunden lang im Ölbad erhitzt. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert, und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging dabei ein Öl über, das in der Kälte erstarrt und sich als Resacetophenonmono-äthyl-äther vom Smp. 48° erwies.

Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, aber aus dem nach dem Abtreiben des Äthers gewonnenen Rückstande

konnte das zweite Spaltungsprodukt, die p-Dimethylamino-benzoë-säure, nicht isoliert werden.

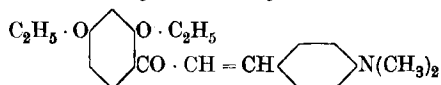


Durch die Spaltung ist eindeutig bewiesen, dass sich bei der Verseifung des 2'-Acetoxy-4'-äthoxy-4-dimethylamino-chalkondibromides mit alkoholischer Kalilauge ein 6-gliedriger Ring gebildet hatte.

Aus dem Dimethylamino-benzaldehyd und Oxyketonen oder deren Alkyläthern haben wir eine Reihe von weiteren Chalkonderivaten dargestellt¹⁾, von denen einige hier beschrieben seien.

Diese lösten sich, eine Ausnahme abgerechnet, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und wiesen sämtlich in Chloroform, Aceton oder Pyridin intensiv grüne Fluorescenz auf.

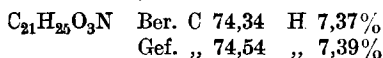
2'-4'-Diäthoxy-4-dimethylamino-chalkon.



1,9 gr p-Dimethylamino-benzaldehyd (1 Mol.),
 2,6 gr Resacetophenon-diäthyl-äther (1 Mol.),
 10 cm³ Alkohol und 15 cm³ 50-proz. Kalilauge werden 10 Minuten lang auf dem Drahtnetze erhitzt.

Nach Zusatz von Wasser scheidet sich das Chalkonderivat in gelben Flocken ab.

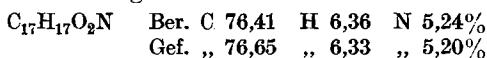
Aus Pyridin-Alkohol hellgelbe Nadeln vom Smp. 128°. Lösung in konz. Schwefelsäure rein gelb.



2'-Oxy-4-dimethylamino-chalkon.

1 gr des Aldehyds, 0,9 gr o-Oxy-acetophenon, je 5 cm³ Alkohol und 50-proz. Kalilauge werden miteinander 10 Minuten erhitzt, und hierauf die mit Wasser verdünnte Lösung mit Essigsäure angesäuert.

Aus Chloroform-Alkohol rote Nadelchen. Smp. 176°. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb.



Aus p-Acetylphenol und dem Aldehyd wurde auf dieselbe Weise das isomere

¹⁾ Heinrich Nägeli, Synthese des 7-Äthoxy-4'-dimethylamino-flavons. Diss. Bern 1920.

4'-Oxy-4-dimethylamino-chalkon

gewonnen; nur wurde das Kaliumsalz nicht mit Essigsäure, sondern mit Kohlendioxyd zersetzt.

Aus verdünntem Alkohol orange Blättchen vom Smp. 205°; ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

$C_{17}H_{17}O_2N$	Ber. C 76,41	H 6,36%
	Gef. „ 76,37	„ 6,47%

Acetylverbindung. Aus verdünntem Alkohol bräunlich-gelbe Nadeln vom Smp. 136°.

$C_{19}H_{19}O_3N$	Ber. C 73,78	H 6,15	N 4,53%
	Gef. „ 74,04	„ 6,29	„ 4,23%

Wird das p-Acetylphenol durch p-Acetylanisol oder p-Acetylphenetol ersetzt, so entsteht im I. Falle das

4'-Methoxy-4-dimethylamino-chalkon.

Aus verdünntem Alkohol gelbe Blättchen vom Smp. 126°.

$C_{18}H_{19}O_2N$	Ber. C 76,87	H 6,76	N 4,98%
	Gef. „ 76,78	„ 6,73	„ 4,83%

Im II. Falle bildet sich das

4'-Äthoxy-4-dimethylamino-chalkon.

Aus verdünntem Alkohol orange Blättchen vom Smp. 113°; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

$C_{19}H_{21}O_2N$	Ber. C 77,29	H 7,12	N 4,74%
	Gef. „ 76,96	„ 7,00	„ 4,36%

Das *2',3'-Dimethoxy-4-dimethylamino-chalkon* wurde durch 10 Minuten langes Erhitzen von 1 gr des genannten Aldehyds und 1,2 gr 2,3-Dimethoxy-acetophenon in 10 cm³ Alkohol mit 5 cm³ 50-proz. Kalilauge erhalten. Aus verdünntem Alkohol braune Nadeln vom Smp. 80°; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

$C_{19}H_{21}O_3N$	Ber. C 73,31	H 6,75	N 4,47%
	Gef. „ 73,27	„ 7,00	„ 4,34%

2'-Methoxy-4-dimethylamino-naphtochalkon.

1 gr p-Dimethylamino-benzaldehyd (1 Mol.),
1,35 gr 2-Aceto-1-naphtolmethyläther (1 Mol.),
80 cm³ Alkohol und 2 cm³ 50-proz. Kalilauge werden 10 Minuten lang auf dem Drahtnetze erhitzt.

Aus verdünntem Alkohol gelbe Blättchen vom Smp. 101°. Dieses Chalkonderivat löst sich in konz. Schwefelsäure nicht mit gelber, sondern mit roter Farbe.

$C_{22}H_{21}O_2N$	Ber. C 79,76	H 6,35	N 4,23%
	Gef. „ 79,60	„ 6,57	„ 4,26%

Die Entscheidung der Polymorphiefrage bei den Formen des Bleioxyds

von V. Kohlshütter und P. Scherrer.

(11. II. 24.)

1. Vor einiger Zeit hat der eine von uns an anderer Stelle¹⁾ über die Bildungsbedingungen der Formen des Bleioxyds berichtet, von dem bekanntlich eine rote und eine gelbe unterschieden werden. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Extreme, da beide Arten in zahlreichen Farbstufen auftreten, die, ebenso wie charakteristische Verschiedenheiten in der Ausbildungsform, bestimmten Bildungsbedingungen zugeordnet sind. Es wurde ausgeführt, dass PbO_{gelb} immer entsteht, wenn sich das Oxyd aus einem molekularen Verteilungszustand (sei es aus Lösung, sei es aus Dampf) bildet, PbO_{rot} dagegen auf dem Umwege über das feste Hydrat $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch Krystallabbau oder einen andern topochemischen Prozess. Ein solcher führt zunächst zu dispersen pseudomorphen Produkten, doch kann ihm unter Umständen eine Rekrystallisation oder „mineralisierende“ Umwandlung in grössere Individuen von selbständiger Krystallgestalt folgen.

2. Den Betrachtungen lag die Annahme zugrunde, dass PbO_{rot} und PbO_{gelb} im Verhältnis von Polymorphie stehen. Dies entsprach der herrschenden Ansicht, war aber kurz zuvor von *Glasstone*²⁾ bei Gelegenheit einer Reihe sorgfältiger physikalisch-chemischer Untersuchungen über die Oxyde des Bleis in Abrede gestellt worden.

Glasstone sieht den Unterschied zwischen rotem und gelbem Oxyd lediglich im Zerteilungszustand und glaubt, ihn rein optisch erklären zu können. Nach ihm reflektiert PbO normalerweise Grün und lässt Rot durch; die gelbe Form soll bei der Zusammenlagerung kleinerer Teilchen dadurch zustande kommen, dass infolge von Reflexion und Absorption an der grossen Zahl innerer Oberflächen das rote Licht verloren geht, so dass bei kleineren Aggregaten allein Gelb, bei grösseren Grün übrig bleibt. Als einen Beweis für die Identität beider Formen betrachtet *Glasstone* die an allen Präparaten gleich gefundene Löslichkeit in n. NaOH.

Letzteres Argument ist nicht stichhaltig (s. unten), und die optische Erklärung nicht annehmbar, denn die gelben Körner oder Krystalle sollten dann in der Durchsicht rot erscheinen, was nicht der Fall ist.

Ein einwandfreier Beweis für die Polymorphie lag jedoch nicht vor, denn *Glasstone* hat darin recht, dass die älteren Angaben über die Dichten und krystallographischen Eigenschaften nicht entscheidend

¹⁾ B. 56, 275 (1923).

²⁾ Soc. 119, 1689, 1914 (1921).

sind. Wir glaubten daher die Sachlage durch eine roentgenographische Untersuchung klarstellen zu sollen.

Ein dunkelrotes Produkt (nach *Ostwald's* Farbkörper: 29 p g) wurde nach der Methode von *Geuther* durch Erwärmen von überschüssigem Oxydhydrat mit 30-proz. Natronlauge erhalten, ein zitronengelbes (Farbkörper: 061 b) daraus durch Erhitzen auf 600° gewonnen.

Beide gaben ganz verschiedene Roentgenbilder. PbO_{rot} und PbO_{gelb} sind also als wesensverschiedene polymorphe Formen anzusehen (Fig. 1 u. 2).

Mit letzterem als identisch erwies sich ein hellgelbes Oxyd aus Rauch und ein in atlasglänzenden Blättchen aus verdünnter Natronlauge gewonnenes.

3. Zwischen das ausgesprochen rote und gelbe Oxyd lassen sich der Farbabstufung nach mehr orangefarbene, gelbbraune und braungelbe, auf nassem Wege erhältliche Präparate einordnen, die durch die Darstellungsbedingungen durchaus reproduzierbar, zum Teil verschiedene Zerteilungsformen des roten, zum andern jedoch Gemenge von beiden sind. An den Produkten, die genau nach den Vorschriften von *Glasstone* hergestellt wurden, liess sich die Inhomogenität teilweise direkt nachweisen. Es kann daher nicht überraschen, dass sich für alle die gleiche Löslichkeit ergab, da eben nur die der löslicheren Form gemessen wurde.

Präparate anderer Herstellungsart waren wegen ihrer feinteiligen Beschaffenheit mikroskopisch nicht differenzierbar, dagegen erwiesen sie sich bei der roentgenographischen Untersuchung als Gemenge, wofür ein Beispiel unten noch zu besprechen ist.

4. Versuche, die auf Entscheidung der Polymorphiefrage abzielten, sind inzwischen auch von *Applebey*¹⁾ mitgeteilt worden. Sie liegen im Rahmen der älteren Methodik und gehen von der Darstellung reiner krystalliner Produkte von beiden Formen aus.

Die Oxyde wurden durch Digerieren von reinem Oxydhydrat mit Kalilauge verschiedener Konzentration erhalten; mit 15-proz. Lauge entstand PbO_{rot} in quadratischen Tafeln (optisch einachsig, negativ doppelbrechend, daher für tetragonal gehalten), mit 10-proz. Lauge PbO_{gelb} in langgestreckten Tafeln (optisch zweiachsig, positiv, Krystallsystem zweifelhaft).

Die Resultate für die gelbe Form scheinen nur die älteren Messungen zu bestätigen, nach denen sie als rhombisch angesehen wird; gegen die Ausdeutung der Beobachtungen an dem roten Oxyd lassen sich immer noch dieselben Bedenken geltend machen, die in der früheren Mitteilung ausgesprochen wurden: Der optische Effekt könnte sehr wohl durch das Vorliegen einer dispersen Pseudomorphose hervorgerufen sein.

Wichtiger sind daher die Dichten, die zu 9,27 für PbO_{rot} , 8,70 für PbO_{gelb} gefunden wurden. Die Unterschiede sind grösser als nach den

¹⁾ Soc. 121, 2129 (1922).

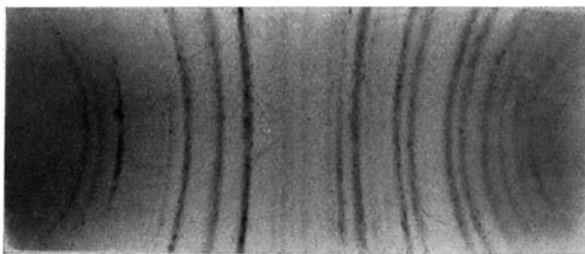


Fig. 1. PbO_{rot}

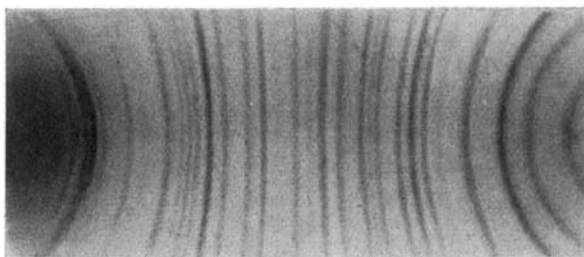


Fig. 2. PbO_{gelb}

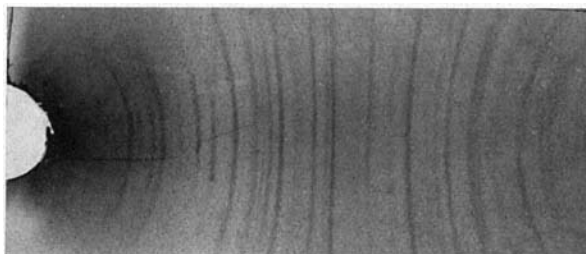


Fig. 3. $3 \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

älteren Zahlen von *Geuther* sowie *Ruer* und liegen zudem in der entgegengesetzten, aber von vornherein wahrscheinlicheren Richtung.

Die Löslichkeit in n. NaOH war, analytisch und elektrometrisch bestimmt, bei PbO_{gelb} zweimal so gross als bei PbO_{rot} .

Wenn diese Ergebnisse allein auch vielleicht nicht ausreichen würden, die Polymorphie zu erweisen, so bestätigen sie doch, nachdem jene nun sichergestellt ist, die früher schon angenommenen energetischen Beziehungen: *bei niederer Temperatur ist PbO_{rot} die stabilere Form.*

5. Unentschieden bleibt, ob Monotropie oder Enantiotropie besteht. Diese Frage durfte bei den früheren Erörterungen unberücksichtigt bleiben, da für die in Betracht kommenden Bedingungen das durch die Versuche von *Applebey* neu belegte Stabilitätsverhältnis angenommen werden konnte.

Allerdings glauben *Jaeger* und *Germ's*¹⁾, worauf in der früheren Mitteilung bereits hingewiesen wurde, auf optischem Wege einen Umwandlungspunkt bei 587° gefunden zu haben. Wir konnten die Beobachtungen nicht bestätigen. Im indifferenten Gasstrom liess sich wohl der Farbwechsel Rot \rightarrow Gelb in der Nähe der angegebenen Temperatur beobachten, nicht aber der umgekehrte. Die Temperatur, bei der er zu bemerken war, variierte überdies beträchtlich mit dem Zerteilungszustand des benutzten PbO_{rot} . Da er in ein Gebiet fällt, wo Bleioxyd schon einen merklichen Dampfdruck hat, kann der Übergang $\text{PbO}_{\text{rot}} \rightarrow \text{PbO}_{\text{gelb}}$ wohl über den Gaszustand gehen, wie sonst bei monotropen Formen.

Für die Umwandlung Gelb \rightarrow Rot ist ausserdem zu beachten, dass der von *Jaeger* und *Germ's* gefundene Punkt schon dem Optimum der Mennigebildung naheliegt, so dass der Verdacht nicht von der Hand zu weisen ist, er könne durch das Auftreten von Pb_3O_4 vorgetäuscht sein. Beim Erhitzen von gelbem Oxyd unter Kaliumnitrat, wodurch nach *Jaeger* und *Germ's* die für gewöhnlich stark verzögerte Umwandlung Gelb \rightarrow Rot beschleunigt werden soll, erhielten wir zwar ein rotes Produkt; es bestand aber zum grössten Teil aus Mennige.

Wir können daher die Enantiotropie mit dem Umwandlungspunkt bei 587° vorläufig nicht als erwiesen ansehen.

6. Während somit über die Bildungsbedingungen im Sinne der Gleichgewichtslehre nichts Sicheres ausgesagt werden kann, gibt die eingangs erwähnte Auffassung einen Hinweis auf die Umstände, unter denen die eine oder andere Form tatsächlich auftritt.

Wo ein Gemenge $\text{PbO}_{\text{rot}}/\text{PbO}_{\text{gelb}}$ erhalten wird, liegen die Verhältnisse immer so, dass sich das letztere aus Lösung bildet und dem topochemisch über das Hydrat entstandenen roten beigemischt sein kann.

Hiernach ist auch ein Versuch zu beurteilen, der nach *Glasstone* entscheidend dafür sein soll, dass zwischen PbO_{rot} und PbO_{gelb} nur

¹⁾ Z. an. Ch. **119**, 145 (1921).

ein Unterschied im Zerteilungszustand besteht, und hier erwähnt werden muss, weil er gegen die von uns als massgebend betrachteten Entstehungsbedingungen zu sprechen scheint. Nach *Glasstone* liefern grosse Hydratkrystalle beim Erhitzen PbO_{gelb} , kleine PbO_{rot} ; — nach ihm ein Zeichen, dass dem ersteren die grösseren Teilchen zukommen.

Die Beobachtung ist unter gewissen Bedingungen zutreffend, der wirkliche Zusammenhang aber durch Verfeinerung des Versuchs erkennbar, wie Herr *H. Bosshardt* im Laboratorium des einen von uns festgestellt hat. Beim langsamen Erhitzen grösserer Hydratkrystalle bis auf 130° zeigen sich mitunter unregelmässige gelbe Flecke auf der im übrigen roten Pseudomorphose, die gelegentlich schuppig abblättern. Der Grund ist, dass bei gewöhnlicher Erhitzung das abgespaltene Wasser zunächst im Innern zurückgehalten wird und einen Teil der Substanz löst, der aussen als gelbes Oxyd unter Verdunstung des Lösungsmittels auskrystallisiert. Beim Erhitzen im Vakuum oder indifferenten Gasstrom, wobei das Wasser leichter entweichen kann, war dementsprechend nichts dergleichen bemerkbar, und man erhielt nur rote Pseudomorphosen. Dasselbe ist aus dem gleichen Grunde der Fall bei Anwendung kleinerer Krystalle. Immerhin wird auch da wohl in den Mizellen der Pseudomorphose noch Wasser zurückgehalten, das dieselben Wirkungen nach sich zieht, so dass geringe Mengen gelben Oxyds in inniger Durchmischung mit dem roten dispersen Produkt vorhanden sein können.

Das Roentgenbild eines solchen, dessen Farbe auch mehr orange war, lässt neben den für die rote Modifikation charakteristischen Linien auch die des gelben erkennen.

Die Deutung dieses Befundes wurde zunächst in der Theorie von *Smits* gesucht, doch erscheint es unnötig, auf sie zurückzugreifen, nachdem die Komplikation erkannt ist.

Die Tatsache, dass sich beim topochemischen Abbau des Hydrats rotes Oxyd bildet, bleibt daher bestehen; das Auftreten der gelben Form ist, wo es dabei beobachtet wird, sekundär veranlasst.

7. Nachdem die Polymorphie endgültig festgestellt ist, bedeuten die Erfahrungen über die Bildungsweise der beiden Formen, dass das Oxyd bei der Bildung durch die topochemischen Bedingungen seinem stabilen Zustand zugeführt und die instabile Stufe, auf der es bei der Verdichtung aus molekularer Zerteilung Halt macht, überschlagen wird.

Zugleich gewinnt die schon früher ausgesprochene Vermutung an Wahrscheinlichkeit, dass die Polymorphie auf Polymerie beruht, und PbO_{rot} dem bereits im Hydrat $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorhandenen höheren chemischen Kondensationszustande entspricht.

Aus diesem Gedanken heraus wurde ein roentgenometrischer Vergleich des roten Oxyds mit dem Hydrat angestrebt (Fig. 3). Letzteres gab ein schönes linienreiches Spektrum, wie es dem niederen Symmetriegrad seiner Krystalle — diese löschen schief aus und sind optisch

positiv, monoklin oder triklin — entspricht. Eine unmittelbare Beziehung lässt sich nicht erkennen, und wenn irgend eine feinere Ähnlichkeit zwischen ihm und PbO_{rot} besteht, so könnte das erst bei einer genaueren Auswertung der Diagramme zutage treten, die bei der Kompliziertheit namentlich des Hydratspektrums schwierig sein dürfte.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons.

IV. Mitteilung.

Über Nitroderivate des β -Methylanthrachinons und einige Umwandlungsprodukte derselben

von R. Eder, C. Widmer und R. Büttler

(14. II. 24.)

Wie schon in früheren Mitteilungen¹⁾ erwähnt, finden sich in der Natur besonders auch in Arzneidrogen verschiedenartige Derivate des β -Methylanthrachinons, namentlich Oxykörper und Oxycarbonsäuren. Ihre Konstitution ist erst zum Teil aufgeklärt. In der Hoffnung, über die Nitroderivate des β -Methylanthrachinons eventuell zu solchen Stoffen oder ihnen nahestehenden Körpern zu gelangen, haben wir einige Nitrationsprodukte des β -Methylanthrachinons dargestellt. Da wir dabei konstatierten, dass die Literaturangaben über diese Körper in mancher Hinsicht der Korrektur und Ergänzung bedürfen, sei nachfolgend über unsere Befunde berichtet.

A. Mononitroderivate des β -Methylanthrachinons.

Von den sieben möglichen Mononitroderivaten des β -Methylanthrachinons ist nur eines bekannt, das zuerst von H. Römer und W. Link²⁾ dargestellt und beschrieben wurde (Smp. 269—270°) und das, wie wir später ausführen werden, sicher als 1-Nitro-2-methylanthrachinon zu betrachten ist.

Unsere Untersuchungen zeigten, dass auch unter anderen Bedingungen als den von Römer und Link eingehaltenen in überwiegender Menge stets derselbe Mononitrokörper gebildet wird, dass aber nebenbei in Alkohol leichtlösliche Produkte auftreten. Diese bestehen, wenn bei niedriger Nitrierungstemperatur gearbeitet wird, hauptsächlich aus unverändertem Ausgangsmaterial; nitriert man bei höherer Temperatur, so verschwindet letzteres nahezu vollständig, und es wird die Bildung von in Alkohol rot löslichen Nebenprodukten begünstigt. Wir haben diese Nebenprodukte nicht näher untersucht.

¹⁾ Helv. 5, 3 (1922); 6, 966 (1923).

²⁾ B. 16, 696 (1883).

Von den verschiedenen von uns geprüften Darstellungsmethoden für Mononitro- β -methylanthrachinon scheint uns diejenige von *Römer* und *Link* die beste.

Zur Ermittlung der Stellung der Nitrogruppe im Mononitro- β -methylanthrachinon konnten Untersuchungen verschiedener Forscher über den entsprechenden Oxykörper herangezogen werden. *Römer* und *Link* führten ihr Mononitroprodukt über in das entsprechende Mono-oxy- β -methylanthrachinon, welches nach ihren Angaben bei 177—178° schmilzt. *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann*¹⁾ stellten ihrerseits durch eindeutige Synthese aus Phthalsäure-anhydrid und o- bzw. m-Kresol das 1-Oxy-2-methyl- und das 1-Oxy-3-methyl-anthrachinon dar, welches letzteres ebenfalls bei 178° schmolz. Aus diesem Ergebnis folgerten sie, dass dieser Oxykörper mit jenem von *Römer* und *Link* identisch sei. Diese Annahme ist auch in *Richters* Lexikon eingedrungen.

Nun haben aber *R. Scholl* und seine Schüler das Nitro- β -methylanthrachinon übergeführt in Flavanthren²⁾ und in Indanthren³⁾, deren Konstitution eindeutig bewiesen ist. Rückschliessend folgt aus diesen Umwandlungen, dass das Ausgangsmaterial, das Mononitro- β -methylanthrachinon, die Substituenten in 1,2-Stellung enthalten muss.

Der Widerspruch zwischen diesem Beweis und den Folgerungen aus den Arbeiten von *Römer* und *Link* und von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* war so auffallend, dass wir uns zu einer Nachprüfung der letzteren entschlossen, indem wir den Oxykörper von *Römer* und *Link* sowie jene von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* darstellten. Es zeigte sich denn auch, dass das 1-Oxy-3-methylanthrachinon nicht identisch ist mit dem Oxy-methylanthrachinon von *Römer* und *Link*. Letzteres schmilzt in reinem Zustand nicht bei 177—178°, sondern bei 181—182°, während der Schmelzpunkt des 1-Oxy-3-methylanthrachinons⁴⁾ von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* richtig zu 178° angegeben ist. (Dagegen fanden wir beim 1-Oxy-2-methyl anthrachinon den Schmelzpunkt im Gegensatz zu *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* nicht bei 185 bis 186°, sondern bei 181—182°.) Wir haben dann noch die Acetyl- und Benzoylderivate der fraglichen Oxykörper hergestellt, deren Schmelzpunkte folgende Verhältnisse zeigen:

¹⁾ Soc. **91**, 1626 (1907).

²⁾ B. **40**, 1691 (1907).

³⁾ B. **46**, 1634 (1913).

⁴⁾ In einer neuen Abhandlung von *Ullmann* und *Schmidt* (B. **52**, 2098 [1919]) über die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid und Phenolen mit Aluminium-chlorid wird das 1-Oxy-3-methylanthrachinon ebenfalls beschrieben. Sie haben es dargestellt durch Eliminierung von Chlor aus 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon. Die Konstitution letzterer Verbindung ist eindeutig bewiesen durch ihre Bildung aus Phthalsäure-anhydrid, und p-Chlor-m-kresol. Für das 1-Oxy-3-methylanthrachinon fanden *Ullmann* und *Schmidt* in Übereinstimmung mit *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* und mit uns ebenfalls den Smp. 178°.

	Acetylderivat	Benzoylderivat
1-Oxy-3-methylantrachinon, Smp. 178°	156—157°	228—229°
Oxymethylantrachinon von Römer und Link, Smp. 181—182°	180—181°	192—193°

Ferner gelang es uns, das Nitro-methylantrachinon über⁴ die Amino-anthrachinoncarbonsäure überzuführen in α -Amino-anthrachinon. Zwecks Eliminierung der Methylgruppe haben wir diese zunächst, nach dem Verfahren des DRP. 229 394 durch Chromsäure in salpetersaurer Lösung zur Carboxylgruppe oxydiert. Ein Versuch, durch Erhitzen des Kalksalzes der erhaltenen Nitro-anthrachinoncarbonsäure direkt das entsprechende Nitro-anthrachinon zu erhalten, führte nicht zum Ziel. Hingegen erfolgt die Kohlendioxydabspaltung in der Amino-anthrachinoncarbonsäure leicht. Man kann entweder analog verfahren wie Willgerodt und Maffezoli¹⁾ bei der 2-Amino-anthrachinon-3-carbonsäure vorgegangen sind, und durch Erhitzen des Silbersalzes Kohlendioxyd abspalten. Noch einfacher und quantitativ aber verläuft diese Umwandlung, wenn man die Nitro-anthrachinon- β -carbonsäure längere Zeit mit Kaliumstannitlösung kocht.

Aus den vorstehend erwähnten Befunden ergibt sich also wieder ganz unzweifelhaft, dass das Mononitro- β -methyl-anthrachinon von Römer und Link als 1-Nitro-2-methylantrachinon zu betrachten ist.

Das β -Methylantrachinon verhält sich somit bei schwacher Nitrierung analog wie das Anthrachinon. Auch dieses liefert als Hauptprodukt ein α -Mononitroderivat. Nach den publizierten Darstellungsmethoden des α -Nitro-anthrachinons ist das Anthrachinon eher etwas schwerer nitrierbar, als das β -Methylantrachinon. Die Methylgruppe erleichtert offenbar auch hier den Eintritt von Substituenten in den Kern.

B. Dinitroderivate des β -Methylantrachinons.

Dinitro- β -methylantrachinone werden zuerst erwähnt im DRP. 131 873 der *Badischen Anilin- und Soda-Fabrik*. Im genannten Patent finden sich nur spärliche Angaben über die Eigenschaften des isolierten Produktes und ebensowenig ein Beweis für dessen Konstitution (die bei der Extraktion des rohen Nitrierungsproduktes mit Eisessig zurückbleibende Verbindung wird einfach als 1,5-Dinitro- β -methylantrachinon bezeichnet).

Schaarschmidt und Stahlschmidt²⁾ sind die ersten, welche Dinitro- β -methylantrachinone genauer beschreiben. Sie erhalten diese beim Behandeln von β -Methylantrachinon mit Salpeter-Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, also eine etwas mildere Nitrierungsmethode als nach DRP. 131 837. Sie fanden ein Gemisch von zwei Isomeren, welche sie durch Behandeln mit Eisessig trennten.

¹⁾ J. pr. [2] 82, 205 (1910).

²⁾ B. 45, 3452 (1912).

Das schwerer lösliche Produkt vom Smp. 250—252° betrachten sie als 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon, das leichter lösliche Produkt vom Smp. 190° als 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon. Nach ihren Angaben entstehen diese beiden Dinitrokörper im Verhältnis von ca. 2 zu 1.

Unsere Befunde stehen mit diesen Resultaten im Widerspruch. Unsere Nitrierungen, die nach verschiedenen Modifikationen ausgeführt wurden, ergaben, sofern bei höherer Temperatur und mit der nötigen Menge Salpetersäure gearbeitet wurde, stets die gleichen Hauptprodukte, nämlich zwei isomere Dinitrokörper:

a) ein in Eisessig und Aceton schwerlöslicher Körper vom Smp. 329 bis 331°, für den die Konstitution des 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinons bewiesen werden konnte. Ausbeute ca. 45% der Theorie;

b) ein in Eisessig und Aceton leichter löslicher Körper vom Smp. 293 bis 295°, für den die Konstitution des 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons festgestellt wurde. Ausbeute ca. 15% der Theorie.

Neben diesen zwei Hauptprodukten entstehen in untergeordneter Menge noch andere Reaktionsprodukte¹⁾. Aus diesen haben wir in kleinen Mengen noch drei weitere isomere Dinitro- β -methylanthrachinone isoliert, denen folgende Schmelzpunkte zukommen:

293—294°	(Zers.)
283—284°	„
270—271°	„

Die Konstitution dieser Körper haben wir nicht näher untersucht.

Als Nebenprodukte der Nitrierung entstehen ferner in heissem Wasser und in Lauge rot lösliche Körper, welche wahrscheinlich durch Oxydation entstandene Carbonsäuren darstellen.

Es ist sehr auffallend, wie stark die von uns für das 1,5- und 1,8-Dinitro- β -methylanthrachinon gefundenen Schmelzpunkte abweichen von denjenigen, welche *Schaarschmidt* und *Stahlschmidt* für diese beiden Körper angeben. Die Produkte dieser Forscher sind unzweifelhaft nicht einheitlich gewesen. Die in den Analysen erzielten theoretischen Werte sind natürlich in diesem Fall für die Reinheit der Substanzen nicht beweisend.

Die Konstitution der beiden als Hauptprodukte erhaltenen Dinitro- β -methylanthrachinone haben *Schaarschmidt* und *Stahlschmidt* durch Vergleich mit den Dinitrationsprodukten des Anthrachinons aufzuklären gesucht. Sie betrachteten das schwerer lösliche, höher schmelzende Produkt als 1,5-Derivat, das andere als 1,8-Derivat. Es ist möglich, dass hier eine solche Analogie besteht, doch dürfte deren Annahme für

¹⁾ Die Dinitrierung des β -Methylanthrachinons führt also im Wesentlichen zu analogen Derivaten wie jene des Anthrachinons. Nach DRP. 167 699 erhält man bei energischer Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anthrachinon in der Hauptsache 1,5- und 1,8-Dinitro-anthrachinon, während der Rest aus einem schwer trennbaren Gemisch isomerer Dinitrokörper besteht, unter welchen besonders das 1,6- und 1,7- und in sehr geringer Menge 2,6- und 2,7-Dinitro-anthrachinon figurieren.

einen Konstitutionsbeweis nicht genügen, selbst wenn reine Substanzen vorgelegen hätten. Wir haben es daher zu unserer Aufgabe gemacht, für die beiden in überwiegender Menge erhaltenen Dinitro- β -methyl-anthrachinone vollgültige Konstitutionsbeweise zu erbringen.

Durch Weinternitrierung des 1-Nitro-2-methyl-anthrachinons erhält man die beiden gleichen Dinitroprodukte wie bei der direkten Dinitrierung des β -Methylanthrachinons. Es befindet sich also in diesen beiden Dinitrokörpern eine Nitrogruppe in Stellung 1, während die Stellung 2 von der Methylgruppe besetzt ist. Die Konstitutionsbestimmung reduziert sich somit darauf, die Stellung der zweiten Nitrogruppe in beiden Körpern zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden die Dinitrokörper zu den entsprechenden Dinitrocarbonsäuren oxydiert und darauf die Carboxylgruppen eliminiert. Die erhaltenen Disubstitutionsprodukte des Anthrachinons wurden als Dinitro-, Diamino-, oder Dioxy-anthrachinone identifiziert.

Das Dinitro- β -methylanthrachinon vom Smp. 329—331° wurde mit Chromsäure in salpetersaurer Lösung oxydiert; als Oxydationsprodukt wurde eine Dinitro-anthrachinoncarbonsäure vom Smp. 337 bis 339° erhalten, die in das Silbersalz übergeführt wurde, welches durch Erhitzen ein über 350° schmelzendes Dinitro-anthrachinon lieferte.

Von den zehn möglichen Dinitro-anthrachinonen kommen zur Identifizierung des erhaltenen Körpers nur jene in Betracht, bei denen in Stellung 1 eine Nitrogruppe steht, Stellung 2 unbesetzt ist und deren Smp. über 350° liegt bzw. unbekannt ist. Es sind dies nur:

1,3-Dinitro-anthrachinon,	Smp.	unbekannt
1,4- " "	" "	" "
1,5- " "	" "	" 422°

Zur besseren Identifizierung wurde das Dinitro-anthrachinon zum Diamino-anthrachinon reduziert; es resultierte ein Produkt vom Smp. 309 bis 310°. Die nunmehr in Betracht fallenden drei Diamine sind:

1,3-Diamino-anthrachinon,	Smp.	unbekannt
1,4- " "	" "	" 268°
1,5- " "	" "	" 319°

Demnach scheidet die 1,4-Stellung aus den Möglichkeiten aus; es handelt sich wahrscheinlich um das 1,5-Produkt. Zur Kontrolle wurde 1,5-Dinitro-anthrachinon (Präparat der B. A. S. F.) in das 1,5-Diamino-anthrachinon übergeführt. Obwohl dabei genau nach *Noelting* und *Wortmann*¹⁾ gearbeitet wurde, konnte beim erhaltenen Diamin der von den Autoren angegebene Smp. 319° nicht erreicht werden, sondern nur ein solcher von 309—310°. Eine Mischprobe dieses Produktes mit dem zu untersuchenden Körper schmolz bei gleicher Temperatur. — Schliesslich wurde das Anthrachinondiamin in das entsprechende Dioxyderivat übergeführt. Das erhaltene Produkt vom Smp. 270—272°

¹⁾ B. 39, 637 (1906).

erwies sich als identisch mit dem 1,5-Dioxy-anthrachinon, dem Anthra-rufin.

Damit ist für den Dinitrokörper vom Smp. 329—331° die Konstitution als 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon festgestellt.

Das Dinitro- β -methylanthrachinon vom Smp. 293—295° wurde ebenfalls zur Carbonsäure oxydiert und dabei eine Dinitro-anthrachinon- β -carbonsäure vom Smp. 290—292° erhalten. Das Silbersalz wurde wiederum durch Erhitzen zersetzt, wobei ein Dinitro-anthrachinon vom Smp. 307—309° erhalten wurde. Die Bestimmung des Mischschmelzpunktes des fraglichen Körpers mit dem nach DRP. 167699 dargestellten reinen 1,8-Dinitro-anthrachinon ergab die Identität der beiden Substanzen. *Damit ist für das Dinitro- β -methylanthrachinon vom Smp. 293 bis 295° die Konstitution des 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinons erwiesen.*

C. Versuche zur Darstellung höher nitrierter β -Methylanthrachinone.

Trinitro- β -methylanthrachinone oder Versuche zu deren Darstellung sind bis jetzt nicht beschrieben, wie auch beim Anthrachinon nur Mono- und Dinitrokörper bekannt sind. Ein Tetranitro-anthrachinon ist allerdings irrtümlich in der Literatur erwähnt: *Schunk*¹⁾ wollte diesen Körper durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë erhalten haben. *Léger*²⁾ stellte dann aber fest, dass das von *Schunk* als Aloëtinsäure bezeichnete Produkt nicht Tetranitro-anthrachinon, sondern unreines Tetranitro-aloë-emodin ist.

Wir haben eine Anzahl Versuche zur Weiternitrierung von 1,5- und 1,8-Dinitro- β -methylanthrachinon ausgeführt, bei denen sehr energische Nitrierungsmittel und hohe Nitrierungstemperaturen angewandt wurden. Doch wurde dabei entweder unverändertes Ausgangsmaterial erhalten, oder es fanden andere Veränderungen statt, wie Bildung von Sulfosäuren und anderen in Soda löslichen Produkten und Gemischen schwer trennbarer Stoffe. Unter den gewöhnlichen Bedingungen einer intensiven Nitrierung scheinen mehr als zweifach nitrierte Derivate des β -Methylanthrachinons in erheblicher Menge nicht zu entstehen.

Experimenteller Teil.

Bei den Nitrationsversuchen wurde Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 verwendet und durch Behandlung mit Harnstoff gereinigt. Es wurde stets ein mehrfaches der theoretischen Säuremenge angewandt, einerseits um die Verdünnung der Säure durch das auftretende Reaktionswasser zu verringern, andererseits um die oxydierende Wirkung der verdünnten Salpetersäure zu eliminieren. Die einzelnen Versuche unterscheiden sich durch die Zusammensetzung des Nitrierungsgemisches, die Temperatur und die Dauer der Einwirkung.

Das zu den Versuchen verwendete β -Methylanthrachinon wurde durch Umkrystallisieren des technischen Produktes aus Alkohol gewonnen.

¹⁾ A. 39, 1 (1841).

²⁾ A. Ch. [9] 6, 318 (1916).

A. Mononitro- β -methylanthrachinone.

1-Nitro-2-methylanthrachinon.

Zunächst wurde der Körper dargestellt nach der Methode von Römer und Link, die jedoch über die einzuhaltende Temperatur keine genauen Angaben machen. Wir haben die Nitration bei 20° ausgeführt. Durch zweimaliges Auskochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol erhält man ein ziemlich gut schmelzendes Rohprodukt, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig oder Benzol reines 1-Nitro-2-methylanthrachinon vom Smp. 270—271° ergibt. Ausbeute ca. 80% der Theorie.

Aus den alkohollöslichen Anteilen konnte noch etwas Nitroprodukt neben unverändertem Methylanthrachinon isoliert werden. In geringen Mengen sind wohl auch noch isomere Mononitrokörper vorhanden, mit deren Isolierung wir uns aber nicht näher befasst haben.

Das 1-Nitro-2-methylanthrachinon krystallisiert in schönen, schwach gelben Nadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei Siedetemperatur ungefähr wie folgt:

Alkohol	1 : 1300
Essigester	1 : 280
Aceton	1 : 280
Benzol	1 : 140
Eisessig	1 : 78

In Pyridin und Nitrobenzol ist der Körper leicht löslich, praktisch unlöslich in Ligroin.

Im übrigen können wir die von Römer und Link angegebenen Eigenschaften nur bestätigen.

In einem folgenden Versuch wurde mit Salpetersäure allein gearbeitet, um einen eventuellen orientierenden Einfluss der Schwefelsäure auf die Stellung der eintretenden Nitrogruppe auszuschliessen.

10 gr β -Methylanthrachinon werden in 10 cm³ HNO₃ (spez. Gew. 1,52) langsam eingetragen und die Temperatur dabei auf 18—22° gehalten. Die Substanz löst sich momentan auf, die Wärmeentwicklung ist nur sehr gering. Nach einer Stunde wird das Nitriergemisch in Wasser gegossen, wobei ein schwach gelbliches, kleinkörniges Produkt ausfällt. Dasselbe wird fein zerrieben, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

10 gr Rohprodukt werden mit 300 cm³ Alkohol ausgekocht, die Lösung heiss abfiltriert und der Rückstand nochmals mit 50 cm³ heiss extrahiert. Ca. $\frac{3}{4}$ des Rohproduktes sind alkohollöslich. Smp. 164—165°, Mischprobe mit β -Methylanthrachinon schmilzt bei 168—169°, das Produkt stellt also unverändertes Ausgangsmaterial dar. Ca. $\frac{1}{4}$ des rohen Nitrationsproduktes ist alkoholunlöslich. Nach wiederholtem Umkrystallisieren dieser Fraktion aus Benzol oder Eisessig erhält man reines 1-Nitro-2-methylanthrachinon.

Andere Nitrationsversuche mit Salpetersäure allein, ausgeführt bei höherer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer, gaben dasselbe Hauptprodukt, daneben auch stets alkohollösliche Nebenprodukte, doch war die Ausbeute an Hauptprodukt erheblich grösser als im beschriebenen Versuch.

Als vorteilhafteste Methode zur Gewinnung des 1-Nitro-2-methylanthrachinons erscheint uns die Darstellung nach Römer und Link bei Innehaltung einer niedrigen Temperatur.

B. Dinitro- β -methylanthrachinone.

Durch Einwirkung der erforderlichen Menge Salpeter-Schwefelsäure auf das β -Methylanthrachinon bei höherer Temperatur entstehen Dinitroprodukte. Die gleichen Produkte wurden auch erhalten durch Weitemitrierung des Mononitroderivates. Es wurden drei Versuche ausgeführt:

1. Nitrierung nach DRP. 131 873
2. „ „ Schaarschmidt und Stahlschmidt
3. „ des Mononitro- β -methylanthrachinons unter den Bedingungen nach 1.

1. Nitration nach DRP. 131 873.

50 gr β -Methylanthrachinon werden in 750 gr konz. Schwefelsäure gelöst. Lösung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Rotfärbung und geringer Erwärmung. Dann werden binnen $\frac{1}{4}$ Stunde 150 gr Nitriersäure (bestehend aus 1 Teil HNO_3 (spez. Gew. 1,52) und 3 Teilen konz. H_2SO_4), zugegeben. Die Temperatur steigt dabei bis auf 43°. Nun wird auf dem Wasserbad erwärmt und unter öfterem Umschütteln während 5 Stunden auf 85–90° gehalten, darauf über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen giesst man zur Abscheidung des Nitroproduktes in 7–8 Liter Wasser, filtriert, wäscht den Niederschlag neutral und kocht ihn dann 5–6 mal mit Wasser aus. Die wässrigen Auszüge sind rot gefärbt und geben, mit Benzol behandelt, ca. 1 gr. einer braunen harzigen Masse, die sich in Alkalien rot löst.

Das erhaltene rohe Dinitrationsprodukt (70 gr) ist ein gelbes, beim Reiben stark elektrisches Pulver vom Smp. 263–280°. Zur Zerlegung desselben benutzten wir folgende, vom Verfahren des DRP. 131 873 abweichende Methode:

Durch 5-maliges Auskochen mit je 750 cm³ Alkohol erhöht sich der Smp. der ungelösten Fraktion auf 290–314°. Die ersten Alkoholauszüge sind intensiv rot, der letzte noch gelbbraun.

Die in Alkohol nicht gelöste Fraktion (51 gr) wird nun wiederholt mit Aceton ausgekocht. Der verbleibende Rückstand erreicht schliesslich den konstanten Smp. 330–331° (unter Zersetzung). Dieses Produkt ist reines

1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon.

0,3237 gr Subst. gaben 0,6860 gr CO_2 und 0,0810 gr H_2O

0,2923 gr Subst. gaben 24,2 cm³ N_2 (19,5°, 718 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ Ber. C 57,69 H 2,56 N 8,97%
 Gef. „ 57,82 „ 2,78 „ 8,96%

Der Körper bildet, aus Eisessig unkrystallisiert, schöne gelbliche Nadeln, die sich in Eisessig farblos lösen. Er sublimiert in weissen Nadeln unter teilweiser Zersetzung. Seine Löslichkeit ist gering, ausser in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. Bei Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels beträgt sie etwa:

in Pyridin . . .	1 : 50
„ Eisessig . . .	1 : 450
„ Benzol . . .	1 : 570
„ Aceton . . .	1 : 625
„ Chloroform .	1 : 1585

In Alkohol, Äther, Essigester, Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist das 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon noch viel weniger löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte sehr schwer mit schwach gelber Farbe, beim Erhitzen geht diese allmählich in dunkelbraun über, und beim Eingiessen in Wasser scheiden sich violettbraune Flocken ab, die in Alkali schön blau löslich sind. — Kurzes Kochen mit konz. Natronlauge bleibt ohne Einwirkung auf den Körper: Reduktionsmittel wie Natriumsulfid oder Kaliumstannit führen ihn in das Diamin über.

Aus den Acetonlösungen nach obiger Auskochung schied sich beim Erkalten ein unhomogenes Produkt ab, das z. T. aus weissen filzigen Nadeln, z. T. aus derben Krystallen bestand. Durch Abschlämmen konnten die Nadeln leicht von den derben Krystallen getrennt werden. Letztere weisen je nach dem Reinheitsgrad den Smp. 280 bis 290° auf. Nach wiederholtem Reinigen durch Schlämmen und Umkrystallisieren aus Aceton erhält man den Körper eigentümlicherweise nur mehr in Nadeln vom Smp. 293—294°. Der Körper stellt das reine

1,8-Dinitro-2-methylantrachinon

dar.

0,3127 gr Subst. gaben 0,6733 gr CO₂ und 0,0754 gr H₂O
 0,2773 gr Subst. gaben 22,7 cm³ N₂ (19,5°, 727 mm)
 $C_{15}H_8O_6N_2$ Ber. C 57,69 H 2,56 N 8,97%
 Gef. „ 58,19 „ 2,68 „ 8,97%

Der Körper bildet, aus Eisessig krystallisiert, schöne weisse bis schwachgelbliche Nadeln. Die Löslichkeit, im allgemeinen auch ziemlich gering, ist doch durchwegs grösser als die des isomeren 1,5-Dinitro-2-methylantrachinons:

Eisessig 1:150
 Aceton 1:155
 Benzol 1:360
 Chloroform . . . 1:500

Die Werte beziehen sich auf Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels. In Alkohol, Äther, Essigester, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sehr wenig löslich. Konz. Schwefelsäure löst ebenfalls nur sehr schwer, durch Erhitzen der schwefelsauren Lösung entstehen wie beim 1,5-Derivat in Alkali mit blauer Farbe lösliche Stoffe. Natriumsulfid und Kaliumstannit reduzieren zum Diamin.

Aus den Acetonlösungen konnten nach der beschriebenen Methode noch weitere Mengen 1,5-Dinitro- und 1,8-Dinitro-2-methylantrachinon gewonnen werden. Ausbeute insgesamt etwa 45% 1,5-Dinitro- und etwa 15% 1,8-Dinitroderivat.

Bei weiterem Konzentrieren der Acetonmutterlauge schieden sich schwach grünlich-weiße Blättchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton oder Eisessig bei 293—294° schmolzen unter Zersetzung.

5,676 mgr Subst. gaben 0,465 cm³ N₂ (22°, 725 mm)
 $C_{15}H_8O_6N_2$ Ber. N 8,97%
 Gef. „ 8,86%

Der Körper stellt also ebenfalls ein Dinitro-β-methylantrachinon dar. Er ist sehr schwer löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig,

leicht löslich in Aceton. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

Bei weiterer Konzentrierung der Acetonmutterlaugen schieden sich Gemische ab, aus denen durch wiederholtes Umkrystallisieren noch zwei Dinitrokörper isoliert werden konnten.

Der eine bildet schöne, schwach grünlich gefärbte Nadeln vom Smp. 270—271°.

2,165 mgr Subst. gaben 0,184 cm³ N₂ (17°, 720 mm)
 $C_{15}H_8O_6N_2$ Ber. N 8,97%
 Gef. „ 9,30%

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig, bedeutend schwerer in Alkohol.

Der andere Dinitrokörper krystallisiert in grünlichen Blättchen, Smp. 283—284°, die sich gegen Lösungsmittel ähnlich verhalten wie der bei 270—271° schmelzende Körper.

9,190 mgr Subst. gaben 0,75 cm³ N₂ (20°, 709 mm)
 $C_{15}H_8O_6N_2$ Ber. N 8,97%
 Gef. „ 8,87%

Benutzt man bei der Trennung der Dinitrokörper statt Aceton Eisessig (Verfahren des DRP. 131 873) oder Benzol, so gelingt es ebenfalls, eine gewisse Menge des schwer löslichen 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinons in reiner Form abzutrennen. Bei weiterem Umkrystallisieren des Restes hingegen ist es äusserst schwierig, einheitliche Körper zu isolieren; das Mischungsverhältnis der Dinitrokörper ändert sich nur unwesentlich und das Konstantbleiben des Schmelzpunktes beim Umkrystallisieren dieses Gemisches täuscht leicht einheitliche Körper vor. Darauf führen wir die ganz abweichenden Resultate zurück, die seinerzeit von *Schaarschmidt* und *Stahlschmidt* bei der Trennung ihres Dinitrations-Rohproduktes erzielt wurden. Es ist uns verständlich, dass sie nicht zu einheitlichen Körpern gelangt sind, da sie zur Zerlegung des Gemisches der Dinitrokörper nur Eisessig angewandt haben.

Um uns darüber zu vergewissern, dass die Nitrationsmethode der genannten Autoren nicht zu anderen Dinitrokörpern führt als das von uns angewendete Verfahren, haben wir einen zweiten Versuch,

2. Nitration nach *Schaarschmidt* und *Stahlschmidt*

ausgeführt, das Reaktionsprodukt aber nach unserer Methode aufgearbeitet. Wir erhielten dabei als Hauptprodukte dieselben Nitrokrörper wie bei unserer vorstehend beschriebenen Nitration, nämlich

1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon vom Smp. 330—331°
 1,8- „ „ „ „ „ „ 292—293°

3. Weitere Nitrierung des 1-Nitro-2-methylanthrachinons.

2 gr reines 1-Nitro-2-methylanthrachinon wurden in 12,5 gr konz. Schwefelsäure bei 40—50° eingetragen und hierauf mit 2,5 gr Nitriersäure (1 Teil HNO₃, spez. Gew. 1,52 und 3 Teile konz. H₂SO₄) versetzt. Nach fünfständigem Erwärmen auf dem Wasserbad bei 80—90° wurde über Nacht stehen gelassen. Es entsteht ein hellgelbes Nitroprodukt, welches beim Auskochen mit Wasser rote Auszüge liefert. Es wird wie bei den früheren Versuchen mit Aceton behandelt und liefert dabei wiederum dieselben Hauptprodukte, 1,5- und 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon.

C. Versuche zur Darstellung von Trinitro- oder höher nitrierten β -Methylanthrachinonen.

In Anlehnung an bekannte Nitrationsverfahren für schwer nitrierbare Verbindungen wurde versucht, die beiden Dinitro-methylanthrachinone (1,5 und 1,8) weiter zu nitrieren. Die Versuche wurden ausgeführt:

1. mit nahezu wasserfreier Mischsäure und steigenden Temperaturen;
2. bei Gegenwart stark wasserentziehender Mittel wie Essigsäureanhydrid, Schwefelsäureanhydrid.

Die Arbeitsweise war im allgemeinen die, dass das Ausgangsmaterial mit Monohydrat resp. Essigsäureanhydrid zur Lösung gebracht und dann mit Nitriersäure versetzt wurde, unter Anwendung von Temperaturen von 95—200°. Es zeigte sich bei Versuchen zur Weiternitrierung sowohl von 1,5- wie von 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon, dass bei gelinder Einwirkung die unveränderten Produkte zurückgehalten wurden. Bei stärkerer Einwirkung (z. B. bei Gegenwart von Oleum oder bei Temperaturen bis 200°) wurden alkalilösliche Produkte erhalten, die wir nicht näher untersucht haben. In keinem Falle konnte die Bildung eines höher nitrierten β -Methylanthrachinons konstatiert werden.

D. Umwandlungsprodukte der Nitro- β -methylanthrachinone, die zwecks Konstitutionsbestimmung der letzteren dargestellt wurden.

1. Stellung der Nitrogruppe im Mononitro- β -methylanthrachinon von Römer und Link.

- a) Umwandlung des Mononitro- β -methylanthrachinons in 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure, 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure und 1-Aminoanthrachinon.

Die Oxydation des Nitro- β -methylanthrachinons zur Nitroanthrachinon-2-carbonsäure ist schon von *Scholl* und *Schnackenberg*¹⁾ und von *Terres*²⁾ ausgeführt worden. Die Genannten konstatierten, dass das 1-Nitro-2-methylanthrachinon gegen Oxydationsmittel ebenso widerstandsfähig ist wie o-nitrierte Alkylbenzole. Die üblichen Methoden, z. B. Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, oder in Eisessig mit oder ohne Essigsäureanhydrid, oder Erhitzen mit Salpetersäure allein oder Behandlung mit Permanganat in alkalischer Lösung oder mit konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit bei Gegenwart von Borsäure³⁾ usw. versagen entweder ganz oder liefern schlechte Ausbeuten.

Wir arbeiteten erfolgreich nach dem Verfahren des DRP. 229 394: Oxydation mit Chromsäure in siedender Salpetersäure von 40° Bé. Den Schmelzpunkt der Carbonsäure fanden wir in Übereinstimmung mit *Terres* bei 283—284°, während die erwähnte Patentschrift 285—287° angibt.

¹⁾ und ²⁾ B. 46, 1638 (1913).

³⁾ DRP. 273 341.

Calciumsalz der 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure.

1 gr Mononitro-anthrachinoncarbonsäure wird in verdünntem Ammoniak gelöst, zu der siedenden Lösung langsam Calciumchloridlösung zugefügt. Bei genügender Verdünnung bleibt das Calciumsalz in der Hitze gelöst und kristallisiert beim Erkalten in schönen rosafarbenen Nadeln aus. Erhalten wurden 0,85 gr Produkt, schwerlöslich in Wasser.

0,4525 gr Subst. gaben 0,0968 gr CaSO_4
 $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Ca}$ Ber. CaSO_4 21,52%
 Gef. „ 21,40%

Ein Versuch, dieses Calciumsalz durch Erhitzen in 1-Nitro-anthrachinon überzuführen, verlief negativ. Erfolgreich hingegen war die Kohlendioxydabspaltung in der entsprechenden 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure, welche erhalten wurde durch Reduktion der Nitrocarbonsäure mit alkalischer Stannohydroxydlösung:

2,54 gr Mononitro-anthrachinoncarbonsäure wurden mit 175 cm^3 , etwas mehr als der theoretischen Menge, Kaliumstannit (mit 0,92 gr Sn pro cm^3) am Rückflusskühler erwärmt. Die Lösung färbt sich zuerst tiefgrün, dann violett bis rot. Allmählich scheidet sich ein rotbraunes Produkt ab. Nach einstündigem Kochen und Erkaltenlassen wird mit Salzsäure angesäuert, das ausgefallte Rohprodukt in Sodalösung gelöst und wieder mit Säure ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man schön braunrote Nadeln, die bei 286–287° schmelzen.

*Terres*¹⁾ erhielt die gleiche Säure durch Reduktion der Nitrosäure mit Natriumsulfid, *R. Scholl*²⁾ gewann sie aus Nitro- β -methylanthrachinon nach dem Mechanismus der Anthranilsäurebildung aus o-Nitrotoluol; nach dem DRP. 247 411 entsteht die nämliche Aminosäure durch Behandeln von 1-Chlor-anthrachinon-2-carbonsäure mit Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer.

Das Silbersalz der 1-Amino-anthrachinon-2-carbonsäure wurde gewonnen nach der von *R. Scholl* angegebenen Methode.

Es bildet ein dunkelrotes Pulver, unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heissem Wasser, löslich in Ammoniak mit purpurroter Farbe.

0,5635 gr Subst. gaben 0,1635 gr Ag
 $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4\text{NAg}$ Ber. Ag 28,86%
 Gef. „ 29,01%

Zur Umwandlung in 1-Amino-anthrachinon werden 0,25 gr im *Diepolder*'schen Sublimationsapparat während 2 Stunden auf 280–290° erhitzt. Vorgelegtes Barytwasser trübt sich, während an den Wandungen ein prächtiges Sublimat von tiefroten Nadeln sich bildet. Die Nadeln schmelzen bei 242° und zeigen alle Eigenschaften des α -Aminoanthrachinons.

Es gelingt auch, die 1-Nitro-anthrachinon-2-carbonsäure in einfacher Weise direkt in α -Amino-anthrachinon überzuführen. Man braucht zu diesem Zwecke die Nitrosäure nur *längere Zeit* (ca. 2 Stunden) mit überschüssiger Kaliumstannitlösung am Rückflusskühler zu kochen. Es verfolgt dabei zuerst Reduktion zur Aminosäure und dann Abspaltung von Kohlendioxyd. Eine Mischprobe des so erhaltenen Produktes mit dem aus dem Silbersalz erhaltenen α -Amino-anthrachinon zeigte unveränderten Smp.

¹⁾ B. 46, 1634 (1913).

²⁾ M. 34, 1011 (1913).

b) Umwandlung des Mononitro- β -methylanthrachinons in 1-Amino-2-methylanthrachinon und 1-Oxy-2-methylanthrachinon und Vergleich des letzteren mit 1-Oxy-3-methylanthrachinon.

Die Reduktion des 1-Nitro-2-methylanthrachinon zum 1-Amino-2-methylanthrachinon und dessen Überführung in das 1-Oxy-2-methylanthrachinon bedarf keiner weiteren Erörterung. Was *Römer* und *Link*¹⁾ über diese Umwandlungen berichtet haben, fanden wir experimentell bestätigt.

Das 1-Amino-2-methylanthrachinon wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten in roten Nadeln vom Smp. 202°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig. Durch Sublimation erhält man schöne dunkelrote Nadeln.

Das 1-Oxy-2-methylanthrachinon wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig, Alkohol und Aceton und durch Sublimation gereinigt und schmilzt bei 181 bis 182°. Der Smp. blieb konstant auch nach der Reinigung des Produktes über das Acetylderivat.

Zum sicheren Konstitutionsbeweis für das Mononitro- β -methylanthrachinon war es nötig, das 1-Oxy-2-methylanthrachinon auch noch auf anderem Wege darzustellen. Wir benutzten dazu die von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann*²⁾ beschriebene Kondensation von Phtalsäureanhydrid und o-Kresol. Das erhaltene rohe 1-Oxy-2-methylanthrachinon wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bildete gelbe Krystalle vom Smp. 181—182°. Durch weiteres Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Da derselbe von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* zu 185—186° angegeben wird, haben wir eine Probe unseres Produktes über das Acetylderivat gereinigt. Doch blieb auch dadurch der Schmelzpunkt konstant.

Eine Mischprobe des nach *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann* dargestellten Produktes mit dem aus Mononitro- β -methylanthrachinon gewonnenen Oxykörper zeigte ebenfalls den Smp. 181—182°. Auch in ihren Acetyl- und Benzoylderivaten zeigten die beiden Oxymethylanthrachinone übereinstimmende Schmelzpunkte.

Die Produkte sind also identisch.

Die Acetylderivate erhielten wir durch Erwärmen des Oxy-methylanthrachinons mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad unter Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Das Produkt, aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt bei 180—181°, während *Römer* und *Link* den Schmelzpunkt 177° angaben. Die in üblicher Weise dargestellten Benzoylderivate bilden, aus Alkohol krystallisiert, zitronengelbe Blättchen, Smp. 192—193°.

20,700 mgr Subst. gaben 58,95 mgr CO₂ und 8,5 mgr H₂O

C₂₂H₁₄O₄ Ber. C 77,19 H 4,09%

Gef. „ 77,67 „ 4,59%

Das 1-Benzoyl-oxy-2-methylanthrachinon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und in Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

1-Oxy-3-methylanthrachinon.

Dieser Körper wurde nach den Angaben von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann*²⁾ durch Kondensation von Phthalsäure und m-Kresol

¹⁾ B. 16, 698 (1883).

²⁾ Soc. 91, 1626 (1907).

hergestellt. Wir fanden den Smp. in Übereinstimmung mit den genannten Autoren zu 178—179°. Nach ihren Angaben soll nun aber das 1-Oxy-3-methylantrachinon vorstehender Darstellungsweise übereinstimmen mit dem aus dem Mononitro- β -methylantrachinon von *Römer* und *Link* erhältlichen Oxy-methylantrachinon. Wir fanden, dass die Schmelzpunkte der beiden Produkte zwar ziemlich nahe beieinander liegen:

1-Oxy-3-methylantrachinon Smp. 178—179°
 Oxykörper von *Römer* und *Link* „ 181—182°

aber die Bestimmung des Mischschmelzpunktes zeigte die Verschiedenheit der beiden Produkte.

Die Acetyl- und Benzoylderivate der beiden Körper zeigen in den Schmelzpunkten beträchtlich grössere Unterschiede und bestätigen die Verschiedenheit der Grundsubstanzen.

Das Acetylderivat wurde erhalten durch Erhitzen mit 5 Teilen Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad, unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Das 1-Acetoxy-3-methylantrachinon krystallisiert aus Alkohol in grünlichgelben langen Nadeln vom Smp. 156—157°.

4,811 mgr Subst. gaben 12,849 mgr CO₂ und 1,835 mgr H₂O
 $C_{17}H_{12}O_4$ Ber. C 72,86 H 4,29%
 Gef. „ 72,86 „ 4,27%

Der Körper ist in der Kälte unlöslich in Soda und in Natronlauge, in der Hitze löst er sich unter Verseifung mit orange-roter Farbe. Er ist leicht löslich in Eisessig und in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit orange-gelber Farbe.

Das Benzoylderivat des 1-Oxy-3-methylantrachinons wird in analoger Weise mit Benzoylchlorid dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblich-grünen Krystallen, die bei 228—229° schmelzen.

19,900 mgr Subst. gaben 56,420 mgr CO₂ und 7,605 mgr H₂O
 $C_{22}H_{14}O_4$ Ber. C 77,19 H 4,09%
 Gef. „ 77,35 „ 4,28%

Der Körper ist schwerlöslich in kaltem Eisessig und in Alkohol, in der Hitze ziemlich leicht löslich, unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien, beim Erwärmen tritt Verseifung ein.

Die Annahme von *Bentley*, *Gardner* und *Weizmann*, dass das Mononitro- β -methylantrachinon von *Römer* und *Link* als 1-Nitro-3-methylantrachinon zu betrachten sei, ist also unrichtig, sondern dem Körper kommt, wie vorstehend bewiesen, die Konstitution des 1-Nitro-2-methylantrachinon zu.

2. Konstitutionsermittlung für das Dinitro- β -methylantrachinon vom Smp. 329—331°.

a) 1,5-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure aus 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon.

Die Oxydation der Methylgruppe des 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon gelang nicht nach dem Verfahren des DRP. 273 341 (in konz. Schwefelsäure mittels Natriumnitrit bei Gegenwart von Borsäure). Hingegen gelang sie durch folgende Modifikation des Verfahrens nach DRP. 229 394:

5 gr 1,5-Dinitro-2-methylantrachinon wurden in 550 cm³ HNO₃ (70-proz.) gelöst und bei Siedehitze allmählich Chromsäure eingetragen. Es wurde versucht, mit weniger Chromsäure auszukommen als in der Patentschrift angegeben, da diese weit mehr als die theoretische Menge verwendet. Aber erst nach Zugabe von 25 gr Chromsäure, der in der Patentschrift geforderten Menge, war das Nitroprodukt restlos sodalöslich. Hierzu ist ca. 16-stündiges Erhitzen erforderlich. Das Reaktionsprodukt wird dann mit der doppelten Menge Wasser versetzt, wobei sich die Carbonsäure in Blättchen abscheidet. Sie ist etwas löslich in reinem, sehr schwer löslich in angesäuertem Wasser. Das Rohprodukt (2,15 gr) wird aus Aceton umkrystallisiert, darauf aus Eisessig; schöne Nadeln, Smp. 337—339°.

0,3139 gr Subst. gaben 23,8 cm³ N₂ (23°, 723 mm)
 $C_{15}H_5O_8N_2$ Ber. N 8,18%
 Gef. „ 8,11%

Die 1,5-Dinitro-anthrachinoncarbonsäure löst sich in siedendem Eisessig etwa 1 : 370; schwer löslich in Aceton, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich gut löslich in heissen verdünnten Alkalien mit roter Farbe, schwer löslich in überschüssigem Alkali. Sehr wenig löslich in konzentrierter Schwefelsäure, beim Erwärmen entsteht eine gelbe Lösung, die bei weiterem Erhitzen dunkelbraun wird, und beim Eingiessen in Wasser violettrote Flocken ausscheidet, die sich in Alkali mit blauer Farbe lösen.

b) 1,5-Dinitro-anthrachinon aus 1,5-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure.

Das Silbersalz der 1,5-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure wird wie folgt hergestellt:

Die Säure wird in verdünntem Ammoniak gelöst, die rote Lösung gekocht bis alles überschüssige Ammoniak vertrieben ist, und eingegossen in eine erwärmte Lösung von überschüssigem Silbernitrat. Das Salz fällt in roten Flocken aus und bildet ein tiefrosafarbenes Pulver.

0,5240 gr Subst. gaben 0,1274 gr Ag
 $C_{15}H_5O_8N_2Ag$ Ber. Ag 24,05%
 Gef. „ 24,12%

Das Silbersalz der 1,5-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Feuererscheinung. Erst nach folgender Methode konnte eine befriedigende Bildung von 1,5-Dinitro-anthrachinon erzielt werden:

3,8 gr Silbersalz wurden mit der 20-fachen Menge Sand vermischt und in drei Fraktionen im Vakuumapparat nach *R. Kempf*¹⁾ bei 10—12 mm Druck langsam auf 300—320° erhitzt. Dauer der Operation 3—4 Stunden. Es wurde ein Sublimat von glänzenden, derben Krystallen erhalten. Ausbeute 1,56 gr entsprechend 62% der Theorie.

Die sublimierte Substanz schmolz höher als 350° und dürfte reines 1,5-Dinitro-anthrachinon darstellen. Es ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien, sehr schwer löslich in konzentrierter Schwefelsäure, die schwach gelbe Lösung färbt sich beim stärkeren Erhitzen dunkelbraun und scheidet beim Eingiessen in Wasser rotviolette Flocken ab, die sich in Alkali mit blauer Farbe lösen.

c) 1,5-Diamino-anthrachinon.

Das 1,5-Diamino-anthrachinon wurde dargestellt durch Reduktion des vorstehend beschriebenen Dinitrokörpers mit Kaliumstannitlösung nach der Methode von *Römer*²⁾. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen bronzefarbenen Nadeln, die bei 309—310° schmelzen und alle Eigenschaften des 1,5-Diamino-anthrachinons zeigen.

¹⁾ J. pr. [2] 78, 201 (1908).

²⁾ B. 16, 366 (1883).

Nach Angaben von *Noelting* und *Wortmann*¹⁾ soll der Smp. des 1,5-Diamino-anthrachinons bei 319° liegen. Diese Angabe veranlasste uns, den Reduktionsversuch nach *Noelting* und *Wortmann* zu wiederholen. Wir benutzten dazu ein 1,5-Dinitro-anthrachinon der B. A. S. F. und arbeiteten mit 10-proz. Natriumsulfidlösung. Der Schmelzpunkt des nach der Vorschrift über das Sulfat gereinigten Produktes wurde ebenfalls bei 309—310° gefunden, durch Umkrystallisieren wurden schöne grün schillernde Blättchen von unverändertem Smp. erhalten. Eine Mischprobe dieses Produktes mit unserem durch Reduktion mit Kaliumstannit erhaltenen Diamino-anthrachinon ergab den gleichen Schmelzpunkt.

Um für letzteren Körper die Konstitution einwandfrei zu beweisen, haben wir das erhaltene Diamino-anthrachinon durch Diazotieren und Umkochen in das entsprechende Dioxy-anthrachinon umgewandelt. Der erhaltene Körper schmilzt bei 270—272°. Eine Mischprobe mit reinem Anthrarufin (Smp. 273—274°) ergab den Smp. 271—272°.

Damit ist der Beweis erbracht, dass das Dinitro-β-methylanthrachinon vom Smp. 330—331° tatsächlich das 1,5-Dinitro-2-methylanthrachinon ist.

3. Konstitutionsermittlung für das Dinitro-β-methylanthrachinon, Smp. 293—295°.

a) 1,8-Dinitro-anthrachinoncarbonsäure.

Diese Säure wurde dargestellt nach demselben Verfahren wie oben für die 1,5-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure beschrieben. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bildet dann schwach gelbliche Blättchen, die bei 291—292° schmelzen.

0.2949 gr Subst. gaben 22,5 cm³ N₂ (24°, 722 mm)

C₁₅H₆O₈N₂ Ber. N 8,18%
Gef. .. 8,09%

Der Körper löst sich in 30 Teilen siedendem Eisessig. Gegenüber anderen Lösungsmitteln verhält er sich wie die 1,5-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure, nur ist die Löslichkeit überall etwas grösser.

b) 1,8-Dinitro-anthrachinon aus 1,8-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure.

Sowohl das Silbersalz wie auch das Dinitro-anthrachinon werden auf analoge Weise erhalten wie die entsprechenden 1,5-Derivate.

Silbersalz der 1,8-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure, lässt sich leicht in schön krystallisierter Form erhalten.

0,5500 gr Subst. gaben 0,133 gr Ag

C₁₅H₅O₈N₂Ag Ber. Ag 24,05%
Gef. .. 24,20%

Die Zersetzungstemperatur des Silbersalzes liegt bei der beschriebenen Zersetzung im Sublimationsapparat etwa 20—30° tiefer als beim Silbersalz der 1,5-Dinitro-anthrachinon-2-carbonsäure.

Der Smp. des erhaltenen Sublimates ist 307—309°. Die Substanz zeigt alle Eigenschaften eines Dinitro-anthrachinons, verhält sich analog dem 1,5-Dinitrokörper, nur ist ihre Löslichkeit in den gebräuchlichen Solventien etwas grösser.

¹⁾ B. 39, 637 (1906).

Die Feststellung der Identität dieses Produktes mit dem 1,8-Dinitro-anthrachinon ergab sich aus dem Mischschmelzpunkt mit reinem 1,8-Dinitro-anthrachinon, das durch Nitrieren von Anthrachinon¹⁾ hergestellt wurde.

Damit ist auch bewiesen, dass das Dinitro- β -methylanthrachinon vom Smp. 293—295^o tatsächlich das 1,8-Dinitro-2-methylanthrachinon ist.

Zürich, Pharmazeut. Inst. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Synthese von Polyoxy-phenylalaninen

von Fr. Schaaf und A. Labouchère.

(14. II. 24.)

Studien über die Bildung von Melanin aus 3,4-Dioxy-phenylalanin führten uns dazu, unsere Untersuchungen auch auf andere Polyoxy-phenylalanine auszudehnen. Während das 3,4-Dioxy-phenylalanin durch die Synthese von *E. Waser*²⁾ ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, fehlte bis jetzt ein Weg zur Darstellung von Trioxy-phenylalaninen. Es gelang uns, ein Verfahren auszuarbeiten, welches es ermöglicht, nicht nur Trioxy-phenylalanine oder Isomere des 3,4-Dioxy-phenylalanins, sondern irgendeine α -Amino- β -oxyphenyl-propionsäure relativ einfach herzustellen.

Methyläther von Oxyaldehyden, in welchen also die Hydroxylgruppen schon präformiert und in ihrer Stellung zur Seitenkette fixiert waren, bildeten den Ausgangspunkt unserer Versuche. Es gelang, durch Kondensation von Gentisinaldehyd-dimethyläther mit Hippursäure³⁾ über α -Benzoylamino-2,5-dimethoxy-zimtsäure und α -Benzoylamino-2,5-dimethoxy- β -phenylpropionsäure ein 2,5-Dioxy-phenylalanin zu erhalten (Smp. 242^o), hingegen scheiterte die entsprechende Synthese eines Trioxy-phenylalanins an der Unmöglichkeit, die α -Benzoylamino- β -trimethoxy-zimtsäure zu reduzieren. Man erhielt stets nur schmierige Produkte, welche nicht mehr weiter verarbeitet werden konnten. Auch eine Übertragung der Synthese von *H. L. Wheeler* und *Ch. Hoffmann*⁴⁾, welche Benzaldehyd mit Hydantoin kondensieren und das entstehende Benzal-hydantoin in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure, rotem Phosphor und Jod in Phenylalanin verwandeln, gelang

¹⁾ Die Nitration des Anthrachinons erfolgte nach der im DRP. 131 873 für das β -Methylanthrachinon angegebenen Methode, die Trennung der beiden Dinitrokörper nach dem von uns zur Trennung der Dinitro- β -methylanthrachinone benutzten Verfahren.

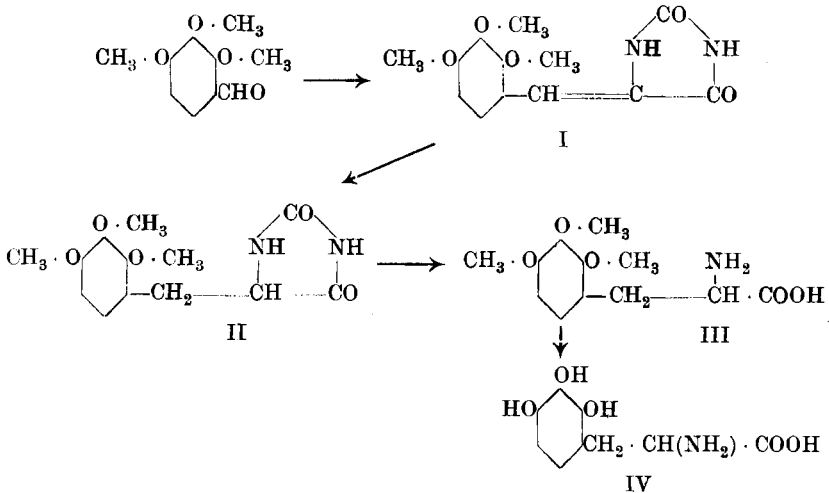
²⁾ Helv. 4, 657 (1921).

³⁾ Nach der Methode von *C. Funk*, Soc. 99, 554 (1911).

⁴⁾ Am. 45, 368 (1911); C. 1911, I, 1857.

nicht; wohl liessen sich die entsprechenden Polymethoxy-benzalhydantoine glatt darstellen, hingegen lieferte die weitere Behandlung nur harzige undefinierbare Massen. Diese letzte Operation, welche Reduktion, Spaltung des Hydantoinrings und Entmethylierung in sich vereinigt, war unsern Produkten schädlich, wir gelangten aber sofort zum Ziel, als wir diese drei Reaktionen *getrennt* durchführten.

So ergab sich folgendes Reaktionsschema, welches auf die Synthese irgendeiner α -Amino- β -oxy-phenylpropionsäure angewandt werden kann, da die Darstellung der Mono- oder Polymethoxy-benzalhydantoine keine Schwierigkeiten macht.



Die Reduktion verläuft glatt in alkalischer Lösung, Trimethoxybenzalhydantoin und das entsprechende Benzylhydantoin lösen sich in verdünnter Lauge, letzteres sogar schon in Sodalösung. Die Aufspaltung des Hydantoinrings gelang durch längeres Kochen mit heissgesättigtem Bariumhydroxyd (entsprechend einer Tryptophansynthese von *R. Majiama* und *M. Kotake*¹⁾). Aus diesem so erhaltenen Trimethoxyphenylalanin bildeten wir durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure das jodwasserstoffsaurer Salz des Trioxyphenylalanins, aus welchem sich die Aminosäure in Freiheit setzen lässt. Schwierigkeiten bei der Isolierung des Endproduktes, bedingt durch die grosse Oxydierbarkeit der Produkte, können durch Arbeiten unter einem indifferenten Gase leicht behoben werden.

Wir beschreiben im folgenden die Darstellung der beiden *isomeren Trioxyphenylalanine, welche sich vom Pyrogallol ableiten.*

Experimenteller Teil.

1,2,3-Trimethoxy-4-benzaldehyd: Der Aldehyd wurde nach der *Gattermann'schen* Synthese hergestellt. Man löst 110 gr Pyrogallol-

¹⁾ B. 55, 3859 (1922).

trimethyläther in 110 cm³ vollständig trockenem Benzol, fügt 50 gr wasserfreie Cyanwasserstoffsäure und unter Umschütteln 90 gr Aluminiumchlorid hinzu und leitet während 8 Stunden einen regelmässigen Strom von absolut trockenem Salzsäuregas ein. Anfänglich hält man die Temperatur auf 0° und steigert sie dann später langsam, so dass sie am Schlusse 40° beträgt. Nach dem Stehen über Nacht giesst man das dicke gelbe Reaktionsgemisch auf fein zerstoßenes Eis und bläst mit Wasserdampf das Benzol und die Blausäure ab. Der Rückstand wird ausgeäthert, mit 10-proz. Sodalösung und nachher mit Wasser gewaschen. Die trockene ätherische Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 137° und 147° (10 mm) aufgefangene Fraktion enthält den Aldehyd, welcher über die Bisulfitverbindung gereinigt wird. Ausbeute: 38,7 gr oder 31% der Theorie. Glitzernde Säulen von schwachem, nicht charakteristischem Geruch. Smp.: 37°.

Da der 1,2,3-Trimethoxy-4-benzaldehyd bis jetzt nicht beschrieben ist, wurde er durch Oxydation mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung in die Carbonsäure übergeführt. Diese schmilzt bei 100° und erweist sich als identisch mit der bekannten 1,2,3-Trimethoxy-4-benzoësäure¹⁾.

1,2,3-Trimethoxy-4-benzal-hydantoin: (Formel I). 91,5 gr 1,2,3-Trimethoxy-4-benzaldehyd, 70 gr Hydantoin²⁾, 100 gr geschmolzenes Natriumacetat werden vermischt, 130 cm³ Eisessig und 3,5 cm³ Essigsäure-anhydrid zugegeben und während 3 Stunden auf 140°—160° erhitzt. Das heisse Reaktionsprodukt giesst man in Wasser und saugt den ausfallenden gelben Niederschlag ab. Aus Eisessig krystallisiert das Produkt in äusserst feinen leuchtend gelben Nadeln. Ausbeute: 149 gr oder 76,5%. Der Körper schmilzt bei 197°, ist in verdünnter Lauge löslich und entfärbt alkalische Kaliumpermanganatlösung.

- I. 0,00540 gr Subst. gaben 0,01110 gr CO₂ und 0,00241 gr H₂O
 II. 0,00583 gr Subst. gaben 0,01197 gr CO₂ und 0,00266 gr H₂O
 III. 0,00547 gr Subst. gaben 0,4940 cm³ N₂ (korr., 18,5°, 736 mm)
 IV. 0,00896 gr Subst. gaben 0,7938 cm³ N₂ (korr., 18°, 735 mm)

C₁₃H₁₄O₅N₂ (Molekulargewicht: 278,13)

Ber.	C	56,09	H	5,07	N	10,07%
Gef. I.	„	56,06	„	4,99%	—	—
II.	„	56,03	„	5,10%	—	—
III.	—	—	—	—	„	10,24%
IV.	—	—	—	—	„	10,05%

1,2,3-Trimethoxy-4-benzyl-hydantoin: (Formel II). Zur Reduktion werden 35 gr 1,2,3-Trimethoxy-4-benzal-hydantoin in 1000 cm³ Wasser suspendiert und unter kräftigem Schütteln im Verlauf von 2 Stunden 1700 gr 4-proz. Natriumamalgam eingetragen. (Ein Überschuss von Natriumamalgam scheint nützlich zu sein, da die Reduktion sehr träge verläuft, sobald es sich zu verflüssigen beginnt.) Nachdem

¹⁾ Schmelzpunkt 99°. B. 21, 2024 (1888).

²⁾ Dargestellt nach C. Harries und M. Weiss, B. 33, 3418 (1900).

die anfänglich gelbe Lösung vollständig farblos geworden ist, wird sie vom Quecksilber und unverbrauchten Amalgam abgegossen, mit Salzsäure genau neutralisiert, aufgeköcht, filtriert und rasch gekühlt. Das Reduktionsprodukt scheidet sich fein krystallin aus. Durch Einengen der Mutterlauge kann noch ein kleiner Rest gewonnen werden. Das Produkt wird aus der zwölfwachen Menge heissen Wassers umkrystallisiert. Ausbeute: 91 gr oder 66%. Weisse feine Nadelchen, welche bei 154° schmelzen.

I. 0,2762 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 19,98 cm³ 0,1-n. HCl

II. 0,2974 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 21,3 cm³ 0,1-n. HCl

C₁₃H₁₆O₅N₂ (Molekulargewicht: 280,15) Ber. N 10,0%

Gef. „ 10,13; 10,04%

2,3,4-Trimethoxy-phenylalanin: (Formel III). 40 gr 1,2,3-Trimethoxy-4-benzyl-hydantoïn werden in 700 cm³ Wasser suspendiert und 360 gr. Bariumhydroxyd zugegeben. Das Gemisch wird dann im Ölbad unter Rückfluss mindestens 20 Stunden zum Sieden erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Nach Verlauf dieser Zeit kann die Reaktion als beendet betrachtet werden. Man kocht das Gemisch nun noch ohne Kühler kurze Zeit und kühlt rasch ab, um das überschüssige Bariumhydroxyd auszuschleiden. Das entstandene 2,3,4-Trimethoxy-phenylalanin, in kaltgesättigter Barytlauge leicht löslich, bleibt in der Mutterlauge. Man trennt vom ausgefallenen Bariumhydroxyd und dem gebildeten Bariumcarbonat ab und wäscht einige Male mit Barytlauge nach. Durch Zusatz der nötigen Menge Schwefelsäure zersetzt man das Bariumsalz des entstandenen 2,3,4-Trimethoxy-phenylalanins und zerstört das noch vorhandene Bariumhydroxyd. Die klare Lösung wird eingengt. Scheidet sich dabei in geringer Menge ein schwer lösliches Produkt aus (durch unvollständige Spaltung entstandene α -Ureïdo- β -2,3,4-trimethoxy-phenylpropionsäure), dann wird es vor der weitem Konzentration abgetrennt. Wenn das Volumen der Lösung nur noch etwa 150 cm³ beträgt, wird rasch gekühlt, dabei scheidet sich ein weisser Körper in langen, sternförmig angeordneten Nadeln ab. Ausbeute: 32 gr oder 87% der Theorie. Das Produkt ist in 10 Teilen kalten oder 3 Teilen heissen Wassers löslich. Es wird aus der vierfachen Menge Wasser umkrystallisiert und schmilzt bei 216° unter Zersetzung.

I. 0,4902 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 19,1 cm³ 0,1-n. HCl

II. 0,2302 gr Subst. gaben nach *van Slyke* bei 718 mm und 20° 24,4 cm³ N₂

C₁₂H₁₇O₅N (Molekulargewicht: 255,21) Ber. N 5,50%

Gef. „ 5,46; 5,69%

Wenn die Barytspaltung nicht genügend lange durchgeführt wird, verschlechtert sich die Ausbeute an 2,3,4-Trimethoxy-phenylalanin sehr, da dann das schwer lösliche Zwischenprodukt, die α -Ureïdo- β -2,3,4-trimethoxy-phenylpropionsäure zum Teil noch unverändert erhalten bleibt. Ein Teil dieses Körpers löst sich erst in 250

Teilen kalten Wassers (was die Trennung von der sehr leicht löslichen Aminosäure erleichtert), und schmilzt bei 189° unter Zersetzung.

I. 0,3789 gr Subst. verbrauchten nach <i>Kjeldahl</i> 25,7 cm ³ 0,1-n. HCl	
II. 0,0346 gr Subst. gaben nach <i>van Slyke</i> bei 714 mm und 18° 2,9 cm ³ N ₂	
C ₁₃ H ₁₅ O ₆ N ₂ Gesamtstickstoff	Aminostickstoff
Ber. N 9,40%	Ber. N 4,70%
Gef. „ 9,50%	Gef. „ 4,52%

2,3,4-Trioxy-phenylalanin: (Formel IV). 20 gr 2,3,4-Trime-thoxy-phenylalanin werden in 200 cm³ frisch destillierter Jodwasser-stoffsäure (nach *Zeisel*, d = 1,70) gelöst und unter Rückfluss auf 140 bis 150° (Badtemperatur) erhitzt. Nach 2 Stunden ist die Methyl-jodidentwicklung beendet. Man entfernt die unverbrauchte Jodwasser-stoffsäure durch Destillation, nimmt den trockenen Rückstand in 100 cm³ Wasser auf, schüttelt mit Äther beigemengtes Jod aus, dampft wieder ein und wiederholt die ganze Operation. Nach abermaligem Eindampfen löst man den Rückstand, welcher aus dem Jodhydrat des 2,3,4-Trioxy-phenylalanins besteht, in genau 100 cm³ Wasser. Die Isolierung der freien Aminosäure — welche in Gegenwart von Mineral-säuren Silbersalze nicht reduziert — aus der wässrigen Lösung ihres jodwasserstoffsäuren Salzes wird zweckmässig folgendermassen durch-geführt. Man säuert mit Schwefelsäure an, und fällt durch Zusatz von Silbersulfatlösung alles Jodion aus. (Die nötige Menge Silbersulfat bestimmt man am besten in einem Vorversuch). Schliesslich versetzt man mit der berechneten Menge Bariumhydroxydlösung zur Entfernung von Sulfation und filtriert von Silberjodid und Bariumsulfat ab. Das klare Filtrat wird im Vakuum bis zur Krystallisation des 2,3,4-Trioxy-phenylalanins eingeeengt. Man saugt ab, wäscht das Produkt mit wenig Alkohol und Äther. Ausbeute: 11,7 gr oder 72%. Das Produkt ist in 36 Teilen kalten und 8,5 Teilen heissen Wassers löslich. Man krystalli-siert aus der 10-fachen Menge ausgekochten Wassers um und arbeitet zur Verhinderung einer Oxydation unter Kohlendioxydatmosphäre. Das reine Produkt schmilzt unter Zersetzung bei 225°.

I. 0,010363 gr Subst. gaben 0,019332 gr CO ₂ und 0,005093 gr H ₂ O	
II. 0,1233 gr Subst. gaben 0,2292 gr CO ₂ und 0,0564 gr H ₂ O	
III. 0,004653 gr Subst. gaben 0,278 cm ³ N ₂ (korr., 17°, 729 mm)	
C ₉ H ₁₁ O ₅ N (Molekulargewicht: 213,1)	Ber. C 50,68 H 5,21 N 6,57%
	Gef. I. „ 50,89 „ 5,50% —
	II. „ 50,71 „ 5,12% —
	III. — „ — „ 6,75%

2,3,4-Trioxy-phenylalanin krystallisiert in derben kurzen Nadeln Suspendiert man die Substanz in Wasser, dann löst sie sich sofort voll-ständig, sowohl nach Zusatz von wenig Ammoniumhydroxyd, als auch bei Zugabe von verdünnter Mineralsäure. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus deutlich sauer. Sie gibt mit Diazobenzolsulfosäure eine intensiv rotorange, mit *Millons* Reagens eine schwach rote Färbung. Mit Mercurichloridlösung entsteht erst nach Zusatz von Natrium-

carbonat ein rotbrauner flockiger Niederschlag. Die Aminosäure vermag eine Silbernitratlösung schon in der Kälte sofort zu reduzieren. Gibt man zu einer sehr verdünnten Lösung von 2,3,4-Trioxy-phenylalanin wenig 1-proz. Ferrichlorid, dann erhält man eine bleibende Blaufärbung, welche durch Zusatz von Sodalösung in violett umschlägt. Lässt man die wässrige Lösung an der Luft stehen, dann wird sie langsam gelb, während schon in schwach alkalischem Medium in kürzester Zeit Braunfärbung eintritt.

Ganz entsprechend gestaltete sich die Synthese des isomeren 3,4,5-Trioxy-phenylalanins. Da sich die Darstellung dieses Produktes vollständig derjenigen des 2,3,4-Trioxy-phenylalanins anschmiegt, und sich die einzelnen Körper in ihren Eigenschaften, Reaktionen und Löslichkeitsverhältnissen (ausgenommen das 3,4,5-Trioxy-phenylalanin) vollständig ähnlich sind¹⁾, begnügen wir uns mit einer knappen Charakteristik der einzelnen Verbindungen.

Ausgangspunkt war der Trimethyläther des Gallusaldehyds, welcher nach der Synthese von *E. Späth*²⁾ dargestellt wurde.

1) 1,2,3-Trimethoxy-5-benzal-hydantoin:

Feine kanariengelbe Nadeln, welche sich bei 250⁰—260⁰ zersetzen ohne zu schmelzen. Ausbeute: 62%.

0,2214 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 16,1 cm³ 0,1-n. HCl
 $C_{13}H_{14}O_5N_2$ Ber. N 10,07%
 Gef. „ 10,19%

2) 1,2,3-Trimethoxy-5-benzyl-hydantoin:

Weisse, lange Säulen, Smp. bei 172⁰. Ausbeute: 61%.

0,2059 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 14,95 cm³ 0,1-n. HCl
 $C_{13}H_{16}O_5N_2$ Ber. N 10,0%
 Gef. „ 10,17%

3) 3,4,5-Trimethoxy-phenylalanin:

Feine Nadeln, welche bei 220⁰ unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 87,5%.

I. 0,2081 gr Subst. gaben nach *van Slyke* 20,3 cm³ N₂ (18⁰ und 715 mm)
 II. 0,2492 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 9,6 cm³ 0,1-n. HCl
 $C_{12}H_{17}O_5N$ Ber. N 5,50%
 Gef. „ 5,26; 5,39%

¹⁾ Immerhin ist die Beobachtung erwähnenswert, dass ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspan in den Dämpfen des im Glühröhrchen erhitzten 2,3,4-Trioxy-phenylalanins rot wird, 3,4,5-Trioxy-phenylalanin diese Reaktion aber nicht zeigt, und ein gleicher Unterschied zwischen 2,5-Dioxy-phenylalanin und 3,4-Dioxy-phenylalanin ebenfalls zu Tage tritt. Es scheint also, dass für das Zustandekommen der Fichtenspanreaktion in diesem Falle eine zur Seitenkette o-ständige OH-Gruppe notwendig ist.

²⁾ M. 40, 140 (1919).

Erhitzt man dieses Produkt über den Schmelzpunkt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, nimmt mit Alkohol auf und versetzt mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure, dann entstehen lange gelbe Nadeln, welche bei 217° schmelzen, entsprechend dem von *E. Späth* dargestellten Pikrat des Mezcalins¹⁾, des 3,4,5-Trimethoxy-phenyläthylamins.

4) 3,4,5-Trioxy-phenylalanin:

Derbe stumpfe Säulen, schmelzen bei 290° unter Zersetzung. Ausbeute: 60%.

0,2407 gr Subst. gaben 0,4475 gr CO₂ und 0,1105 gr H₂O

0,2034 gr Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 9,42 cm³ 0,1-n. HCl

C₉H₁₁O₅N Ber. C 50,68 H 5,21 N 6,57%

Gef. „ 50,72 „ 5,12 „ 6,48%

Zum Unterschied von 2,3,4-Trioxy-phenylalanin ist dieses Produkt viel schwerer löslich, denn ein Teil löst sich erst in 400 Teilen kalten oder 80 Teilen heißen Wassers. Diese Schwerlöslichkeit, sowie der hohe Zersetzungspunkt des 3,4,5-Trioxy-phenylalanins lassen eine gewisse Ähnlichkeit dieses Produktes mit 3,4-Dioxy-phenylalanin erkennen. Hingegen ist bemerkenswert und wichtig, dass sich *beide isomere Trioxy-phenylalanine in biologischer Hinsicht von 3,4-Dioxy-phenylalanin unterscheiden, indem sie beide zur charakteristischen Reaktion auf das Pigmentbildungsferment — die Dopa-Oxydase — welche Br. Bloch²⁾ für das 3,4-Dioxy-phenylalanin festgestellt hat, nicht befähigt sind.*

Die Verbrennungsanalysen wurden in liebenswürdiger Weise von Hrn. Dr. *H. Sommer*, Zürich, ausgeführt, dem wir für seine Bemühungen bestens danken.

Zürich, Dermatologische Klinik der Universität.

Polysaccharide XXV³⁾. Über die Methylierungsprodukte der Reservecellulose (Lichenin)

von *P. Karrer* und *K. Nishida*.

(15. II. 24.)

Durch die bisherigen Untersuchungen unseres Laboratoriums ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass das Lichenin oder die Reservecellulose mit der gewöhnlichen Gerüstcellulose chemisch nahe verwandt ist. Es ist aber erwünscht, durch weiteres experimentelles Material einen

¹⁾ M. 40, 146 (1919).

²⁾ H. 98, 226 (1917).

³⁾ XXIV. Mitteilung. Helv. 7, 159 (1923).

noch genaueren und tieferen Vergleich der beiden Cellulosearten in bezug auf ihren chemischen Aufbau zu ermöglichen. Daher sind im hiesigen Laboratorium verschiedene derartige Arbeiten begonnen worden; über die eine, die Methylierung des Lichenins, berichten wir heute.

Da die Methylierungsprodukte des Lichenins mit denjenigen der Baumwolle zu vergleichen waren, haben wir uns der nämlichen Methylierungsmethoden bedient, die zuerst von *Denham*¹⁾ zur Methylierung der Baumwoll-cellulose angewandt worden sind.

Übereinstimmung besteht in den Angaben der verschiedenen Forscher, die sich mit der Methylierung der Baumwoll-cellulose schon befasst haben, darin, dass Baumwolle nach dem erschöpfenden Methylieren mittelst Dimethylsulfat und Alkali im Maximum 42—43% Methoxyl enthält (*Irvine* und *Hirst*²⁾, *K. Hess* und Mitarbeiter³⁾). Eine Trimethyl-cellulose, deren Methoxylgehalt 45,6% betragen müsste, ist dagegen nicht zu gewinnen (*E. Heuser* und *W. v. Neuenstein*⁴⁾, *Irvine* und *Hirst*²⁾, *K. Hess*³⁾).

Als wir 40 gr Lichenin mit Dimethylsulfat und Alkali methylierten⁵⁾, kamen wir, unter Verwendung von 380 gr Dimethylsulfat und 800 cm³ Natriumhydroxyd (ca. 15-proz. Lösung) für jede Methylierungsoperation, nach 8 Methylierungen zu einem Methylo-lichenin mit 39,5% OCH₃. Vier weitere, analog ausgeführte Methylierungen, erhöhten diesen Wert auf 41,3%.

4-mal methyliertes Lichenin: OCH ₃ -Gehalt gef.	37,7;	37,8;	37,2%
8 „ „ „ „ „ „	39,3;	39,0;	39,6%
12 „ „ „ „ „ „	41,3;	41,5%	

10 gr Methylo-lichenin mit 41,3% Methoxyl wurden hierauf in Anlehnung an das an methylierter Baumwolle erprobte Verfahren von *Denham* in 100 cm³ 96-proz. Alkohol gelöst, mit 48 gr Dimethylsulfat in 200 cm³ Äther und 100 cm³ 15-proz. Natronlauge 3 Stunden weiter methyliert und diese Operation 8-mal wiederholt. Dabei stieg der Methoxylgehalt des Lichenins nur noch sehr wenig auf 41,95% und blieb dabei stehen. Auch vier 9-stündige Methylierungen mit Silberoxyd und Methyljodid (in welchem Methyl-lichenin löslich ist) steigerte den Methoxylgehalt nicht über 41,9%.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die Reservecellulose (Lichenin) bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali gleichviel Methoxyl aufnimmt wie die Gerüstcellulose (Baumwolle) und zwar rund 42,0%. Darin sehen wir eine weitere, vollkommene Analogie zwischen diesen beiden Cellulosearten.

Die methylierte Reservecellulose (Lichenin) mit Methoxylgehalt von 39,6—42% ist in kaltem Wasser kolloidal, aber klar, löslich. Beim

¹⁾ Soc. 119, 77 (1921).

²⁾ Soc. 123, 529 (1923).

³⁾ A. 435, 77 (1923).

⁴⁾ Cellulosechemie 3, 89 (1922).

⁵⁾ Es sind 4 Versuchsreihen gemacht worden.

Erhitzen tritt wieder Ausflockung ein, wie es *Karrer* und *Nägeli* seinerzeit an den Methylierungsprodukten der Stärke¹⁾ und *E. Heuser*²⁾ an den Methyläthern der Hydrocellulose beobachtet haben. In vielen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Bromoform, Äther, Alkohol, Aceton löst sich methyliertes Lichenin leicht. Diese Löslichkeitsverhältnisse, besonders auch die in Wasser, erinnern stärker an diejenigen der methylierten Hydrocellulose als der methylierten Baumwolle. Doch besteht ein wesentlicher Unterschied darin, dass unsere Reservecellulose-äther in allen Fällen kolloid gelöst sind und z. B. in Wasser und Bromoform keine messbare Gefrierpunktsdepression auslösen, während *E. Heuser* und *G. Jayme*³⁾ angeben, dass methylierte Hydrocellulose in Wasser den Schmelzpunkt herabsetzt.

Um die methylierte Reservecellulose mit den Methyläthern der Baumwolle weiter vergleichen zu können, haben wir sie nach dem Verfahren, das *J. C. Irvine* zur Spaltung der Methyl-cellulose benutzt hatte, d. h. durch Erhitzen mit 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure, zu den methylierten Methylglucosiden aufgespalten. Unsere Erfahrungen mit dieser sehr brauchbaren Methode bestätigen *Irvine's* Angaben in mehrfacher Beziehung; in einigen wesentlichen Punkten sind wir anderer Ansicht.

Irvine und *Hirst* haben eine Methyl-cellulose mit 43,1% OCH_3 zu den methylierten Methylglucosiden verseift und behaupten, dabei 83,3% 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid (OCH_3 -Gehalt 52,3—52,5%), 10,5% einer Mischung von 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid (OCH_3 -Gehalt 47,0%) mit Dimethyl-methylglucosid und 5,1% tiefer methylierten Rückstand erhalten zu haben. Das 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid soll hierauf durch Verseifung in 86% Ausbeute 2,3,6-Trimethylglucose ergeben haben, woraus der Schluss gezogen wurde, dass die Cellulose ganz aus Cellobiosebindungen bzw. Konfigurationen bestehe.

Eine Trimethyl-cellulose hat theoretisch 45,6% Methoxyl, eine Dimethyl-cellulose 32,6%. Ein Cellulose-methyläther mit 43,1% Methoxyl, wie ihn *Irvine* und *Hirst* benützten, kann daher theoretisch nur 80—81% „Trimethyl-cellulose“ enthalten und daher auch nicht zu grösserer Ausbeute an 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid führen⁴⁾. Die letztere Verbindung, ein nicht krystallisierendes Öl, wohl nicht ganz rein, da das reine 2,3,6-Trimethyl- β -methylglucosid nach *Schlubach* und *Moog*⁵⁾ krystallisiert, gab *Irvine* in 86% Ausbeute die krystallisierte 2,3,6-Trimethylglucose, die, in diesem Reinheitsgrad gewogen,

¹⁾ Helv. 4, 192 (1921).

²⁾ Cellulosechemie 3, 94 (1922). Vergl auch: La Revue des Produits chimiques 1920, 535.

³⁾ B. 56, 1242 (1923).

⁴⁾ *Irvine's* Angabe lautet: 83,3% reines Trimethyl-methylglucosid und 16,6% einer Mischung mit 40% Trimethyl-methylglucosid-gehalt.

⁵⁾ B. 56, 1957 (1923).

noch einen etwas zu tiefen Schmelzpunkt zeigte. Aus der Kombination dieser Angaben muss man den Schluss ziehen, dass die Methylierung der Cellulose vielleicht etwas mehr wie 60%, aber keineswegs 100% Cellobiosebindungen in der Cellulose angezeigt hat, also ungefähr gleich viel wie die Acetolyse der Cellulose¹⁾.

Durch die Spaltung acetylierter Cellulose mit Phosphorpentabromid, die zur Aceto-1,6-dibromglucose führte, glaubten *Karrer* und *Smirnoff* den Nachweis erbracht zu haben, dass in der Cellulosemolekel 1,6-glucosidische Bindungen, also Maltose- oder „Isomaltose“-gruppierungen enthalten sind. *Irvine* sucht diese Auffassung dadurch zu entkräften, dass er angibt, das Nichtvorhandensein der 2,3,5-Trimethylglucose unter den Spaltungsprodukten methylierter Cellulose spreche dagegen. Wir halten diesen Hinweis nicht für gerechtfertigt, da nicht einmal aus methylierter Stärke, die ganz aus Maltoseresten sich aufbaut, die 2,3,5-Trimethylglucose gewonnen wird.

Die Spaltung des Methyl-lichenins (42% OCH₃) führten wir durch Erhitzen mit 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure aus, wie *Irvine* und *Hirst* die Hydrolyse der methylierten Cellulose. Das Reaktionsprodukt, die Mischung der Methylglucoside, wurde im Hochvakuum destilliert und dabei in folgenden 4 Fraktionen aufgefangen; sie stammen aus 13,45 gr methyliertem Lichenin (OCH₃-Gehalt 41,9%). Zum Vergleich setzen wir die Zahlen darunter, die *Irvine* und *Hirst* bei den analogen, aus Baumwolle stammenden Fraktionen erhalten haben:

Aus 13,45 gr Methyl-lichenin:

2,9179 gr, Sdp. 119–121°, %OCH ₃ : 52,4,	$n_D^{15} = 1,4590$	$\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_D = +64,5^0 \text{ (Wasser)} \\ [\alpha]_D = +67,5^0 \text{ (Methylalk.)} \end{array} \right.$
5,9131 „ „ 121°, „ 50,9,		
3,0427 „ „ 121–128°, „ 48,5,		
1,5115 „ „ 127–129°, „ 43,7,	$n_D^{15} = 1,4625$	
13,3852 gr		

Aus methylierter Baumwolle:

8,6%, Sdp. 115°, %OCH ₃ : 52,3,	$n_D = 1,4591$	$\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_D = +63,0^0 \text{ (Wasser)}^2) \\ [\alpha]_D = +66,5^0 \text{ (Alkohol)}^2)3) \end{array} \right.$
74,7%, „ 115–118°, „ 52,5,	$n_D = 1,4590$	
11,5%, „ 120–130°, „ 47,0,	$n_D = 1,4665$	
5,1%, „ Rückstand		

Unsere Mischung der Methylglucoside ging bei der Destillation bis zum letzten Tropfen über. Das Gewicht sämtlicher Fraktionen ist gleich gross wie dasjenige des Ausgangsmaterials; da es infolge der Glucosidifizierung theoretisch um ca. 15% zunehmen sollte, so beträgt der Substanzverlust während der Spaltung und der Destillation ca. 1,9 gr.

¹⁾ *P. Karrer*, *Helv.* **4**, 176 (1921); *K. Freudenberg*, *B.* **54**, 768 (1921).

²⁾ *Soc.* **121**, 1222 (1922).

³⁾ Eine andere Messung hat 72,0⁰ ergeben. *Soc.* **123**, 529 (1923).

Die Methoxylgehalte, Siedepunkte, Brechungsindices und spezifischen Drehungen der Fraktionen, die aus Methylo-lichenin einerseits, aus methylierter Baumwolle andererseits durch glucosidifizierende Spaltung gewonnen worden sind, zeigen so grosse Ähnlichkeit, dass kaum daran gezweifelt werden kann, dass hier analoge Produkte vorliegen; der Versuch ist eine weitere Stütze für die Cellulosenatur des Lichenins.

Im Methoxylgehalt steht unsere zweite Fraktion ca. 1,7% unter demjenigen, welcher sich für ein Trimethylglucose-glucosid ausrechnen würde (52,6%); es müssen darin bereits kleine Mengen Dimethylglucose-glucosid (OCH_3 -Gehalt 41,8%), das in der letzten Fraktion überwiegt, enthalten sein. Bei der Siedepunktsdifferenz von nur 9 bis 10° halten wir eine glatte Trennung der Glucoside in einmaliger Destillation für sehr schwierig.

Schliesslich haben wir die zweite Glucosidfraktion mit wässriger Salzsäure verseift, und dabei die krystallisierte 2,3,6-Trimethylglucose erhalten, die *Irvine* und *Hirst* auch bei der Spaltung ihrer aus Baumwolle gewonnenen höchsten Glucosidfraktion isolierten. Unsere Ausbeute an wirklich reinem Produkt (Smp. 116°) ist aber bedeutend niedriger wie 85%. Wir haben überhaupt nicht den Eindruck, dass in den Glucosidfraktionen I und II schon ganz einheitliche Körper vorliegen.

Aber im allgemeinen verlief die Methylierung des Lichenins so ähnlich wie die an der Baumwolle beschriebene, dass sie zu einer wesentlichen Stütze wird für die Auffassung, die im Lichenin eine mit der Gerüstcellulose nahe verwandte Celluloseart sieht.

Experimentelles.

Methylierung des Lichenins.

40 gr pulverisiertes Lichenin wurden mit 800 cm^3 15-proz. Natronlauge übergossen, in denen sie sich nach gründlichem Durchmischen kolloidal lösten. Darauf liess man langsam und unter stetem Rühren 380 gr Dimethylsulfat eintropfen, wobei Erwärmung sich bemerkbar machte. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit den gleichen Mengen Natronlauge und Dimethylsulfat die Methylierung wiederholt. Die Reaktion der Flüssigkeit blieb stets alkalisch. Gewöhnlich flockt ein Teil des methylierten Lichenins während der Operation aus.

Zur Isolierung des Methylierungsproduktes neutralisieren wir die Flüssigkeit genau und erhitzen sie dann zum Sieden. Dabei fällt das methylierte Lichenin, das in heissem Wasser viel weniger löslich ist als in kaltem, aus. Man nutschts heiss ab und wäscht gründlich mit kochendem Wasser. Dann muss das gewaschene Methylo-lichenin schnell von der Nutsche entfernt werden, da es andernfalls beim Erkalten infolge des noch anhaftenden Wassers schmierig wird. Es kann nun ohne weiteres zu neuer Methylierung benutzt werden.

Für die Analysen haben wir die Methyl-licheninpräparate durch 4- bis 6-maliges Umlösen gereinigt; das heisst, sie wurden jeweilen in kaltem Wasser gelöst und durch Aufkochen dieser Lösung wieder ausgefällt. Die Methode entfernt Asche vollkommen. Schliesslich wird die wässrige Lösung in dünner Schicht (etwa auf einem grösseren Uhrglas) auf dem Wasserbad eingedampft und das methylierte Produkt nach dem Ablösen bei 110° im Vakuum getrocknet. Es stellt so eine biegsame Masse dar, die sich kaum pulverisieren lässt. Ausbeute nach 10-maliger Methylierung 41,5 gr Methyl-lichenin.

Der Methoxylgehalt nahm durch die fortschreitende Methylierung in folgender Weise zu:

Nach 4-maliger Methylierung:	4,897 mgr Subst. gaben	13,990 mgr Ag.J;	OCH ₃ =37,7%
	5,448	15,615	OCH ₃ =37,8%
.. 8	4,119	12,264	OCH ₃ =39,3%
	4,708	14,141	OCH ₃ =39,6%
.. 12	4,410	13,786	OCH ₃ =41,3%
	4,485	14,104	OCH ₃ =41,54%

Zur Weitermethylierung wurden 10 gr Methyl-lichenin in 100 cm³ 96-proz. Alkohol gelöst, 100 cm³ 15-proz. Natronlauge und 48 gr in 200 cm³ Äther gelöstes Dimethylsulfat zugesetzt und die Mischung 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Alkohol-Ätherschicht, die das Methyl-lichenin enthält, wird jetzt abgetrennt, eingedampft und der Rückstand in gleicher Art noch 4-mal methyliert. Schliesslich wird das Reaktionsprodukt durch mehrmaliges Umlösen aus kaltem-heissem Wasser gereinigt und getrocknet. Der Methoxylgehalt war nur noch unbedeutend gestiegen:

Die Substanz war aschefrei.

4,555 mgr Subst. gaben	14,395 mgr Ag.J;	OCH ₃ 41,95%
4,630 mgr Subst. gaben	14,617 mgr Ag.J;	OCH ₃ 41,71%

Zur Sicherheit haben wir dieses Produkt, das also im ganzen schon 16 Methylierungen hinter sich hatte, noch 4-mal mit Alkohol-Äther-Zusatz methyliert. Die Methoxylbestimmung ergab hierauf:

Substanz aschefrei.

4,461 mgr Subst. gaben	14,117 mgr Ag.J;	OCH ₃ 41,76%
0,007410 gr Subst. gaben	0,014095 gr CO ₂ und	0,005420 gr H ₂ O
0,006840 gr Subst. gaben	0,013160 gr CO ₂ und	0,004940 gr H ₂ O
Für ein Methyl-lichenin von 42% OCH ₃	Ber. C 52,18	H 7,7%
	Gef. .. 51,9;	52,4 .. 8,1; 8,0%

Jetzt versuchten wir noch durch Methyljodid und Silberoxyd eine Weitermethylierung zu bewirken. 5 gr 20-mal methyliertes Lichenin mit 41,8—41,9% OCH₃ wurden mit 32,3 gr (14 Mol) Methyljodid, *in dem sie sich klar auflösen*, gemischt, 10 gr (7 Mol) Silberoxyd zugefügt und 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht; nach einer neuen Zugabe von 16,2 gr Methyljodid und 5 gr Silberoxyd erhitzt man abermals 8 Stunden. Nachher destillieren wir das unverbrauchte Methyljodid ab und extrahieren den Rückstand mit Äther, der das Methyl-lichenin

vollständig aufnimmt. Das wieder gewonnene Methyl-lichenin wird aus kaltem-heissem Wasser in der oben beschriebenen Weise wiederholt umgelöst, getrocknet und analysiert:

4,555 gr Subst. gaben 14,395 mgr AgJ; $\text{OCH}_3 = 41,95\%$
 4,330 gr Subst. gaben 13,617 mgr AgJ; $\text{OCH}_3 = 41,55\%$

Zwei weitere Methylierungen mit Methyljodid und Silberoxyd erhöhten den Methoxylwert auch nicht mehr (Gef. $41,87\%$ OCH_3), so dass Methyl-lichenin mit ca. $42,0\%$ OCH_3 die höchste Methylierungsstufe dieses Kohlenhydrates zu sein scheint. (24 Methylierungen.)

Das Präparat ist löslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Bromoform, Alkohol, Ligroin und Äther. Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes in Bromoform und Wasser verliefen negativ; eine Schmelzpunktsdepression liess sich nicht beobachten.

Spaltung von Methyl-lichenin.

13,455 gr methyliertes Lichenin mit $41,9\%$ Methoxylgehalt wurden 50 Stunden mit 180 cm^3 1-proz. absolut-methylalkoholischer Salzsäure in 3 Bombenröhren auf 100° erhitzt, hierauf weitere 50 Stunden auf 130° . Man neutralisiert jetzt die Flüssigkeit mit Silbercarbonat, entfärbt mit wenig Kohle, verdampft das Filtrat unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad und trocknet den Rückstand im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° (20 Stunden). Dann haben wir ihn im Hochvakuum der Langmuir-Jayez-Pumpe destilliert und dabei die folgenden Fraktionen aufgefangen:

I. Fraktion	Kp	119—121°	Ausbeute	2,9179 gr
II. „	„	121°	„	5,9131 gr
III. „	„	121—128°	„	3,0427 gr
IV. „	„	127—129°	„	1,5115 gr

Rückstand blieb nicht zurück. Die ersten 3 Fraktionen waren farblos, die letzte sehr schwach gelblich.

Methoxylbestimmungen:

I. Fraktion:	4,154 mgr Subst.	gaben	16,500 mgr AgJ;	$\text{OCH}_3 = 52,45\%$
II. „	4,161 „ „	„	16,062 „ „	$\text{OCH}_3 = 50,90\%$
III. „	3,884 „ „	„	14,264 „ „	$\text{OCH}_3 = 48,50\%$
IV. „	4,151 „ „	„	13,744 „ „	$\text{OCH}_3 = 43,70\%$

Bestimmung der Brechungsindices und spez. Drehungen:

I. Fraktion	$n_D^{15} = 1,4590$	$\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_D = + 64,54^\circ \text{ in Wasser} \\ [\alpha]_D = + 67,5^\circ \text{ in } \text{CH}_3\text{OH} \end{array} \right.$
IV. „	$n_D^{15} = 1,4625$	$[\alpha]_D = + 90,3^\circ \text{ in Wasser}$

Verseifung der Trimethyl-methylglucosid-fraktion II.

4 gr wurden mit 150 cm^3 5-proz. wässriger Salzsäure 4 Stunden am Rückfluss gekocht, die Lösung hierauf mit Bariumcarbonat neutralisiert und nach der Filtration im Vakuum zur Trockene verdampft. Den Rückstand extrahierten wir mit trockenem Äther und liessen diesen eindunsten. Der zurückbleibende Syrup gab nach dem Impfen mit

2,3,6-Trimethylglucose und längerem Aufbewahren im Exsiccator neben nicht erstarrendem Öl eine reichliche Krystallisation von 2,3,6-Trimethylglucose, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther die folgenden Konstanten aufwies: Smp. 116^o.

$[\alpha]_D$ in Methylalkohol +95,5^o, nach Zufügen eines Tropfens konz. Salzsäure Abnahme der Drehung auf $[\alpha]_D = +65^o$.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

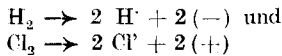
Die Diffusionsgaselektrode

von Alfred Schmid.

(16. II. 24.)

Schon seit der Entdeckung der Gaselemente (Gasketten) durch Grove¹⁾ 1839 war der Weg eröffnet, das in der Elektrochemie wichtige Problem der Brennstoffelemente durch Gasketten zu lösen. Am aussichtsreichsten erschien hierbei die Wasserstoff-Chlorkette, welche namentlich von F. Foerster in Dresden bearbeitet wurde²⁾.

In der Wasserstoff-Chlorkette (auch Chlorknallgaskette genannt) soll die Reaktionswärme des Vorganges $H_2 + Cl_2 = 2 HCl + 44000 \text{ cal.}$ nach Möglichkeit in elektrische Energie umgewandelt werden, entsprechend dem Schema:



Die Aufgabe zerfällt in zwei Teile, erstens in die elektromotorische Betätigung des Wasserstoffs, zweitens in die elektromotorische Betätigung des Chlors, wobei letztere die einfachere ist, da Chlor sich ohne Vermittlung eines Katalysators elektromotorisch betätigt. Da Wasserstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen elektromotorisch nicht direkt wirksam ist, muss derselbe durch einen Katalysator aktiviert werden, wozu nur die Elemente der Edelmetallgruppen mit Ausnahme des Osmiums in Betracht kommen.

Bisher wurde eine Wasserstoff-Chlorkette nach folgenden Prinzipien aufgebaut: Wasserstoff wird im Kathodenabteil an Platinmohr vorbeigeleitet, während Chlor in dem davon durch Tonzellen getrennten Anodenabteil durch Vorbeileiten an Kohle elektromotorisch wirksam ist. Unter Beibehaltung dieser Prinzipien versuchte Foerster den Nutzeffekt der Anordnung dadurch zu steigern, dass er erstens die Durchleitungsgeschwindigkeit der Gase erhöhte und zweitens die Ober-

¹⁾ Ph. Mag. [3] 14, 129 (1841).

²⁾ Vergl. A. Nobis, Diss. Dresden 1909; H. Stoetzer, Dipl. Arb. Dresden 1911.

flächen der Elektroden vergrösserte; und zwar durch Anwendung von angesägten Kohlen, wobei die Kathode mit Platinmohr überzogen war. Die Wirksamkeit einer so gebauten Chlorkohlenanode ist sehr gross, da das Chlor sich im Elektrolyten löst und von dort aus leicht elektromotorisch wirkt. Die Wirksamkeit an der Wasserstoffelektrode ist sehr schlecht, da der Wasserstoff sich nur dort betätigt, wo gleichzeitig die drei Phasen: Elektrolyt-Gas-Metall zusammenkommen.

Da der Wasserstoff beim Vorbeistreichen an dem eintauchenden, benetzten Teil der Elektrode kaum aufgenommen wird, und dadurch kaum wirksam ist, findet die Hauptreaktion an der Stelle statt, an welcher die Kohle in die Flüssigkeit taucht, d. h. gleichzeitig Gas und Elektrolyt berührt, und zwar ist dort der Mechanismus so, dass der Wasserstoff an dem trockenen Teil des Platinmohrs aufgenommen wird und durch Diffusion in demselben an die benetzten Teile gelangt, woselbst er elektromotorisch wirksam wird.

Dass dies geschieht, kann man folgendermassen nachweisen: Man taucht bei einer Wasserstoffelektrode das platinirte Platinblech immer tiefer in den Elektrolyten ein, bis schliesslich die unbenetzte Oberfläche des Blechs sehr klein wird. Dabei beobachtet man, dass, wenn dieselbe unter ein bestimmtes Minimum sinkt, die Stromlieferung trotz des vorbeiperlenden Wasserstoffs praktisch aufhört.

Auf dieser Beobachtung wurde nun die neue Wasserstoffelektrode aufgebaut. Im Platinmohr liegt ein besonderer Zustand des Metalls vor, der kraft seiner Porosität grosse Mengen Wasserstoff aufnehmen kann. Diesen Vorgang nennen wir Absorption und die Fortleitung des Gases durch die Kapillaren des Platins: Kapillardiffusion. Gleichzeitig findet bei der Berührung von Wasserstoff und Platin eine echte Lösung im Sinne *van't Hoff's* statt, die so zu verstehen ist, dass sich die Wasserstoffmolekeln mit den feinsten Teilen des Mohres legieren, dies nennen wir Okklusion und die Fortbewegung des Wasserstoffs durch diese echte Lösung: Molekulardiffusion.

Beide Vorgänge finden immer gleichzeitig statt, sind jedoch in ihrem Wesen stark zu unterscheiden, und beide sind zur Betätigung einer Wasserstoffelektrode notwendig. Die Absorption und Kapillardiffusion dienen zur Aufnahme und Fortleitung des Wasserstoffs an die aktiven Stellen, die Okklusion und Molekulardiffusion dienen zur elektromotorischen Aktivierung.

Eine fruchtbare Anwendung dieser beiden Prinzipien gewann dadurch neue Bedeutung, dass ich zeigen konnte, dass diese beiden Eigenschaften des Platins nicht nur dem Platinmohr eigen sind, sondern mehr oder weniger allen Platinzuständen, mit Ausnahme des rein krystallinen Platins, bei welchem die Absorption den niedersten Wert erreicht. Auf dem Wege der elektrolytischen Abscheidung ist es gelungen, Platin in metallischer Form zu gewinnen, welches jedoch trotz des metallischen Zustandes grosse Absorptionsfähigkeit zeigt, d. h. mit mikroskopischen

Poren durchsetzt ist, was durch mikrographische Schlitze nachgewiesen wurde.

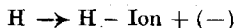
Eine solche elektrolytisch abgeschiedene Platinhaut ist also, obwohl sie metallischen Glanz zeigt, mikroskopisch porös, und sie lässt Wasserstoff in grossen Mengen durch Kapillardiffusion diffundieren.

Dies ermöglichte den Bau einer neuen Elektrode, welche folgende Anordnung zeigt:

Eine solche mikroskopisch-poröse Platinhaut wird auf eine hohle poröse Kohlenunterlage elektrolytisch abgeschieden. Der Wasserstoff wird nun von innen zugeleitet, und der Strom an der Kohle abgenommen. Die Poren im Platin sind so eng, dass die Flüssigkeit nicht eindringt, während das Gas in grossen Mengen an die aktive Oberfläche gelangt.

Es sei noch einmal wiederholt, dass der Wasserstoff nicht auf dem Wege der echten Lösung durch die Haut gelangt, sondern durch Kapillardiffusion, und sich erst dann durch Lösung im Metall an der Oberfläche elektromotorisch betätigt. Durch die Kapillardiffusion in dieser Platinhaut wird der Wasserstoff von innen her in grossen Mengen in ihr aufgenommen und dem Platin eine grösste Oberfläche zur Lösung des Gases im Metall geboten.

Eine solche Elektrode hat dadurch eine grosse Wirksamkeit, und bei gut hergestellten Häuten eine hundertprozentige Ausbeute für den Vorgang:



Die Sättigung einer solchen Elektrode mit Wasserstoff ist so vollkommen, dass selbst freies Halogen im Elektrolyten dieselbe nicht umpolarisieren kann.

Während bei der oben erwähnten alten Anordnung nur der schmale Berührungstreifen zwischen Gas, Platin und Flüssigkeit zur Zone wurde, ist bei der neuen Elektrode, da die Gasphase ins Innere verlegt wurde, und sich Gas- und Flüssigkeitsphase an der platinieren Oberfläche berühren, die ganze Oberfläche aktive Zone. Ähnlich wurde nun eine Chlorelektrode gebaut, bei welcher Chlor von innen in eine poröse hohle Kohle eingeleitet wurde. Das Chlor wird direkt an der Oberfläche der Elektrode elektromotorisch verzehrt, und es gelingt, bei gut konstruierten Elektroden, den Elektrolyten auch bei Dauerbetrieb völlig chlorfrei zu halten.

Die neue Wasserstoff-Chlorkette arbeitet also mit direkter Innenzuleitung beider Gase, ohne Tondiaphragma, also mit minimalem innerem Widerstande und liefert chlorfreie Salzsäure. Hierin liegt die erste naheliegende technische Brauchbarkeit der Elektrode.

Dieselbe kann jedoch zu beliebigen anderen elektrochemischen Kombinationen gebraucht werden und auch zu Reduktionszwecken dienen.

Da die neue Wasserstoffelektrode sehr starke Ströme liefert und auch relativ unempfindlich ist, bot sie das Mittel, zu neuen Spannungs-

messungen verschiedener Ketten, und vor allem zur Messung der Temperaturkoeffizienten derselben.

So wurde das Potential der Wasserstoff-Chlorkette bei 20° C zu 1,360 Volt, das der Wasserstoff-Bromkette zu 1,080 Volt, das der Wasserstoff-Jodkette zu 0,54 Volt bestimmt, gegen eine normale Lösung der entsprechenden Säuren.

Besonders interessant war die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten im Intervall 0—80° C. Dabei wurde gefunden, dass wohl bei der Wasserstoff-Chlorkette der Temperaturkoeffizient von der Temperatur unabhängig an allen Stellen der Temperaturspannungskurve denselben Wert annimmt, während er bei der Wasserstoff-Bromkette und Wasserstoff-Jodkette im Intervall 20—40° C einen etwa viermal kleineren Wert annimmt. In den Intervallen 0—20° und 40—70° ist der Temperaturkoeffizient wieder konstant und bei allen drei Ketten gleich, nämlich:

$$\frac{dE}{dt} = - 0,00100$$

Die Belastungsmöglichkeit einer Wasserstoff-Chlorkette stellte sich auf 200 Milliampere pro 10 cm² kathodischer Oberfläche = 20 Milliampère pro cm².

Bis zu dieser Belastung erfährt die Elektrode keinerlei Polarisierung. Eine Wasserstoffelektrode darf nie unter Polarisierung betrieben werden, da sonst leicht Platin in Lösung geht. Wird die Elektrode jedoch ohne Polarisierung betrieben, so konnte ich nachweisen, dass auch nach Dauerbetrieben von mehreren Wochen kein Platin in Lösung geht. Dies ist für die technische Brauchbarkeit der Elektrode äusserst wichtig. Bei der Chlorelektrode liegt die Stromdichte, die entnommen werden kann, etwa doppelt so hoch, doch darf dieselbe, wenn der Elektrolyt chlorfrei bleiben soll, auch nicht höher belastet werden als ca. 40 Milliampère pro cm². Bis dahin arbeitet die Elektrode ohne Polarisierung.

Mit diesen neuen Elektroden konnte auch auf sehr einfache Weise die Neutralisationswärme mit der *Thomson'schen* Formel gemessen werden. Wird eine Wasserstoff-Chlorkette in einem normalen alkalischen Elektrolyten betrieben, so erhält man einen Spannungsunterschied von 0,5950 Volt, da sich die gesamte Wärme des Neutralisationsvorganges der entstehenden Salzsäure mit der Base elektromotorisch betätigt. Dieser Spannungsunterschied entspricht nun ziemlich genau der nach *Thomson* aus der Wärmetönung des Vorganges $H + OH' = H_2O + 13,74 \text{ cal.}$ zu errechnenden Spannung

$$\frac{E}{n} = \frac{13,740}{23073} = 0,5955 \text{ Volt.}$$

Die genauen Versuche über die Entwicklung der Elektrode und deren Herstellung finden sich in meiner Schrift: *Die Diffusionsgaselektrode. Enke, Stuttgart 1923.*

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Recherches sur la chloruration du butylène et les propriétés du dichlorobutane¹⁾

par E. Briner, J. Hausser et E. de Luserna.

(18. II. 24.)

Les recherches, dont nous résumons les résultats ci-après, ont pour point de départ l'idée de mettre en valeur, en les associant, deux produits, le chlore et l'alcool butylique, pour lesquels on désire actuellement trouver de nouveaux débouchés. Le chlore est moins consommé que l'alcali caustique libéré en même temps dans l'électrolyse des chlorures alcalins. L'alcool butylique est un produit de la fermentation butylique pratiquée dans d'importants établissements, en vue de l'obtention de l'acétone; il se forme ainsi en proportions doubles de celles de l'acétone et se trouve de ce fait en fortes quantités à la disposition du chimiste²⁾.

En cherchant à associer le chlore et l'alcool butylique, nous visions la préparation d'hydrocarbures chlorés, pouvant, ainsi que ceux résultant de la chloruration de l'acétylène, fonctionner comme succédanés du sulfure de carbone ou des benzines pour l'extraction et la dissolution des huiles et des graisses.

Il y avait donc tout d'abord à s'assurer de la possibilité de préparer, dans de bonnes conditions opératoires, des composés chlorés en partant des deux corps sus-indiqués. Pour cette préparation, la voie la plus normale consiste à passer d'abord de l'alcool butylique au butylène. Or, cette transformation, qui est une déshydratation, s'opère très aisément avec d'excellents rendements. Nous avons obtenu ainsi d'assez grandes quantités de butylène avec des rendements de près de 90% en nous servant d'alumine comme catalyseur et en opérant à des températures voisines de 480°. C'est dire qu'un appareillage industriel perfectionné permettrait sans doute de réaliser cette transformation pour ainsi dire quantitativement.

Quant à la chloruration, nous l'avons étudiée dans différentes conditions de marche et, finalement, nous avons reconnu que le mieux était de mettre tout simplement les gaz en présence dans un tube en réglant avec soin le débit du chlore et du butylène. La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur, mais sans explosion, et le produit chloré

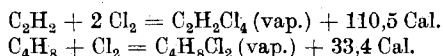
¹⁾ Pour plus de détails, voir thèse *J. Hausser*, Genève, 1924.

²⁾ Nous remercions Monsieur *A. Vernet*, administrateur de la Société Prodor, d'avoir bien voulu nous signaler ce fait. Nous tenons à remercier également les Distilleries des Deux-Sèvres qui ont bien voulu mettre à notre disposition pour nos recherches de l'alcool butylique et du butylène.

ruisselle le long des parois du tube; l'absorption du chlore est ainsi quantitative.

Le produit chloré est presque entièrement formé par du dichlorobutane¹⁾; cette constatation ne nous a d'ailleurs pas étonnés car, ainsi que nous l'avons reconnu, le dichlorobutane se montre très résistant à toute chloruration ultérieure. Considérée du point de vue technique, la chloruration du butylène est donc une opération beaucoup plus aisée que celle de l'acétylène. Pour modérer cette dernière, qui possède un caractère explosif, on est obligé dans l'industrie d'avoir recours à divers procédés plus ou moins compliqués (emploi de pentachlorure d'antimoine ou de masse inerte).

Etant donné l'intensité très différente de ces deux réactions, il nous a paru intéressant de comparer leur tonalité thermique. Une série de déterminations calorimétriques nous a conduits aux deux valeurs qui figurent ci-dessous à la fin des deux équations thermo-chimiques:



La chaleur de chloruration du butylène est donc près de quatre fois plus faible que celle de l'acétylène, ce qui explique son allure relativement modérée.

Le dichlorobutane nous intéressait plus spécialement par ses propriétés industrielles (pouvoir dissolvant, etc.); mais comme ses constantes physiques principales ont été incomplètement établies, nous avons jugé utile de les mesurer; leurs valeurs sont données ci-après:

Température	0°	22,2°	33,9°	55,8°	77,5°	99,5°
Densité	1,144	1,115	1,103	1,080	1,053	1,032
Coefficient de viscosité	0,0515	0,01073	0,00909	0,00707	0,00559	0,00535

Indice de réfraction à 20°: 1,4325.

Point de congélation: Le dichlorobutane ne présente pas un point de congélation fixe; fortement refroidi (en dessous de — 80°) il donne lieu à la formation d'un verre.

Point d'ébullition: Après avoir purifié avec soin une assez forte quantité de dichlorobutane de notre fabrication, nous avons trouvé comme point d'ébullition 114,6—114,8°, sous 730 mm²⁾.

¹⁾ MM. Morgan et Hickinbotten, Soc. 123, 199 (1923), ont préparé aussi par cette méthode du dichlorobutane qui leur a servi de point de départ pour diverses condensations; MM. de Montmollin et P. Matile, Helv. 7, 106 (1924), l'ont obtenu en recevant simultanément du chlore et du butylène dans un flacon contenant de l'eau et muni d'un agitateur.

²⁾ Morgan et Hickinbotten indiquent 115,2—115,5 pour 752 mm. Montmollin et Matile indiquent 121—122° pour 725 mm.

Température d'inflammation: La température d'inflammation, soit la température à laquelle il faut porter le liquide pour qu'il s'enflamme, est de 62°. A cette température le dichlorobutane brûle très lentement. Il ne présente donc pas autant de danger, lorsqu'on le manipule, que le sulfure de carbone ou les benzines.

Pouvoir dissolvant et extractif: Nous l'avons comparé, pour toute une série d'huiles et de graisses, avec celui du sulfure de carbone et du tétrachloréthane. Nous avons reconnu qu'à ce point de vue, le dichlorobutane ne présentait pas d'infériorité vis-à-vis de ces deux autres dissolvants. Il leur est même supérieur pour l'enlèvement des taches.

Toxicité: Il a été signalé¹⁾ que le tétrachloréthane, employé comme dissolvant dans l'industrie des vernis, avait donné lieu à divers cas d'empoisonnements dans les usines. Dans nos manipulations du dichlorobutane, nous n'avons jamais été incommodés pas plus que les personnes travaillant dans le même local.

En ce qui concerne le prix de revient du dichlorobutane, dans les conditions actuelles du marché, il serait supérieur à celui du sulfure de carbone ou des dérivés chlorés de l'acétylène. Mais il ne faut pas oublier que le prix de l'alcool butylique dépend aussi du marché de l'acétone. Si de fortes quantités d'acétone devaient être préparées par le procédé de la fermentation butylique, il se pourrait que l'on eût peut-être intérêt à écouler sous forme de produits chlorés le stock résiduel d'alcool butylique.

Genève, Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université.

¹⁾ Chimie et Industrie. **9**, 711 (1923).

Errata.

Helv. **7**, 128, Zeile 3 von unten, lies 1''a statt 1a.

Helv. **7**, 129, Zeile 5 von oben, lies H 9,09 statt 0,09.

Insektentötende Stoffe VI.

Untersuchungen über Cyclopentanolonderivate und ihr Vergleich mit dem Pyrethrolon

von H. Staudinger und L. Ruzicka.

(17. IV. 22.)

Wie in den vorigen Arbeiten¹⁾ gezeigt wurde, hat das Pyrethrolon so auffallende Eigenschaften, dass infolge davon anfangs die Aufklärung seiner Konstitution erschwert wurde. Wir untersuchten einfache Cyclopentanolonderivate, um diese mit dem Pyrethrolon zu vergleichen und fanden, dass auch diese fast in allen Stücken dieselben Reaktionen wie das Pyrethrolon bzw. Tetrahydro-pyrethrolon aufweisen. Diese Arbeiten waren auch deshalb von Bedeutung, um Grundlagen einer Synthese des Pyrethrolons oder ähnlicher Körper zu schaffen.

Dem Pyrethrolon ähnlich gebaute einfache Ketonalkohole sind auf folgende Weise leicht zugänglich: Durch Kondensation von Glutar-ester bzw. β -Methylglutarestere mit Oxalester erhält man nach den Untersuchungen von *Dieckmann*²⁾ Cyclopentadien-diol-dicarbonester, welche zweibasische Säuren sind, denen also Formel Ia zukommt.

Durch Verseifen mit Schwefelsäure werden diese Produkte, wie schon *Dieckmann* zeigte, in Cyclopentanolonderivate (vergl. Formel III) übergeführt. Bei gelinder Verseifung erhält man die Cyclopentanolonmonocarbonester (Formel IIa), welche einbasische Säuren darstellen.

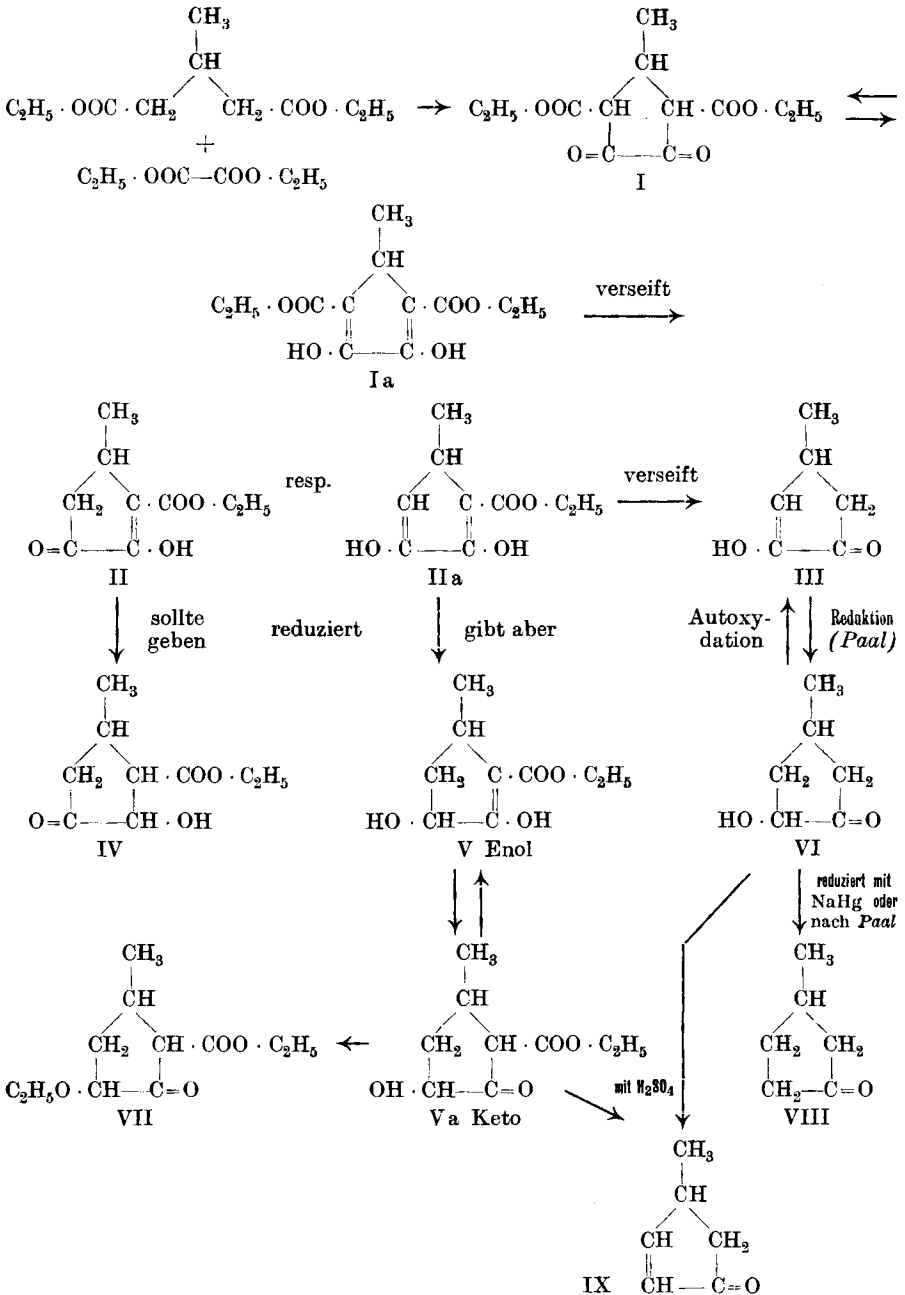
Speziell die Methyl-derivate (aus β -Methylglutarestere) wurden eingehend untersucht, weil sie die Methylgruppe in derselben Stellung enthalten wie das Pyrethrolon.

Durch Reduktion nach der *Paal*'schen Methode lassen sich das einfache Cyclopentanolon und sein Methyl-derivat (Formel III) leicht in Ketonalkohole (Formel VI) überführen. Ebenso werden der Cyclopentanolon-carbonester und sein Methyl-derivat reduziert und so Cyclopentanolon-carbonester erhalten, die nach Formel V gebaut sind.

Man hätte Produkte der Formel IV als Resultat erwarten sollen; dass den Cyclopentanolon-carbonestern aber Formel V resp. Va zukommt, geht daraus hervor, dass sie in Alkali löslich, also sehr schwache einbasische Säuren sind, die Ferrichloridreaktion zeigen und somit noch β -Ketoncarbonester bzw. deren Enolformen darstellen. Danach ist also der Cyclobutenolon-carbonester in der Enolform IIa reduziert worden.

¹⁾ Helv. 7, 177 ff. (1924).

²⁾ *Dieckmann*, Über die Herstellung von Cyclopentanderivaten mittels Oxalester, vgl. B. 27, 965 (1894); 30, 1470 (1897); 32, 1930 (1899); 35, 3201 (1902); ferner *Komppa*, A. 368, 126 (1909); A. 370, 209 (1909).



Es zeigte sich weiter, dass die Cyclopentadien-diol-dicarbonester mit Wasserstoff nach der Paal'schen Methode überhaupt nicht reduziert werden, da die Carboxäthylgruppe neben der Doppelbindung

wie in andern Fällen die Reduktion hindert. Auch diese Tatsache ist für die glatte Bildung der Cyclopentanolonderivate, entsprechend Formel V, wichtig.

Diese Cyclopentanolonderivate ähneln in sehr vieler Hinsicht dem Pyrethron. Z. B. wird ihre Alkoholgruppe leicht — schon durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure — alkyliert (vergl. Formel VII). Sie haben weiter die Tendenz, bei Gegenwart von Alkali durch Autoxydation in Cyclopentenolonderivate überzugehen, analog wie das Pyrethron, das in eine schwache Säure, ein Cyclopentenolonderivat, übergeführt werden konnte. Endlich macht man auch hier die Beobachtung, dass die Cyclopentanolone bei weiterer Reduktion die Hydroxylgruppe verlieren und in Cyclopentanone (Adipinketon bzw. Methyl-adipinketon VIII) übergehen, eine Reaktion, die der Überführung des Tetrahydro-pyrethrons in Tetrahydro-pyrethron gleicht. Im experimentellen Teil wird noch auf einige weitere Analogien in den Reaktionen aufmerksam gemacht.

Experimenteller Teil.

Cyclopentadien-diol-dicarbonester, Cyclopentenolon-monocarbonester und Cyclopentenolon (analog den Formeln I, II und III).

Der erste Körper wird nach der Vorschrift von *Dieckmann*¹⁾ durch Kondensation von Glutarester und Oxalester mit Natriumäthylat hergestellt. Er lässt sich als zweibasische Säure titrieren und wird mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem Palladium in alkoholischer Lösung nicht reduziert.

Das Cyclopentenolon wurde ebenfalls nach Angaben *W. Dieckmann's*²⁾ durch Verseifen des obigen Esters mit 20-proz. Schwefelsäure erhalten. Der Körper ist gegen Alkali empfindlich, wird als ortho-Diketon leicht verharzt und lässt sich deshalb nicht durch Verseifung des obigen Esters durch Alkalien gewinnen.

Cyclopentenolon-monocarbonester entsteht beim Verseifen des obigen Dicarbonesters durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. 20 gr Dicarbonester wurden mit 80 cm³ 10-proz. Schwefelsäure eine halbe Stunde bei ca. 100° geschüttelt, so lange, bis die Krystalle des Dicarbonesters verschwunden waren. Durch Extrahieren mit Äther wurde das Verseifungsprodukt isoliert (10 gr) und im absoluten Vakuum destilliert. Dabei wurden 2 gr Cyclopentenolon erhalten, das im absoluten Vakuum bei 40° siedet, und 6 gr Cyclopentenolon-monocarbonester, der bei ca. 120° unter 1 mm Druck siedet. Beim Stehen erstarrt der Ester zu einer weissen Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther bei 103° schmilzt. In Wasser ist er leicht löslich, durch dreistündiges

¹⁾ *W. Dieckmann*, B. 27, 965 (1894).

²⁾ Vgl. B. 30, 1470 (1897); B. 35, 3201 (1902).

Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure wird er in das Cyclopentenolon übergeführt.

0,1678 gr Subst. gaben 0,3447 gr CO₂ und 0,0869 gr H₂O

C₈H₁₀O₄ Ber. C 56,4 H 5,9%
Gef. „ 56,06 „ 5,79%

*Cyclopentanolon*¹⁾ (analog der Formel VI).

Der Körper entsteht bei der Reduktion des Cyclopentenolons mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium. 4,8 gr des letzteren Körpers in 100 cm³ Wasser nehmen unter Zusatz von kolloidem Palladium während einer Stunde 1 L. Wasserstoff auf; ber. 1,13. Durch Extraktion mit Äther gewinnt man obigen Ketonalkohol, der eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 77—78° bei 10 mm darstellt.

0,1980 gr. Subst. gaben 0,4347 gr CO₂ und 0,1416 gr H₂O

C₅H₈O₂ Ber. C 60,00 H 8,0%
Gef. „ 59,89 „ 8,0%

Der Ketonalkohol zeigt keine Ferrichloridreaktion; man kann also daran das Ende der Reduktion erkennen. Auch beim Stehen tritt keine Reaktion ein, ein Zeichen, dass der Ketonalkohol durch Ferrichlorid nicht oxydiert wird. *Fehling'sche* Lösung wird schon in der Kälte reduziert, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Beim längeren Stehen geht der Ketonalkohol in ein festes Polymerisationsprodukt vom Smp. 88—90° über, das beim Erhitzen wieder leicht entpolymerisiert wird; der Körper zeigt also das Verhalten der Ketonalkohole²⁾.

Acetat. Aus dem Alkohol mit Essigsäure-anhydrid bei 100°; farbloses Öl vom Sdp. 103° bei 19 mm Druck.

0,1328 gr Subst. gaben 0,2895 gr CO₂ und 0,0846 gr H₂O

C₇H₁₀O₃ Ber. C 59,16 H 7,0%
Gef. „ 59,48 „ 7,12%

Das Tetrahydro-pyrethron lässt sich mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium nicht reduzieren, das Acetat dagegen leicht. Hier macht man die gleiche Beobachtung: Cyclopentanolon wird auch bei fünfzigem Schütteln mit Wasserstoff und Palladium kaum verändert und Cyclopentanon entsteht nur spurweise. Dagegen wird das Acetat schon bei eintägigem Schütteln mit Wasserstoff glatt in Adipinketon verwandelt, das durch Überführung in die Dibenzalverbindung nach den Angaben von *D. Vorländer*³⁾ charakterisiert wurde, Smp. 88—90° (Mischprobe). Der Ketonalkohol lässt sich dagegen in guter Ausbeute

¹⁾ Das Produkt ist unrein schon von *M. Godchot* und *F. Taboury*, *C.* **1913**, **I**, 1014, durch Verseifen aus Chloreyclopentanon dargestellt worden, die es als Flüssigkeit vom Sdp. 80° bei 12 mm beschreiben. Die Ferrichloridreaktion, die die Verfasser angeben, rührt von einem Gehalt von Cyclopentenolon her; in alkalischer Lösung wird der Ketonalkohol, wie die anderen Produkte, autoxydiert.

²⁾ Vgl. Cyclohexanolon, das nach *Kötz*, *A.* **400**, 62 (1913) bei 89° schmilzt, also wohl auch ein festes Polymeres darstellt.

³⁾ *B.* **29**, 1352 (1897).

mit Natriumamalgam in Adipinketon verwandeln; dabei arbeitet man in Kohlendioxyd-atmosphäre, zunächst um die Autoxydation bei Gegenwart von Alkali, dann um Kondensationen zu vermeiden. Das Adipinketon wurde hier auch durch Überführen in das p-Nitrophenylhydrazon charakterisiert.

Methyl-cyclopentadien-diol-dicarbonester (vergl. Formel Ia).

Der zur Herstellung des obigen Esters benötigte β -Methylglutarester wurde nach den Angaben von *Knoevenagel*¹⁾ erhalten; nur beobachteten wir, dass die Ausbeuten je nach den Kondensationsmitteln sehr wechselnd sind, dass sie mit Diäthylamin und Piperidin in der Regel sehr schlecht waren, beim Arbeiten mit Äthylamin dagegen günstiger. Wir versuchten auch, an Crotonester Natriummalonester anzulagern, machten aber auch hier keine guten Erfahrungen.

Zur Darstellung grösserer Mengen des obigen Esters verfahren wir folgendermassen:

Zu 136 gr trockenem pulverisiertem Natriumäthylat lässt man eine Mischung von 102 gr β -Methylglutarester und 146 gr Oxalester in 600 cm³ trockenem Äther so rasch zulaufen, dass die Reaktion nicht zu heftig wird; die Masse färbt sich dabei tiefbraun. Nach vierstündigem Kochen wird der Äther abdestilliert und das rückständige Natriumsalz drei Stunden auf 100° erhitzt, um die Reaktion zu beenden. Das Natriumsalz wird darauf durch Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure in der Kälte zersetzt, die ausgeschiedene feste Säure abfiltriert und mit etwas Äther gewaschen. Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen kann Methylglutarsäure bezw. -ester wieder zurückerhalten werden. Aus 750 gr β -Methylglutarester wurden 650 gr Kondensationsprodukt gebildet, rund 240 gr Ester zurückgewonnen; Ausbeute danach ca. 90%.

Der Methyl-cyclopentadien-diol-dicarbonester²⁾ stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Krystalle vom Smp. 110° dar. Er lässt sich mit Barytwasser als zweibasische Säure titrieren und, wie der unsubstituierte Ester, nach der *Paal-Skita*'schen Methode nicht reduzieren. Gegen Alkalien ist er recht beständig und wird, zum Unterschied vom unsubstituierten Ester, nicht verharzt, aber auch nur sehr langsam verseift; mit Säuren dagegen geht er leicht in Methyl-cyclopentenolon-monocarbonester (II) bezw. Methyl-cyclopentenolon (III) über.

Methyl-cyclopentenolon-monocarbonester (Formel II).

100 gr des Dicarbonesters werden mit 500 cm³ 10-proz. Schwefelsäure unter Umschütteln mit Wasserdampf erhitzt, so lange, bis sich beim Erkalten aus dem Öl keine Krystalle mehr ausscheiden, was nach

¹⁾ Vgl. *Knoevenagel*, B. 31, 2587 (1898).

²⁾ Vgl. *W. Dieckmann*, B. 32, 1932 (1899) (Smp. 108°).

ca. 2—3 Stunden der Fall ist. Das Öl wird in Äther aufgenommen und die Flüssigkeit extrahiert. Bei der Destillation im absoluten Vakuum erhält man als Vorlauf 5 gr Methyl-cyclopentenolon, der Ester destilliert zwischen 105—110°, Ausbeute ca. 55 gr. Er ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, die in reinem Zustand bei 103—107° bei 0,5 mm destilliert.

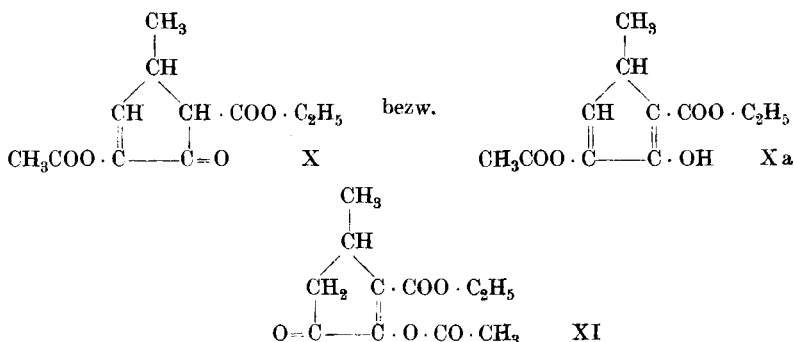
0,1107 gr Subst. gaben 0,2366 gr CO₂ und 0,0650 gr H₂O

C₉H₁₂O₄ Ber. C 58,69 H 6,52%

Gef. „ 58,33 „ 6,57%

Die alkoholische Lösung wird mit Ferrichlorid rotviolett gefärbt, in Natronlauge löst sich der Ester glatt auf; er lässt sich als einbasische Säure mit Baryt in der Kälte titrieren. Mit 20-proz. Schwefelsäure wird er zu Methyl-cyclopentenolon verseift.

Acetat des Methyl-cyclopentenolon-monocarbonesters.



Durch Erhitzen des Methyl-cyclopentenolon-monocarbonesters mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid entsteht das Acetat der Formel X bezw. Xa, und nicht das isomere Produkt XI, ein Zeichen, dass die Carbonylgruppe, welche der Carboxäthylgruppe nicht benachbart ist, leichter acetyliert wird als die andere¹⁾. Nach Absaugen des überschüssigen Anhydrids erhält man das Acetat durch Destillation im absoluten Vakuum als farbloses Öl vom Sdp. 95° bei 1/10 mm.

0,1411 gr Subst. gaben 0,3021 gr CO₂ und 0,0797 gr H₂O

C₁₁H₁₄O₅ Ber. C 58,4 H 6,2%

Gef. „ 58,41 „ 6,31%

Die Konstitution des Acetats geht daraus hervor, dass es starke Ferrichloridreaktion zeigt und sich in Natronlauge glatt löst (vergl. Formel Xa), wobei keine Verseifung stattfindet. Mit Barytwasser lässt sich der Körper als einbasische Säure titrieren, nach Zugabe von überschüssigem Barytwasser und längerem Stehen werden dann 2 Mol. Baryt infolge der Abspaltung der Acetatgruppe verbraucht.

¹⁾ Auch der Cyclopentadien-diol-dicarbonester ist schwer mit Essigsäure-anhydrid in ein Acetylderivat überzuführen.

0,3171 gr Subst. verbrauchten 14,5 cm³ 0,1-n. Barytwasser sofort, 28,2 cm³ nach 1 Std. Stehen.

Ber. für 1 Aeq. Baryt = 14,0

Endlich wird das Acetat durch Reduktion in das nachher beschriebene Acetat des Methyl-cyclopentanolon-monocarbonesters übergeführt. Die Reduktion geht dabei viel glatter und schneller vor sich als bei dem nicht acetylierten Produkt.

5-Methyl-cyclopentan-3-ol-2-on-1-carbonsäure-äthylester

(Formel V bezw. Va).

Die Reduktion des Methyl-cyclopentenolon-monocarbonesters erfolgt, wie die der anderen Cyclopentenolonderivate mit freier Hydroxylgruppe, unregelmässig; je langsamer sie verläuft, um so mehr höher-siedende Nebenprodukte werden erhalten. Ferner wird bei langer Versuchsdauer auch ein Teil des Esters verseift, so dass mehr oder weniger Methyl-cyclopentanon entsteht. 34 gr ungesättigter Ester, in 500 cm³ verdünntem Alkohol gelöst, werden nach Zugabe von kolloidem Palladium zwei Wochen lang mit Wasserstoff geschüttelt unter mehrmaliger erneuter Zugabe von je 1 cm³ kolloidaler Palladiumlösung; dabei wird etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Nach Abdestillieren des Alkohols wird der in Wasser ziemlich leicht lösliche Ketonalkohol extrahiert und im Vakuum destilliert. Ausbeute 27 gr an rohem Ester vom Sdp. 100—105° bei 1/4 mm. Als Vorlauf erhält man etwas Methyl-cyclopentanon, im Rückstand eine hochsiedende glasige Masse; dieselbe trat bei anderen Versuchen in viel grösserer Menge auf.

Der reduzierte Ester ist ein farbloses Öl, das bei 104—105° unter 1/4 mm Druck siedet. In viel Wasser ist er löslich, auch in Natronlauge löst er sich glatt auf (vergl. Formel V bezw. Va). Die stark alkalische Lösung wurde ausgeäthert und nur Spuren neutraler Teile erhalten; durch Ansäuern und Ausäthern wird der Ester fast unverändert wieder zurückgewonnen.

0,1295 gr Subst. gaben 0,2761 gr CO₂ und 0,0884 gr H₂O

0,1578 gr Subst. gaben 0,3366 gr CO₂ und 0,1068 gr H₂O

C₉H₁₄O₄ Ber. C 58,06 H 7,52%

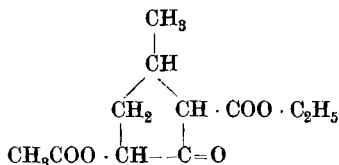
Gef. „ 58,17; 58,20 „ 7,64; 7,61%

Der Ester ist eine schwache Säure und lässt sich mit Baryt nicht glatt titrieren; beim längeren Kochen mit Baryt wird er aufgespalten. Es entsteht wahrscheinlich eine Oxy-adipinsäure, die aber nicht weiter untersucht wurde.

Durch Verseifen mit 20-proz. Schwefelsäure erhält man nicht das Methyl-cyclopentanolon, sondern unter Wasserabspaltung das Methyl-cyclopentenon, das sich aus dem ersteren Körper durch Be-

handeln mit alkoholischer Schwefelsäure bildet und später beschrieben wird.

Acetat des 5-Methyl-cyclopentan-3-ol-2-on-1-carbonsäure-äthylesters.



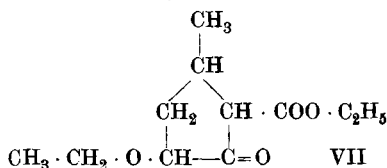
Das Produkt wird entweder durch Reduktion des Acetats des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters hergestellt, die viel glatter verläuft, als die Reduktion des nicht acetylierten Produktes; oder auch durch Erhitzen des im vorigen Abschnitt beschriebenen Methyl-cyclopentanolon-carbonesters mit Essigsäure-anhydrid. Es ist ein farbloses Öl vom Sdp. 104—105° bei 1/5 mm. In Natronlauge löst es sich auf; die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid braune Färbung.

0,1003 gr Subst. gaben 0,2122 gr CO₂ und 0,0639 gr H₂O

C₁₁H₁₆O₅ Ber. C 57,90 H 7,02%
 Gef. „ 57,89 „ 7,15%

Beim Verseifen mit 20-proz. Schwefelsäure wird auch das Acetat in das Methyl-cyclopentenon übergeführt, das durch das bei 220° schmelzende Semicarbazon charakterisiert wurde.

Äthyläther des 5-Methyl-cyclopentan-3-ol-2-on-1-carbonsäure-äthylesters.

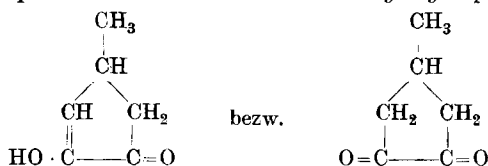


Der Cyclopentanolon-carbonester lässt sich wie andere Cyclopentanolonderivate (vergl. Pyrethron) durch längeres Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure veräthern. 12,5 gr des Esters wurden mit 85 cm³ absolutem Alkohol und 4 gr konz. Schwefelsäure sechs Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Absaugen des Alkohols und Zusatz von Wasser wurde in Äther aufgenommen und das so isolierte Öl im absoluten Vakuum destilliert. Der tietsiedende Vorlauf besteht aus Methyl-cyclopentanolon-äthyläther, der durch Verseifen entstanden ist. Der höhersiedende Teil, der in der Überschrift genannte Ester, ist ein farbloses Öl vom Sdp. 82—83° bei 0,5 mm, das sich in Natronlauge löst und starke Ferrichloridreaktion zeigt.

0,1106 gr Subst. gaben 0,2501 gr CO₂ und 0,0849 gr H₂O

C₁₁H₁₆O₄ Ber. C 61,69 H 8,41%
 Gef. „ 61,70 „ 8,59%

4-Methyl-cyclopenten-2-ol-1-on bzw. 4-Methyl-cyclopentan-1,2-dion.



10 gr Methyl-cyclopentadien-dicarbonester werden durch sechsstündiges Kochen mit 50 cm³ 20-proz. Schwefelsäure verseift. Dabei bleibt die Flüssigkeit zum Unterschied von der Verseifung des unmethylierten Produktes klar und es tritt keine Verharzung ein. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und im absoluten Vakuum destilliert. Ausbeute 3,8 gr, Sdp. 105° bei 21 mm. Das Produkt erstarrt zu einer schwach gelben Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther bei 58—59° schmilzt. Es besitzt einen an Kresol erinnernden Geruch; im Wasser ist es ziemlich leicht löslich und gegen Alkalien viel weniger empfindlich als das unmethylierte Produkt; mit Ferrichlorid gibt es eine tiefrote Färbung.

0,1105 gr Subst. gaben 0,2602 gr CO₂ und 0,710 gr H₂O

C₆H₈O₂ Ber. C 64,28 H 7,14%
 Gef. „ 64,25 „ 7,19%

Der Körper lässt sich mit Baryt nicht titrieren, da er eine zu schwache Säure ist; beim Kochen mit p-Nitrophenylhydrazin erhält man ein Osazon, das bei 180° schmilzt und sich mit Natronlauge blau färbt.

Benzoat. Zu einer Lösung von 22,5 gr Methyl-cyclopentenol in 100 cm³ Benzol und 20 gr Pyridin werden 28 gr Benzoylchlorid zugegeben. Nach 12-stündigem Stehen wird aufgearbeitet und 35 gr des Benzoats, eines dicken farblosen Öls, erhalten, das bei 138—140° unter 1/5 mm Druck siedet.

0,1010 gr Subst. gaben 0,2678 gr CO₂ und 0,0512 gr H₂O

C₁₃H₁₂O₃ Ber. C 72,21 H 5,55%
 Gef. „ 72,35 „ 5,67%

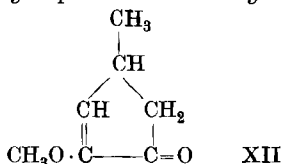
Acetat. 4 gr des obigen Körpers werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Durch Destillation erhält man das Acetat als farbloses Öl, das bei 128—130° bei 12 mm siedet.

0,1365 gr Subst. gaben 0,3120 gr CO₂ und 0,0805 gr H₂O

C₈H₁₀O₃ Ber. C 62,34 H 6,49%
 Gef. „ 62,37 „ 6,60%

Mit p-Nitrophenylhydrazin entsteht ein Phenylhydrazon vom Smp. 185° bis 186°; beim Kochen mit Säuren wird das Methyl-cyclopentenol zurückgebildet.

Methyl-cyclopentenolon-methyläther.



Das Methyl-cyclopentenol liefert beim Alkylieren mit Methyljodid oder Dimethylsulfat nur sauerstoff- und nicht kohlenstoffalky-

lierte Produkte, während die viel stärkere Säure, Methyl-cyclopentadienol-dicarbonester, C-alkylierte Produkte bildet. 2,7 gr Methyl-cyclopentenolon wurden in methylalkoholischer Lösung mit 1 Mol. Natrium-methylat und einem Überschuss von Methyljodid 8 Stunden bis zur neutralen Reaktion gekocht. Beim Aufarbeiten wurden nur neutrale Substanzen erhalten, nämlich der obige Äther, der ein farbloses Öl vom Sdp. 105—106° bei 15 mm darstellt. Ausbeute 1,5 gr.

0,0942 gr Subst. gaben 0,2298 gr CO₂ und 0,0689 gr H₂O

C₇H₁₀O₂ Ber. C 66,67 H 7,94%
Gef. „ 66,56 „ 8,18%

Der Äther lässt sich auch durch Schütteln der Enolverbindung mit einer wässrigen alkalischen Dimethylsulfatlösung herstellen, also in der gleichen Weise wie ein Phenoläther; endlich auch durch Kochen von Methyl-cyclopentenolon mit methylalkoholischer Schwefelsäure. Zur Charakterisierung wurde der Körper in ein Semicarbazon übergeführt, das bei 192° schmilzt.

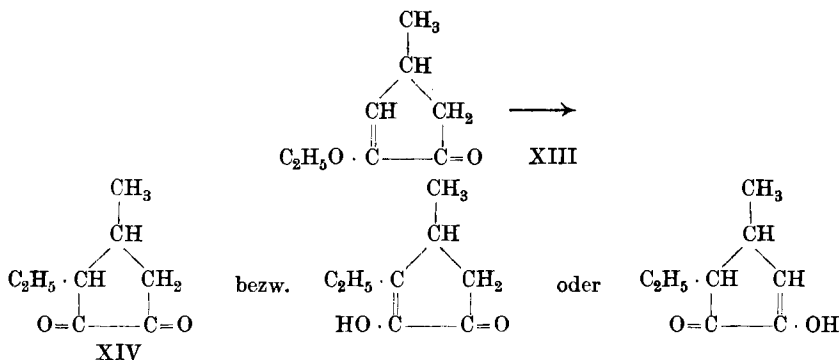
Methyl-cyclopentenolon-äthyläther.

Derselbe konnte ebenfalls nach den drei Methoden gewonnen werden; er ist ein farbloses Öl vom Sdp. 112—113° bei 10 mm.

0,0840 gr Subst. gaben 0,2117 gr CO₂ und 0,0657 gr H₂O

C₈H₁₂O₂ Ber. C 68,58 H 8,57%
Gef. „ 68,76 „ 8,75%

Umlagerung des Methyl-cyclopentenolon-äthyläthers in Methyl-äthyl-cyclopentenolon (XIV).



Analog den von Claisen¹⁾ beschriebenen Umlagerungen von Phenolallyläther in C-alkylierte Phenole, können auch hier obige Produkte in C-Derivate übergeführt werden, allerdings nur durch Erhitzen bei Gegenwart von Pyridin oder Chinolin auf 200°. 4 gr Äthyläther werden mit 4 gr reinem Pyridin 12 Stunden auf 200° erhitzt; beim Aufarbeiten erhält man kaum neutrale Produkte, dagegen als Säure das Methyl-äthyl-cyclopentenolon, ein schwach gelbes Öl vom Sdp. 112°

¹⁾ Vgl. L. Claisen und O. Eisleb, A. 401, 23 (1913).

bei 10 mm, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte, in Wasser ziemlich löslich ist, sich auch in Natronlauge glatt löst und starke Ferrichloridreaktion gibt.

0,0986 gr Subst. gaben 0,2469 gr CO₂ und 0,0772 gr H₂O

C₈H₁₂O₂ Ber. C 68,58 H 8,57%
Gef. „ 68,31 „ 8,76%

4-Methyl-cyclopentan-2-ol-1-on (Formel VI).

Dieser Körper lässt sich nach der *Paal-Skita*'schen Methode aus dem Methyl-cyclopentenolon gewinnen; die Reduktion verläuft bei den einzelnen Versuchen verschieden glatt. Sehr häufig bilden sich höher siedende Produkte; der Ketonalkohol wurde in der Regel nur in einer Ausbeute von höchstens 50% erhalten. Er ist ein farbloses Öl, das bei 86° unter 12 mm Druck siedet und in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ausser Petroläther, leicht löslich ist.

Er kann weiter auch wie andere aliphatische Ketonalkohole durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinkstaub und Schwefelsäure erhalten werden¹⁾.

0,1580 gr Subst. gaben 0,3662 gr CO₂ und 0,1239 gr H₂O

C₆H₁₀O₂ Ber. C 63,2 H 8,8%
Gef. „ 63,25 „ 8,77%

Der Ketonalkohol gibt beim Verestern mit Chrysanthemumsäure ein Pyrethrin, das keine insektentötende Eigenschaft besitzt.

Er zeigt keine Ferrichloridreaktion; *Fehling*'sche Lösung, ebenso ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte reduziert. Beim Kochen mit alkoholischem Natron färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkel. Beim Aufarbeiten wurde Methyl-cyclopentenolon erhalten, wie beim unmethylierten Produkt, also ist auch hier Autoxydation eingetreten, wie sie auch beim Pyrethron beobachtet wurde. Diese Autoxydation tritt schon beim Stehen in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Kälte allmählich ein, wie man durch die Ferrichloridreaktion feststellen kann.

p-Nitrophenylhydrazon. Mit p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat in alkoholischer Lösung in der Kälte, Smp. 215–216° aus Methylalkohol.

0,1191 gr Subst. gaben 0,2533 gr CO₂ und 0,0676 gr H₂O

0,1395 gr Subst. gaben 21,5 cm³ N₂ (19°, 760 mm)

C₁₂H₁₅O₃N₃ Ber. C 57,8 H 6,0 N 16,87%
Gef. „ 58,02 „ 6,35 „ 16,59%

Behandelt man den Ketonalkohol mit p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat in der Wärme, so entsteht ein Osazon, das nach dem Umkrystallisieren identisch mit dem Osazon des Methyl-cyclopentenolons ist.

Polymeres (?). Beim Stehen geht das Methyl-cyclopentanolon, wie der nicht methylierte Körper und wie die aliphatischen Ketonalkohole überhaupt, allmählich in ein festes Produkt über, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther bei 85–86° schmilzt.

¹⁾ Vgl. *Pechmann*, B. 21, 1421 (1888); *O. Diels* und *E. Stephan*, B. 40, 4336 (1907).

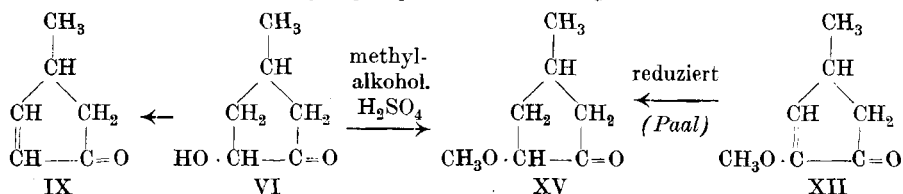
Die farblosen Krystalle sind in Wasser und Äther leicht löslich, in Petroläther unlöslich; bei der Destillation wird wieder die flüssige Modifikation zurückgebildet.

3,442 mgr Subst. gaben 8,013 mgr CO₂ und 2,800 mgr H₂O
 4,518 mgr Subst. gaben 10,531 mgr CO₂ und 3,760 mgr H₂O
 C₆H₁₀O₂ Ber. C 63,2 H 8,8%
 Gef. „ 63,51; 63,57 „ 9,10; 9,09%

Oxydation. Mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat wird der Ketonalkohol glatt zu β -Methylglutarsäure oxydiert, die durch Überführen in das Anhydrid charakterisiert wurde.

Reduktion. Der Ketonalkohol bildet mit Natriumamalgam Methyl-adipinketon, das durch das p-Nitrophenylhydrazon, Smp. 156°, charakterisiert wurde. Die Reduktion lässt sich auch mit Aluminiumamalgam erreichen, mit Zinkstaub und Natronlauge verläuft sie dagegen nicht glatt¹⁾.

Methyl-cyclopentanolon-methyläther.



Das Methyl-cyclopentanolon lässt sich durch mehrstündiges Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure veräthern. Der Äther ist ein farbloses Öl vom Sdp. 171—172° bei 14 mm und zum Unterschied vom Ketonalkohol in Petroläther löslich. Sehr bequem lässt sich der Äther auch durch Reduktion des Methyl-cyclopentanolon-methyläthers nach der *Paal-Skita*'schen Methode gewinnen; hier verläuft die Reaktion viel glatter als beim nicht-methylierten Produkt.

0,0820 gr Subst. gaben 0,1978 gr CO₂ und 0,0695 gr H₂O
 C₇H₁₂O₂ Ber. C 65,63 H 9,33%
 Gef. „ 65,83 „ 9,48%

Der Pyrethron-methyläther lässt sich mit Säuren verseifen und in das Pyrethron zurückverwandeln. Der obige Methyläther geht dagegen beim Verseifen mit 20-proz. Schwefelsäure nicht in den Ketonalkohol VI, sondern in das nachher beschriebene Methyl-cyclopentenon IX über²⁾, da sich der Alkohol leicht zersetzt.

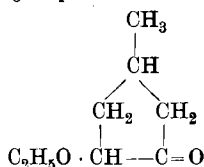
Merkwürdigerweise kann der Methyläther mit Palladium und Wasserstoff nicht zu Methyl-adipinketon reduziert werden; ebenso ist das Acetat, wie nachher beschrieben wird, gegen weitere Reduktion

¹⁾ Diese Reduktionsversuche wurden genauer studiert, da wir das Pyrethron analog in Pyrethron überführen wollten, was aber bisher nicht möglich war.

²⁾ Bei der Darstellung des Äthers aus dem Alkohol mit alkoholischer Schwefelsäure erhält man deshalb leicht durch Methyl-cyclopentenon verunreinigte Produkte.

beständig, während Tetrahydro-pyrethron-methyläther bzw. -acetat leicht in Tetrahydro-pyrethron verwandelt wird. Die Ursache dieses Unterschiedes ist bisher nicht aufgeklärt.

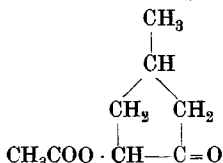
Methyl-cyclopentanolon-äthyläther.



Der Körper wird am besten aus dem Methyl-cyclopentenolon-äthyläther nach der *Paal-Skita*'schen Methode erhalten¹⁾; farbloses Öl vom Sdp. 83—85° bei 12 mm.

0,0986 gr Subst. gaben 0,2440 gr CO₂ und 0,0869 gr H₂O
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 67,61 H 9,86%
 Gef. „ 67,51 „ 9,86%

Acetat des Methyl-cyclopentanols.



Dasselbe lässt sich entweder aus dem freien Ketonalkohol mit Essigsäure-anhydrid gewinnen, oder durch Reduktion des Cyclopentenolon-acetats nach der *Paal-Skita*'schen Methode; farbloses Öl vom Sdp. 109° bei 14 mm.

0,0873 gr Subst. gaben 0,1967 gr CO₂ und 0,0620 gr H₂O
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ Ber. C 61,55 H 7,76%
 Gef. „ 61,76 „ 7,95%

Das Acetat gibt ein in Wasser leicht lösliches Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 174° schmilzt.

Das p-Nitrophenylhydrazon bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol gelbe Krystalle vom Smp. 163°.

0,1140 gr Subst. gaben 0,2416 gr CO₂ und 0,0623 gr H₂O
 $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ Ber. C 57,73 H 5,84%
 Gef. „ 57,84 „ 6,09%

Das Acetat lässt sich nach der *Paal-Skita*'schen Methode zum Unterschied vom Cyclopentanolon-acetat und Pyrethron-acetat nicht reduzieren.

Methyl-cyclopentanolon-benzoat.

Der Körper wurde auch wieder durch Reduktion des Methyl-cyclopentenolon-benzoats nach der *Paal-Skita*'schen Methode gewonnen, ferner aus Methyl-cyclopentanolon mit Benzoylchlorid und Pyridin. Man isoliert den Körper am besten durch Destillation im

¹⁾ Bei der Darstellung des Äthers aus dem Alkohol mit alkoholischer Schwefelsäure erhält man deshalb leicht durch Methyl-cyclopentenon verunreinigte Produkte.

absoluten Vakuum, Sdp. 140° bei 1 mm. Das Destillat erstarrt zu einer weissen Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 55—56° schmilzt.

0,0939 gr Subst. gaben 0,2466 gr CO₂ und 0,0551 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₄ O ₃	Ber. C	71,5	H	6,4%
	Gef. „	71,64	„	6,56%

4-Methyl-Δ 2,3-cyclopenten-1-on (Formel IX).

Bei dreistündigem Erhitzen des Methyl-cyclopentanolons mit 20-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad wird unter Wasserabspaltung das ungesättigte Keton gebildet, das nach der Destillation eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 57—59° bei 11 mm darstellt.

0,1027 gr Subst. gaben 0,2817 gr CO₂ und 0,0780 gr H₂O

C ₆ H ₈ O	Ber. C	74,99	H	8,33%
	Gef. „	74,85	„	8,50%

Mit Semicarbazid erhält man ein Semicarbazon vom Smp. 223°; Smp. des p-Nitrophenylhydrazons 175—176°. Die Leichtigkeit, mit der der Ketonalkohol in das ungesättigte Keton übergeht, legte anfangs die Vermutung nahe, dass bei den beschriebenen Alkylierungen der Cyclopentanolonderivate zuerst Wasser abgespalten und dann Alkohol in 1,2-Stellung angelagert wird; die Alkoholprodukte wären dann aber keine Ketolderivate mehr. Diese Annahme ist aber nicht richtig, da das ungesättigte Keton auch bei langem Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure nicht in ein Methoxyprodukt übergeht, sondern unverändert bleibt¹⁾.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Insektentötende Stoffe VII.

Synthesen der Chrysanthemumsäure und anderer Trimethylen-carbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette

von H. Staudinger, O. Muntwyler²⁾, L. Ruzicka und S. Seibt.

(17. IV. 22.)

Von den beiden Chrysanthemumsäuren, die in den Pyrethrinen enthalten sind, hat die Chrysanthemumsäure I eine relativ einfache Konstitution, so dass ihre Synthese möglich ist. Zur Darstellung von Trimethylen-carbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette bieten sich zwei Wege. Einmal sollte man, nach Erfahrungen von Ipatjew³⁾ zu

¹⁾ Die Äther werden, wie erwähnt, auch durch Reduktion der Cyclopentenolon-äther erhalten, was ihre Konstitution beweist.

²⁾ Vgl. O. Muntwyler, Diss. Zürich 1917.

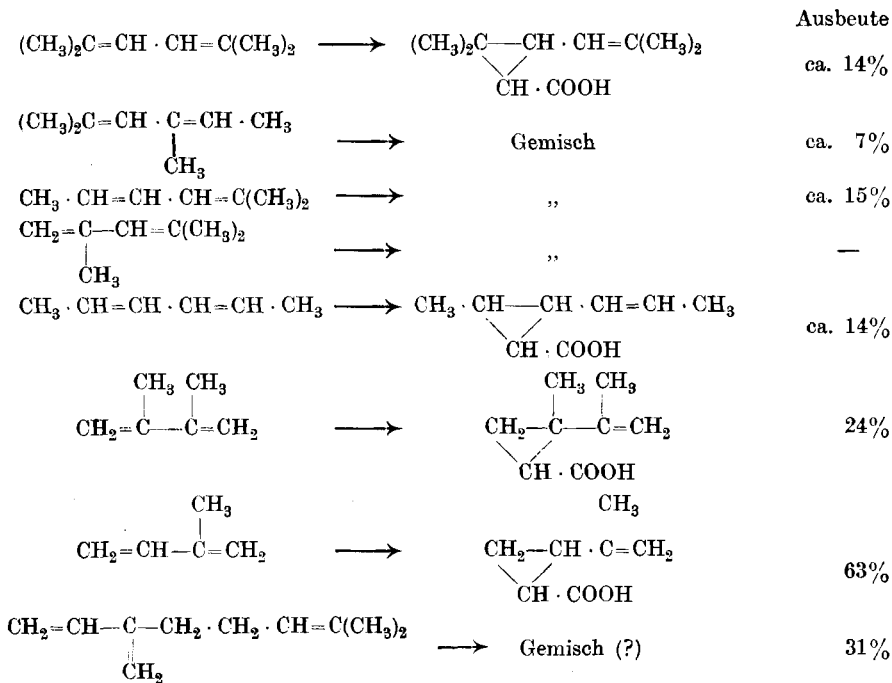
³⁾ Ipatjew, C. 1902, I, 42.

fikationen verschieden ist. Die trans-Säure ist natürlich inaktiv und ein Gemisch von d- und l-Form. Zur vollständigen Klarstellung der Verhältnisse wäre nur noch die weitere Aufgabe zu erledigen, dieses Gemisch zu trennen, da es möglich ist, dass die l-Form eine andere physiologische Wirkung zeigt, als die natürliche Chrysanthemumsäure, welche die d-Form ist.

Da die Ausbeuten an dem Säuregemisch aus Diazo-essigester und Butadien an und für sich gering sind, ca. 13—15% der Theorie, so ist natürlich eine technisch verwertbare Synthese der Chrysanthemumsäure und darnach auch eine Synthese des Pyrethrins I kaum durchführbar.

Wir untersuchten nun weiter die Einwirkung von verschiedenen Butadienderivaten auf Diazo-essigester, um anders konstituierte Trimethylen-carbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette herzustellen, in der Hoffnung, dass die Anlagerung in andern Fällen günstiger verlaufen würde. Weiter wollten wir sehen, ob vielleicht einfach konstituierte Produkte zur Darstellung von Pyrethrinen geeignet sind. In einer Reihe von Fällen erhält man nicht einheitliche Trimethylen-carbonsäuren, sondern ein Gemisch der Strukturisomeren, und die Reaktion wird dadurch noch kompliziert, dass in allen Fällen Stereoisomere auftreten können.

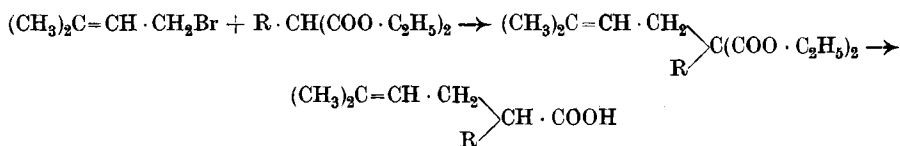
Die Konstitution der verschiedenen Trimethylen-carbonsäuren wurde in einigen Fällen durch Spaltung des Ozonids aufgeklärt.



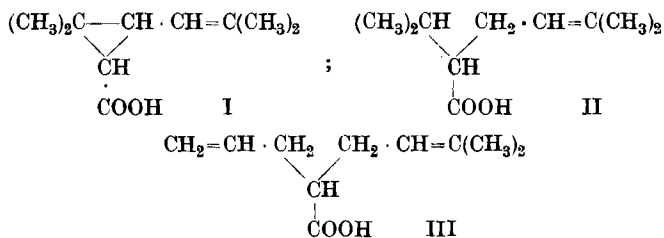
Die Pyrethrine aus den Säurechloriden und dem Pyrethrolon wurden wegen der Kostbarkeit des Materials in den meisten Fällen nicht rein hergestellt, sondern nur in kleinen Mengen gewonnen und zu Proben auf insektentötende Wirkung verwandt. Die meisten der Trimethylen-carbonsäuren obiger Tabelle sind zur Herstellung eines wirksamen Pyrethrins nicht brauchbar. Nur aus dem 2,3-Dimethylbutadien und aus Isopren erhält man Säuren, die ein auf Schaben relativ stark wirksames Pyrethrin liefern, allerdings nicht so stark wie die natürliche Chrysanthemumsäure.

Weiter wurden noch einige Terpenkohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen und zwar Myrcen¹⁾, Limonen und Terpinolen mit Diazo-essigester zur Reaktion gebracht. Die so gewonnenen komplizierten Trimethylen-carbonsäuren wurden zur Synthese von Pyrethrinen verwandt, die aber alle als Insektengifte unbrauchbar sind. Die Konstitution der entsprechenden Trimethylen-carbonsäuren wurde danach nicht weiter untersucht; die Reaktion kann nach mehreren Richtungen verlaufen und die mühsame Aufklärung war vorläufig nicht lohnend.

Schliesslich wurde noch versucht, ob aliphatische Säuren mit ähnlicher Lage der Doppelbindung wie in den Chrysanthemumsäuren zur Synthese wirksamer Pyrethrine brauchbar sind. Solche Säuren können aus Dimethyl-allyl-bromid und substituierten Malonestern hergestellt werden²⁾. Hauptsächlich ist das Isopropylderivat (II) von



Interesse, weil es einen ähnlichen Bau wie die Chrysanthemumsäure (I), nur statt des Trimethylenringes eine offene Kohlenstoffkette hat.



Ferner wurde das Allylderivat (III) hergestellt, um zu sehen, ob die ungesättigte Allylgruppe den Trimethylenring ersetzen könne. Alle diese offenkettigen Säuren geben aber keine wirksamen Pyrethrine.

¹⁾ Das Reaktionsprodukt ist im experimentellen Teil nicht beschrieben, weil es nicht genauer untersucht wurde; die flüssige Säure siedet bei 185° unter 21 mm.

²⁾ Vgl. *H. Staudinger, W. Kreis und W. Schill, Helv. 5, 743 (1922)*.

Über die Einwirkung von Diazo-essigester auf Äthylenderivate.

Zur Darstellung von Trimethylen-carbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette dient, wie oben erwähnt, die Umsetzung von Butadienderivaten mit Diazo-essigester. Bei der Bedeutung dieser Reaktion für die Synthese von Trimethylen-carbonsäuren wurden die verschiedensten Äthylenderivate in ihrem Verhalten gegen Diazo-essigester systematisch untersucht¹⁾. Es ergab sich, dass Butadienderivate allgemein leichter reagieren als Äthylenderivate, auch wenn sie mehrere aber nicht benachbarte Doppelbindungen besitzen. So setzt sich z. B. 2,5-Dimethyl-hexadien²⁾, das zwei entfernte Doppelbindungen besitzt, mit Diazo-essigester nur sehr langsam um. Ebenso reagieren die einfachen Äthylenderivate, wie Dimethyl-äthylen, Trimethyl-äthylen, Tetramethyl-buten und Cyclohexen mit Diazo-essigester sehr langsam. Nach den Beobachtungen von *Buchner* treten dagegen Styrol³⁾, Pinen⁴⁾ und Camphen⁵⁾ mit Diazo-essigester in Reaktion.

Die grössere Reaktionsfähigkeit der Butadienderivate gegenüber den Äthylenderivaten ist schon vielfach konstatiert worden und beruht wohl auf der konjugierten Doppelbindung⁶⁾, denn auch in α -Stellung carbonylsubstituierte Äthylenderivate setzen sich ja bekanntlich recht leicht mit Diazo-essigester um.

Wir hofften schliesslich, dass Vinylbromid, auch Vinyläther sich infolge der besondern Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung durch die anorganische Substitution⁷⁾ ganz besonders glatt mit Diazo-essigester umsetzen würden, aber nach orientierenden Versuchen ist das nicht der Fall.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des 1,1,4,4-Tetramethyl-butadiens.

Dieses Tetramethyl-butadien ist schon verschiedentlich auf umständlichem Weg hergestellt worden. Wir versuchten seine Darstellung durch Wasserabspaltung aus dem 2,5-Dimethyl-hexan-2,5-diol, das sich nach *Harries*⁸⁾ aus Bernsteinsäure-ester und Methylmagnesiumjodid, oder durch Umsetzung von Lävulinester mit Methylmagnesiumjodid nach *L. Henry*⁹⁾ herstellen lässt. Hierbei erhält man aber in der

¹⁾ Vgl. *O. Muntwyler*, Diss., Zürich 1917, Einwirkung von Diazo-essigester auf ungesättigte Verbindungen.

²⁾ *Harries*, A. 345, 365 (1905).

³⁾ B. 36, 3783 (1904).

⁴⁾ *Buchner*, B. 46, 2680 (1913); *A. Loose*, J. pr. [2] 79, 505 (1909).

⁵⁾ *Buchner*, B. 46, 759 (1913).

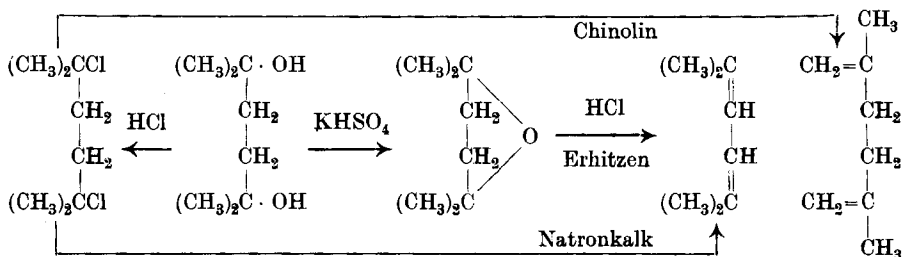
⁶⁾ Cyclopentadien reagiert mit Diazo-essigester wie es scheint in komplizierterer Weise.

⁷⁾ Vgl. *H. Schneider*, Diss., Zürich 1914.

⁸⁾ *Harries*, A. 343, 365 (1905).

⁹⁾ *L. Henry*, C. 1905, II, 1639.

Hauptsache den innern Äther, das schon von *Pogorzelsky*¹⁾ beschriebene Di-isocrotyl-oxyd. Dieses sollte sich allerdings dann weiter durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr auf 190° in Tetramethylbutadien überführen lassen. Wir erhielten dabei aber keine einheitlichen Produkte, wie der niedrige und unscharfe Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe zeigt.



Wir stellten darauf das 2,5-Dimethyl-2,5-dichlorhexan her, das schon von *L. Henry* und *Pogorzelsky* gewonnen worden ist, und zwar in einfacherer Weise als nach den früheren Angaben, dadurch, dass wir das Glykol in Eisessiglösung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelten. Destilliert man das Chlorid mit Natronkalk, verfährt also ähnlich, wie *Harries*²⁾ zur Darstellung des reinen Isoprens vorgegangen ist, so erhält man in ziemlich guter Ausbeute Tetramethylbutadien, das so leichter als nach den früheren Verfahren zugänglich ist. Das Rohprodukt ist noch nicht ganz rein, durch Ausfrieren kann der bei +6° schmelzende Kohlenwasserstoff von Nebenprodukten befreit werden³⁾.

20 gr 2,5-Dimethylhexan-2,5-diol, Smp. ca. 86—87°, werden in 200 cm³ Eisessig gelöst und während 3 Std. trockenes Chlorwasserstoffgas durchgeleitet; dabei scheidet sich schon reichlich das gesuchte 2,5-Dimethyl-2,5-dichlorhexan ab. Nach 12-stündigem Stehen wird mit 200 cm³ Eiswasser versetzt und die ausgeschiedene weisse Krystallmasse abfiltriert. Das erhaltene Produkt ist fast rein, Smp. 64° und wird in einer fast quantitativen Ausbeute, 24 gr, erhalten.

Zur Verarbeitung des Chlorids auf Tetramethylbutadien wurde entsprechend den Angaben von *Harries* das trockene Produkt über entwässerten und mit Kohlensäure gesättigten Natronkalk bei 255 bis 270° im Vakuum von 12 bis 20 mm langsam überdestilliert und zwar wurde der Versuch in einer ca. 1 m langen Stahlröhre ausgeführt. Die an das Stahlrohr angeschlossenen Vorlagen wurden auf -20° gekühlt, das Chlorid unter fortwährendem Evakuieren so langsam über Natronkalk destilliert, dass das Vakuum nie über 20 mm stieg. Aus 123 gr Dichlorid wurden so 53 gr rohes Tetramethylbutadien und 46 gr

¹⁾ *Pogorzelsky*, C. 1899, I, 773.

²⁾ *Harries*, A. 383, 176 (1911).

³⁾ Weitere Versuche zur Herstellung des Tetramethylbutadiens sind in der Diss. von *O. Muntwyler* (Zürich 1917) enthalten.

reineres über Natrium destilliertes Produkt vom Sdp. 124 bis 131° erhalten. Der destillierte Kohlenwasserstoff wurde durch Ausfrieren von tieferschmelzenden Nebenprodukten befreit und zu weitem Arbeiten nur die Anteile angewandt, deren Smp. über 0° lag. Der Smp. des reinen Tetramethyl-butadiens liegt nach frühern Angaben bei +6°.

Tetramethyl-butadien und Diazo-essigsäure-äthylester.

2-Isobutenyl-3,3-dimethyl-trimethylen-1-carbonsäure-ester.

Bei der Umsetzung wurde ein Überschuss von Kohlenwasserstoff angewandt, um die Polymerisation resp. Zersetzung des Diazo-essigesters und so die Bildung von Nebenprodukten möglichst zu vermeiden. 11 gr Tetramethyl-butadien (2 Mol.) wurden mit 5,7 gr Diazo-essigester (1 Mol.) im Bombenrohr 5 Tage auf 100° erhitzt; infolge der Stickstoffabspaltung war in der Bombe starker Druck vorhanden. Das orangefarbige, flüssige Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert und so 5 gr Kohlenwasserstoff zurückerhalten, der aber bei 0° nicht mehr fest wurde, sondern auch bei -20° flüssig blieb. Bei 95 bis 110° (11 mm) destillierten 1,8 gr stickstoff-freies Anlagerungsprodukt über, gleich 18% der Theorie; im Kolben blieb eine dickflüssige Masse, die zum Teil bei höherer Temperatur noch destillierte, aber nicht weiter untersucht wurde. Bei zwei weitem Versuchen wurden 17 und 19% des Reaktionsproduktes erhalten.

Diazo-essigsäure-methylester lagert sich nicht leichter an das Butadienderivat an und es wurden eher geringere Ausbeuten erhalten; dies ist dadurch verständlich, dass der Methylester sich leichter als der Äthylester unter Stickstoffabspaltung zersetzt.

2-Isobutenyl-3,3-dimethyl-trimethylen-1-carbonsäure.
(trans-Säure = synthetische d,1-Chrysanthemumsäure.)

Der nach dem vorigen Abschnitt dargestellte Ester ist nach den Analysen nicht ganz rein; auf seine Reindarstellung wurde verzichtet und durch Verseifen mit alkoholischem Kali die Säure hergestellt. Die Ausbeuten sind dabei 65 bis 70%, der Ester ist also mit neutralen Teilen, ev. Polymerisationsprodukten des Tetramethyl-butadiens verunreinigt. Die aus dem Methyl- oder Äthylester erhaltenen Säuren sind identisch, stellen farblose Flüssigkeiten dar, die bei ca. 140 bis 145° (12 mm) sieden.

Bei längerem Stehen krystallisiert ein Teil (ca. $\frac{1}{10}$) aus; dies kann durch Petrolätherzusatz und Abkühlen auf -80° gefördert werden. Die feste Säure, die cis-Isobutenyl-dimethyl-trimethylen-carbonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 115 bis 116°.

0,1771 gr Subst.	gaben 0,4639 gr CO ₂	und 0,1538 gr H ₂ O
0,1640 gr Subst.	gaben 0,4290 gr CO ₂	und 0,1395 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ber. C 71,43	H 9,52%
	Gef. „ 71,44; 71,34	„ 9,72; 9,52%

Zur Konstitutionsaufklärung wurde 0,5 gr der Säure in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Ozon behandelt und das Ozonid mit Wasser zersetzt. In der wässrigen Lösung liess sich Aceton als p-Nitrophenylhydrazon vom Smp. 145—147° nachweisen. Um das zweite Spaltprodukt, die cis-Caronsäure, zu isolieren, wurden Tetrachlorkohlenstoff und Wasser im Vakuum abgesaugt und der Rückstand, eine krystallisierte Säure, aus Äther und Petroläther umkrystallisiert. Es resultierte so cis-Caronsäure vom Smp. 167 bis 170°, die nach Mischprobe mit reiner cis-Caronsäure, Smp. 174 bis 175° identisch ist.

In der Petroläthermutterlauge der obigen cis-Säure ist eine ölige Säure enthalten; in der Regel tritt diese viel reichlicher auf, als die feste Säure. Um die cis-Säure vollständig zu entfernen, wurde längere Zeit auf 80° gekühlt, schliesslich im Vakuum destilliert, und so eine unreine trans-2-Isobutenyl-3,3-dimethyl-trimethylen-1-carbonsäure als farbloses, geruchloses Öl vom Sdp. 145 bis 146° bei 13 mm erhalten¹⁾.

0,1978 gr Subst. gaben 0,5167 gr CO₂ und 0,1679 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ber. C 71,43	H 9,52%
	Gef. „ 71,24	„ 9,5%

Bei der Ozonisation der trans-Säure in Tetrachlorkohlenstoff wurden neben Aceton zum Teil schmierige Säuren erhalten, ein Zeichen, dass die flüssige Säure nicht ganz einheitlich ist²⁾, da bei der Ozonisation der Chrysanthemumsäure selbst sofort reine trans-Caronsäure entsteht. Dass aber die trans-Säure in dem Säuregemisch enthalten ist, geht daraus hervor, dass sich aus dem Ozonidspaltprodukt durch Umkrystallisieren aus Äther trans-Caronsäure vom Smp. 110 bis 112° erhalten lässt.

Pyrethrine aus den beiden stereoisomeren Isobutenyl-dimethyl-trimethylen-carbonsäuren.

0,8 gr der cis-Chrysanthemumsäure wurde durch Kochen mit Thionylchlorid in Chloroformlösung in das Säurechlorid übergeführt und dieses im Vakuum destilliert, Sdp. 110° bei 14 mm.

0,65 gr des cis-Säurechlorids wurde mit 0,65 gr Pyrethron in Benzollösung bei Gegenwart von Chinolin durch zweitägiges Stehen verestert, der Ester im absoluten Vakuum destilliert und so das synthetische Pyrethrin der cis-Chrysanthemumsäure vom Sdp. 160° bei $\frac{3}{4}$ mm erhalten.

0,1248 gr Subst. gaben 0,3472 gr CO₂ und 0,0964 gr H₂O

C ₂₁ H ₃₀ O ₃	Ber. C 76,37	H 9,09%
	Gef. „ 75,91	„ 8,64%

Die flüssige synthetische Säure, die die trans-Chrysanthemumsäure enthält, wurde in gleicher Weise mit Thionylchlorid in das Säure-

¹⁾ Die Säure müsste noch in die d- und l-Form zerlegt werden.

²⁾ Das Tetramethyl-butadien ist event. mit anderen Kohlenwasserstoffen verunreinigt, woraus noch andere Trimethylen-carbonsäuren resultieren können.

chlorid übergeführt, Sdp. 105 bis 110° bei 14 mm. Aus 1,1 gr des Säurechlorids und 1,1 gr Pyrethron wurde in Benzollösung mit Chinolin wieder das Pyrethrin der trans-Säure hergestellt, das auch bei 160° im absoluten Vakuum destilliert.

0,1377 gr Subst. gaben 0,3859 gr CO₂ und 0,1080 gr H₂O

C₂₁H₃₀O₃ Ber. C 76,37 H 9,09%

Gef. „ 76,45 „ 8,77%

Die beiden Pyrethrine wurden auf Wirksamkeit gegen Schaben untersucht und zu diesem Zwecke in einer Verdünnung von 1 : 500 auf Mehl gebracht. Bei Anwendung von ziemlich grobem Mehl wirkte das Pyrethrin aus cis-Chrysanthemumsäure nach 30 bis 60 Min., das der unreinen trans-Säure nach 15 bis ca. 30 Min. Bei Anwendung von sehr feinem Mehlpulver ist die Wirksamkeit grösser, das Pulver aus cis-Säure wirkt nach 15 bis 20 Min., das der trans-Säure nach 10 bis 15 Min. Da die trans-Säure sicher nicht rein, sondern wahrscheinlich mit cis-Säure und ev. strukturisomeren Produkten verunreinigt war, kann man schon nach vorliegendem Ergebnis bestimmt feststellen, dass die reine trans-Säure viel wirksamer ist als die cis-Säure. Die Pyrethrinwirkung hängt also stark von der sterischen Konfiguration der Molekel ab.

1,1,3,4-Tetramethyl-butadien (2,4-Dimethyl-Δ 2,4-hexadien) und Diazo-essigester.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs wurde Mesityloxyd (35 gr) mit einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumjodid in der Kälte behandelt. Der so erhaltene ungesättigte Alkohol wurde nicht rein hergestellt, sondern durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat sofort in den Kohlenwasserstoff übergeführt. Das Rohprodukt destillierte von 113 bis 124°, Ausbeute 53%; die zwischen 113 bis 114° siedende Fraktion wurde analysiert¹⁾.

0,1164 gr Subst. gaben 0,3706 gr CO₂ und 0,1320 gr H₂O

0,1280 gr Subst. gaben 0,4072 gr CO₂ und 0,1463 gr H₂O

C₈H₁₄ Ber. C 87,27 H 12,72%

Gef. „ 86,7; 86,8 „ 12,7; 12,8%

Schon nach dem unscharfen Siedepunkt zu schliessen, ist der Kohlenwasserstoff nicht ganz rein; es können natürlich Verschiebungen der Doppelbindungen eingetreten sein und das Produkt ist daraufhin zu prüfen. Uns interessierte hier nur, ob aus dem relativ leicht zugänglichen Körper nach der Reaktion mit Diazo-essigester eine Säure resultiert, die ein wirksames Pyrethrin liefert; dies ist aber nicht der Fall.

10 gr des Kohlenwasserstoffs wurden mit 5 gr Diazo-essigester 6 Tage auf dem Wasserbad erwärmt, dann das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Der rohe Ester, der bei 95 bis 106° bei 14 mm

¹⁾ Dieser Kohlenwasserstoff ist schon aus Tiglinaledehyd und Isopropyl-magnesiumchlorid dargestellt worden, *Abelmann*, B. 43, 1586 (1910).

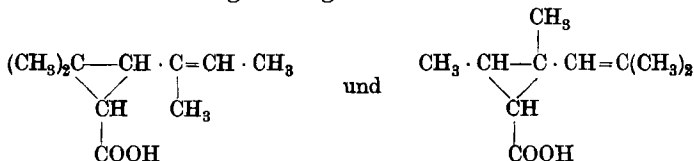
siedet und in einer Ausbeute von ca. 20% entsteht, wird sofort verseift und die Säure mit ca. 8% Ausbeute erhalten; ein Zeichen, dass Nebenreaktionen bei der Umsetzung eintreten. Die Säure ist ein farbloses Öl, Sdp. 140 bis 145° bei 13 mm.

0,1693 gr Subst. gaben 0,4416 gr CO₂ und 0,1414 gr H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,43 H 9,52%

Gef. „ 71,14 „ 9,3%

Nach der Ozonisation zu schliessen, ist dieselbe nicht einheitlich; es kann ja das 1,1,3,4-Tetramethyl-butadien mit Diazo-essigester in verschiedenen Richtungen reagieren.



Beim Aufarbeiten des Ozonids wurde Aceton und Acetaldehyd erhalten und beide als Nitrophenylhydrazone charakterisiert; weitere Spaltstücke wurden dagegen nicht isoliert. Das Pyrethrin der Säure wurde nur in geringen Mengen hergestellt, es ist sehr schwach wirksam.

1,1,4-Trimethyl-butadien (2-Methyl-Δ 2,4-hexadien) und Diazo-essigester.

Der Kohlenwasserstoff kann nach den Angaben von *Reiff*¹⁾ aus β-Methyl-hexenol und Kaliumbisulfat hergestellt werden. Wir gewannen ihn weiter auch dadurch, dass wir den Alkohol mit Thionylchlorid in Petroläther in das Chlorid (Sdp. 130°), und dieses durch Kochen mit Chinolin in den Kohlenwasserstoff (Sdp. 99°) überführten. Es muss noch untersucht werden, ob dieser Kohlenwasserstoff einheitlich und identisch mit dem nach der *Reiff*'schen Methode hergestellten Produkt ist.

Der Kohlenwasserstoff (25 gr) wurde mit Diazo-essigester (30 gr) im Bombenrohr erhitzt und 9 gr roher Ester, Sdp. ca. 95 bis 100° bei 10 mm, erhalten; dieser wurde mit alkoholischem Kali verseift, wobei eine Trimethylen-carbonsäure vom Sdp. 139 bis 140° bei 10 mm in einer Ausbeute von 6 gr = 15% resultierte.

0,1486 gr Subst. gaben 0,3808 gr CO₂ und 0,1284 gr H₂O

0,2234 gr Subst. verbrauchten 14,4 cm³ Lauge

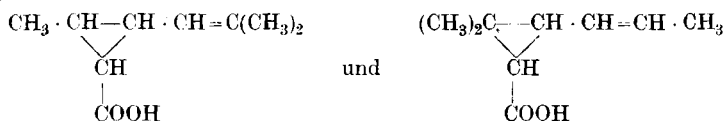
C₉H₁₄O₂ Ber. C 70,1 H 9,1% Äquival.-Gew. 154

Gef. „ 69,7 „ 9,6% „ „ 155

Die Säure ist nicht einheitlich, durch Zersetzen des Ozonids wurde neben geringen Mengen Acetaldehyd und trans-Caronsäure auch eine weitere Säure erhalten, die bei 171 bis 173° schmilzt und in Äther viel leichter als trans-Caronsäure löslich ist. Sie lässt sich leichter dadurch herstellen, dass man die ungesättigte Trimethylen-carbonsäure mit

¹⁾ B. 41, 2745 (1908).

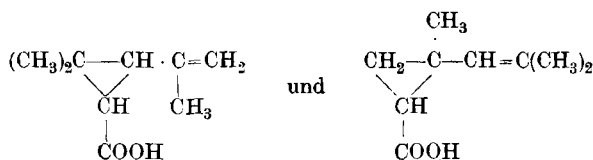
Kaliumpermanganat oxydiert. Nach der Analyse ist sie ev. Methyl-trimethylen-dicarbonssäure. Da bei der Ozonisation endlich noch Aceton gefunden wurde, könnte ein Gemisch von folgenden Säuren vorliegen:



Die Säure wurde in das Chlorid übergeführt und daraus durch Verestern mit Pyrethron ein Pyrethrin hergestellt, das in Verdünnung mit Mehl (1 : 500) nur sehr schwach wirksam war.

1, 1, 3-Trimethyl-butadien (2, 4-Dimethyl-Δ 1, 3-pentadien) und Diazo-essigester.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde nach den Angaben von Grignard¹⁾ aus Mesityloxyd und Methyl-magnesiumjodid gewonnen. Er wurde mit Diazo-essigester bei 100° zur Reaktion gebracht, der rohe Ester zur entsprechenden Trimethylen-carbonsäure verseift. Die Säure (Sdp. 125° bei 12 mm) ist wieder nicht einheitlich, sondern liefert nach der Ozonisierung Formaldehyd und Aceton; ev. könnten danach folgende Produkte vorgelegen haben:



Das Säurechlorid ergab nach dem Verestern mit Pyrethron ein nur schwach wirksames Pyrethrin.

2, 3-Dimethyl-butadien und Diazo-essigsäure-äthylester.

16 gr des Kohlenwasserstoffes²⁾ wurden mit 18 gr Diazo-essigester in zwei Bombenröhren auf 103° erhitzt; das Kondensationsprodukt wurde durch Vakuumdestillation isoliert und der rohe Ester sofort verseift. So wurden 7 gr 2-Methyl-2-isopropenyl-trimethylen-carbonsäure, gleich 24% Ausbeute, erhalten. Die ölige Säure siedet bei 122 bis 123° bei 15 mm.

0,1636 gr Subst.	gaben	0,4079 gr CO ₂	und	0,1308 gr H ₂ O
0,1636 gr Subst.	gaben	0,4086 gr CO ₂	und	0,1299 gr H ₂ O
C ₈ H ₁₂ O ₂	Ber.	C 68,6		H 8,6%
	Gef. „	68,0; 68,12	„	8,9; 8,9%

¹⁾ Vgl. Grignard, C. R. 130, 1324 (1900).

²⁾ Eine grössere Menge des Kohlenwasserstoffes war uns in liebenswürdiger Weise von den *Elberfelder Farbenfabriken* überlassen worden, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Die Säure wurde in Chloroformlösung mit Ozon behandelt, das Ozonid zersetzt und so die 2-Methyl-2-acetyl-trimethylen-carbonsäure erhalten, ein farbloses Öl vom Sdp. 109 bis 111° im Hochvakuum.

0,1388 gr Subst. gaben 0,3006 gr CO₂ und 0,0900 gr H₂O

0,1502 gr Subst. verbrauchten 10,34 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂

C₇H₁₀O₃ Ber. C 59,1 H 7,0% Äquiv.-Gew. 142

Gef. „ 59,06 „ 7,3% „ „ 145

Beim weiteren Oxydieren mit 2-proz. Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad geht letztere Säure in die Methyl-trimethylen-dicarbonensäure über, die bei 168 bis 169° schmilzt.

Die 2-Methyl-2-isopropenyl-trimethylen-carbonsäure wurde in das Säurechlorid übergeführt, ein farbloses Öl vom Sdp. 90° bei 11 mm, und daraus ein Pyrethrin hergestellt. Dieses wirkte in einer Verdünnung von 1 : 500 auf Mehl gebracht schon nach 10 bis 20 Min. auf Schaben ein. Die Säure sollte also noch genauer untersucht werden, vor allem daraufhin, ob eine cis- oder trans-Verbindung vorliegt.

1,4-Dimethyl-butadien (Δ 2,4-Hexadien) und Diazo-essigester.

8,4 gr Dimethyl-butadien wurden mit 11,8 gr Diazo-essigester in zwei Bombenröhren 2 Tage erst auf 50°, dann auf 100° erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden 3,5 gr einer Fraktion, die bei 84 bis 86° (12 mm) siedet, erhalten, die hauptsächlich das Trimethylenderivat enthält. Der Ester wurde auch hier wieder sofort verseift und so die 2-Propenyl-3-methyl-trimethylen-carbonsäure als Flüssigkeit vom Sdp. 126° bei 9 mm gewonnen; Ausbeute 2 gr = 14%.

0,1472 gr Subst. gaben 0,3692 gr CO₂ und 0,1155 gr H₂O

C₈H₁₂O₂ Ber. C 68,6 H 8,6%

Gef. „ 68,57 „ 8,57%

Bei der Spaltung des Ozonids wurde neben Acetaldehyd eine Säure vom Smp. 166 bis 167° erhalten, die nach der Analyse Methyl-trimethylen-dicarbonensäure darstellt, nach dem Smp. ev. Methyl-itaconsäure ist, die sich durch Umlagerung aus ersterer gebildet hat.

Das Säurechlorid wurde mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung hergestellt, Sdp. 86° bei 9 mm.

0,1200 gr Subst. gaben 0,2663 gr CO₂ und 0,0758 gr H₂O

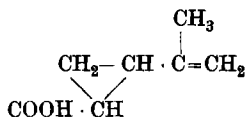
C₈H₁₁OCl Ber. C 60,5 H 6,9%

Gef. „ 60,5 „ 7,01%

Nach dem Verestern des Säurechlorids mit Pyrethron wurde ein Pyrethrin erhalten, das fast unwirksam war.

Isopren und Diazo-essigester.

trans-2-Isopropenyl-trimethylen-carbonsäure.



60 gr Isopren (ca. 2 Mol.) wurden mit 57 gr Diazo-essigester (1 Mol.) in 6 Bombenröhren verteilt, 3 Tage auf 50 bis 60°, und nach dem Herauslassen des starken Stickstoffdruckes noch weitere 6 Tage auf 100° erhitzt. Der Diazo-essigester war darnach vollständig verschwunden. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum bei 20 mm wurden 59 gr Öl vom Sdp. 60 bis 168° erhalten. Die Hauptmenge, 36 gr, siedete bei 75 bis 80° und stellt im wesentlichen wohl den Trimethylen-carbonester dar. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wurde daraus die obige Säure gewonnen; ein farbloses Öl vom Sdp. 115 bis 119° bei 12 mm, das wie die anderen Säuren in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser unlöslich ist. Die Säure ist sehr autoxydabel und wird am besten durch Destillation in indifferenten Gasatmosphäre gereinigt.

0,1526 gr Subst. gaben 0,3746 gr CO₂ und 0,1102 gr H₂O

0,1540 gr Subst. verbrauchten 11,2 cm³ Lauge (0,0947-n.)

C₇H₁₀O₂ Ber. C 66,7 H 7,9% Äquiv.-Gew. 126

Gef. „ 66,9 „ 8,02% „ „ 130

Zur Konstitutionsaufklärung wurde die Säure in Chloroformlösung mit Ozon behandelt; nach Spaltung des Ozonids liess sich Formaldehyd in dem wässrigen Destillat nachweisen. Der Rückstand der wässrigen Lösung wurde im Vakuum eingedampft und die zurückbleibende ölige Säure verschiedene Male im Vakuum destilliert und so eine dickflüssige Säure erhalten, die unter 17 mm bei 160 bis 165° siedet und nach der Analyse die 2-Acetyl-trimethylen-carbonsäure darstellt. Sie ist in Wasser leicht löslich und erstarrt nach längerem Stehen im Exsiccator zu Krystallen, die unscharf bei 52 bis 54° schmelzen. Smp. des Semicarbazons 177 bis 179°.

0,1488 gr Subst. gaben 0,3055 gr CO₂ und 0,0876 gr H₂O

0,1357 gr Subst. verbrauchten 10,5 cm³ 0,1-n. Barytwasser

C₆H₈O₃ Ber. C 56,3 H 6,2% Äquiv.-Gew. 128

Gef. „ 55,99 „ 6,54% „ „ 131

Behandelt man diese Säure mit Kaliumpermanganat in der Wärme oder oxydiert unter den gleichen Bedingungen die Isopropenyl-trimethylen-carbonsäure direkt, so erhält man nach dem Aufarbeiten durch Extrahieren mit Äther eine Säure vom Smp. 172 bis 174°, die trans-Trimethylen-1,2-dicarbonensäure¹⁾. Eine Mischprobe wurde nicht ausgeführt, dagegen die Zusammensetzung durch Analyse bestätigt.

0,1120 gr Subst. gaben 0,1908 gr CO₂ und 0,0484 gr H₂O

C₅H₆O₄ Ber. C 46,2 H 4,6%

Gef. „ 46,46 „ 4,8%

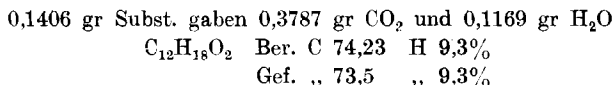
Die Säure wurde in Petrolätherlösung mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt, Sdp. 62 bis 64° bei 13 mm. Verestert man dasselbe mit Pyrethron in Gegenwart von Chinolin ohne Verdünnungsmittel, so erhält man ein schwach wirksames, stark verschmiertes

¹⁾ Buchner, B. 23, 703 (1890) gibt den Smp. 175° an.

Produkt. Verdünnt man dagegen bei der Veresterung mit Benzol oder Petroläther, so resultiert ein synthetisches Pyrethrin, das nach Verdünnen mit Mehl auf 1 : 500 bei verschiedenen Proben nach 20 bis 30 Min., bei andern Proben erst nach längerer Zeit auf Schaben einwirkte. Interessant ist dabei, dass hier, nach dem Ergebnis der Ozonisation zu urteilen, nur die trans-Verbindung entsteht und dass diese, wie die natürliche Chrysanthemumsäure, stark wirksam ist; möglicherweise kommt es also bei diesen Trimethylen-carbonsäuren weniger auf die Art der Seitenketten als auf die räumliche Konfiguration an.

Myrcen und Diazo-essigester.

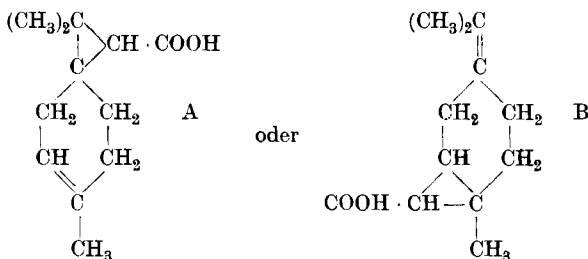
13,6 gr frisch destilliertes Myrcen (2 Mol.) wurden mit 5,7 gr Diazo-essigester (1 Mol.) 5 Tage auf 100° erhitzt. Bei der Vakuumdestillation bei 12 mm wurde der zwischen 140 bis 160° übergehende Teil gesondert aufgefangen und mit alkoholischer Kalilauge verseift; daraus wurden 3 gr einer flüssigen Säure erhalten (Ausbeute 31%). Die Verbindung liess sich wohl infolge der starken Autoxydationsfähigkeit nicht rein gewinnen.



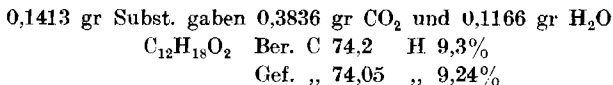
Die Konstitution der Säure, der eine Reihe von Formeln zukommen können, wurde nicht aufgeklärt.

Sie wurde mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung in das Säurechlorid übergeführt und daraus ein Pyrethrin hergestellt, das nur sehr schwach wirksam war.

Terpinolen und Diazo-essigester.



26 gr Diazo-essigester und 30 gr Terpinolen werden einen Tag auf 120° und dann noch einen Tag auf 140° erhitzt. Bei der Vakuumdestillation bei 13 mm wurden die zwischen 140 bis 150° siedenden Anteile abgetrennt und verseift und so 5 gr einer flüssigen Säure erhalten, die bei 168° bei 11 mm destillierten.



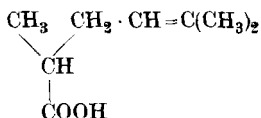
Die Säure wurde mit Ozon behandelt, bei der Spaltung des Ozonids wurde indess kein Aceton erhalten, so dass wahrscheinlich die Säure A und nicht die Säure B vorliegt.

Mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung wurde das Chlorid hergestellt und aus diesem durch Verestern mit Pyrethrolon ein Pyrethrin erhalten, das aber vollständig unwirksam war.

Aliphatische Säuren. (Versuche von *H. Seibt*.)

Dimethyl-allyl-bromid und Methyl-malonester.

α, δ -Dimethyl- $\Delta\gamma, \delta$ -hexensäure.



Die Kondensation von Dimethyl-allyl-bromid mit Natriummalonester, die zur δ -Methylhexensäure führt, wurde an anderer Stelle beschrieben¹⁾. Hier sei nur erwähnt, dass das Säurechlorid, hergestellt aus der Säure mit Thionylchlorid (Sdp. ca. 95° bei 9 mm), nach dem Verestern mit Pyrethrolon ein nicht wirksames Produkt gibt.

Zur Darstellung der obigen Dimethyl-hexensäure wurde Methyl-malonester mit Dimethyl-allyl-bromid in Natriumalkoholatlösung reagieren gelassen; der primäre Isobutenyl-methyl-malonester (Sdp. 120 bis 128° bei 12 mm), wurde nicht untersucht, sondern sofort verseift und aus der Malonsäure unter Kohlendioxidabspaltung die obige Säure als farblose Flüssigkeit, Sdp. 125° bei 15 mm, gewonnen. Das Silbersalz der Säure, das zur Darstellung des Anhydrids diente, wurde analysiert.

0,2005 gr Subst. gaben 0,0876 gr Ag
 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Ag}$ Ber. Ag 43,37%
 Gef. „ 43,71%

Dimethylhexensäure-chlorid. 8 gr Säure wurden mit 16 gr Thionylchlorid in 80 cm³ Petroläther durch 5-stündiges Kochen auf dem Wasserbad reagieren gelassen. Sdp. 80 bis 85° bei 12 mm.

0,1115 gr Subst. gaben 0,2447 gr CO₂ und 0,0834 gr H₂O
 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}$ Ber. C 60,0 H 8,1%
 Gef. „ 59,86 „ 8,3%

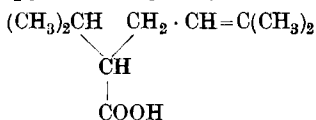
Es wurde aus dem Chlorid und dem Silbersalz auch noch das Anhydrid hergestellt, aber nicht analysiert.

Das Chlorid wie das Anhydrid wurden mit Pyrethrolon verestert und lieferten unwirksame Pyrethrine.

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger, W. Kreis und W. Schilt, Helv. 5, 743 (1922).*

Dimethyl-allyl-bromid und Isopropyl-malonester.

α -Isopropyl- δ -methyl- $\Delta \gamma, \delta$ -hexensäure.



Die Kondensation beider Verbindungen erfolgt in alkoholischer Lösung nicht glatt, es wird viel unveränderter Isopropyl-malonester zurückgewonnen, wahrscheinlich weil ein Teil des Dimethyl-allyl-bromids in anderer Weise zersetzt wird, bevor Kondensation eingetreten ist. Wir liessen deshalb auch den Isopentenyl-malonester, hergestellt aus Dimethyl-allyl-bromid und Malonester, der an anderer Stelle beschrieben ist, mit Isopropylbromid reagieren. Die Kondensation verläuft hier etwas besser, die Ausbeute ist aber keineswegs quantitativ.

0,1474 gr Subst. gaben 0,3610 gr CO₂ und 0,1257 gr H₂O

C₁₅H₂₆O₄ Ber. C 66,79 H 9,6%
Gef. „ 66,70 „ 9,60%

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali durch Erwärmen am Wasserbad erhält man aus dem Malonesterderivat eine ölige Säure, ev. eine Lactonsäure. Das Säuregemisch wurde nach Extrahieren mit Äther im Vakuum destilliert und so aus der Malonsäure Kohlendioxyd abgespalten. Das Destillat enthält sehr wenig in Sodalösung lösliche Bestandteile, hauptsächlich ist ein nicht näher untersuchtes Lacton entstanden, das in Sodalösung unlöslich ist.

Aus den sauren Anteilen wurde in geringer Menge die im Titel genannte Säure gewonnen. Sdp. 140 bis 145° bei 12 mm. Farbloses Öl.

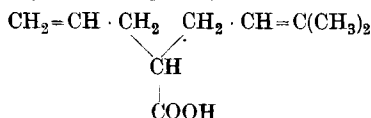
0,1846 gr Subst. gaben 0,4770 gr CO₂ und 0,1710 gr H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,6 H 10,6%
Gef. „ 70,47 „ 10,60%

Das Chlorid der Säure wurde mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung hergestellt. Sdp. 115° bei 10 mm. Nach dem Verestern mit Pyrethron entstand hier wieder ein unwirksames Produkt.

Dimethyl-allyl-bromid und Allyl-malonester.

α -Allyl- δ -methyl- $\Delta \gamma, \delta$ -hexensäure.



Es wurde Dimethyl-allyl-bromid mit Allyl-malonester in Alkoholat-lösung reagieren gelassen, dabei erhält man wieder wie beim vorigen Versuch schlechtere Ausbeuten, als wenn man den Isopentenyl-malonester zuerst herstellt und dann Allylbromid darauf einwirken lässt.

Der Isopentenyl-allyl-malonester¹⁾ wurde in letzterem Versuch in 71% Ausbeute erhalten, Sdp. 143 bis 144° bei 10 mm.

0.2210 gr Subst. gaben 0.5436 gr CO₂ und 0.1833 gr H₂O
 $C_{15}H_{24}O_4$ Ber. C 67,10 H 9,02%
 Gef. „ 67,11 „ 9,28%

Beim Verseifen des Esters schied sich eine ölige Säure aus, wahrscheinlich eine Lactonsäure, die sich bei der Destillation unter Kohlendioxyd-enspaltung zersetzte und neben geringer Menge obiger Säure hauptsächlich ein Lacton lieferte. Die Säure ist ein farbloses Öl vom Sdp. 137 bis 138° unter 10 mm.

0.1328 gr Subst. gaben 0.3608 gr CO₂ und 0.1200 gr H₂O
 $C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,43 H 9,52%
 Gef. „ 71,2 „ 9,46%

Chlorid der Säure, aus Thionylchlorid in Petrolätherlösung, Sdp. 84° bei 10 mm.

0.1536 gr Subst. gaben 0.3638 gr CO₂ und 0.1095 gr H₂O
 $C_{10}H_{15}OCl$ Ber. C 64,6 H 7,6%
 Gef. „ 64,3 „ 8,04%

Das aus dem Chlorid gewonnene Pyrethrin ist auf Schaben völlig unwirksam.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Insektentötende Stoffe VIII.

Versuche zur Herstellung von pyrethronähnlichen Alkoholen

von H. Staudinger und L. Ruzicka.

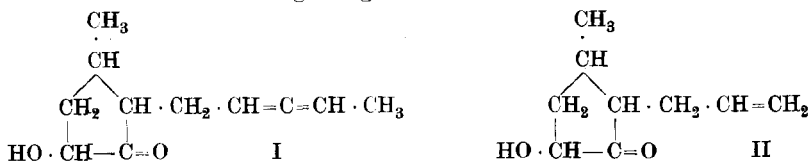
(17. IV. 22.)

Das Pyrethron, der alkoholische Bestandteil der Pyrethrine, der die Konstitution I besitzt²⁾, ist voraussichtlich nach den bisherigen Erfahrungen nicht leicht zugänglich. Um zu sehen, wie weit sowohl die Länge der Seitenkette, als auch die Zahl der Doppelbindungen notwendig seien, um nach Veresterung mit Chrysanthemumsäure die Wirkung eines Pyrethrins hervorzubringen, versuchten wir das Methylallyl-cyclopentanon der Formel II synthetisch zu gewinnen und dessen Wirksamkeit festzustellen. Ein Körper mit 3 Kohlenstoffatomen in der Seitenkette könnte ev. ähnliche Wirksamkeit aufweisen,

¹⁾ Dargestellt von Herrn cand. chem. M. Blumenthal.

²⁾ Vergl. Abhandlung III.

wie das Pyrethrolon mit 5 Kohlenstoffen¹⁾. Ob die zwei Doppelbindungen zur physiologischen Wirkung nötig sind, ist natürlich eine weitere Frage, die noch vollständig offen steht, da die Herstellung eines Dihydropyrethrolons bisher nicht gelungen ist.

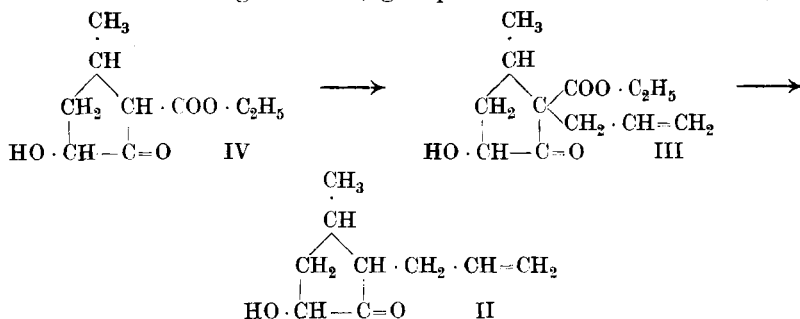


Bei diesen Synthesen ist natürlich zu beachten, dass das Pyrethrolon, ebenso das Methyl-allyl-cyclopentanolon 3 asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen und so nicht nur Enantio-stereoisomere, sondern auch eine Reihe Dia-stereoisomerer auftreten können. Nach den Erfahrungen bei der Synthese der Chrysanthemumsäure spielt die räumliche Stellung für die physiologische Wirksamkeit hier eine wichtige Rolle.

Eine Synthese des Methyl-allyl-cyclopentanolons schien auf Grund der Vorarbeiten über die Synthese von Cyclopentanolonderivaten in Arbeit VI recht einfach; die Reindarstellung ist aber leider bisher nicht geglückt, sie scheiterte an einer Reihe unverhoffter Schwierigkeiten.

Kurze Übersicht²⁾.

I. Am einfachsten schien es, den Methyl-cyclopentanolon-carbonester IV, resp. Äther- oder Esterderivate desselben zu allylieren, um daraus durch Ketonspaltung den gesuchten Ketonalkohol zu gewinnen. Die Allylierung tritt leicht ein (vgl. Formel III), die Ketonspaltung (zu II) gelingt aber nicht, weil die Tendenz zur Ringaufspaltung bei diesen Produkten zu gross ist (vgl. spezieller Teil, Abschnitt I).

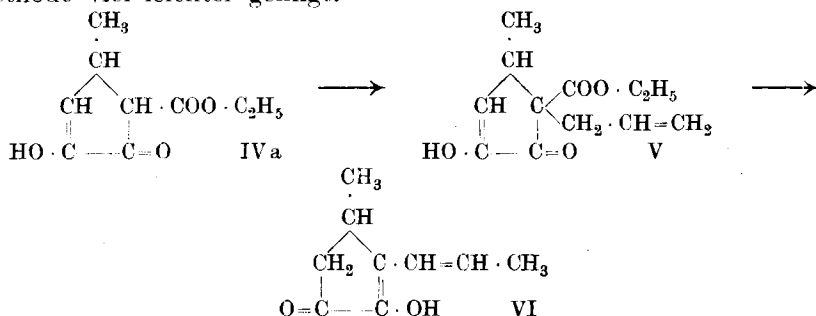


¹⁾ Bei einer ganzen Reihe von Fällen haben Verbindungen mit paariger oder unpaariger Zahl von Kohlenstoffatomen eine ähnliche Wirksamkeit, vergl. z. B. Geschmack der Piperine, *H. Staudinger* u. *F. Müller*, B. 56, 711 (1923); Geruch der verschiedenen fettaromatischen Alkohole, *J. von Braun*, B. 43, 2837 (1910); vergl. ferner *K. Spiro*, Helv. 4, 459 (1921).

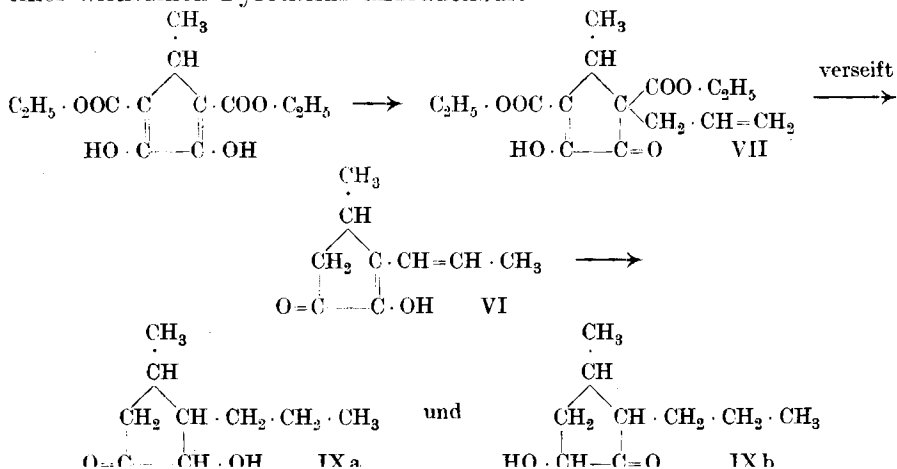
²⁾ Die Abschnitte I—VI beziehen sich auf die entsprechenden Kapitel des speziellen Teiles.

Bemerkt sei, dass der Chrysanthemumsäure-ester des Methyl-allyl-cyclopentanolon-carbonesters völlig unwirksam ist.

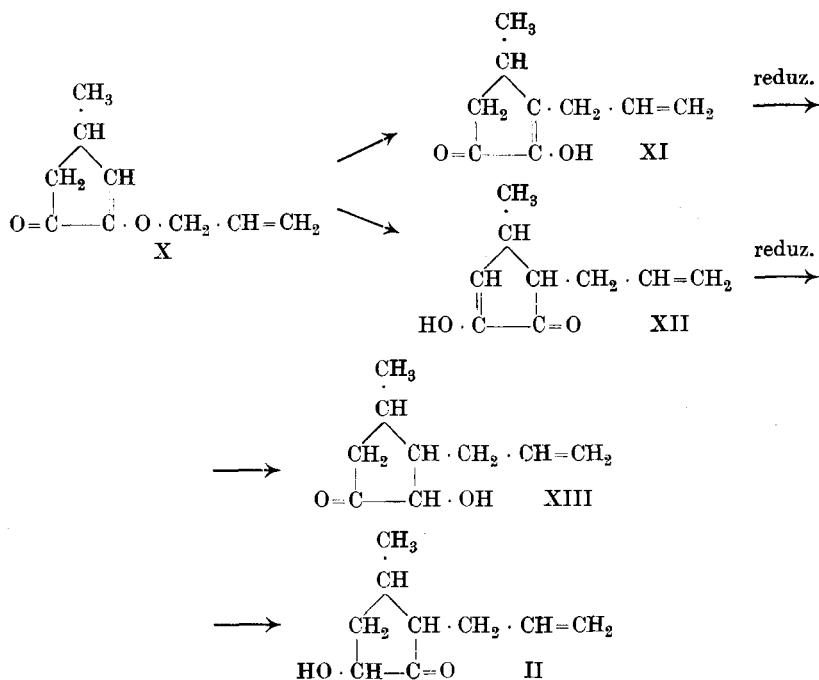
II. Wir gingen deshalb zur Allylierung des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters (IV a) über. Diese verläuft aber, wie in Abschnitt II des speziellen Teils gezeigt wird, nicht einheitlich, es entstehen wohl nebeneinander C- und O-Allylderivate und zwar in schlechter Ausbeute. Ein reines C-Allylderivat (V) ist recht mühsam zugänglich; die Verseifung führte schliesslich zu dem Methyl-propenyl-cyclopentenolon (VI), dessen Darstellung aber nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Methode viel leichter gelingt.



III. Viel glatter als der Methyl-cyclopentenolon-monocarbonester lässt sich der Methyl-cyclopentadien-diol-dicarbonester in ein C-Allylprodukt (VII) verwandeln, dessen Verseifung mit Säuren oder Alkalien zu dem Methyl-propenyl-cyclopentenolon (VI) führt. Das entsprechende Allylderivat ist dabei nicht zugänglich, da es sich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien sehr leicht in das Propenylderivat umlagert. Die Reduktion des Propenylderivates liefert nicht das Methyl-propenyl-cyclopentanolon, sondern zwei Methyl-propyllderivate (IX a und IX b) und diese sind natürlich, genau wie das Tetrahydro-pyrethron, für die Synthese eines wirksamen Pyrethrins unbrauchbar.

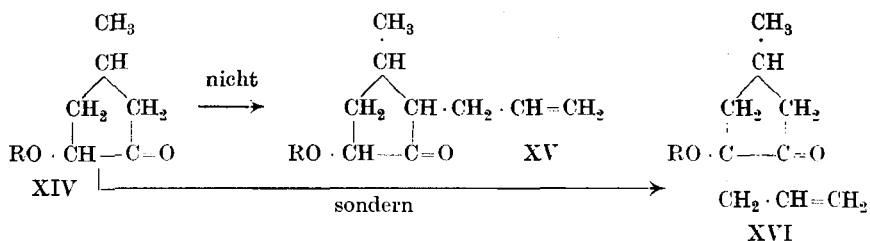


IV. Zu dem Methyl-allyl-cyclopentenolon gelangten wir schliesslich durch Umlagerung von reinem Methyl-cyclopentenolon-allyl-äther (X), eine Reaktion, die der Umlagerung der Phenol-allyl-äther zu vergleichen ist. Sie führte zu einem Gemisch von zwei Cyclopentanolen (XIII und II), das bisher nicht zu trennen war. Verestert man das Gemisch mit Chrysanthemumsäure, so erhält man ein schwach wirksames Pyrethrin und die Annahme ist wahrscheinlich, dass diese geringe Wirksamkeit auf dem Chrysanthemumsäure-ester des 3-Methyl-2-allyl-cyclopentan-5-ol-1-ons II beruht. Damit wäre der wichtige Nachweis geliefert, dass auch ein Körper mit kürzerer Seitenkette und nur einer Doppelbindung nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure auf Insekten eine ähnliche Giftwirkung ausübt, nur in weit geringerem Masse, wie das natürliche Pyrethrin¹⁾.



V. Endlich versuchten wir einfache Methyl-cyclopentanolon-derivate (XIV) zu allylieren, nach derselben Methode wie die Alkylierung von Ketonen durchgeführt worden ist. Aber diese Reaktion führt nur zur Bildung des isomeren Produktes (vgl. XVI) und der zugehörige Alkohol zeigt nach der Veresterung mit Chrysanthemumsäure keine Pyrethrinwirkung.

¹⁾ Die charakteristische Wirkung des Pyrethrins auf Schaben, das anfängliche Unruhigwerden der Insekten, dann das Sterben nach lange dauernder Krampferscheinung, tritt hier deutlich ein, aber erst nach viel längerer Zeit.



VI. Es war beabsichtigt, die Untersuchungen so weiter zu führen, dass nach Ausarbeitung einer geeigneten Methode die dem 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon II entsprechenden Produkte mit längerer Seitenkette herzustellen wären. Wir versuchten demnach, in einigen Fällen in den Cyclopentanring Isopren-hydrobromid einzuführen, dem nach Untersuchung von *H. Staudinger*, *W. Kreis* und *W. Schilt*¹⁾ die Formel eines Dimethyl-allyl-bromids zukommt, um so die physiologische Wirkung von Cyclopentanolonen mit einer ungesättigten Seitenkette von 5 Kohlenstoffen kennen zu lernen. Diese Versuche sind aber an besonderen Schwierigkeiten gescheitert. — Ferner arbeiteten wir mit Geranylchlorid und einigen andern Halogenderivaten mit längerer ungesättigter Seitenkette, ohne aber in irgend einem Fall einen Alkohol synthetisieren zu können, der nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure ein wirksames Pyrethrin geliefert hätte.

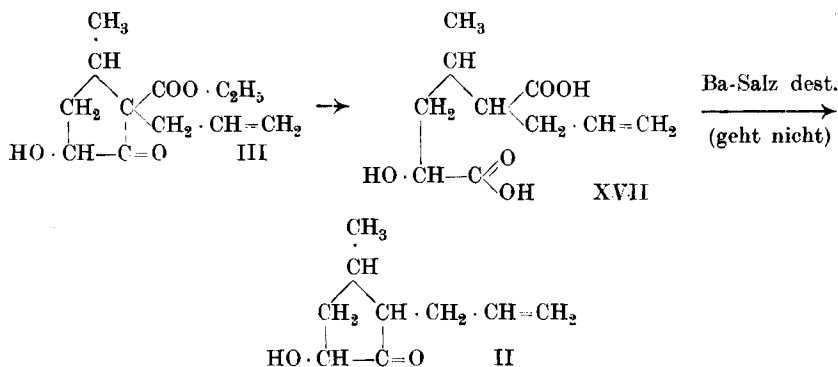
Spezieller Teil.

I.

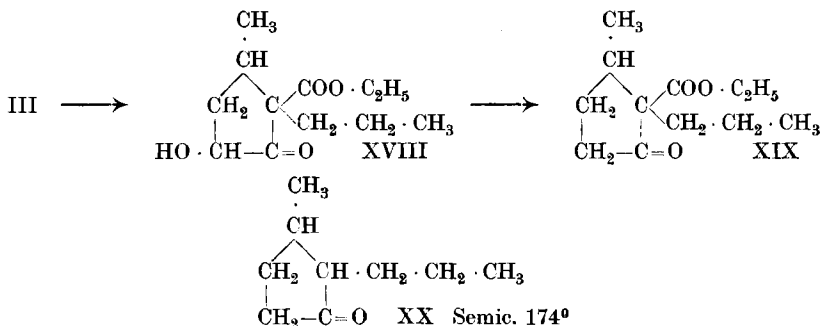
Allylierung von Methyl-cyclopentanolon-carbonester (IV).

Die Allylierung des freien Methyl-cyclopentanolon-carbonesters verläuft nicht glatt, und es war so der reine Methyl-allyl-cyclopentanolon-carbonester nicht zu erhalten; dagegen gelingt die Allylierung des Acetates leicht und aus dem Acetat kann durch Verseifen mit Salzsäure der gegen Säuren recht beständige Methyl-allyl-cyclopentanolon-carbonester (III) gewonnen werden. Wie gesagt, ist der zugehörige Chrysanthemumsäure-ester unwirksam. Aus dem Produkt III, resp. dem Acetat, liess sich nun das gesuchte Methyl-allyl-cyclopentanolon (II) nicht herstellen. Gegen Säuren ist der Ester überaus beständig und erst nach langem Kochen wird er angegriffen und erleidet dabei hauptsächlich Säurespaltung, die bei Einwirkung von Laugen schon in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen sehr glatt und quantitativ erfolgt. Dabei entsteht die β -Methyl- α -allyl- α' -oxy-adipinsäure (XVII), die in Form ihres Lactones leicht isoliert werden kann.

¹⁾ Vergl. *Helv.* **5**, 743 (1922).



Aus dem Bariumsals dieser Säure liess sich durch Destillation nicht das gesuchte Keton erhalten. Durch Reduktion mit Wasserstoff nach der *Paal-Skita*'schen Methode und weitere energische Reduktion mit Aluminiumamalgam lässt sich aus obigem Allylester III der 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanon-2-carbonester (XIX) herstellen, bei dem die Ketonspaltung gelingt. So wurde das 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanon (XX) erhalten, dessen Semicarbazon bei 173 bis 174° schmilzt und das für die nachfolgenden Untersuchungen von Bedeutung ist.



Wir allylierten schliesslich noch den Äthyläther des Methylcyclopentanolon-carbonesters in der Hoffnung, dass hier die Ketonspaltung leichter durchzuführen sei, aber auch ohne Erfolg; es entsteht dabei unter Säurespaltung die entsprechende β -Methyl- α -allyl- α' -äthoxy-adipinsäure (analog XVII). Das Bariumsals dieser Säure liefert beim Erhitzen ebenfalls nicht das gesuchte 3-Methyl-2-allyl-5-äthoxy-cyclopentanon (analog II).

Experimentelles.

Allylierung des Methyl-cyclopentanolon-carbonesters (IV).

Bei Einwirkung von Allylbromid auf obigen Ester bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer bzw. Benzol- oder Xylol-lösung, erhält man neutrale Produkte, die wohl hauptsächlich aus dem ge-

suchten Methyl-allyl-cyclopentanolonester (III) bestehen, die aber nach der Analyse nicht rein sind. Sie sind, nach dem höheren Kohlenstoffgehalt zu schliessen, noch mit Allyläther verunreinigt und ev. auch mit Methyl-allyl-cyclopentenolon-carbonester, der durch Autoxydation entstanden sein kann¹).

Allylierung des Acetates des Methyl-cyclopentanolon-carbonesters.

Aus dem Acetat (19 gr) wurde in 100 cm³ Benzol mit gepulvertem Natrium (1,9 gr) zuerst in der Kälte das Natriumsalz hergestellt, dann wurden 20 gr Allylbromid bei 14-stündigem Kochen darauf einwirken gelassen, die Reaktionsmasse aufgearbeitet und dabei 15 gr neutrale Produkte erhalten, die im absoluten Vakuum bei 100 bis 120⁰ sieden. Die Verbindung ist, nach der Analyse zu schliessen, nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Acetat und freiem Cyclopentanolonderivat, das durch Verseifung entstanden ist. Um reines Acetat zu erhalten, wurde mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid 7 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das so erhaltene Acetat ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 126⁰ bei 1 mm.

0,1214 gr Subst. gaben 0,2796 gr CO₂ und 0,0828 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₀ O ₅	Ber. C 62,69	H 7,46%
	Gef. „ 62,85	„ 7,63%

Das Acetat ist in Natronlauge unlöslich und gibt keine Ferrichloridreaktion.

Zur Darstellung von reinem 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon-2-carbonester (III) konnte nicht mit Alkalien verseift werden, da hier sehr leicht Ringaufspaltung eintritt; dagegen gelingt die Abspaltung der Acetylgruppe durch dreitägiges Schütteln mit konz. Salzsäure. Beim Aufarbeiten erhält man an neutralem Produkt hauptsächlich den gesuchten Ester, die sauren Bestandteile sind hochsiedend und bestehen aus dem nachher beschriebenen Derivat des Oxy-adipinsäure-lactons (XVII). Der Ester ist ein ziemlich dickflüssiges farbloses Öl, das bei 110 bis 112⁰ (0,4 mm) bzw. bei 120⁰ (1 mm) siedet.

0,0980 gr Subst. gaben 0,2292 gr CO₂ und 0,0696 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₄	Ber. C 63,72	H 7,96%
	Gef. „ 63,81	„ 7,95%

Auch dieser Ester ist in Natronlauge unlöslich und gibt keine Ferrichloridreaktion. Er liefert mit Semicarbazid kein krystallisiertes Produkt, was aber nicht als Beweis gegen die Richtigkeit der Formel angeführt werden kann, denn eine Carbonylgruppe neben einem tertiären Kohlenstoff kann mit den Ketonreagentien schwer reagieren²). Dagegen

¹) Die Reaktion hätte unter Luftabschluss ausgeführt werden müssen; bei der Verseifung mit Schwefelsäure wurde etwas Methyl-propenyl-cyclopentenolon (VI) erhalten, ein Zeichen, dass Autoxydation-eingetreten ist.

²) Vergl. z. B. die Arbeiten von Kötz und Michels, A. 350, 208 (1906) und A. 400, 55 (1913), die bei ähnlichen Cyclohexanolonderivaten das Ausbleiben der Ketonreaktion feststellten.

gelingt es, mit p-Nitrophenylhydrazin ein Osazonderivat zu erhalten, das aber nicht weiter untersucht wurde.

Dass in dem Acetat, wie in dem freien Cyclopentanolonderivat, eine Allylverbindung und nicht eine Propenylverbindung vorliegt, wurde hier wie in den folgenden Fällen durch Spaltung des Ozonids festgestellt. Eine kleine Menge, ca. 1 gr, wurde in der Regel in Chloroformlösung mit Ozon behandelt, das Ozonid gespalten und in der wässrigen Lösung nach der von *Vorländer* angegebenen Dimethyl-dihydroresorcinreaktion¹⁾, die sich hier ausgezeichnet bewährt hat, Formaldehyd, resp. Acetaldehyd durch die entsprechenden Kondensationsprodukte charakterisiert. Hier wurde in beiden Fällen nur Formaldehyd nachgewiesen, also ist keine Umlagerung eingetreten.

Spaltung des Methyl-allyl-cyclopentanon-carbonesters.

(Vgl. III → XVII.)

Gegen Säuren ist, wie gesagt, der Ester ausserordentlich beständig und wird auch nach 20-stündigem Kochen mit konz. Salzsäure oder 20-proz. Schwefelsäure nur teilweise gespalten. Man erhält neben unverändertem Produkt und sehr geringen Mengen tiefersiedender Anteile, die ev. das gesuchte Methyl-allyl-cyclopentanon enthalten, die unter Ringaufspaltung entstandene Methyl-allyl-oxy-adipinsäure (XVII) resp. deren Lacton, das im absoluten Vakuum bei 155 bis 156° destilliert und ein zähes Öl darstellt.

0,1163 gr Subst. gaben 0,2572 gr CO₂ und 0,0750 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₄	Ber. C 60,60	H 7,07%
	Gef. „ 60,33	„ 7,21%

Mit Alkalien tritt schon in der Kälte quantitative Ringsprengung des Esters III ein; es erfolgt also keine Ketonspaltung, sondern nur Säurespaltung. Das Pentanolonderivat verbraucht dabei 2 Mol. Baryumhydroxyd unter Bildung der Adipinsäure.

0,1195 gr Subst. wurden 8 Stunden mit überschüssigem Barytwasser stehen gelassen und der Verbrauch durch Rücktitrieren festgestellt.

Gef. 10,2 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂, ber. 10,56 cm³.

Das Acetat verbraucht entsprechend 3 Mol. Barytwasser unter Bildung von Adipinsäure und Essigsäure.

0,1254 gr Subst. werden mit 30 cm³ Barytwasser 15 Stunden in der Kälte stehen gelassen und der Verbrauch durch Rücktitrieren festgestellt.

Gef. 13,8 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂, ber. 14,01 cm³.

0,2040 gr Subst. werden mit überschüssigem Barytwasser 40 Stunden gekocht und rücktitriert.

Gef. 23,1 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂, ber. 22,59 cm³.

Zur Darstellung des Lactons der β-Methyl-α-allyl-α'-oxy-adipinsäure auf diesem Wege wurden 2 gr des Acetats des Methyl-allyl-cyclopentanon-carbonesters mit 150 cm³ 0,25-n. Barytlösung und 40 cm³ Alkohol 3 Stunden unter Luftabschluss gekocht. Beim Auf-

¹⁾ Vergl. *Vorländer*, B. 30, 1801 (1897).

arbeiten wurden nur saure Produkte erhalten und das Lacton der Oxy-adipinsäure XVII wurde im absoluten Vakuum destilliert; zähe Masse vom Sdp. ungefähr 165°. Zur Charakterisierung des Lactons wurde es in der Kälte sofort und nach längerem Stehen titriert; im ersten Fall wurden die Werte für eine einbasische Säure, im letzteren Fall für eine zweibasische Säure gefunden.

0,5380 gr Subst. verbrauchten:

a) sofort 27,8 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂;

b) nach 15-stündigem Stehen mit überschüssigem Barytwasser 52,8 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂.

Äquiv.-Gew. ber. für C₁₀H₁₄O₄ = 198 gef. a) 184, b) 102 (statt 99).

Chrysanthemumsäure-ester des 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon-2-carbonesters (III).

Methyl-allyl-cyclopentanolon-carbonester wurde in Benzollösung mit Chrysanthemumsäure-chlorid und Chinolin versetzt, nach vierstündigem Stehen aufgearbeitet und so der obige Ester als dickes Öl erhalten, das im absoluten Vakuum bei ca. 180° siedet.

0,0824 gr Subst. gaben 0,2140 gr CO₂ und 0,0647 gr H₂O

C₂₂H₃₂O₅ Ber. C 70,21 H 8,51%

Gef. „ 70,86 „ 8,78%

Der Ester wirkt auf Schaben nicht ein, hat also keine pyrethrinähnliche Wirkung.

Wir versuchten, den Ester auch aus dem Chrysanthemumsäure-ester des Methyl-cyclopentanolon-carbonesters durch Allylieren herzustellen, aber ohne Erfolg.

Der Chrysanthemumsäure-ester des 3-Methyl-cyclopentanolon-2-carbonesters wurde aus 3-Methyl-cyclopentanolon-carbonester, Chrysanthemumsäure-chlorid und Chinolin in Benzollösung wie der obige gewonnen. Er ist ein farbloses Öl, das zwischen 168 bis 170° bei 1/2 mm destilliert.

0,1006 gr Subst. gaben 0,2505 gr CO₂ und 0,0752 gr H₂O

C₁₉H₂₈O₅ Ber. C 67,8 H 8,3%

Gef. „ 67,95 „ 8,36%

Auch dieser Ester ist wie der vorige auf Schaben vollständig unwirksam, die ungesättigte Carboxäthylgruppe, an Stelle der Pentadienylgruppe des Pyrethrolons substituiert, bringt also keine pyrethrinähnliche Wirkung hervor.

Reduktion des Acetats des 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon-2-carbonesters.

Reduziert man nach *Paal-Skita* mit kolloidem Palladium in alkoholischer Lösung das Acetat des Methyl-allyl-cyclopentanolon-carbonesters, so wird nur die Allylgruppe reduziert, dagegen wird hier nicht wie beim Pyrethrolon und bei andern Cyclopentanolon-derivaten die Hydroxylgruppe herausgenommen. Das Acetat des 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanolon-2-carbonesters (XVIII) ist ein farbloses Öl vom Sdp. 127° bei 1 mm.

0,1038 gr Subst. gaben 0,2363 gr CO₂ und 0,0757 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O ₅	Ber. C 62,2	H 8,1%
	Gef. „ 62,13	„ 8,15%

Um dieses Produkt in den 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanon-2-carbonester (XIX) zu verwandeln, wurde weiter mit Aluminium-amalgam in ätherischer Lösung reduziert. Das Cyclopentanoderivat siedet bei 134 bis 136° bei 11 mm.

0,1406 gr Subst. gaben 0,3492 gr CO₂ und 0,1205 gr H₂O

C ₁₂ H ₂₀ O ₃	Ber. C 67,94	H 9,43%
	Gef. „ 67,78	„ 9,59%

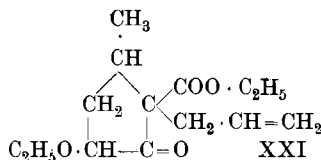
Der Ester gibt ein bei 183° schmelzendes Semicarbazon.

0,1228 gr Subst. gaben 0,2595 gr CO₂ und 0,0946 gr H₂O

C ₁₃ H ₂₃ O ₃ N ₃	Ber. C 57,98	H 8,69%
	Gef. „ 57,66	„ 8,71%

Dieser Ester wurde durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure gespalten und so das 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanon (XX) gewonnen, dessen Konstitution durch diese Synthese sicher feststeht. Das Semicarbazon dieses Ketons schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 173 bis 174°¹⁾.

3-Methyl-2-allyl-5-äthoxy-cyclopentan-1-on-2-carbonester.



Der Äthyläther des Methyl cyclopentanolon-carbonesters wurde wie das Acetat allyliert, in der Hoffnung, dass hier vielleicht eine Ketonspaltung herbeizuführen sei und man so zu dem gesuchten 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon (II) kommen könne; aber auch hier trat beim allylierten Produkt nur Säurespaltung, dagegen keine Ketonspaltung ein.

5 gr Äthyläther des 3-Methyl-cyclopentan-5-ol-1-on-2-carbonesters (vgl. Arbeit VI), wurden durch Kochen mit gepulvertem Natrium in Benzol in das Natriumsalz verwandelt, dann durch 38-stündiges Erhitzen mit Allylbromid allyliert. Nach dem Aufarbeiten wurde durch Destillation der neutralen Bestandteile 4 gr des obigen Esters als farbloses Öl, Sdp. 96° bei 1/10 mm erhalten.

0,1109 gr Subst. gaben 0,2682 gr CO₂ und 0,0870 gr H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O ₄	Ber. C 66,1	H 8,6%
	Gef. „ 66,00	„ 8,78%

¹⁾ Die Darstellung dieses Semicarbazons war wichtig zum Vergleich mit den Semicarbazonen, die später aus Methyl-allyl- bzw. Methyl-propyl-cyclopentanolon gewonnen waren.

Der Ester enthält eine Allylgruppe und nicht eine Propenylgruppe; nach Aufarbeiten des Ozonids wurde Formaldehyd nachgewiesen.

Spaltung des Esters. Gegen Säuren ist der Ester sehr beständig und wird wie das acetylierte Produkt nur schwer gespalten¹⁾; leicht und quantitativ erleidet er durch Barytwasser die Säurespaltung, die wieder durch Titration nachgewiesen wurde.

0,0852 gr Subst. wurden mit überschüssigem Barytwasser 4 Stunden gekocht und durch Rücktitrieren der Verbrauch festgestellt.

Gef. $6,9 \text{ cm}^3$ 0,1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ber. zur Aufspaltung zu einer 2-basischen Säure $6,7 \text{ cm}^3$.

Um die β -Methyl- α -allyl- α' -äthoxy-adipinsäure (analog XVII) herzustellen, wurde 1,8 gr Substanz in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Barytwasser 3 Std. erhitzt. Die so erhaltene Säure ist ein dickes Öl, das im absoluten Vakuum bei 155 bis 160° siedet.

0,1152 gr Subst. gaben 0,2482 gr CO_2 und 0,0786 gr H_2O

0,1555 gr Subst. verbrauchten $12,76 \text{ cm}^3$ 0,1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$	Ber. C	59,02	H	8,19%	Äquiv.-Gew.	122
	Gef. „	58,79	„	7,63%	Äquiv.-Gew.	122.

II.

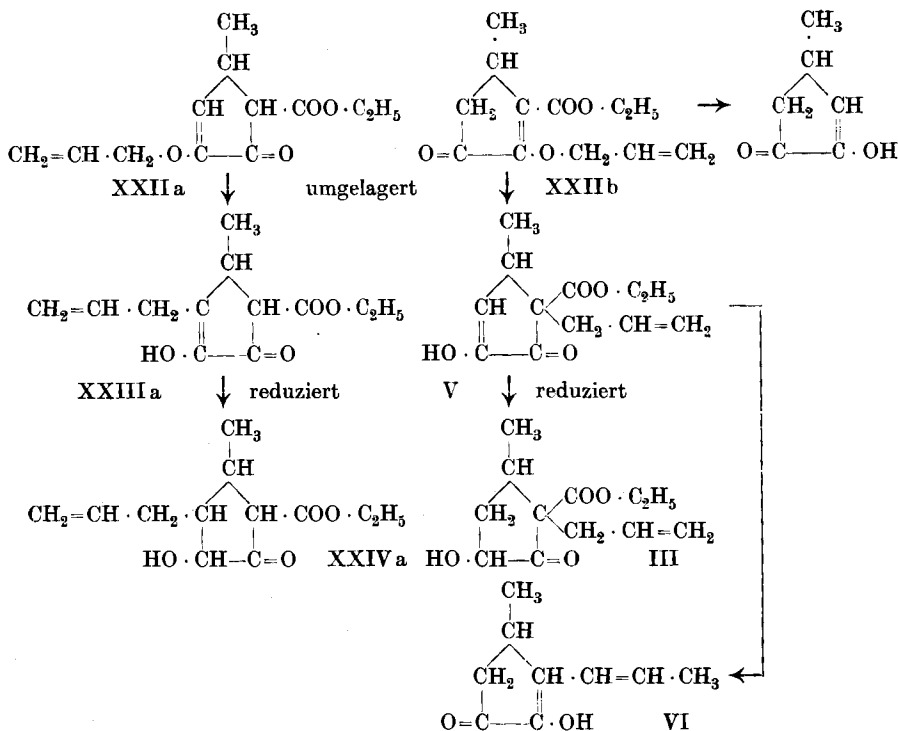
Allylierung des Methyl-cyclopentenolon-carbonester (IVa).

Nachdem der scheinbar einfachste Weg zur Gewinnung des 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolons nicht gangbar war, versuchten wir die Allylierung des Methyl-cyclopentenolon-monocarbonesters, in der Hoffnung, dass hier durch Ketonspaltung das Methyl-allyl-cyclopentenolon zu erhalten sei, das dann weiter zum 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon (II) reduziert werden sollte.

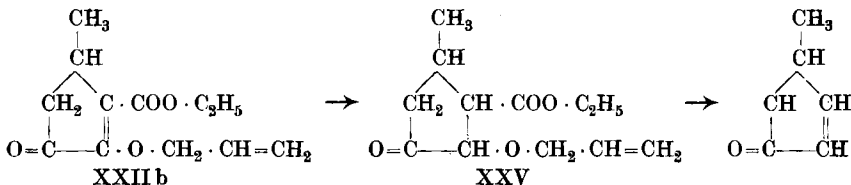
Wir hatten auch hier keinen Erfolg und die Arbeit wurde wegen der auftretenden Schwierigkeiten nicht vollständig durchgeführt, hauptsächlich als wir fanden, dass das Methyl-allyl-cyclopentenolon auf andere Weise (vgl. Teil IV dieser Arbeit) viel leichter zugänglich ist.

Die Allylierung des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters mit Natrium-äthylat in alkoholischer oder Benzollösung verläuft kompliziert; man erhält saure und neutrale Produkte. In den sauren ist wahrscheinlich C-allyliertes Produkt (V) enthalten, die neutralen bestehen dagegen wahrscheinlich aus O-Allyläther, der natürlich in zwei Isomeren (XXIIa und b) auftreten könnte (wie gezeigt wird, liegt nur die Verbindung XXIIb vor).

¹⁾ Bei längerem Kochen scheint hier, wie bei andern Cyclopentanolonäthern Alkohol- bezw. Wasserabspaltung einzutreten und sich der 3-Methyl-2-allyl-cyclopentenon-2-carbonester zu bilden; derselbe wurde aber nicht rein hergestellt. Die weitere Ausarbeitung der Spaltung mit Säuren zur Gewinnung von Methyl-allyl-cyclopentanolon ist also sehr wenig aussichtsvoll.



Spaltet man denselben mit 20-proz. Schwefelsäure, so tritt Verseifung ein und man erhält das Methyl-cyclopentenolon. Grösstenteils erfolgt aber Umlagerung zu einem C-allylierten Produkt (V), das weiter zum Propenyllderivat verseift wird, so dass hauptsächlich 3-Methyl-2-propenyl-cyclopentenolon (vgl. VI) resultiert. Dies führte uns anfangs zu der Meinung, dass im ursprünglichen Ester ein C-allyliertes Produkt vorliege. Reduziert man dagegen den Allyläther (XXIIb) mit Zink und Schwefelsäure zu dem Cyclopentanonderivat (XXV) und spaltet dieses durch Kochen mit Schwefelsäure, so wird hier, wie in andern Fällen, die Alkoholgruppe bei der Verseifung abgespalten und es resultiert Methyl-cyclopentenon, das schon in Arbeit VI beschrieben ist; ein Zeichen also, dass die Allylgruppe nicht am Kohlenstoff substituiert war.



Zur reinen C-Allylverbindung V kommt man leicht und in guter Ausbeute, wenn man das Silbersalz des 3-Methyl-cyclopentenolon-

carbonesters IV a mit Allylbromid umgesetzt und dann den O-Allyläther durch Erhitzen mit Pyridin in C-Allyläther verwandelt. Der so dargestellte C-Allyläther liefert wieder bei der Spaltung mit Schwefelsäure oder Lauge das 3-Methyl-2-propenyl-cyclopentenolon VI, Smp. 110°; die Reaktion wurde nicht weiter verfolgt, weil dieses Produkt nach der im folgenden Abschnitt angegebenen Methode viel leichter zugänglich ist.

Durch Reduktion wurde der 3-Methyl-2-allyl-cyclopentenolon-2-carbonester V in den 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon-carbonester III umgewandelt. Dieser ist gegen Säuren ausserordentlich beständig, wird dagegen mit Baryt leicht zu einem Adipinsäurederivat aufgespalten und ist danach identisch mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon-2-carbonester III. Damit ist auch die Formel des O-Allyläthers XXIIb, wie des C-Allyläthers V des Cyclopentenolon-carbonesters erwiesen, denn das isomere Produkt XXIVa sollte mit Säuren leicht unter Ketonspaltung zerfallen.

Experimentelles.

O-Allyläther des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters (Formel XXIIb).

Gibt man den Ester IVa in eine alkoholische Natriumäthylatlösung oder fügt man zur Benzol- oder Xylol-lösung Natriumäthylat zu, so tritt in allen Fällen eine tiefbraune Färbung ein. Die Umsetzung mit Allylbromid erfolgt sehr langsam; neutrale Reaktion tritt erst nach mehrstündigem Kochen ein. Beim Aufarbeiten wurde in saure und neutrale Produkte getrennt, aus den sauren Produkten konnte kein einheitlicher Körper isoliert werden. Aus den neutralen Teilen wurde in geringer Menge der O-Allyläther des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters als schwach gelbliches dickflüssiges Öl vom Sdp. 100 bis 101° im absoluten Vakuum gewonnen. Er zeigt keine Ferrichloridreaktion und ist in Natronlauge unlöslich, während der isomere Ester XXIIa sowohl Ferrichloridreaktion wie auch Löslichkeit in Alkali aufweisen müsste.

Viel besser erfolgt der Umsatz des Silbersalzes mit Allylbromid. Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat gewonnen. Es ist in Alkohol leicht löslich, wird daraus durch Fällen mit Wasser als gelbliches Pulver ausgeschieden und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Allylbromid bei Gegenwart von Äther umgesetzt und so ein schwach gelbes Öl vom Sdp. 105° bei 1/2 mm erhalten.

0,1120 gr Subst. gaben 0,2649 gr CO₂ und 0,0731 gr H₂O

C₁₂H₁₆O₄ Ber. C 64,30 H 7,14%

Gef. „ 64,54 „ 7,30%

Der Ester ist vollständig neutral, löst sich nicht in Natronlauge und gibt keine Ferrichloridreaktion. Dass ein Allylderivat vorliegt, wurde

durch Spaltung des Ozonids festgestellt (Formaldehyd). Beim Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure tritt Verseifung ein. Beim Aufarbeiten der sauren Produkte erhält man im Vorlauf eine geringe Menge Methylcyclopentenol, Smp. 55° (vgl. Arbeit VI); die Hauptmenge besteht aus Methylpropenylcyclopentenol, Smp. 110° (Formel VI) vgl. nachfolgenden Abschnitt III.

Reduktion zu dem Allyläther des Methylcyclopentanoloncarbonesters (XXV).

Das obige Cyclopentenolonderivat wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure durch mehrstündiges Kochen reduziert und das Reduktionsprodukt durch Destillation im absoluten Vakuum gereinigt, farbloses Öl vom Sdp. 102 bis 104°.

0,1041 gr Subst. gaben 0,2434 gr CO₂ und 0,0749 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₈ O ₄	Ber. C 63,72	H 7,97%
	Gef. „ 63,80	„ 8,05%

Der reduzierte Ester wurde durch 10-stündiges Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure gespalten, und durch Vakuumdestillation geringe Mengen eines bei 55° unter 12 mm Druck siedenden Ketons erhalten, das in ein Semicarbazon vom Zersetzungspunkt 218° übergeführt wurde. Dieses ist nach Mischprobe identisch mit dem Semicarbazon des Methylcyclopentenons (Smp. 223°).

Umlagerung des O-Allyläthers zu dem 3-Methyl-2-allylcyclopentanoloncarbonester (V).

Diese Umlagerung erfolgt am besten durch längeres Erhitzen mit Pyridin. Es entsteht aus dem neutralen Produkt ein schwach saures, in Natronlauge lösliches Öl, das etwas höher siedet (120° bei 0,9 mm) als der O-Äther. Der Körper zeigt starke Ferrichloridreaktion.

0,1057 gr Subst. gaben 0,2501 gr CO₂ und 0,0691 gr H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₄	Ber. C 64,30	H 7,14%
	Gef. „ 64,55	„ 7,13%

Dass auch das umgelagerte Produkt ein Allylkörper ist, wurde wieder durch Zersetzen des Ozonids festgestellt. Der Körper wurde weiter sowohl durch Kochen mit Natronlauge, wie mit 20-proz. Schwefelsäure gespalten, in beiden Fällen das saure Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation isoliert und dabei 3-Methyl-2-propenylcyclopentenol (VI), Smp. 110°, neben höher siedenden Produkten erhalten.

Reduktion des C-Allylkörpers (V) zu 3-Methyl-2-allylcyclopentanoloncarbonester (III).

Die Reduktion wurde mit Zinkstaub unter Zusatz von Schwefelsäure in alkoholischer Lösung durch fünfständiges Kochen auf dem Wasserbad vorgenommen. Geringe Mengen nicht reduzierter Teile

wurden durch Natronlauge entfernt und der neutrale Anteil im Vakuum destilliert, farbloses Öl vom Sdp. 115° bei 0,5 mm.

0,0968 gr Subst. gaben 0,2273 gr CO₂ und 0,0700 gr H₂O

C₁₂H₁₈O₄ Ber. C 63,72 H 7,97%
 Gef. „ 64,06 „ 8,09%

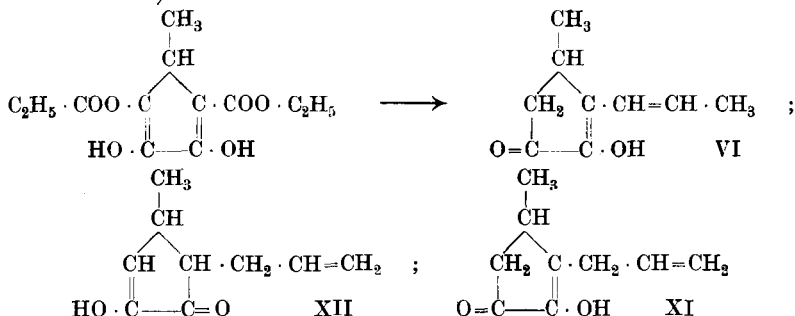
Der Körper ist neutral und zeigt keine Ferrichloridreaktion. Gegen Säuren ist er sehr beständig; mit Laugen wird er leicht verseift und wie die Titration mit Barytwasser ergab, werden 2 Äquiv. Barytwasser dabei verbraucht. Danach ist das Produkt völlig identisch mit dem in Abschnitt I beschriebenen Methyl-allyl-cyclopentanolon-carbonester. Beim Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid resultiert auch hier ein völlig unwirksames Pyrethrin.

III.

Allylierung des Methyl-cyclopentadien-diol-dicarbonesters.

Darstellung des 3-Methyl-2-propenyl-cyclopentenolons (VI).

Da die Allylierung des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters mühsam ist und schlechte Ausbeuten liefert, wandten wir uns der Allylierung des Methyl-cyclopentadien-diol-dicarbonester zu, die in der Tat viel glatter verläuft¹⁾. Ob hier ein C- oder O-Allylderivat vorliegt, wurde nicht weiter untersucht, sondern sofort gespalten, und zwar lässt sich diese Abspaltung der beiden Carboxäthylgruppen sehr leicht mit Alkalien durchführen, während gegen Säuren der allylierte Ester zum Unterschied vom nicht allylierten Produkt merkwürdig beständig ist. Durch beide Spaltungsmethoden erhält man in der Hauptmenge 3-Methyl-2-propenyl-cyclopentenolon VI, das, wie in der spätern Arbeit gezeigt wird, durch Umlagerung des Allylproduktes unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien entsteht. Aus diesem Reaktionsprodukte kann natürlich nicht auf die Konstitution des primären Allylierungsproduktes geschlossen werden, da ja, wie in vorigem Abschnitt gezeigt wurde, bei Spaltungen Wanderung der Allylgruppe eintreten kann²⁾.



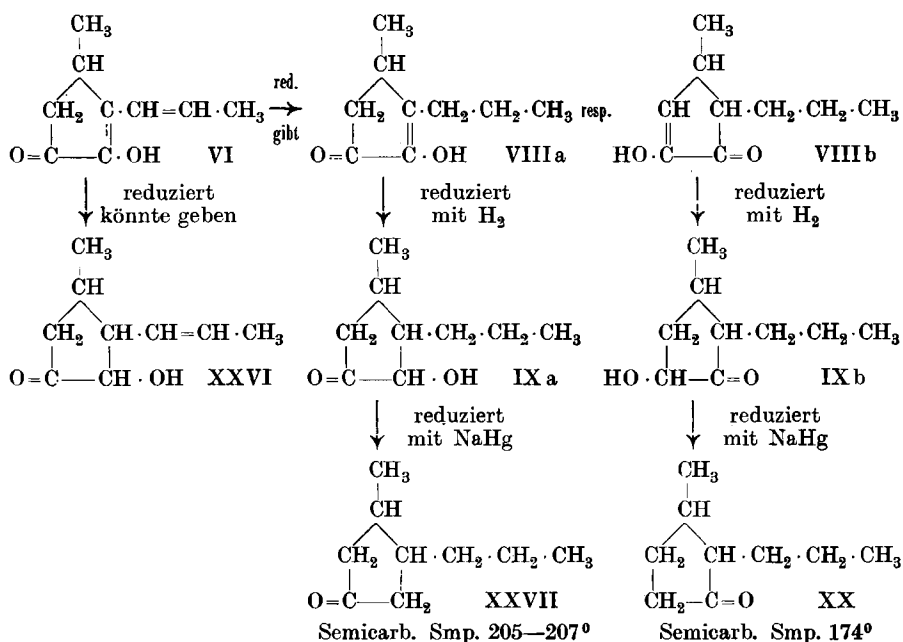
¹⁾ Vergl. die Arbeiten von *Komppa*, A. 368, 126 (1909) (Über die Alkylierung des Esters) und A. 370, 209 (1909).

²⁾ Diese Frage wurde, weil für die Untersuchung ohne weiteres Interesse, nicht näher geprüft.

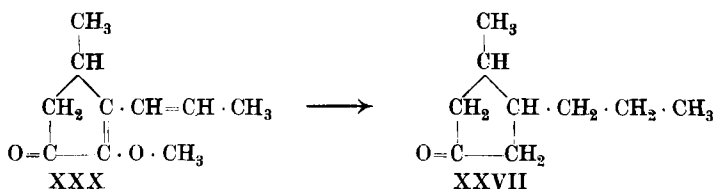
Die Konstitution des Propenylderivates wurde hier wie in andern Fällen durch Spaltung des Ozonids nachgewiesen (Acetaldehyd).

In geringer Menge ist dem festen Propenylderivat (Smp. 110°) etwas Allylderivat XI und XII beigemischt, dieses lässt sich aber nach der in dem nächsten Abschnitt beschriebenen Methode leichter gewinnen.

Bei der Reduktion des Methyl-propenyl-cyclopentenolons könnte ein Methyl-propenyl-cyclopentanolon XXVI entstehen, dessen Hydroxylgruppe gerade umgekehrt zur Seitenkette steht wie im Pyrethron. Die Reduktion verläuft aber anders; es wird zuerst die Propenylgruppe zur Propylgruppe reduziert und so entsteht das Methyl-propyl-cyclopentenolon. Dieses kann nach zwei Richtungen enolisieren, VIIIa und VIIIb, und infolgedessen erhält man bei der weitem Reduktion zwei isomere Methyl-propyl-cyclopentanolone (IXa und IXb).



Die Konstitution dieser beiden Produkte konnte dadurch aufgeklärt werden, dass durch weitere Reduktion zwei Methyl-propyl-cyclopentanone erhalten wurden, die sich durch die Semicarbazone trennen liessen. Das eine Semicarbazon vom Smp. 173 bis 174° ist identisch mit dem 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanon-semicarbazon (XX), dessen Konstitution durch die Synthese in Abschnitt I sicher feststeht. Das zweite ist das Semicarbazon des 3-Methyl-4-propyl-cyclopentanons, dessen Konstitution durch seine Darstellung bei der Reduktion des Methyl-propenyl-cyclopentenolon-methyläthers nachgewiesen wurde:



Experimentelles.

1-Methyl-cyclopentadien-3,4-diol-2,5-dicarbon säure-äthylester + Allylbromid.

Anfangs arbeiteten wir in Benzol-, Toluol- und Xylol-lösung, weil wir fürchteten, dass wie in andern später beschriebenen Fällen in alkoholischer Lösung eine Verdrängung der Allylgruppe durch eine Alkylgruppe wenigstens partiell stattfinden könne. Die Allylierung tritt nur langsam und erst bei mehrtägigem Kochen ein. In alkoholischer Lösung geht die Umsetzung viel rascher vor sich und die Darstellung eines Allylderivates gelingt hier glatt, ohne dass eine wesentliche Verdrängung der Allylgruppe erfolgt.

12,8 gr des Dicarbonesters werden mit einer Natriumäthylatlösung aus 1,2 gr Natrium in 60 cm³ absolutem Alkohol und 8 gr Allylbromid bis zur neutralen Reaktion ca. 1 bis 2 Std. gekocht. Nach dem Aufarbeiten erhält man das Allylierungsprodukt (VII) als schwach gelbes, zähflüssiges Öl, das bei ca. 150° im absoluten Vakuum destilliert. Ausbeute ca. 50 bis 60%.

0,1107 gr Subst. gaben 0,2454 gr CO₂ und 0,0662 gr H₂O

0,1353 gr Subst. gaben 0,3024 gr CO₂ und 0,0820 gr H₂O

C₁₅H₂₀O₆ Ber. C 60,81 H 6,76%
 Gef. „ 60,50; 60,98 „ 6,69; 6,78%

Der Ester ist zum Unterschied des unsubstituierten Produktes sehr schwach sauer und lässt sich nicht mehr mit Natronlauge titrieren, in alkoholischer Lösung zeigt er Ferrichloridreaktion.

Ein Entscheid, ob ein C- oder O-Allylderivat vorliegt, kann auf Grund dieser Reaktion nicht getroffen werden. Dass sicher ein Allyl- und nicht ein Propenylderivat vorliegt, wurde durch Zersetzen des Ozonids festgestellt, wobei sich nur Formaldehyd¹⁾, aber kein Acetaldehyd abspalte.

Zum Unterschied vom unsubstituierten Produkt ist die allylierte Verbindung gegen 20-proz. Schwefelsäure recht beständig und wird erst nach tagelangem Kochen verseift; das Zwischenprodukt, der Monocarbonester, entsteht dabei nur in geringer Ausbeute. Gegen Natronlauge ist der Ester VII dagegen empfindlich und wird, wie beim langen Verseifen mit Schwefelsäure, hauptsächlich zu dem Methylpropenyl-cyclopentenolon VI verseift; natürlich kann hierbei Um-

¹⁾ Nachgewiesen nach der *Vorländer'schen* Dimethyl-dihydro-resorcinreaktion, B. 30, 1801 (1897); vergl. weiter *Hans Meyer*, Analyse, 3. Auflage, 696.

lagerung eingetreten sein, so dass daraus nicht auf die Konstitution des obigen Dicarbonesters geschlossen werden darf. Dem festen krystallisierten Propenyl-cyclopentenolonderivat sind gleichzeitig in geringer Menge noch flüssige Produkte beigemischt, in denen ev. die 3-Methyl-2-allyl-cyclopentenolone XI und XII enthalten sind, die aber hier nicht rein hergestellt werden konnten und nicht genauer untersucht wurden. Wie spätere Versuche mit dem reinen Allylderivat zeigten, ist dasselbe sowohl gegen Säuren und Laugen empfindlich und wird in das Propenylderivat übergeführt, so dass es bei diesen Verseifungen höchstens in geringer Menge erhalten werden kann.

3-Methyl-2-propenyl-cyclo-Δ 1,2-penten-1-ol-5-on. (Formel VI).

a) Spaltung des Esters VII mit Schwefelsäure. 20 gr des oben dargestellten Produktes werden mit 120 cm³ 20-proz. Schwefelsäure 3 Tage im Ölbad von 120 bis 130° am Rückflusskühler erhitzt. Das durch Aufnehmen in Äther gewonnene Öl wird im absoluten Vakuum destilliert; zwischen 105 bis 110° gehen ca. 5 bis 6 gr einer halbfesten Masse über, aus der durch Behandeln mit wenig Äther im ganzen 4,7 gr des obigen Propenylderivates VI gewonnen werden können. Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 110 bis 111°. Die in den Mutterlaugen verbleibenden halbflüssigen Anteile wurden nicht weiter untersucht.

b) Spaltung des Esters VII mit Natronlauge. 10 gr des allylierten Dicarbonesters werden durch einstündiges Erhitzen mit 50 cm³ 10-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad verseift. Die dunkle Lösung wird angesäuert, mit Äther extrahiert und so 3,9 gr von dem obigen Propenylderivat VI erhalten, das bei ca. 1/2 mm bei 105 bis 107° siedet und nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther bei 110 bis 111° schmilzt. Die Verbindung besitzt einen widerlich süßlichen Geschmack; als Diketonderivat ist sie in Natronlauge löslich und gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung.

0,1239 gr Subst. von a gaben 0,3201 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O

0,1138 gr Subst. von b gaben 0,2963 gr CO₂ und 0,0824 gr H₂O

C₉H₁₂O₂ Ber. C 71,06 H 7,90%

Gef. „ 70,49; 71,04 „ 7,90; 8,10%

Zur Darstellung des Propenylderivates wurde in der Regel das primäre Allylierungsprodukt gar nicht gereinigt, sondern sofort verseift. Zum Beispiel wurden 51 gr des Methyl-cyclopentadien-diol-dicarbonesters mit einer Lösung von 4,8 gr Natrium in 200 cm³ abs. Alkohol nach Zusatz von 30 gr Allylbromid (ber. 25) durch sechsständiges Kochen in das Allylprodukt verwandelt, dann mit 50 gr Ätznatron durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbad verseift und aufgearbeitet. Bei der Destillation wurden als Vorlauf 3 gr Methyl-cyclopentenolon erhalten, das durch Verseifung von nicht allyliertem Ester entstanden ist. Von 100 bis 110° bei 1 mm destillierten 14,8 gr

eines Öles über, das in der Vorlage fast vollständig erstarrt und aus dem obigen 3-Methyl-2-propenyl-cyclopentenolon besteht; dann wurden noch 4,7 gr nicht näher untersuchter höher siedender Anteile erhalten.

Man arbeitet dabei am besten in Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre, da der Körper hauptsächlich in alkalischer Lösung stark autoxydabel ist. Schon beim Stehen des reinen Körpers an der Luft tritt Zersetzung ein; bei längerem Kochen der alkalischen Lösung an der Luft wurden Öle erhalten, die nach der Analyse kohlenstoffärmer und sauerstoffreicher, also nicht durch Umlagerung, sondern durch Autoxydation entstanden sind.

Beim Kochen mit Kali unter Luftabschluss tritt dagegen keine Veränderung oder Umlagerung ein, das Produkt wird nach dem Ansäuern unverändert wieder erhalten.

Dass hier eine Propenyl- und nicht eine Allylgruppe vorhanden ist, zeigte sich wieder bei der Ozonisation. Sowohl das mit Schwefelsäure als das mit Alkali hergestellte Produkt wurde in Chloroformlösung in ein Ozonid übergeführt. Durch Spaltung wurde daraus bei reinen Verbindungen nur Acetaldehyd erhalten (nachgewiesen nach der *Vorländer'schen* Dimethyl-dihydro-resorcinmethode), dagegen kein Formaldehyd. Die in geringen Mengen entstehenden flüssigen Produkte geben dagegen nach Überführung in das Ozonid geringe Mengen von Formaldehyd, so dass hier wahrscheinlich das Allylderivat gemischt mit dem Propenylderivat vorliegt.

Chrysanthemumsäure-ester des 3-Methyl-2-propenyl-cyclopentenolons.

Sowohl das feste Methyl-propenyl-cyclopentenolonderivat, wie auch die flüssigen Nebenprodukte (ev. Allylprodukte) wurden mit Chrysanthemum-monocarbonsäure und mit Chrysanthemum-dicarbonestersäure verestert; die so erhaltenen synthetischen Pyrethrine sind völlig unwirksam.

In grösseren Mengen wurde nur ein Produkt aus reinem Methyl-propenyl-cyclopentenolon und Chrysanthemumsäure-chlorid hergestellt, und zwar wurden 3 gr des Propenylderivates mit 3,6 gr des Säurechlorids in Benzollösung unter Zusatz von 4 gr Chinolin 3 Tage stehen gelassen. Nach dem Aufarbeiten wurde der Chrysanthemumsäure-ester als sehr dickflüssiges, bei 165° (1 mm) siedendes Öl erhalten.

0,1173 gr Subst. gaben 0,3240 gr CO₂ und 0,0914 gr H₂O

C ₁₈ H ₂₆ O ₂	Ber. C 75,50	H 8,61%
	Gef. „ 75,36	„ 8,72%

Reduktion des Methyl-propenyl-cyclopentenolons, resp. des Methyl-allyl-cyclopentenolons.

Das dem Rohprodukt beigemengte flüssige Methyl-allyl-cyclopentenolon enthält wohl ein Gemisch der beiden isomeren Cyclopentenolonderivate XI und XII. Durch Reduktion dieses Gemisches erhält man, ohne dass die Doppelbindung angegriffen wird, ein Gemisch der

beiden Methyl-allyl-cyclopentanolone (II und XIII), wie später noch ausführlicher gezeigt wird; das eine Produkt (II) hat eine dem Pyrethron entsprechende Konstitution.

In der Tat wurde auch durch Reduzieren von rohem halbflüssigem Methyl-propenyl-cyclopentenolon, das noch Allylderivate beigemischt enthielt, nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid ein schwach wirksames Pyrethrin erhalten. Hier war wohl als Nebenprodukt das Pyrethrin des Methyl-allyl-cyclopentanolons (XIII bzw. II) beigemischt. Gerade dieser Befund nötigte zur Aufklärung des komplizierten Reduktionsverlaufes. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden immer mit reinem Methyl-propenyl-cyclopentenolon ausgeführt.

*Methyl-propyl-cyclopentenolon*¹⁾ (VIIIa und VIIIb).

Die Reduktion zu obigem Propylderivat findet hauptsächlich in alkalischer Lösung statt, während in saurer Lösung das Cyclopentanolonderivat entsteht²⁾, und zwar konnte es sowohl mit Natriumhydrosulfit, sowie durch elektrolytische Reduktion hergestellt werden.

2 gr des Methyl-propenyl-cyclopentenolons in Benzol wurden mit einer schwach alkalischen Lösung von 4 gr Natriumhydrosulfit mehrere Stunden im Wasserstoffstrom unter Umschütteln auf 100° erhitzt. Zum Aufarbeiten wurde angesäuert und der ätherische Extrakt in saure und neutrale Teile zerlegt. Der neutrale Anteil ist das Methyl-propyl-cyclopentanolon (IXa und b), das nachher beschrieben wird. Der saure Anteil, das Methyl-propyl-cyclopentenolon (VIIIa und b), liefert nach der Destillation im absoluten Vakuum (Sdp. 95 bis 100° bei 0,5 mm) Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 46 bis 48° schmelzen. Der Körper verhält sich völlig wie andere Cyclopentenolonderivate, ist in Natronlauge leicht löslich, gibt starke Ferrichloridreaktion und besitzt zum Unterschied von Propenylderivaten einen süßlich bitteren Geschmack.

0,1027 gr Subst. gaben 0,2646 gr CO₂ und 0,0861 gr H₂O

Propylderivat C ₉ H ₁₄ O ₂	Ber. C 70,13	H 9,08%
Propenylderivat C ₉ H ₁₂ O ₂	Ber. „ 71,06	„ 7,90%
	Gef. „ 70,31	„ 9,83%

Dasselbe Produkt wurde bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung erhalten. 3 gr Diketon wurden in Natronlauge und Ammoniak gelöst, und mit ca. 2 Ampère und 5 Volt an einer Bleikathode der

¹⁾ Es wurde versucht, dieses Produkt aus Methyl-cyclopentadien-dicarbonester und Propyljodid zu synthetisieren, aber die Propylgruppe lässt sich weit schlechter einführen als die Allylgruppe. Diese geringere Reaktionsfähigkeit des Propyljodids im Vergleich zum Allyljodid ist auch in andern Fällen bekannt.

²⁾ Eine grössere Reihe von Reduktionsversuchen werden dabei in folgender Zusammenstellung nicht angeführt, da sie zur Bildung von dimolekularen, pinakonartigen Reduktionsprodukten führten, z. B. die Reduktion mit Aluminium oder Magnesium. Auch bei den obigen Reduktionen treten zum Teil höher siedende Produkte auf, die evtl. aus dimolekularen Verbindungen bestehen.

Elektrolyse unterworfen. Neutrale Anteile waren nur in geringer Menge vorhanden. Durch Ansäuern wurde das Cyclopentenolonderivat isoliert, Sdp. 93 bis 95° bei 0,25 mm, Smp. bei 44° nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (Mischprobe).

Methyl-propyl-cyclopentanone (IX a und IX b).

Bei der weitem Reduktion entsteht aus dem Methyl-propyl-cyclopentenolone ein Gemisch von Methyl-propyl-cyclopentanonen. Diese bilden sich bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure, amalgamiertem Aluminium, auch bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung, weiter als Nebenprodukt bei der Reduktion mit Hydrosulfit und endlich besonders glatt mit Palladium und Wasserstoff.

a) Mit Zink und Schwefelsäure. 9,5 gr Methyl-propyl-cyclopentenolone werden in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von Schwefelsäure und Zinkstaub 40 Std. auf dem Wasserbad erwärmt; die Ferrichloridreaktion ist dann noch nicht verschwunden. Nach dem Aufarbeiten wird deshalb in saure und neutrale Teile getrennt und so als Säure unverändertes Ausgangsmaterial erhalten. Die neutralen Teile sieden unscharf; ein bei 130 bis 132° unter 12 mm Druck siedendes farbloses Öl besteht nach der Analyse aus Methyl-propyl-cyclopentanolon.

0,0791 gr Subst. gaben	0,2008 gr CO ₂	und	0,0720 gr H ₂ O
Propylderivat	C ₉ H ₁₆ O ₂	Ber. C	69,23 H 10,26%
Propenylderivat	C ₉ H ₁₄ O ₂	Ber. „	70,13 „ 9,08%
		Gef. „	69,24 „ 10,18%

Das Produkt liefert kein krystallisiertes Semicarbazon. Das krystallisierte Osazon, mittels p-Nitrophenylhydrazin erhalten, wurde nicht weiter untersucht. Nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäurechlorid resultiert ein völlig unwirksames Pyrethrin. Ein ähnliches Resultat wurde bei der Reduktion mit verkupferten Zinkspähnen in schwach saurer Lösung erhalten; ohne Zusatz von Säuren geht die Reduktion sehr langsam vor sich.

b) Mit Hydrosulfit. Das als neutraler Teil bei der Reduktion mit Hydrosulfit erhaltene Produkt siedet unter 12 mm bei 123 bis 125° und gibt ebenfalls mit Chrysanthemumsäure ein unwirksames Pyrethrin.

0,0902 gr Subst. gaben	0,2282 gr CO ₂	und	0,0833 gr H ₂ O
	C ₉ H ₁₆ O ₂	Ber. C	69,23 H 10,26%
		Gef. „	69,02 „ 10,33%

c) Elektrolytische Reduktion. Die elektrolytische Reduktion in saurer Lösung lieferte endlich denselben Ketonalkohol nicht ganz rein, daneben noch unverändertes Enolprodukt und endlich Methyl-propyl-cyclopentanone, so dass hier zum Teil noch weitergehende Reduktion stattgefunden hat.

d) Mit kolloidem Palladium. Am einfachsten erhält man das Methyl-propyl-cyclopentanone-gemisch durch Reduktion des Methyl-propenyl-cyclopentenolons mit Palladium, wobei rasch, nach ca. 1 Std.,

1 Mol. Wasserstoff aufgenommen wird (Reduktion der Doppelbindung), nach weitem 7 Std. die zweite Molekel (Reduktion der Ketongruppe). Beim Aufarbeiten wurde nur der Ketonalkohol, Sdp. 85° bei 1 mm, isoliert.

0,1025 gr Subst. gaben 0,2842 gr CO₂ und 0,1025 gr H₂O
 C₉H₁₆O₂ Ber. C 69,23 H 10,26%
 Gef. „ 68,93 „ 10,43%

Reduktion des Methyl-propenyl-cyclopentenolons zu den Methyl-propyl-cyclopentanonen XXVII und XX.

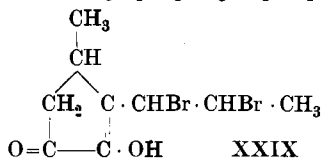
Die Reduktion zum Cyclopentanonderivat gelingt einmal bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung, dann wie bei andern Cyclopentanolonderivaten bei der Reduktion mit Natriumamalgam. 5 gr Methyl-propenyl-cyclopentenolon wurden in schwach alkalischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert. Beim Aufarbeiten wurde ca. 1 gr Methyl-propyl-cyclopentanon erhalten, das bei 87 bis 89° bei 11 mm siedet.

0,0990 gr Subst. gaben 0,2791 gr CO₂ und 0,0997 gr H₂O
 C₉H₁₆O Ber. C 77,15 H 11,43%
 Gef. „ 76,93 „ 11,27%

Mit Semicarbazid-acetat erhält man zwei Semicarbazone, ein schwer lösliches, das bei 202 bis 203° schmilzt und das nach der Mischprobe identisch ist mit dem 3-Methyl-4-propyl-cyclopentanon-semicarbazon (von XXVII), während das in den Mutterlaugen befindliche Semicarbazon, das roh bei ca. 160° schmilzt, nach dem Umkrystallisieren identisch ist mit dem 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanon-semicarbazon (von XX) vom Smp. 173 bis 174°.

Dass letzteres Keton sicher in dem Gemisch vorliegt, konnte auch durch Oxydation gezeigt werden. 0,6 gr des Ketons wurden mit einer wässrigen Lösung von 2 gr Kaliumpermanganat oxydiert. Beim Aufarbeiten durch Einleiten von schwefliger Säure und Extrahieren wurde neben Fettsäuren (ev. Buttersäure), eine geringe Menge Lävulinsäure erhalten, die durch das charakteristische p-Nitrophenylhydrazon, Smp. 170° (Mischprobe 171°), identifiziert werden konnte. Die Lävulinsäure kann sich nur aus dem 3-Methyl-2-propylketon durch Oxydation bilden, nicht dagegen aus dem isomeren Produkt.

Dibromid des Methyl-propenyl-cyclopentenolons.



Dieses Dibromid wurde hergestellt in der Hoffnung, dass man durch dessen Reduktion das Methyl-propenyl-cyclopentanolon (XXVI) erhalten könne. Wir fanden nämlich, dass aus dem Dibromid durch

Behandeln mit Zink in alkoholischer Lösung das Propenyl-derivat unverändert wieder erhalten werden kann und hofften, durch katalytische Reduktion des Dibromids zu einem Gemisch von zwei Cyclopentanol-derivaten zu kommen, denn hier sollte, wie bei dem Methyl-propyl-cyclopentenolon, eine Enolisierung und dadurch eine Reduktion nach zwei Richtungen eintreten. Durch nachherige Halogenabspaltung sollte dann ein Gemisch von zwei Methyl-propenyl-cyclopentanolen resultieren; ihre Reindarstellung gelang aber nicht.

Zur Darstellung des Dibromids XXIX wurden 3 gr des Methyl-propenyl-cyclopentenolons in 20 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 3,5 gr Brom in 20 cm³ Chloroform unter Kühlung auf -20° versetzt; es tritt momentan Entfärbung ein. Beim Aufarbeiten wurden 5,5 gr des obigen Körpers erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff weisse Krystalle vom Smp. 100 bis 102° bildet.

0,1535 gr Subst. gaben 0,1947 gr CO₂ und 0,0514 gr H₂O

<chem>C9H12O2Br2</chem>	Ber. C 34,61	H 3,85%
	Gef. „ 34,61	„ 3,75%

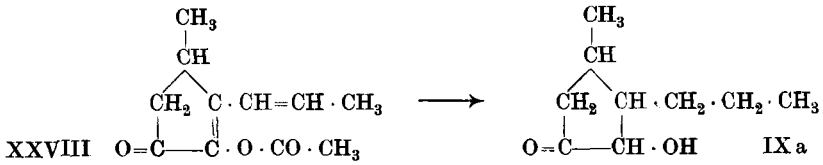
Das Dibromid gibt Ferrichloridreaktion; beim Behandeln mit Zink in alkoholischer Lösung wird es glatt in das Methyl-propenyl-cyclopentenolon zurückverwandelt. Bei der Reduktion nach *Paal-Skita* nimmt es in alkoholischer Lösung nur sehr langsam Wasserstoff auf; erst nach 3¹/₂-tägigem Schütteln die berechnete Menge. Die alkoholische Lösung wurde sofort zur Halogenabspaltung mit Zinkspähnen behandelt und dann in neutrale und saure Teile aufgearbeitet.

Neutrale Produkte, die ev. das Gemisch der Methyl-propenyl-cyclopentanole enthalten, wurden nur in so geringer Menge erhalten, dass die Substanz nicht analysenrein hergestellt werden konnte. Das dünnflüssige Öl vom Sdp. 85 bis 87° im absoluten Vakuum wurde mit Chrysanthemumsäure-chlorid verestert und gab ein unwirksames Pyrethrin. Die sauren Anteile bestehen aus dem Methyl-propyl-cyclopentenolon, das sich also bei der katalytischen Reduktion¹⁾ in der Hauptmenge gebildet hat, Sdp. ca. 90° bei 1 mm, weisse Krystalle vom Smp. 46 bis 48° aus Petroläther. Es ist identisch mit dem oben beschriebenen Produkt.

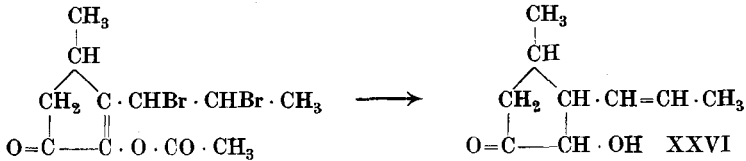
Acetat des Methyl-propenyl-cyclopentenolons.

Das Acetat hat sicher nachstehende Formel XXVIII, da durch das konjugierte System die Doppelbindungen festgelegt sind. Wir versuchten dessen Reduktion und hofften ein einheitliches Methyl-propyl-cyclopentanolon zu erhalten.

¹⁾ Später wurde Halogenabspaltung durch Wasserstoff unter diesen Bedingungen mehrfach beobachtet.



Ferner stellten wir das Dibromid her und versuchten dieses zu reduzieren, um zu einem einheitlichen Methyl-propenyl-cyclopentanol zu gelangen.



Zur Darstellung des obigen Acetates wurden 10 gr Methyl-propenyl-cyclopentenol mit 20 gr Essigsäure-anhydrid 13 Std. auf dem Wasserbad erhitzt und so in fast quantitativer Ausbeute das Acetat als ein im absoluten Vakuum bei 108° (0,5 mm) siedendes Öl erhalten; Ausbeute fast quantitativ.

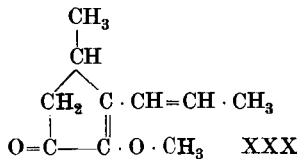
0,1366 gr Subst. gaben 0,3389 gr CO₂ und 0,0875 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₄ O ₃	Ber. C 68,05	H 7,22%
	Gef. „ 67,70	„ 7,17%

Das Acetat kann auch mit Acetylchlorid und Pyridinlösung hergestellt werden. Es ist unlöslich in Natronlauge und zeigt keine Ferrichloridreaktion. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder mit Aluminiumamalgam werden hauptsächlich sehr hochsiedende, wohl dimolekulare Produkte erhalten, die hier nicht näher beschrieben werden sollen.

Das Dibromid, das durch Einwirken von Brom in Chloroform dargestellt wurde, war nicht zum Krystallisieren zu bringen; es liess sich in rohem Zustande nach der *Paal-Skita*'schen Methode nicht reduzieren.

Methyl-äther des Methyl-propyl-cyclopentenolons und seine Reduktion zu dem 3-Methyl-4-propyl-cyclopentanon.



Der Methyläther wurde aus denselben Gründen hergestellt und untersucht wie das Acetat, aber auch hier ohne Erfolg.

Erwähnt sei hier, dass auch versucht wurde, den Methyläther des Methyl-cyclopentenolons mit Allyljodid und Natriumalkoholat zu allylieren, aber ohne Erfolg.

Zur Darstellung des obigen Produktes wurden 13 gr des Methylpropenyl-cyclopentenolons mit einer Lösung von 2 gr Natrium in 20 cm³ Methylalkohol und 15 gr Methyljodid 5 Std. gekocht, beim Aufarbeiten in neutrale und saure Bestandteile getrennt und so 9 gr des obigen Äthers XXX erhalten, ein fast farbloses Öl, das bei 127 bis 128° unter 12 mm Druck siedet. Nach der Analyse ist das Produkt nicht ganz rein.

0,1249 gr Subst. gaben 0,3263 gr CO₂ und 0,0941 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₂	Ber. C 72,31	H 8,43%
	Gef. „ 71,29	„ 8,43%

Das Produkt ist in Natronlauge unlöslich, gibt keine Ferrichloridreaktion, zeigt also wie das Acetat keine Tendenz zur Enolisierung. Die Reduktion lieferte wie beim Acetat meistens hochsiedende, wohl dimolekulare Produkte.

Bei der energischen Reduktion mit Natriumamalgam wurde neben hochsiedenden Produkten in geringer Menge das 3-Methyl-4-propyl-cyclopentanone erhalten. Der Siedepunkt des Ketons konnte wegen der kleinen Quantitäten nicht genau bestimmt werden. Das Semicarbazone ist völlig einheitlich, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205 bis 207° und ist identisch mit dem gleichschmelzenden Semicarbazone, das durch Reduktion der Methyl-propyl-, resp. Methyl-allyl-cyclopentanone erhalten wurde.

IV.

Darstellung des 3-Methyl-2-allyl-cyclopentenolons (XI und XII) und des Methyl-allyl-cyclopentanolon-gemisches (XIII und II).

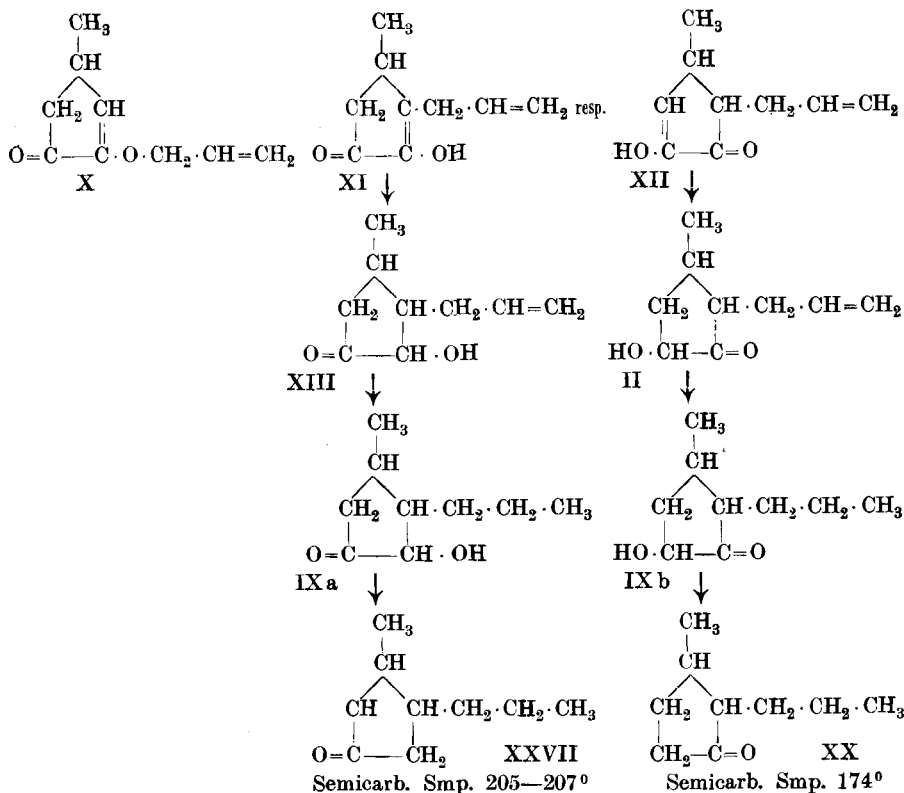
Zu dem 3-Methyl-2-allyl-cyclopentenolon XI und XII konnte man nach den in den vorigen Arbeiten beschriebenen Methoden nicht gelangen. Man erhält es dagegen leicht, wenn man zuerst den O-Allyläther des Methyl-cyclopentenolons herstellt und diesen dann durch Erhitzen umlagert.

Ähnliche Umlagerungen haben *Claisen* und *Eisleb*¹⁾ bei Phenolallyläther beobachtet²⁾.

Durch Reduktion des Methyl-allyl-cyclopentenolons, das flüssig ist, und wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Isomeren (XI und XII) darstellt, mit Zinkstaub und Essigsäure, erhält man ein Gemisch von zwei Methyl-allyl-cyclopentanolen (XIII und II), die bisher nicht zu trennen waren. Das eine (Formel II) ist das gesuchte Produkt von pyrethronähnlichem Bau. Es gibt nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid ein schwach wirksames Pyrethrin.

¹⁾ Vergl. A. 401, 21 (1913).

²⁾ Das Methyl-cyclopentenolon gleicht also nicht etwa nur im Geruch, Löslichkeit in Natronlauge usw. den Phenolen, sondern auch diese Reaktion zeigt Übereinstimmung zwischen beiden Körperklassen.



Die Konstitution dieser Cyclopentanolonderivate geht daraus hervor, dass nach Überführung der Allylderivate in die Propyllderivate IX a und IX b nach der *Paal-Skita'schen* Reduktion und weiterer energischer Reduktion mit Natriumamalgam zwei Methyl-propyl-cyclopentanone resultieren, von denen das eine das 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanone (XX) (Semicarbazon Smp. 173⁰) ist, während das andere das 2-Methyl-4-propyl-cyclopentanone (XXVII) darstellt (Semicarbazon Smp. 205⁰), deren beider Konstitution durch Synthese bewiesen ist.

Experimentelles.

Methyl-cyclopentenolon-allyl-äther (X).

Zuerst wurde versucht, diesen Äther durch Einwirkung von Allyljodid auf das Methyl-cyclopentenolon in Natriummethylatlösung herzustellen. Dabei wurde aber nicht der Allyläther, sondern der schon früher beschriebene Methyl-cyclopentenolon-methyläther erhalten, der zur Charakterisierung in das bei 192⁰ schmelzende Semicarbazon übergeführt wurde.

Die gleichen Erfahrungen wurden beim Arbeiten mit Natriumäthylat gemacht, obwohl sonst die Äthylgruppe reaktionsträger ist

als die Methylgruppe. Um den Allyläther zu erhalten, musste deshalb Allylalkohol als Lösungsmittel benutzt werden.

7 gr Methyl-cyclopentenolon wurden in eine Lösung von 1 gr Natrium in 30 cm³ trockenem Allylalkohol eingetragen und nach Zusatz von 12 gr Allylbromid 18 Std. gekocht, dann der Allylalkohol im Vakuum abdestilliert und nach dem Aufnehmen in Äther in saure und neutrale Anteile getrennt. Die sauren Anteile wurden im absolutem Vakuum destilliert und so unreines Methyl-propenyl-cyclopentenolon erhalten; also ist schon bei der Allylierung teilweise Umlagerung des O-Allylproduktes in das C-Propenyl-produkt eingetreten. Die neutralen Anteile bestehen aus dem gesuchten Allyläther. Dieser ist ein leicht flüssiges Öl, das bei 76 bis 77° unter 0,75 mm Druck destilliert.

0,0928 gr Subst. gaben 0,2424 gr CO₂ und 0,0680 gr H₂O

C ₉ H ₁₂ O ₂	Ber. C 71,06	H 7,90%
	Gef. „ 71,27	„ 8,19%

Viel leichter und in besserer Ausbeute entsteht der Allyläther, wenn man 17 gr des Methyl-cyclopentenolons mit 80 cm³ trockenem Allylalkohol und 1,5 gr Schwefelsäure 6 Std. im Ölbad erhitzt, dann in Äther aufnimmt und in neutrale und saure Teile trennt.

Der Allyläther ist in Natronlauge unlöslich und zeigt keine Ferri-chloridreaktion, hat also wie der Methyläther keine Tendenz zur Enolisierung. Dass der Allyläther und kein Propenyläther vorliegt, wurde durch Spaltung des Ozonids gezeigt, wobei wie früher Formaldehyd nach der *Vorländer*'schen Methode identifiziert wurde, während kein Acetaldehyd nachgewiesen werden konnte.

Durch zweistündiges Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure wird der Äther vollständig zum Methyl-cyclopentenolon (Smp. 56°) verseift, ohne dass Umlagerung eintritt. Durch einstündiges Erhitzen mit verdünnter wässriger Natronlauge bildet sich dagegen unter Umlagerung Methyl-propenyl-cyclopentenolon, das allerdings nicht völlig rein war und dem wohl Methyl-allyl-cyclopentenolon beigemischt ist.

Methyl-allyl-cyclopentenolon (XI und XII).

Die Überführung des O-Äthers in das C-Allylderivat darf weder bei Gegenwart von Lauge noch von Säure stattfinden, da sonst Umlagerung in das Propenylderivat erfolgt. Erhitzt man den reinen Allyläther bis zum Sieden, so erfolgt unter Aufkochen Umlagerung, die Reaktion verläuft also in ganz gleicher Weise wie die von *Claisen* und *Eisleb* untersuchten. Nach kurzem Erhitzen wurde in saure und neutrale Teile getrennt; letztere waren nur in geringer Menge vorhanden; als Säure wurde das Allylderivat als dünnflüssiges, schwach gelbliches Öl vom Sdp. 80 bis 82° im Hochvakuum erhalten.

0,1128 gr Subst. gaben 0,2925 gr CO₂ und 0,0802 gr H₂O

C ₉ H ₁₂ O ₂	Ber. C 71,06	H 7,90%
	Gef. „ 70,76	„ 7,96%

Das Produkt erstarrt in Kältemischung nicht, vielleicht weil ein Gemisch der beiden Enolverbindungen vorliegt. Durch zweistündiges Erhitzen mit 5-proz. Schwefelsäure, ebenso durch 45-stündiges Erhitzen auf 100° wird es vollständig in das feste Methyl-propenyl-cyclopentenolon, Smp. 109 bis 110°, umgelagert; dagegen trat bei sechsstündigem Erhitzen mit 50-proz. Essigsäure keine Umlagerung ein.

Das Methyl-allyl-cyclopentenolon wurde schliesslich mit Chrysanthemumsäure-chlorid verestert; das synthetische Pyrethrin ist nach einigen Stunden sehr schwach wirksam.

Methyl-allyl-cyclopentanolone (XIII und II).

Das obige Allyl-cyclopentenolonderivat liess sich zu einem Cyclopentanolonderivat reduzieren, ohne dass die Kohlenstoffdoppelbindung in der Seitenkette angegriffen wurde. Die Reduktion durfte nach den früheren Erfahrungen (vgl. Abschnitt III) nur in essigsaurer Lösung vorgenommen werden.

2,8 gr Methyl-allyl-cyclopentenolon wurden mit 40 cm³ 50-proz. Essigsäure und viel Zinkstaub durch zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbad reduziert; die Reduktion war dabei noch nicht vollständig, aber längeres Erhitzen wurde vermieden, damit keine Umlagerung einträte. Zum Aufarbeiten wurde wieder in saure und neutrale Teile getrennt, und als Säure noch 1 gr unverändertes Methyl-allyl-cyclopentenolon erhalten, dagegen aus dem neutralen Anteile 1,25 gr eines farblosen Öls gewonnen, das bei 132 bis 134° bei 14 mm siedet.

0,0873 gr Subst. gaben 0,2260 gr CO₂ und 0,0719 gr H₂O

Allylderivat	C ₉ H ₁₄ O ₂	Ber. C	70,13	H	9,08%
Propyllderivat	C ₉ H ₁₆ O ₂	Ber. „	69,23	„	10,26%
		Gef. „	70,63	„	9,21%

Das Produkt gibt keine Ferrichloridreaktion; mit Chrysanthemumsäure verestert liefert es ein Pyrethrin, das bei ca. 150° bei 1 mm siedet, aber nicht analysenrein dargestellt wurde. Dieses synthetische Pyrethrin wirkt auf Schaben nach einigen Stunden ähnlich wie das natürliche ein, es erzeugt Krampf; also ist hier bei dem synthetischen Produkt dieselbe Wirkung vorhanden wie beim Naturprodukt, nur in sehr viel schwächerem Mass.

Das obige Cyclopentanolonderivat ist allerdings nicht rein, sondern besteht aus einem Gemisch der Isomeren XIII und II, dass aber das dem Pyrethrin ähnlich gebaute Produkt II darin enthalten ist, geht aus der weiteren Reduktion zu 2-Methyl-3-propyl-cyclopentanon hervor.

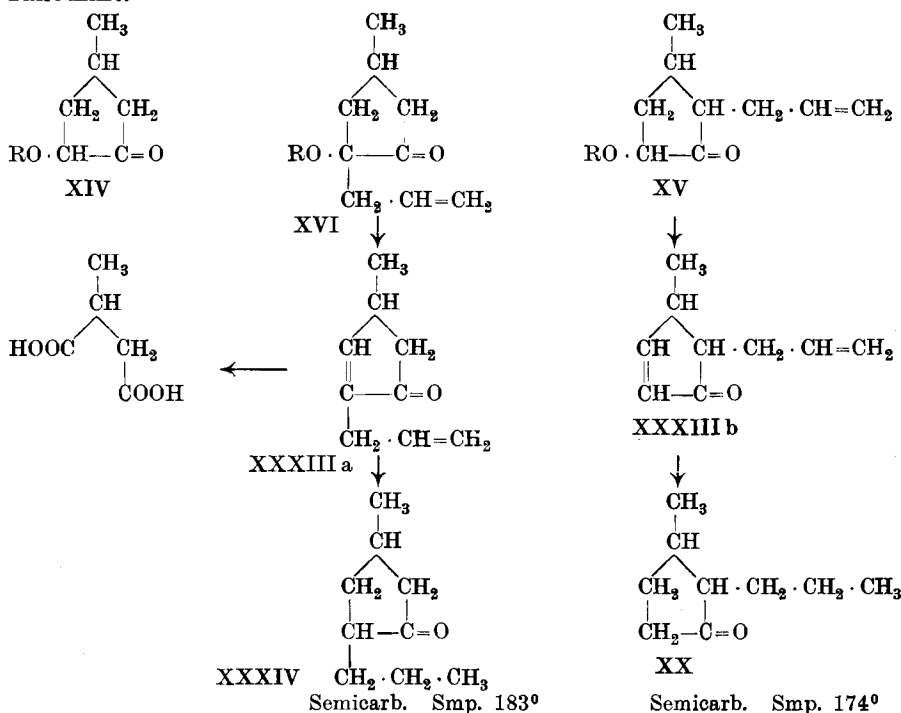
Um dieses darzustellen, wurde zuerst das Gemisch der Methyl-allyl-cyclopentanolone mit Palladium und Wasserstoff in ein Gemisch der Methyl-propyl-cyclopentanolone (IXa und b) übergeführt, dann ohne diese zu isolieren mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung weiter reduziert und so ein Gemisch der Methyl-propyl-cyclopentanone erhalten, das nicht rein hergestellt wurde. Dasselbe wurde sofort in ein Semicarbazon übergeführt. Das rohe Semicarbazon schmolz bei

150 bis 175°; durch Umkrystallisieren liess es sich in einen schwerer löslichen Teil trennen, der bei 205 bis 207° schmolz und nach Mischprobe identisch ist mit dem Semicarbazon des synthetischen 3-Methyl-4-propyl-cyclopentanon XXVII¹⁾. Aus den Mutterlaugen wurde das Semicarbazon vom Smp. 171 bis 172° des 3-Methyl-2-propyl-cyclopentanons erhalten, das nach Mischprobe mit dem im Abschnitt I beschriebenen 3-Methyl-2-propyl-derivat²⁾ (XX) identisch ist. Danach ist sicher in dem Cyclopentanolongemisch der pyrethronähnliche Körper II enthalten.

V.

Allylierung von Methyl-cyclopentanolon-derivaten.

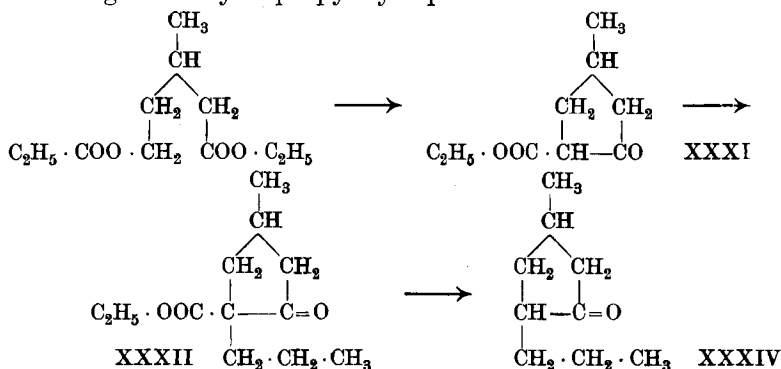
Das freie Methyl-cyclopentanolon liefert bei Einwirkung von Natrium und Allyljodid, wie zu erwarten war, hauptsächlich den Methyl-cyclopentanolon-allyläther; dagegen konnten aus den Äthern resp. Estern durch Einwirken von Natrium und Allylbromid C-allylierte Produkte hergestellt werden, eine Reaktion, die der Alkylierung der Ketone entspricht. Besonders glatt reagieren die Äther, weniger günstig ist mit Estern zu arbeiten. Dabei können zwei isomere Produkte entstehen, die Allylierungsprodukte der Formel XV hätten pyrethrin-ähnlichen Bau; es konnte aber gezeigt werden, dass diese sich nicht bilden, sondern dass den Allylierungsprodukten die Formel XVI zukommt.



¹⁾ Seite 430.

²⁾ Seite 415.

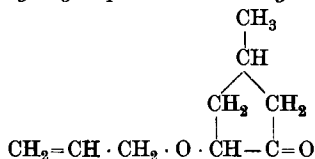
Mit Säure geht das Pentanolderivat unter Wasserabspaltung in ein Pentenderivat (XXXIIIa) über; durch Reduktion wurde daraus das 3-Methyl-5-propyl-cyclopentan-1-on (XXXIV) gewonnen, dessen Konstitution durch Synthese aufgeklärt werden konnte. Die Propylierung des Methyl-cyclopentanon-carbonesters XXXI, dargestellt aus β -Methyl-adipinester, liefert, wie schon nach den frühern Erfahrungen¹⁾ bei der Synthese des Tetrahydro-pyrethrons zu erwarten war, nach der Verseifung 3-Methyl-5-propyl-cyclopentan-1-on.



Der Chrysanthemumsäure-ester des 3-Methyl-5-allyl-cyclopentan-1-ons, der allerdings nicht rein gewonnen wurde, ist völlig unwirksam, ein Zeichen, dass andersartige Stellung der Seitenkette für die Herstellung wirksamer Pyrethrine nicht in Betracht kommen.

Experimentelles.

Methyl-cyclopentanolon-allyläther.



5,8 gr Methyl-cyclopentanolon werden zu 1,2 gr gepulvertem Natrium in absolutem Äther unter Eiskühlung zugegeben. Unter Wasserstoffentwicklung löst sich das Natrium auf, das schwach gelbe Natriumsalz wird mit 6 gr Allylbromid 3 1/2 Std. gekocht und dann aufgearbeitet. Es wurden so ca. 2 gr des obigen Allyläthers erhalten, ein farbloses Öl, das unter 20 mm bei ca. 112° siedet.

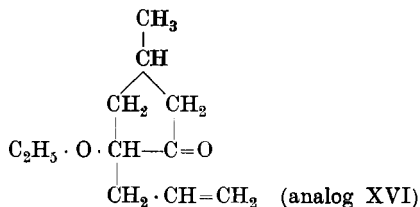
0,0767 gr Subst. gaben 0,1978 gr CO₂ und 0,0641 gr H₂O

C₉H₁₄O₂ Ber. C 70,13 H 9,08%
Gef. „ 70,37 „ 9,33%

Bei der Allylierung entstehen weiter höher siedende Produkte, ev. ein C-allylierter Körper, wahrscheinlich auch Kondensationsprodukte; ein einheitliches Produkt war nicht zu isolieren.

¹⁾ Vergl. Insektentötende Stoffe V und W. Dieckmann und A. Groeneveld, B. 33, 595 (1900).

Methyl-cyclopentanolon-äthyläther (XIV) und Allylbromid.



Zuerst wurde versucht, die Allylierung mittels gepulvertem Natriumamid in ätherischer Suspension durchzuführen; dabei entsteht aber nicht der obige Körper, sondern unter Alkoholabspaltung das 3-Methyl-5-allyl-cyclopentenon XXXIIIa, das nachher beschrieben wird und das durch das Semicarbazon vom Zersetzungspunkt 215° charakterisiert werden kann. Der obige Körper konnte dagegen mittels gepulvertem Natrium erhalten werden. 11,2 gr des Äthers XIV werden zu einer Suspension von 2 gr gepulvertem Natrium in 30 cm³ absolutem Äther unter Eiskühlung zugesetzt, wobei sich unter Wasserstoffentwicklung das Natriumsalz bildet. Darauf wurde mit 12 gr Allylbromid erst 2 Std. in der Kälte stehen gelassen, dann noch 2½ Std. gekocht. Beim Aufarbeiten wurde ein geringer Vorlauf erhalten, der aus dem Methyl-allyl-cyclopentenon besteht, Semicarbazon Smp. 215°. Die Hauptmenge, 6 gr, sieden bei 105 bis 110° unter 12 mm. Der 3-Methyl-5-allyl-cyclopentan-5-ol-1-on-äthyläther ist nach nochmaliger Destillation ein farbloses Öl, Sdp. 110° bei 13 mm.

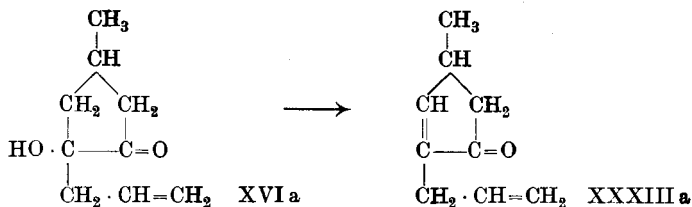
0,1017 gr Subst. gaben 0,2706 gr CO₂ und 0,0918 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Ber. C 72,52	H 9,89%
	Gef. „ 72,61	„ 10,10%

Ein kristallisiertes Semicarbazon konnte nicht erhalten werden.

Verseifung des Methyl-allyl-cyclopentanolon-äthyläthers
(Formel analog XVI.)

Darstellung von 3-Methyl-5-allyl-cyclopentanolon (XVIa) und 3-Methyl-5-allyl-cyclopentenon (XXXIIIa).



Durch Schütteln mit konz. Salzsäure konnte der Äther verseift und dabei der freie Alkohol gewonnen werden. Weiter bildet sich unter Alkohol- resp. Wasserabspaltung ein Cyclopentenonderivat, das man besonders glatt beim Verseifen mit 20-proz. Schwefelsäure in der Wärme erhält.

1 gr Allyläther wurde mit 4 cm³ konz. Salzsäure zwei Tage lang unter Luftabschluss geschüttelt und so neben einem geringen Vorlauf, dem Methyl-allyl-cyclopentenon (Semicarbazon, Smp. 215°), als Hauptprodukt ein bei ca. 100° bei 1 mm siedendes dickflüssiges Öl erhalten, das ev. nach der Analyse das freie Cyclopentanolonderivat in unreinem Zustand darstellt.

0,0983 gr Subst. gaben 0,2592 gr CO₂ und 0,0773 gr H₂O

C ₉ H ₁₄ O ₂	Ber. C 70,13	H 9,08%
	Gef. „ 71,93	„ 8,80%

Der Körper wurde nicht weiter untersucht, da nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure kein wirksames Pyrethrin resultiert.

Zur Darstellung des 3-Methyl-5-allyl-cyclopentenons wurde der obige Allyläther mit 20-proz. Schwefelsäure 1½ Std. gekocht und so nur das ungesättigte Keton als schwachgelbes Öl vom Sdp. 112 bis 115° bei 17 mm gewonnen.

0,0788 gr Subst. gaben 0,2288 gr CO₂ und 0,0644 gr H₂O

C ₉ H ₁₂ O	Ber. C 79,41	H 8,82%
	Gef. „ 79,21	„ 9,14%

Dieses liefert ein gut krystallisiertes Semicarbazon, das bei ca. 215° unter Dunkelfärbung sich zersetzt.

Die Konstitution des ungesättigten Ketons wurde durch Oxydation zu Methylbernsteinsäure aufgeklärt, diese kann nur aus dem 3-Methyl-5-allylderivat resultieren und nicht aus dem isomeren 3-Methyl-2-allylderivat (vgl. Formeln XXXIIIa und b). Die Oxydation wurde mit Kaliumpermanganat in der Kälte durchgeführt, die Methylbernsteinsäure mit Äther extrahiert und durch Smp. und Mischprobe identifiziert.

Weiter wurde das Methyl-allyl-cyclopentenon mit Wasserstoff nach der *Paal-Skita*'schen Methode in alkoholischer Lösung reduziert, dabei werden leicht 2 Mol. H₂ aufgenommen. Das 3-Methyl-5-propylcyclopentanon wurde sofort in das Semicarbazon verwandelt und so ein bei 183° schmelzendes Semicarbazon erhalten, das mit dem unten beschriebenen synthetischen Produkt identisch ist.

0,0731 gr Subst. gaben 0,1639 gr CO₂ und 0,0657 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₈ ON ₃	Ber. C 60,91	H 9,65%
	Gef. „ 61,17	„ 10,06%

Synthese des 3-Methyl-5-propyl-cyclopentanons.

β-Methyladipinester¹⁾ wurde nach den Angaben von *W. Dieckmann* und *A. Gröneveld*²⁾ zu Methyl-cyclopentanon-carbonester, Sdp. 120° bei 14 mm kondensiert, dann wurde Propyljodid einwirken gelassen und durch 1½-stündiges Kochen mit Barytwasser die Ketonspaltung vollzogen (gegen 20-proz. Schwefelsäure ist der Ester sehr viel bestän-

¹⁾ Eine grössere Menge von β-Methyl-adipinester verdanken wir der Liebenswürdigkeit der *Elberfelder Farbenfabriken*.

²⁾ Vergl. B. 33, 595 (1900).

diger). Das 3-Methyl-5-propyl-cyclopentanon ist ein farbloses Öl, Sdp. 82 bis 83° bei 10 mm, das einen schwach menthonartigen Geruch besitzt.

0,0694 gr Subst. gaben 0,1950 gr CO₂ und 0,0710 gr H₂O

C₉H₁₆O Ber. C 77,14 H 11,43%

Gef. „ 76,84 „ 11,45%

Das daraus gewonnene Semicarbazon schmilzt roh bei 177°, nach dem Umkrystallisieren bei 183° und ist identisch mit dem obigen Semicarbazon¹⁾.

Allylierung des Benzoats, resp. Acetats des Methyl-cyclopentanolons²⁾
(XIV).

Die Allylierung der Ester mit Natrium und Allylbromid erschien uns vorteilhafter, weil dann durch Verseifung derselben das freie Methylallyl-cyclopentanolon leichter als aus dem Äther herzustellen sein sollte. Die Allylierung des Acetats verläuft aber ebenso wie die des Benzoates nicht glatt; z. B. wurden 3,5 gr Methyl-cyclopentanolonbenzoat, Smp. 55 bis 56° mit Natrium und Allylbromid in Äther kondensiert und 1 gr eines bei 130 bis 150° unter 0,33 mm Druck siedenden Öls erhalten, das voraussichtlich allyliertes Benzoat darstellt, aber nicht im reinen Zustand gewonnen werden konnte. Durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte wurde Benzoësäure abgespalten und unreines Methylallyl-cyclopentanolon erhalten, Sdp. ca. bei 100° im absoluten Vakuum, das, mit Chrysanthemumsäure verestert, ein unwirksames Pyrethrin liefert.

Chrysanthemumsäure-ester des 3-Methyl-cyclopentanolons (XIV) und seine Allylierung.

3-Methyl-cyclopentanolon wurde mit 4,7 gr Chrysanthemumsäure-chlorid in Benzollösung unter Zusatz von Chinolin durch zweektägiges Stehen verestert. Beim Aufarbeiten destillierte der Chrysanthemumsäure-ester des Methyl-cyclopentanolons als farbloses Öl, Sdp. 140° bis 142° bei 0,7 mm ³⁾).

0,1125 gr Subst. gaben 0,3007 gr CO₂ und 0,0929 gr H₂O

C₁₆H₂₄O₃ Ber. C 72,73 H 9,09%

Gef. „ 72,93 „ 9,24%

Dieser Ester wurde sowohl mit Natriumamid und Allylbromid, wie auch mit Natrium und Allylbromid in Äther zu alkylieren versucht. In keinem Fall konnte das Allylprodukt in analysenreinem Zustand erhalten werden, die erhaltenen hochsiedenden Öle waren auf Schaben nicht wirksam.

¹⁾ Ganz analog verläuft die Einwirkung von Amylbromid, vergl. Insektentötende Stoffe V.

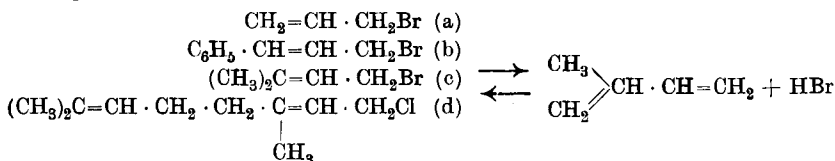
²⁾ Vergl. Insektentötende Stoffe VI.

³⁾ Nach langem Stehen krystallisiert das Öl; das Produkt ist noch nicht näher untersucht.

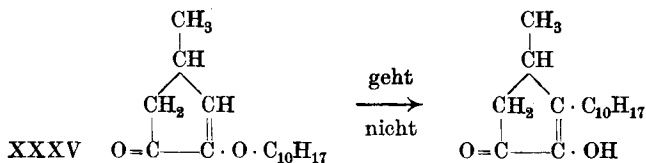
VI.

Synthesen von Methyl-cyclopentanolderivaten mit längerer ungesättigter Seitenkette.

Nachdem, wie in den vorigen Arbeiten gezeigt wurde, eine Synthese des 3-Methyl-2-allyl-cyclopentanols noch nicht glatt durchzuführen war, ist es wenig aussichtsreich, analog die Einführung von längeren Seitenketten zu versuchen; es wurden nur einige orientierende Reaktionen vorgenommen. Günstig ist es, aliphatische ungesättigte Halogenderivate anzuwenden, bei denen das Halogen eine ähnliche Stellung wie beim Allylbromid (a) zur Doppelbindung einnimmt, da alle diese Halogenderivate, wie z. B. auch das Cinnamylbromid (b), ein besonders reaktionsfähiges Halogen haben. Es sollte sich also Isoprenhydrobromid (c) eignen, von dem gezeigt werden konnte, dass ihm die Formel eines Dimethyl-allylbromids zukommt¹⁾, ferner Geranylchlorid (d); dagegen ist das aus dem Methylheptenol gewonnene Chlorderivat relativ wenig reaktionsfähig, da dort das Cl-Atom nicht in gleicher Weise gebunden ist.



Mit Isoprenhydrobromid wurden nur wenige Versuche unternommen; nach Vorversuchen zu schliessen, reagiert der Körper häufig nicht glatt, weil Bromwasserstoffabspaltung eintritt. Am aussichtsreichsten schien das Arbeiten mit Geranylchlorid und es wurde entsprechend der in Abschnitt IV ausgearbeiteten Methode aus Methyl-cyclopentenolon ein Geranyläther (XXXV) hergestellt, der aber weder durch Erhitzen, noch durch Behandeln mit Pyridin in das C-substituierte Produkt umzulagern war.



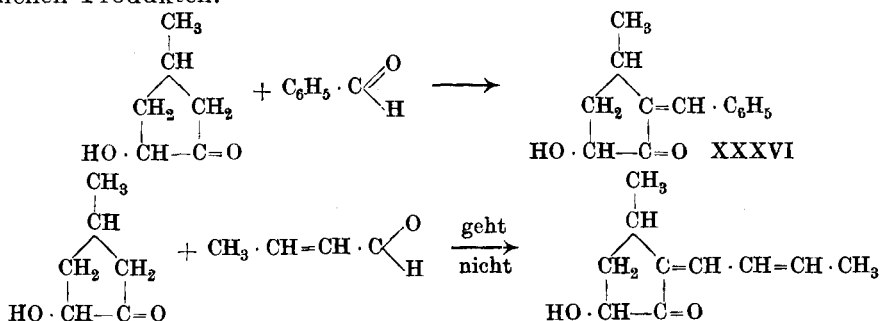
Die gleichen Erfahrungen wurden gemacht, als aus dem Silber-salz des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters (IVa) mit Geranylchlorid ein O-Äther hergestellt wurde, der ebenfalls nicht in das C-substituierte Produkt umzuwandeln war. Trotz dem ähnlichen Bau hat also der Geranylrest nicht die Tendenz zur Umlagerung wie der Allylrest. Schliesslich wurde, entsprechend der Arbeitsweise in Abschnitt I, in den Methyl-cyclopentanolon-carbonester (IV) der Geranylrest ein-

¹⁾ H. Staudinger, W. Kreis und W. Schill, Helv. 5, 743 (1922).

geführt, aber dieses Produkt liess sich so wenig wie das Allylprodukt einer Ketonspaltung unterwerfen.

Diese orientierenden Versuche zeigen, dass die Einführung längerer ungesättigter Seitenketten auf noch grössere Schwierigkeiten stösst, wie die Synthese eines dem Pyrethron entsprechenden Allylderivates; eine Erfahrung, die wenig ermutigend ist für Versuche zu einer Synthese des Pyrethrons und des Pyrethrins I selbst.

Schliesslich wurde noch versucht, Methyl-cyclopentanolon mit Aldehyden zu kondensieren, um auf diese Weise Seitenketten einzuführen. Die Einführung des Benzalrestes gelingt (XXXVI), wenn auch in schlechter Ausbeute, dagegen führte die Kondensation mit Crotonaldehyd oder Zimtaldehyd zu harzigen, meist nicht einheitlichen Produkten.



Experimentelles.

Methyl-cyclopentanolon-carbonester-acetat und Geranylchlorid (vgl. I. Abschnitt).

Das Acetat des Methyl-cyclopentanolon-carbonesters (9 gr) wurde mit gepulvertem Natrium (0,9 gr) in Benzol in das Natriumsalz verwandelt, dann mit 9 gr Geranylchlorid¹⁾ durch 40-stündiges Kochen zur Reaktion gebracht. Es resultiert so das Acetat des 3-Methyl-2-geranyl-cyclopentanolon-2-carbonesters als zähes gelbes Öl, das im absoluten Vakuum bei ca. 160° destilliert.

0,1069 gr Subst. gaben 0,2695 gr CO₂ und 0,0829 gr H₂O

C ₂₁ H ₃₂ O ₅	Ber. C 69,23	H 8,79%
Gef. „	68,79	„ 8,68%

Methyl-cyclopentenolon-carbonester und Geranylchlorid (vgl. II. Abschnitt).

Das Silbersalz des Methyl-cyclopentenolon-carbonesters wurde mit Geranylchlorid in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht. Der O-Geranyläther siedet im absoluten Vakuum bei ca. 160° und ist ein neutrales Öl, das keine Ferrichloridreaktion zeigt.

0,1079 gr Subst. gaben 0,2801 gr CO₂ und 0,0854 gr H₂O

C ₁₅ H ₂₈ O ₄	Ber. C 71,25	H 8,75%
Gef. „	70,82	„ 8,85%

¹⁾ Forster und Cardwell, C. 1913, II, 1301.

Weder durch Erhitzen für sich, noch durch Erhitzen mit Pyridin konnte der neutrale O-Äther in ein saures C-Alkylierungsprodukt umgelagert werden.

Methyl-cyclopentenolon und Geranylchlorid (vgl. Abschnitt IV).

Der Geranyläther des Methyl-cyclopentenolons liess sich durch Behandeln des Natriumsalzes in alkoholischer Lösung mit Geranylchlorid herstellen, während der Allyläther auf diese Weise nicht zu erhalten war; in letzterem Falle tritt infolge der Beweglichkeit der Allylgruppe Austausch gegen den Äthylrest ein, während diese Reaktion beim Geranylrest nicht erfolgt.

5,6 gr Methyl-cyclopentenolon wurden in einer Lösung von 1,2 gr Natrium in 50 cm³ absolutem Alkohol eingetragen, mit 9 gr Geranylchlorid 7 Std. gekocht, und dann die neutral reagierende Flüssigkeit aufgearbeitet. So wird der Geranyläther (XXXV) erhalten als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 4 gr vom Sdp. 138 bis 142° unter 0,75 mm.

0,1171 gr Subst. gaben 0,3299 gr CO₂ und 0,1030 gr H₂O
 $C_{16}H_{24}O_2$ Ber. C 77,41 H 9,68%
 Gef. „ 76,97 „ 9,86%

Weder durch Erhitzen für sich, noch mit Pyridin liess sich der neutrale Geranyläther in ein saures C-substituiertes Produkt umlagern.

2-Benzal-3-methyl-cyclopentanolon (XXXVI).

5 gr Methyl-cyclopentanolon und 5,5 gr Benzaldehyd wurden nach Zugabe von 80 cm³ Methylalkohol mit einigen Tropfen 50-proz. Kalilauge durch längeres Stehen in der Kälte kondensiert. Beim Aufarbeiten durch Destillation im absoluten Vakuum wurden ca. 4 gr eines bei 130 bis 140° siedenden Öles erhalten, aus dem die obige Benzalverbindung als dickes, gelbliches Öl vom Sdp. 140° unter 1 mm Druck isoliert werden konnte.

0,0862 gr Subst. gaben 0,2376 gr CO₂ und 0,0562 gr H₂O
 $C_{13}H_{14}O_2$ Ber. C 77,21 H 6,93%
 Gef. „ 76,95 „ 7,29%

Der Körper liefert nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure ein auf Schaben nicht wirksames Pyrethrin.

Ähnliche Kondensationen wurden mit Zimtaldehyd und vor allem mit Crotonaldehyd versucht, im ersten Fall entstanden hauptsächlich harzige Massen, im letzteren Fall Gemische von Kondensationsprodukten, die nicht rein zu erhalten waren und die nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure keine Pyrethrinwirkung zeigen, so dass die Reaktion nicht weiter verfolgt wurde.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Insektentötende Stoffe IX.

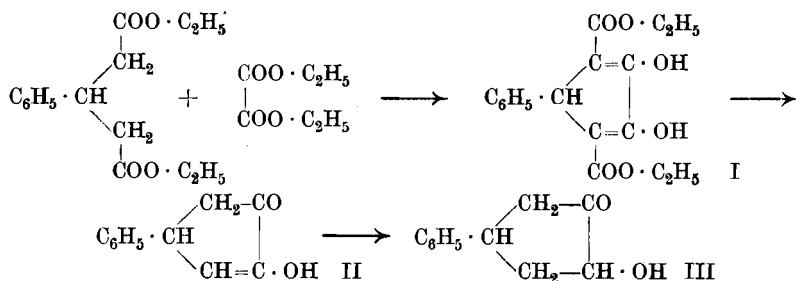
Weitere Versuche zur Herstellung von Cyclopentanolonderivaten mit ungesättigter Seitenkette

von H. Staudinger und L. Ruzicka.

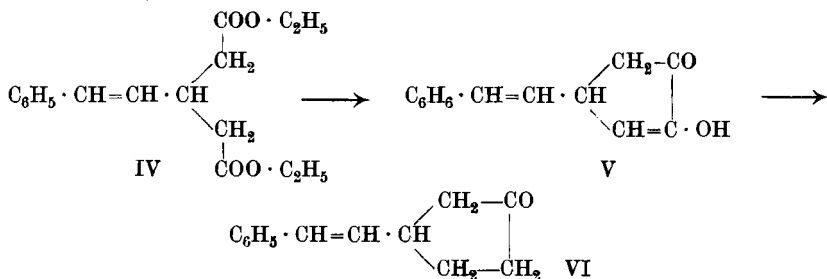
(17. IV. 22.)

Ausser den in der vorigen Arbeit beschriebenen Versuchen wurden noch eine Reihe anderer Wege eingeschlagen, um Cyclopentanolonderivate zu erhalten, die eine ungesättigte Seitenkette und eine Hydroxylgruppe enthalten, aber in anderer Stellung als beim Pyrethron. Wir wollten dabei sehen, ob irgendein anderes Derivat nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure ein wirksames Pyrethrin lieferte. Diese Versuche ergaben aber nur unwirksame Produkte.

So stellten wir z. B. aus β -Phenyl-glutarestern nach den früher¹⁾ beschriebenen Methoden das Phenyl-cyclopentanon (III) her; es war denkbar, dass die Phenylgruppe die Wirkung einer ungesättigten Seitenkette besitze; es ist dies aber nicht der Fall.

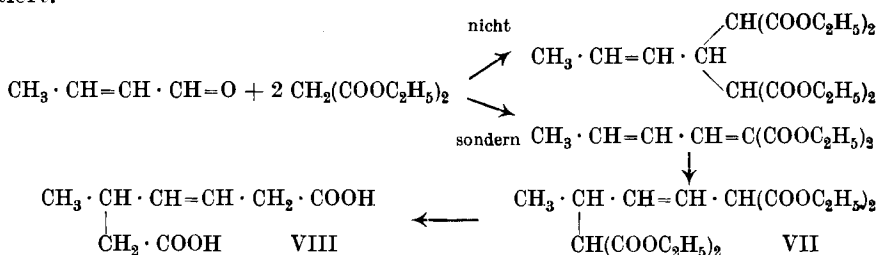


Aus Styryl-glutarestern (IV) konnten wir nach Kondensation mit Oxalester und Verseifung das Styryl-cyclopentenolon (V) erhalten. Dieses liess sich aber nicht in das entsprechende Pentanolonderivat reduzieren, sondern der Körper lieferte sofort das 3-Styryl-cyclopentanon (VI).



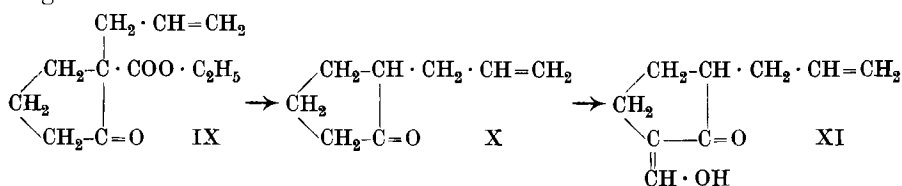
¹⁾ Vergl. Abhandlung VI.

Interessant wäre natürlich ein Cyclopentanolonderivat mit aliphatischer Seitenkette gewesen, und wir dachten, das 3-Propenyl-cyclopentanon aus dem β -Propenyl-glutarester zu synthetisieren. Dieser Ester lässt sich aber durch Kondensation von Crotonaldehyd mit 2 Mol. Malonester nicht erhalten, da entsprechend den Erfahrungen von *Vorländer* und *Weissheimer*¹⁾ das primäre Kondensationsprodukt mit Malonester unter Anlagerung in 1,4-Stellung reagiert und so schliesslich eine β -Methyl-penten- α, ϵ -dicarbonsäure (VIII) resultiert.



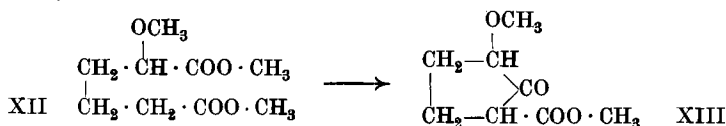
Die Kondensation von Citral und Malonester zu einem Glutarsäurederivat mit längerer ungesättigter Seitenkette ergab nur geringe Ausbeuten, so dass dieser Versuch nicht weiter fortgeführt wurde.

Schliesslich stellten wir noch ganz andersartige Produkte her. Zum Beispiel aus dem Allyl-cyclopentanon-carbonester (IX), der aus Adipinester durch Kondensation und Einwirken von Allylbromid leicht zu erhalten ist, gewannen wir das 2-Allyl-cyclopentanon (X), das sich mit Ameisensäure-ester zu einem Oxymethylenderivat XI folgender Formel kondensiert:



Auch dieses Produkt liefert nach dem Verestern mit Chrysanthemum-säure kein wirksames Pyrethrin.

Wir verwandelten ferner Adipinester in den Acetoxy- und Methoxy-adipinester (XII), um daraus durch Kondensation zu Oxy-cyclopentanon-carbonesterderivaten zu kommen, die dann mit ungesättigten Seitenketten zu substituieren wären. Nach den Erfahrungen, die in der vorigen Arbeit im Abschnitt I gemacht sind, dürfte aber auch dieser Weg wenig Aussicht bieten und die Versuche wurden nicht weiter fortgeführt.



¹⁾ A. 345. 233 (1906).

Ebenso machten wir orientierende Versuche über die Verwandlung des Cyclopentanons in ein Cyclopentanolon, aber gaben auch diesen Weg auf, da die Erfahrungen, wie in der vorigen Arbeit, Abschnitt V, beschrieben, ungünstig waren¹⁾.

Es könnten natürlich noch Versuche gemacht werden, das relativ leicht zugängliche 3-Methyl-hexanon in ein Hexanolonderivat zu verwandeln und hier ungesättigte Seitenketten einzuführen. Man könnte sehen, ob Cyclohexanderivate Körper mit Pyrethrinwirkung liefern, aber auch dieser Weg hat nach den Erfahrungen bei der Einführung von ungesättigter Seitenkette bei Cyclopentanolonderivaten wenig Aussicht auf Erfolg²⁾.

Experimenteller Teil.

3-Phenyl-cyclopentenolon (II).

3-Phenyl-cyclopentadien-diol-dicarbonester (I) wurde nach den Angaben von *W. Dieckmann*³⁾ aus β -Phenylglutaresterester und Oxalester gewonnen. Bei achtstündigem Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure geht er in den obigen Körper über, der durch Vakuumdestillation gereinigt wurde, Sdp. 130 bis 140° bei 0,5 mm, weisse Krystalle aus Äther und Petroläther, Smp. 103 bis 105°.

0,1148 gr Subst. gaben 0,3200 gr CO₂ und 0,0603 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₀ O ₂	Ber. C	75,88	H	5,75%
	Gef. „	76,05	„	5,88%

Der Körper ist in Natronlauge löslich und gibt Ferrichloridreaktion. Nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid liefert er ein unwirksames Pyrethrin.

Die Reduktion zu 3-Phenyl-cyclopentanolon (III) wurde nach der *Paal Skita*'schen Methode ausgeführt. Die Reduktion verläuft langsam, das Pentanolonderivat, ein durch Vakuumdestillation isoliertes Öl, wurde nicht rein hergestellt; nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure-chlorid lieferte es ein völlig unwirksames Reaktionsprodukt.

Zur Darstellung von Styryl-glutaresterester⁴⁾.

Der Styryl-glutaresterester wurde nach frühern Angaben durch Anlagerung von Malonester an Styryl-acrylester hergestellt⁵⁾. Wir versuchten auch direkt 1 Mol. Zimtaldehyd mit 2 Mol. Malonester mittels Diäthylamin zu kondensieren, erhielten dabei auch den Tetra-carbonester als dickes Öl vom Sdp. 174 bis 175°. Derselbe ist aber nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von zwei Anlagerungsprodukten, denn

¹⁾ Vgl. *M. Godschot* und *F. Taboury*, C. 1913, I, 1014.

²⁾ Vgl. die Herstellung von Cyclohexanolonderivaten, *Kötz*, A. 400, 55 (1913).

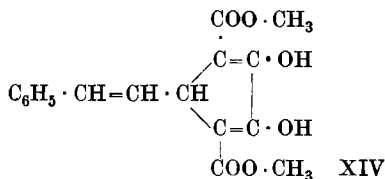
³⁾ B. 32, 1932 (1899).

⁴⁾ Nomenklatur vgl. *Meyer-Jacobson*, Org. Chemie II, Bd. 1, 607.

⁵⁾ Vgl. *Vorländer* und *Gröbel*, A. 345, 213 (1906).

bei der Verseifung erhält man Styryl-glutarsäure und β -Phenyl-penten-dicarbonensäure¹⁾; hier ist also analog wie beim Crotonaldehyd Anlagerung zum Teil in 1,2-Stellung, zum Teil in 1,4-Stellung eingetreten.

3-Styryl-cyclopentadien-diol-dicarbonensäure-methylester.



262 gr Styryl-glutarsäure-methylester wurden mit 140 gr Oxal-säure-methylester und 108 gr trockenem Natrium-methylat bei Gegenwart von 200 cm³ absolutem Äther kondensiert. Nach beendeter Reaktion wurde der Äther abdestilliert und noch ca. 10 Std. auf 130° erwärmt. Die zurückbleibende Masse wurde zerstoßen und aus dem Natriumsalz durch Verreiben mit verdünnter Schwefelsäure der obige Körper freigemacht. Zum Reinigen wird zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert und so das Kondensationsprodukt in Krystallen vom Smp. 141 bis 142° erhalten; der Körper zeigt starke Ferrichloridreaktion.

0,1523 gr Subst. gaben 0,3588 gr CO₂ und 0,0700 gr H₂O

C₁₇H₁₆O₆ Ber. C 64,5 H 5,1%
 Gef. „ 64,30 „ 5,14%

Styryl-cyclopentenolon (V).

Dieses Produkt wurde durch zweitägiges Kochen des Dicarbon-esters mit 20-proz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol erhalten, Sdp. im absoluten Vakuum ca. 150 bis 155°, Ausbeute 4,5 gr aus 13 gr, farblose Krystalle aus Äther und Petroläther vom Smp. 96 bis 98°. Der Körper ist in Natronlauge löslich und gibt starke Ferri-chloridreaktion.

0,0772 gr Subst. gaben 0,2210 gr CO₂ und 0,0438 gr H₂O

C₁₃H₁₂O₂ Ber. C 78,00 H 6,00%
 Gef. „ 78,11 „ 6,35%

Die Verbindung liefert nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure ein unwirksames Pyrethrin.

3-Styryl-cyclopentanon (VI).

Das obige Produkt (V) wurde in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad mit Zinkstaub und Schwefelsäure behandelt, nach sechsstündigem Erhitzen war noch Ferrichloridreaktion vorhanden, also die Reduktion noch nicht beendet. Es wurde aufgearbeitet und dabei in saure und neutrale Teile getrennt. Aus dem neutralen Teil wurden nach Destillation im absoluten Vakuum (Sdp. ca. 130°) farb-

¹⁾ Die Konstitution der β -Phenyl-penten-dicarbonensäure wurde durch Spaltung des Ozonids nachgewiesen, wobei Phenyl-bernsteinsäure, Smp. 180° erhalten wurde.

lose Krystalle vom Smp. 48—50° aus Petroläther erhalten, die das obige Keton darstellen; der Körper zeigt keine Ferrichloridreaktion und ist in Natronlauge unlöslich.

0,1025 gr Subst. gaben 0,3145 gr CO₂ und 0,0706 gr H₂O

C ₁₃ H ₁₄ O	Ber. C	83,87	H	7,53%
	Gef. „	83,52	„	7,70%

Also ist hier das Keton entstanden, obwohl die Reduktion des Cyclopentanolonderivates noch nicht beendet war.

Kondensation von Crotonaldehyd und Malonester.

Wir versuchten durch Kondensation von Crotonaldehyd mit 2 Mol. Malonester die Propenylglutarsäure zu erhalten, doch trat hier Anlagerung nur in 1,4-Stellung ein. 31 gr Crotonaldehyd und 145 gr Malonester wurden unter Kühlung mit 2 gr Diäthylamin versetzt. Nach dreitägigem Stehen in der Kälte wurde aufgearbeitet und durch Destillation im absoluten Vakuum 74 gr eines Öles vom Sdp. 150 bis 190° erhalten, aus dem durch öftere Fraktionierung der β -Methyl- $\Delta\gamma,\delta$ -penten- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbon-ester (VII) als dickes Öl vom Sdp. 174 bis 175° bei 0,5 mm erhalten wurde.

0,1469 gr Subst. gaben 0,3153 gr CO₂ und 0,1015 gr H₂O

C ₁₈ H ₂₈ O ₈	Ber. C	58,08	H	7,53%
	Gef. „	58,55	„	7,73%

Der Ester liefert beim Verseifen durch sechsständiges Kochen mit 20-proz. Salzsäure eine ölige Säure, die nicht zu krystallisieren war und die durch Verestern mit methylalkoholischer Schwefelsäure in den β -Methylpenten- α,ϵ -dicarbonsäure-dimethylester (entsprechend VIII), ein farbloses Öl vom Sdp. 134° unter 12 mm Druck übergeführt wurde.

0,1560 gr Subst. gaben 0,3439 gr CO₂ und 0,1122 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O ₄	Ber. C	60,0	H	8,0%
	Gef. „	60,15	„	8,05%

Zum Nachweis der Konstitution wurde das Ozonid zersetzt und nach dem Aufarbeiten Methyl-bernsteinsäure vom Smp. 110° erhalten.

Allyl-cyclopentanon (X) und Oxymethylen-allyl-cyclopentanon (XI).

Cyclopentanon-carbonester¹⁾ wurde mit Natriumpulver in Xylol-lösung in das Natriumsalz verwandelt, und durch Kochen mit Allylbromid allyliert. Der 2-Allyl-cyclopentanon-2-carbonester (IX) ist ein farbloses Öl vom Sdp. 125° unter 11 mm Druck.

0,1074 gr Subst. gaben 0,2646 gr CO₂ und 0,0797 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₈ O ₃	Ber. C	67,35	H	8,16%
	Gef. „	67,20	„	8,30%

Bei der Alkylierung trat zum Teil Aufspaltung zu α -Allyl-adipinester ein. Dieser, ein farbloses Öl vom Sdp. 148 bis 149° bei 13 mm, kann

¹⁾ Dargestellt nach Bouveault, C. 1908, I, 1835; vgl. ferner Dieckmann, A. 317, 27 (1901).

mit Natrium zum 5-Allyl-cyclopentanon-2-carbonester kondensiert werden. Sowohl aus dem 2-Allyl-cyclopentanon-2-carbonester wie aus dem 5-Allyl-cyclopentanon-2-carbonester wurde durch dreistündiges Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure das 2-Allyl-cyclopentanon (X) als farbloses Öl vom Sdp. 86° bei 12 mm erhalten. Dass ein Allylderivat und nicht ein Propenylderivat vorliegt, liess sich durch Zersetzung des Ozonids und Bildung von Formaldehyd feststellen. Durch Überführen in das p-Nitrophenylhydrazon wurde das Keton charakterisiert, gelbe Krystalle vom Smp. 139° aus Methylalkohol.

0,1306 gr Subst. gaben 0,3101 gr CO₂ und 0,0779 gr H₂O
 C₁₄H₁₇O₂N₃ Ber. C 64,9 H 6,6%
 Gef. „ 64,8 „ 6,67%

5-Oxymethylen-2-allyl-cyclopentanon (XI).

Das 2-Allyl-cyclopentanon wurde mit Amylformiat bei Gegenwart von gepulvertem Natrium in Äther in der Kälte kondensiert¹⁾, und beim Aufarbeiten das Oxymethylenderivat als farbloses dünnflüssiges Öl vom Sdp. 117° bei 11 mm erhalten. Der Körper gibt starke Ferri-chloridreaktion und ist in Natronlauge löslich.

0,0978 gr Subst. gaben 0,2545 gr CO₂ und 0,0691 gr H₂O
 C₉H₁₂O₂ Ber. C 71,06 H 7,90%
 Gef. „ 70,98 „ 7,90%

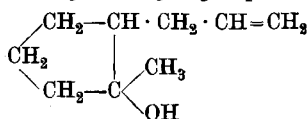
Auch hier liegt ein Allylderivat vor, wie nach dem Ozonisieren durch die Formaldehydbildung nachgewiesen wurde.

Zur Darstellung des Chrysanthemumsäure-esters wurde mit Chrysanthemumsäure-chlorid bei Gegenwart von Pyridin in Benzol 4 Tage in der Kälte zur Reaktion gebracht. Der Ester ist ein schwach gelbes dickes Öl vom Sdp. 158 bis 160° bei 0,75 mm.

0,1088 gr Subst. gaben 0,2989 gr CO₂ und 0,0848 gr H₂O
 C₁₉H₂₆O₃ Ber. C 75,50 H 8,61%
 Gef. „ 74,94 „ 8,71%

Dieses synthetische Pyrethrin ist völlig unwirksam.

1-Methyl-2-allyl-cyclopentan-1-ol.



Der obige tertiäre Alkohol wurde aus dem 2-Allyl-cyclopentanon durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung hergestellt; er ist ein farbloses Öl, das bei 85° unter 13 mm Druck siedet.

0,0869 gr Subst. gaben 0,2458 gr CO₂ und 0,0883 gr H₂O
 C₉H₁₆O Ber. C 77,14 H 11,4%
 Gef. „ 77,18 „ 11,37%

¹⁾ Vgl. *Claisen*, A. **281**, 331 (1894); *Wallach*, A. **329**, 114 (1904).

Auch dieser tertiäre Alkohol wurde mit Chrysanthemumsäure-chlorid verestert; das Pyrethrin wirkt auf Schaben nach einigen Stunden nur ganz schwach ein.

Überführung der Adipinsäure in α -Oxy-adipinsäure.

Es wurde versucht, Adipinsäure-chlorid mit 1 Mol. Brom in das α -Brom-adipinsäure-chlorid zu verwandeln. Beim Eingiessen in Alkohol entsteht ein Gemisch von Brom-adipinester und Dibrom-adipinester neben unverändertem Ester, die schwer voneinander zu trennen sind.

Kocht man das Estergemisch in alkoholischer Lösung mit Kalium-acetat (20 Std.), so erhält man α -Acetoxy-adipinester neben α, α' -Diacetdioxy-adipinester, die sich leichter durch fraktionierte Destillation trennen lassen. Der α -Acetoxy-adipinester ist ein farbloses Öl vom Sdp. 162 bis 165° bei 15 mm.

0.1586 gr Subst. gaben 0,3217 gr CO₂ und 0,1157 gr H₂O
C₁₂H₂₀O₆ Ber. C 55,38 H 7,7%
Gef. „ 55,32 „ 8,1%

Durch Verseifen wird die α -Oxy-adipinsäure gewonnen und daraus mit Dimethylsulfat der α -Methoxy-adipinsäure-methylester (XII), eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 157 bis 160 ° unter 11 mm Druck.

0,1085 gr Subst. gaben 0,2094 gr CO₂ und 0,0742 gr H₂O
C₉H₁₆O₅ Ber. C 52,9 H 7,8%
Gef. „ 52,64 „ 7,65%

Bei der Kondensation des Acetoxy-, wie des Methoxy-adipinsäure-esters mit Natriumäthylat wurden keine scharf siedenden Produkte erhalten und die Darstellung von Cyclopentanolonderivaten auf diesem Wege wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

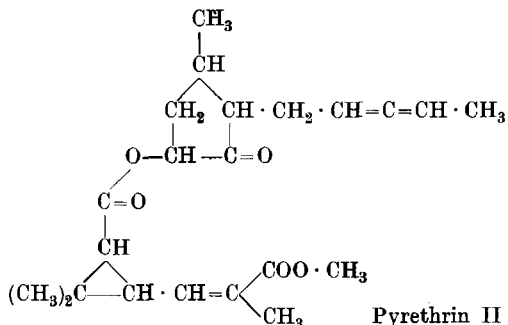
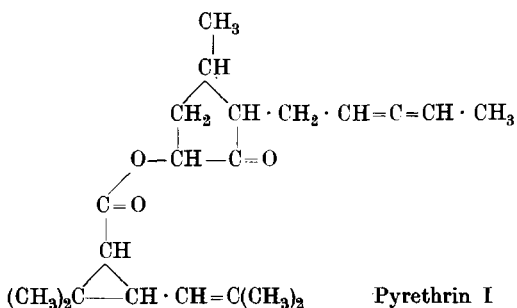
Insektentötende Stoffe X.

Über die Syntnese von Pyrethrinen

von **H. Staudinger** und **L. Ruzicka**.

(17. IV. 22.)

In der I. bis III. Mitteilung ist der Nachweis geführt worden, dass der wirksame Bestandteil des Insektenpulvers aus zwei Estern besteht, die als Pyrethrine I und II bezeichnet wurden, und die sich aus der Chrysanthemum-monocarbonsäure und der Chrysanthemum-dicarbon-methylestersäure als saure Bestandteile und dem Pyrethrolon als alkoholischem Bestandteil zusammensetzen.



Eine partielle Synthese der Pyrethrine kann leicht durchgeführt werden, wenn man die Chloride der beiden Chrysanthemumsäuren, bei Gegenwart von Chinolin oder Pyridin als chlorwasserstoffbindendem Mittel, auf Pyrethrolon in der Kälte einwirken lässt; ebenso gelingt die Synthese des Pyrethrins I aus dem Chrysanthemum-monocarbonsäure-anhydrid und Pyrethrolon. Die beiden synthetischen Pyrethrine sind stark wirksame Insektengifte und zwar ist das reine Pyrethrin I, das so gewonnen wird, etwas stärker wirksam als das Pyrethrin II. Das Pyrethrin I hat ungefähr die Wirksamkeit des Insektenpulvers. Durch diese partiellen Synthesen ist bewiesen, dass in den beiden Pyrethrinen sicher die wesentlichsten wirksamen Bestandteile des Insektenpulvers isoliert worden sind.

Aus den synthetischen Pyrethrinen wurden Semicarbazone hergestellt. Das Pyrethrin I liefert ein krystallisiertes Semicarbazon, das, wie das früher beschriebene Semicarbazon des Pyrethrins I aus dem wirksamen Öl des Insektenpulvers, keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte. Das Semicarbazon des synthetischen Pyrethrins II krystallisierte schlecht und war nicht rein zu gewinnen, es verhält sich also wie das schmierige Semicarbazon, das beim Umkrystallisieren des Semicarbazongemisches der rohen Pyrethrine aus dem Insektenpulver in der Mutterlauge verbleibt. Durch Spaltung der beiden synthetischen Pyrethrin-semicarbazone mit methylalkoholischem Natriumhydroxyd in der Kälte erhält man wieder Pyrethrolon-semicarbazon neben dem früher beschriebenen hochschmelzenden Semicarbazon.

Aus den Mitteilungen VII, VIII und IX geht weiter hervor, dass die völlige Synthese der Bestandteile der Pyrethrine bisher noch nicht durchgeführt werden konnte. Inaktive Chrysanthemumsäure konnte, wie in Arbeit VII gezeigt wurde, hergestellt werden, dagegen ist die Darstellung des Pyrethrolons wohl schwer zu erreichen. An eine technische Synthese dieses interessanten und infolge der enormen Giftwirkung auf Insekten überaus wertvollen Stoffes ist nicht zu denken. Es kommt hinzu, dass wie in der VII. Arbeit gezeigt wurde, die physiologischen Eigenschaften der Pyrethrine nicht nur von der Struktur, sondern auch von der räumlichen Anordnung der Atome abhängig sind. Das Pyrethrin aus cis-Chrysanthemumsäure ist nämlich weniger wirkend als das aus der trans-Säure erhaltene; es müsste weiter geprüft werden, ob auch die Rechts- und Linksform dieser trans-Säure sich verschieden verhalten.

Andere Trimethylen-carbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette sind nur in beschränkter Masse zur Synthese von wirksamen Pyrethrinen verwendbar (vgl. Abh. VII). Wir prüften weiter noch eine grosse Reihe von Estern des Pyrethrolons mit den verschiedenartigsten gesättigten und ungesättigten, aromatischen und alicyclischen Säuren, mit dem Resultat, dass bei allen diesen Produkten keine insekten-tötende Wirkung auftritt.

Die Synthese von pyrethrolonähnlichen Körpern führte, wie in der VIII. Abhandlung gezeigt wurde, zum Ergebnis, dass ein Methylallyl-cyclopentanolon nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäurechlorid ein Pyrethrin liefert, das schwach insekten-tötende Wirkung zeigt. Auch bezüglich des alkoholischen Bestandteils sind also die merkwürdigen physiologischen Eigenschaften der Pyrethrine stark von der Konstitution bedingt: Cyclopentanolonderivate mit gesättigter Seitenkette sind unwirksam, ebenso Cyclopentanolonderivate.

Schliesslich wurde sowohl die Chrysanthemum-monocarbonsäure, wie die Chrysanthemum-dicarbonestersäure mit den verschiedenartigsten Alkoholen und Phenolen zu den entsprechenden Estern vereinigt und die neuen synthetischen Pyrethrine auf insekten-tötende Wirkung untersucht mit dem Ergebnis, dass auch hier in keinem Fall die typische Wirkung der natürlichen Pyrethrine auftritt; einige Phenol-ester von Chrysanthemumsäuren sind schwach insekten-tötend. Auch die verschiedensten Säureamidderivate der Chrysanthemum-monocarbonsäure sind unwirksam.

Die Hoffnung, dass im Pyrethrin die Chrysanthemumsäure, resp. das Pyrethrolon durch eine andere Säure oder einen andern Alkohol zu ersetzen wäre, hat sich nicht erfüllt. Die *Pyrethrinwirkung* ist nach den bisherigen Untersuchungen *auf die Ester von Trimethylen-carbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette und Cyclopentanolonderivate mit ungesättigter Seitenkette beschränkt; geringe Änderungen sowohl im alkoholischen wie im sauren Bestandteil beeinflussen die Wirkung der Pyrethrine ausserordentlich stark und heben sie meist auf.*

Experimenteller Teil.

Synthese des Pyrethrins I.

Erhitzt man Chrysanthemumsäure-chlorid mit Pyrethrolon, so erhält man keinen wirksamen Ester, wohl weil die abgespaltene Salzsäure zerstörend einwirkt. Die Synthese des obigen Pyrethrins gelingt bei Gegenwart von Chinolin oder Pyridin.

Ebenso kann man aus Chrysanthemumsäure-anhydrid und Pyrethrolon in der Kälte oder unter schwachem Erwärmen das Pyrethrin erhalten; es ist aber hier schwer zu reinigen, weil es sich vom unveränderten Anhydrid schlecht trennen lässt.

Zur Darstellung von reinem Pyrethrin wurden 2,5 gr Pyrethrolon in 20 cm³ Benzol und 3 gr Chinolin unter Kühlung mit einer Lösung von 2,5 gr Chrysanthemumsäure-chlorid in 10 cm³ Benzol versetzt. Nach viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung geschüttelt, nach dem Abdestillieren des Äthers der erhaltene Ester in Petroläther aufgenommen und so von geringen Mengen schmieriger Bestandteile getrennt. Ausbeute 3 gr. Das Pyrethrin I ist ein farbloses schwach riechendes Öl vom Sdp. 145 bis 150° bei 0,125 mm; die Konsistenz ist ungefähr die des Glycerins.

0,1164 gr Subst. gaben 0,3253 gr CO₂ und 0,0905 gr H₂O

0,1394 gr Subst. gaben 0,3888 gr CO₂ und 0,1077 gr H₂O

0,1253 gr Subst. gaben 0,3485 gr CO₂ und 0,0985 gr H₂O

0,1150 gr Subst. gaben 0,3207 gr CO₂ und 0,0910 gr H₂O

C₂₁H₃₀O₃ Ber. C 76,37

H 9,09%

Gef. „ 76,26; 76,08; 75,90; 76,07 „ 8,70; 8,64; 8,80; 8,85%

Drehung:

0,656 gr Subst. in 10 cm³ abs. Äther: $[\alpha]_D^{19} = -18,90^\circ$

0,727 gr Subst. in 10 cm³ abs. Äther: $[\alpha]_D^{18} = -16,2^\circ$

(zweimal destilliert)

Es wurde auch von undestillierter Substanz die Drehung bestimmt, um zu sehen, ob bei der Destillation eine Veränderung, z. B. durch Razemisierung eintritt; dies ist nicht der Fall.

0,608 gr Subst. in 10 cm³ abs. Äther: $[\alpha]_D^{19} = -17,94^\circ$

Semicarbazon des synthetischen Pyrethrins I.

Analysenreines Pyrethrin I wurde in methylalkoholischer, wässriger Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat stehen gelassen. Es wurde nach dem Absaugen nicht ein einheitliches, scharf schmelzendes Produkt erhalten, sondern die Krystalle waren schmierig. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther sintert es bei 60°, schmilzt bei 80 bis 90°, und auch nach wiederholtem Umkrystallisieren konnte kein scharf schmelzendes Produkt gewonnen werden. Aus dem unscharfen Schmelzpunkt geht hervor, dass das Pyrethrin I nicht ganz einheitlich ist und vielleicht im alkoholischen Bestandteil, im Pyrethrolon, schon

bei der Darstellung und weiteren Verarbeitung Umwandlungen, wie teilweise Umlagerung der Doppelbindungen¹⁾ erfolgt sind²⁾.

0,0829 gr Subst. gaben 0,2073 gr CO₂ und 0,0655 gr H₂O

0,0734 gr Subst. gaben 7,8 cm³ N₂ (21°, 720 mm)

C₂₂H₃₃O₅N₃ Ber. C 68,22 H 8,53 N 10,85%
 Gef. „ 68,22 „ 8,84 „ 11,38%

Aus dem mittels Chrysanthemumsäure-anhydrid gewonnenen Pyrethrin wurde ein Semicarbazon vom Smp. 80 bis 100° erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 104 bis 105° schmolz. Hier gab aber die Analyse keine richtigen Werte.

Es wurde schliesslich versucht, das Pyrethrin-semicarbazon aus dem Pyrethrolon-semicarbazon und Chrysanthemumsäure-anhydrid herzustellen, hierbei wurden aber nur schlecht krystallisierende unreine Produkte erhalten.

Das Pyrethrin-semicarbazon wurde mit der berechneten Menge Ätznatron in methylalkoholischer Lösung durch mehrtägiges Stehen verseift, wobei auch hier ein geringer Niederschlag des hochschmelzenden (300°), schwer löslichen Semicarbazons entstand, von dem abfiltriert wurde. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels und Waschen mit Äther resultierte das Pyrethrolon-semicarbazon vom Smp. 196°. In der ätherischen Mutterlauge verblieb wieder Chrysanthemumsäure-ester, in der alkalischen Chrysanthemumsäure; bei der Spaltung verhält sich also das synthetische Pyrethrin-semicarbazon völlig analog dem natürlichen.

Synthese des Pyrethrins II.

1,05 gr Pyrethrolon und 1,35 gr Chrysanthemumdicarbon-methyl-estersäure-chlorid in 10 cm³ Benzol werden unter Kühlung mit 2 gr Chinolin versetzt, nach viertägigem Stehen mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge aufgearbeitet. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wird das Pyrethrin II durch Petroläther von Verunreinigungen getrennt und so 1,5 gr des Rohprodukts erhalten. Nach der Destillation im absoluten Vakuum, Sdp. 195° bei 0,167 mm, ist es ein zähes, schwach gelbes, geruchloses Öl.

0,0989 gr Subst. gaben 0,2556 gr CO₂ und 0,0706 gr H₂O

0,0940 gr Subst. gaben 0,2425 gr CO₂ und 0,0652 gr H₂O

C₂₂H₃₀O₅ Ber. C 70,58 H 8,02%
 Gef. „ 70,50; 70,47 „ 7,99; 7,76%

0,587 gr Subst. in 10 cm³ abs. Äther: $[\alpha]_D^{19} = + 27^\circ$

Semicarbazon. Lässt man das Pyrethrin II in methylalkoholisch-wässriger Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat einige Tage stehen und saugt dann das Lösungsmittel ab, so erhält

¹⁾ Eventuell der Allengruppe des Pyrethrolons in eine Butadiengruppe, vgl. Arbeit III.

²⁾ Endlich können Stereoisomere vorhanden sein.

man ein amorphes Produkt, das kaum von Schmierem zu befreien ist und nicht rein hergestellt werden konnte. Beim Spalten des rohen Semicarbazon mit methylalkoholischer Natronlauge entsteht wieder das hochschmelzende (bei 300°) Semicarbazon, daneben hauptsächlich Pyrethron-semicarbazon, Smp. 196°, und Chrysanthemum-dicarbon-säure.

Vergleich der Wirksamkeit der synthetischen Pyrethrine I und II.

Zu diesen Versuchen wurden 5 bis 6 Schaben in einer Glasflasche mit ca. einem Kaffeelöffel pyrethrinhaltigen Mehlpulvers bestreut und die Wirkung beobachtet. Die einzelnen Tiere verhalten sich — und das gilt für alle spätern Versuche — nicht gleich, sondern grade bei schwach wirksamen Pulvern beobachtet man grosse Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit. Als Zeichen einer Wirksamkeit beobachtete man immer das Eintreten eines starken Krampfes, wobei die Tiere auf den Rücken fallen; bei der Einwirkung schwach wirksamer Pulver auf widerstandsfähigere Tiere kann nach einiger Zeit Erholung eintreten, hauptsächlich wenn sie von dem Pulver befreit werden.

Nach	<i>Pyrethrin I</i> 1 : 500	<i>Pyrethrin II</i> 1 : 500
1—2 Minuten	sehr unruhig	sehr unruhig
3 „	2 Tiere Krampf	3 Tiere Krampf
4 „	4 „ „	3 „ „
5 „	4 „ „	3 „ „
6 „	4 „ „	4 „ „
7—8 „	alle 5 „ „	alle 5 „ „
	<i>Pyrethrin I</i> 1 : 5000	<i>Pyrethrin II</i> 1 : 5000
3 Minuten	etwas unruhig	etwas unruhig
5 „	sehr unruhig	sehr unruhig
10 „	1 Tier Krampf	1 Tier Krampf
20 „	3 Tiere „	1 „ „
40 „	4 „ „	2 Tiere „
60 „	alle Tiere Krampf	3 „ „
2 Stunden	„ „ „	4 „ „
24 „	4 Tiere tot, 1 erholt	2 Tiere tot, 3 erholt
	<i>Pyrethrin I</i> 1 : 25000	<i>Pyrethrin II</i> 1 : 25000
10 Minuten	unruhig	etwas unruhig
20 „	sehr unruhig	unruhig
30 „	1 Tier Krampf	„
60 „	1 „ „	„
2½ Stunden	2 Tiere „	2 Tiere Krampf
4½ „	2 „ „	2 „ „
20 „	2 „ tot, 3 erholt	2 „ tot, 3 erholt

Die Verdünnung der Pyrethrine wurde so vorgenommen, dass eine abgewogene Menge in Äther gelöst und auf die entsprechende Menge Mehl gebracht wurde, dann wurde unter Umrühren und schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad der Äther verdampft.

Synthetische Pyrethrine, hergestellt aus Pyrethrolon mit verschiedenen Säuren. Wirksamkeit der Pyrethrolonester.

Bei der Kostbarkeit des Pyrethrolons wurden die verschiedenen Pyrethrolonester, ausser den wenigen in den frühern Arbeiten beschriebenen Produkten, in den meisten Fällen nie rein hergestellt. Um auf Wirksamkeit zu prüfen, wurde ca. 0,2 gr Pyrethrolon mit einigen Tropfen Säure-anhydrid 3 bis 5 Std. bei 100° in einem zugeschmolzenen Reagenzrohr zur Einwirkung gebracht, dann in Äther aufgenommen und mit Mehl ungefähr auf 1 : 500 verdünnt und nach dem Abdunsten des Äthers das trockene Mehlpulver auf seine Wirksamkeit auf Schaben geprüft¹⁾ (Versuche A).

In sehr vielen Fällen wurde auch das Säurechlorid bei Gegenwart von Chinolin mit ca. 0,2 gr Pyrethrolon zusammengebracht und nach ein- bis zweitägigem Stehen in der Kälte derart aufgearbeitet, dass nach dem Aufnehmen in Äther mit Salzsäure und Sodalösung geschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde dann wieder so auf Mehl gebracht, dass 1 Teil des Pyrethrins mit 500 Teilen Mehl verdünnt war (Versuche B).

In manchen Fällen trat dabei Verharzung ein und es wurde dann unter Zusatz von Petroläther der Versuch wiederholt und in gleicher Weise aufgearbeitet (Versuch C).

Im folgenden sind kurz die Säuren genannt. Ein Strich bedeutet, dass keine Wirkung eintrat, die Angabe einer bestimmten Zeit gibt an, dass nach dieser eine Wirkung auf Schaben (Krampf) zu beobachten war.

Aliphatische gesättigte Säuren:

Essigsäure	A —, B —;	Isobuttersäure	A —, B —;
Malonestersäure	B —;		

Aliphatische ungesättigte Säuren:

Crotonsäure	A —, B —;	Sorbinsäure	A —, B —, C —;
Dimethyl-acrylsäure	B —, C —;	Dichloracrylsäure	B —, C —;
Undecylensäure	A —, B —.		
δ-Methyl-Δ-γ, δ-hexensäure			A —, C —;
α, δ-Dimethyl-Δ-γ, δ-hexensäure			B —, C —;
α-Allyl-δ-methyl-Δ-γ, δ-hexensäure			B —, C —;
α-Isopropyl-δ-methyl-Δ-γ, δ-hexensäure			B —, C —.

Über die Darstellung der vier letzten Säuren, die der Chrysanthemumsäure ähnlich gebaut sind, vgl. Arbeit VII.

¹⁾ Es müssen hier wie bei andern Versuchen immer mehrere Tiere angewandt werden, da die Widerstandsfähigkeit verschiedener Exemplare gegen Insektengifte sehr verschieden sein kann.

Aromatische Säuren:

Benzoësäure B —; o-Methoxy-benzoësäure B —; Zimtsäure B —.

Säuren der Terpenreihe:

Geraniumsäure B —; Citronellsäure B —, C —;
 Campher-estersäure B —; Pulegensäure A 2 Std., B 1½–2 Std., C 2 Std.
 β-Fencholensäure B —; Pinonsäure B —.

Eine sehr geringe Wirksamkeit besitzt, wie es scheint, das Pyrethrin aus Pulegensäure¹⁾, dieselbe ist aber viel schwächer als bei den Pyrethrinen I und II des damaltinischen Insektenpulvers.

Trimethylen-carbonsäuren.

Chrysanthemum-monocarbonsäure	A 3 Min., B 3 Min. (Pyrethrin I)	
trans-Isobutenyl-dimethyl-trimethylen-carbonsäure (inaktive Chrysanthemumsäure)	B 10–15 Min.	} vgl. Arbeit VII
cis-Säure	B 15–20 Min.	
Chrysanthemum-dicarbonestersäure	B 3 Min. (Pyrethrin II)	
Chrysanthemum-dicarbon- estersäure, aus der Chrysanthemum-dicarbon- säure hergestellt, vgl. Arbeit II	B —;	
Dihydro-chrysanthemumsäure	B 20 Min.	
Säure aus 1,1,3,4-Tetramethyl-butadien- und Diazo-essigester ²⁾	B —;	
Säure aus 1,1,4-Trimethyl-butadien und Diazo- essigester ²⁾	B 30–40 Min.	
Säure aus 1,1,3-Trimethyl-butadien und Diazo- essigester ²⁾	B schwach	
Säure auf 1,4-Dimethyl-butadien und Diazo- essigester ²⁾ (Propenyl-methyl-trimethylen- carbonsäure)	B schwach	
Säure aus 2,3-Dimethyl-butadien und Diazo- essigester ²⁾ (Isopropenyl-methyl-trime- thylen-carbonsäure)	B —	
Säure aus Isopren und Diazo-essigester	B 10–20 Min.	
(Isopropenyl-trimethylen-carbonsäure) ²⁾	B 20–30 Min.	

Pyrethrine aus Chrysanthemum-monocarbonsäure.

Wirksamkeit der Chrysanthemumsäure-ester. Da Pyrethron bisher nicht synthetisch gewonnen werden konnte, war es vor allem wichtig zu prüfen, ob nicht irgend ein anderer Ester der Chrysanthemumsäuren eine ähnliche Wirksamkeit wie die Pyrethrine I und II hätte. Versuche wurden fast nur mit der leicht zugänglichen Chrysanthemum-monocarbonsäure ausgeführt und diese mit den verschiedensten Alkoholen und Phenolen kombiniert. So wurde bei einer Versuchsreihe 0,1 gr Alkohol mit 0,2 gr Chrysanthemumsäure-anhydrid in einem zugeschmolzenem Reagenzglas auf dem Wasserbad 3 Std. erhitzt, dann in Äther aufgelöst und auf 5 gr Mehl verteilt, also wieder

¹⁾ Pulegensäure hat eine Ähnlichkeit mit Chrysanthemumsäure; der 3-Ring ist durch den 5-Ring ersetzt.

²⁾ Vgl. Abhandlung VII.

eine Verdünnung von 1 : 500 hergestellt. Das trockene Mehlpulver wurde dann auf seine Wirksamkeit gegen Schaben geprüft (Versuchsreihe A).

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde 0,1 gr Alkohol mit 1 cm³ Chinolin verdünnt und mit 0,2 gr Chrysanthemum-säurechlorid zur Reaktion gebracht. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte wurde mit Äther verdünnt, zur Entfernung des Chinolins mit Salzsäure ausgeschüttelt und die mit Sodalösung gewaschene Ätherlösung in gleicher Weise auf 5 gr Mehl verteilt (Versuchsreihe B).

Es wurde also auch hier von einer Reindarstellung der Ester abgesehen und nur in wenigen Fällen, die in den vorstehenden Arbeiten schon mitgeteilt sind, reine Chrysanthemumsäure-ester hergestellt, deren Prüfung aber das gleiche Resultat wie bei den Rohprodukten ergab.

Aliphatische Alkohole.

Methylalkohol	A —, B —;	Amylalkohol	A —, B —;
Caprylalkohol	A —;	Heptylalkohol	A —, B —;
Äthylenglykol	B —;	Äthylenchlorhydrin	A —;
Milchsäure-äthylester	B —;	Diacetonalkohol	A —, B —;
Acetopropylalkohol	A —, B —;	Dextrose, Lävulose,	
		Mannose	A —;
Allylalkohol	A —, B —;	2-Methyl-1,3,4,5,6-	
		heptadienol	A —, B —.

Thioalkohole.

Mercaptan	A —, B —;	Thiophenol	B —.
-----------	-----------	------------	------

Amine.

Äthylamin, Allylamin, Benzylamin, β -Phenyl-äthylamin, Anilin, Pseudocumidin, p-Nitroanilin, o-Anisidin: alle B —.

Phenole.

Phenol	A —, B —;	Thymol	A —, B —;
Carvacrol	A —, B —;	Guajakol	A 2 Std., B 2 Std.;
Salicylaldehyd	A —, B —;	Orcin-monomethyläther	A —, B —;
Hydrochinon-mono-			
methyläther	A —, B —;	Protocatechu-aldehyd	A —, B —;
Eugenol	A 5 Std., B 5 Std.;	Isoeugenol	A —, B —;
Vanillin	A 2 Std., B 2 Std.;	o-Allyl-vanillin	A —, B —.

Aliphatisch-aromatische Alkohole:

Benzylalkohol	A —, B —;	Benzhydrol	A —, B —;
Triphenylcarbinol	A —, B —;	Cuminalkohol	A 5 Std., B 2 Std.;
Phenyl-äthylalkohol	A —;	Phenyl-propylalkohol	A 3 Std., B 20 Std.;
Anisalkohol	A —, B —;	Saligenin	A —;
Piperonylalkohol	A 2 Std., B 1 Std.;	Methyl-styryl-carbinol	A 2 Std., B 20 Std.;
Allyl-phenyl-carbinol	A 6 Std., B 2 Std.;	Zimmtalkohol	A 2 Std., B 8 Std.

Da einige von den aliphatisch-aromatischen Alkoholen ganz schwach wirksame Pyrethrine liefern, wurden noch eine Reihe komplizierter

Produkte, hauptsächlich mit Allylgruppen in der Seitenkette hergestellt, die aber nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure nicht oder nur sehr schwach wirksam waren und deshalb hier nicht angeführt werden sollen.

Alicyclische Verbindungen und Terpene.

Citronellol	A 9 Std., B —;	Geraniol	A 9 Std., B 9 Std.;
Linalool	A 5 Std., B —;	Methyl-cyclohexanol	A 2 Std. ¹⁾ ;
Menthol	A 5 Std., B 5 Std.;	α -Terpineol	A 2 Std., B 2 Std.;
Terpineol flüssig	A —, B —;	Borneol	A 2 Std., B 2 Std.;
Oxycampher	A —, B —;	Sabinol	A —, B 2 Std.

Komplizierte Naturprodukte.

Cholesterin	B —;	Santoninsäures Methyl	A —, B —;
Phytol	A 2 Std., B 2 Std.		

Ketonalkohole.

Da das Pyrethron ein Ketonalkohol ist, wurden hauptsächlich einige einfache Ketonalkohole geprüft, mit dem Ergebnis, dass sie alle unwirksame Pyrethrine liefern.

Diacetonalkohol	A —, B —;	Acetopropylalkohol	A —, B —;
Benzoin	A 3 Std., B —;	Benzoylcarbinol	A 5 Std., B —;
Lävulose	A —, B —;	Dimethyl-hexenol	A 3 Std., B 3 Std.;
Oxymethylencampher	A —, B —;	Oxycampher	A —, B —.

Cyclopentanolon- und Cyclopentenolon-derivate

Es seien nochmals einige der wichtigsten Cyclopentanderivate angeführt, die hauptsächlich in Arbeit VIII und IX beschrieben sind und die nach dem Verestern mit Chrysanthemumsäure auf Pyrethrinwirkung geprüft wurden.

3-Methyl-cyclopentenolon	C —;	3-Methyl-cyclopentanolon	C —;
3-Phenyl-cyclopentenolon	C —;	3-Phenyl-cyclopentanolon	C —;
2,3-Dimethyl-cyclopentenolon	B —;	2,3-Dimethyl-cyclopentanolon	B —;
3-Methyl-cyclopentenolon-2-carbonester	C —;	3-Methyl-cyclopentanolon-2-carbonester	C —;
3-Methyl-2-allyl-cyclopentenolon-2-carbonester	C —;	3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon-2-carbonester	C —;
3-Methyl-2-allyl-cyclopentenolon	C —;	3-Methyl-2-allyl-cyclopentanolon, gemischt mit 3-Methyl-4-allyl-cyclopentanolon	C 1-2Std.;
3-Methyl-2-propenyl-cyclopentenolon	C —;	3-Methyl-2-propyl-cyclopentanolon	C —;
3-Methyl-5-allyl-cyclopentanolon	C —;		

¹⁾ Reduktionsprodukte der einwertigen Phenole sollen noch weiter untersucht werden, um zu sehen, ob eventuell andere Produkte stärkere Wirksamkeit aufweisen.

3-Methyl-2-pentadienyl- cyclopentenol? (Dehy- dro-pyrethron) ¹⁾	C 20-30 Min. ²⁾	3-Methyl-2-pentadienyl- cyclopentanol (Pyre- thron)	A 2-3 Min. C 2-3 Min.
		3-Methyl-5-amyl-cyclo-pen- tanol (Tetrahydro- pyrethron)	C —;
Styryl-cyclopentenol	B —;	Benzal-cyclopentanol	B —;
3-Styryl-cyclopentadien- dicarbonester	B —.		

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Höhere Terpenverbindungen XXII³⁾.

Zur Kenntnis der Lävopimarsäure

von L. Ruzicka, Fr. Balas und Fr. Vilim⁴⁾.

(15. II. 24.)

Es wurde vor kurzem⁵⁾ die Frage aufgeworfen, inwieweit die für die Fichtenharzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ des Galipots, des zur Herstellung von französischem Kolophonium benützten Harzes aus *Pinus maritima*, gebräuchliche Gruppenbezeichnung „Pimarsäuren“ chemisch begründet ist. Bei dieser Gelegenheit konnte gezeigt werden, dass die eine dieser Säuren, die Dextropimarsäure, eine Sonderstellung unter allen bisher genauer untersuchten Fichtenharzsäuren einnimmt; sie stellt zwar gleich diesen ein tricyclisches Diterpenderivat mit hydriertem Phenanthrenring vor, liefert aber beim Behandeln mit Schwefel nicht Reten $C_{18}H_{18}$, das Dehydrierungsprodukt der anderen Fichtenharzsäuren, sondern einen neuen Phenanthrenkohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$, bei dem die Bindungsart der zwei auf die Seitenketten entfallenden Kohlenstoffatome noch unbekannt ist.

Die Stellung der zweiten Isomeren der Galipot-harzsäuren, der Lävopimarsäure, endgültig zu präzisieren war bisher noch nicht gelungen, da die Isolierung derselben aus Galipot mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Während schon *Cailliot*⁶⁾ auf das Vorhandensein einer linksdrehenden Säure im Galipot aufmerksam machte und *A. Vesterberg*⁷⁾ es einmal zufällig gelang, eine kleine Menge der von ihm als Lävopimarsäure bezeichneten Verbindung in annähernd reinem

¹⁾ Vgl. Arbeit III, Helv. 7, 220 (1924); ²⁾ es ist möglich, dass geringe Mengen von Pyrethron beigemischt sind und deshalb das Produkt so stark wirksam ist.

³⁾ XXI. Mitt. s. Helv. 7, 271 (1924).

⁴⁾ Vergl. auch *Fr. Vilim*. Diss. Prag 1923.

⁵⁾ *L. Ruzicka* und *Fr. Balas*, Helv. 6, 677 (1923).

⁶⁾ Bl. [2] 21, 387 (1874).

⁷⁾ B. 20, 3248 (1887).

Zustände zu gewinnen, konnte erst *G. Dupont*¹⁾ eine reproduzierbare Darstellungsmethode für diese Harzsäure angeben.

Trotzdem *G. Dupont* die Meinung vertritt, dass die Harzsäuren des Galipots neben 37% der Dextro-pimarsäure 63% der Lävo-säure enthalten²⁾, ist ihm die Isolierung der letzteren in einer Ausbeute von nur Bruchteilen eines Prozents gelungen. Die schwierig zu bewirkende Abtrennung der Dextro-pimarsäure, dann die beträchtliche Empfindlichkeit der Lävo-pimarsäure gegen höhere Temperatur und Autoxydation machen es begreiflich, dass die Reindarstellung dieser Säure mit grossen Verlusten verbunden sein muss. Von Eigenschaften, die für eine Klassifizierung im oben angetönten Sinne zu gebrauchen wären, beschreibt *G. Dupont* nur die Isomerisierung³⁾ mit Chlorwasserstoff in der Kälte, wobei aus der Säure mit Smp. 150 bis 152° und $[\alpha]_D = -282,4^{\circ}$ eine bei 172 bis 173° schmelzende Isomere mit $[\alpha]_D = -100,1^{\circ}$ entsteht. Ohne einen direkten Vergleich anzugeben und ohne genauere⁴⁾ kristallographische Untersuchung erwähnt *G. Dupont*, dass die so erhaltene Säure identisch sei mit der von *F. Schulz*⁵⁾ aus amerikanischem Kolophonium durch Einwirkung von Chlorwasserstoff gewonnenen Harzsäure mit fast gleichen Daten: Smp. 171° und $[\alpha]_D = -96,8^{\circ}$. Übrigens hatte schon früher *St. Leskiewicz*⁶⁾ aus rechtsdrehendem, hellen, französischem Kolophonium mittels desselben Reagens wohl die gleiche Säure, Smp. 171 bis 172° und $[\alpha]_D = -104^{\circ}$, hergestellt.

In der Absicht, eine eingehende Untersuchung der Lävo-pimarsäure anzubahnen, waren wir zunächst bestrebt, die Isolierungsmethode derselben aus dem Galipot erspriesslicher zu gestalten. Dabei musste man die zwei von *G. Dupont* aufgestellten Grundbedingungen einhalten: Vermeidung saurer Lösungsmittel und Temperaturen von über 60°. Wir haben so zwei Gewinnungsmethoden der Lävo-pimarsäure ausgearbeitet, die zugleich auch die Reindarstellung der Dextro-pimarsäure gestatten.

Die eine dieser Methoden schliesst sich an den *Vesterberg-Dupont*-schen Arbeitsgang an, der in der Hauptsache darin besteht, dass ein nach bestimmten Vorschriften⁷⁾ durch Krystallisieren des Galipots aus Alkohol erhaltenes rohes Harzsäuregemisch ins Natriumsalz übergeführt wird und dieses durch Umlösen aus Wasser weiter gereinigt wird. Schliesslich wird das Harzsäuregemisch wieder aus dem Natriumsalz regeneriert und durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol

¹⁾ Bl. [4] 29, 718 (1921).

²⁾ Über die Unsicherheit dieser Annahme vergl. Helv. 6, 678, Anm. 3 (1923).

³⁾ Bl. [4] 29, 727 (1921).

⁴⁾ Es wird nur eine aus dem Harzsäuregemisch des Galipots durch Erhitzen mit Eisessig erhaltene Isomere kristallographisch untersucht und mit den Abietinsäuren identisch befunden. Vergl. S. 465.

⁵⁾ Ch. Z. 41, 666 (1917).

⁶⁾ J. pr. [2] 81, 403 (1910).

⁷⁾ Über die Einzelheiten vergl. Exp. Teil.

und Eisessig¹⁾ kann daraus neben der Dextro-pimarsäure (nach *Vesterberg* = höchstens 2% des Galipots) in kleinen Mengen (nach *Dupont* = 0,2% des Galipots) die Lävo-pimarsäure gewonnen werden. Es gelang uns, den Effekt dieses Arbeitsganges — besonders bezüglich der Ausbeute an Lävo-pimarsäure — ganz wesentlich zu steigern, indem wir statt Alkohol und Eisessig bei der fraktionierten Krystallisation der beiden Säuren Aceton anwandten: die erzielte Ausbeute an Lävo-pimarsäure betrug 1,8% und die an der Dextro-säure 3,2%²⁾.

Später wurde ein anderes nicht nur billigeres, sondern auch bequemes und ergiebigeres Trennungsverfahren der Dextro- von der Lävo-pimarsäure aufgefunden. Im Anschluss an eine Beobachtung von *L. Ruzicka* und *H. Schinz*³⁾, wonach ein mit wenig Äther versetztes rohes Fichtenharz reichliche Krystallisation zeigt, wurden in gleicher Weise auch aus Galipot das für die weitere Verarbeitung auf Lävo- und Dextro-pimarsäure brauchbare krystallisierte Harzsäurengemisch hergestellt. Die Trennung der beiden Säuren wurde dann durch fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze aus Wasser bewerkstelligt. Während nach *A. Vesterberg*⁴⁾ die Natriumsalze der Pimarsäuren in Wasser annähernd gleich löslich und dabei teilweise hydrolytisch gespalten sein sollten, fanden wir die Löslichkeit des Natriumsalzes der Dextro-pimarsäure in Wasser soweit geringer als die der Lävo-säure, dass sich danach eine Trennung derselben unter Einhaltung der im experimentellen Teil beschriebenen einfachen Bedingungen leicht durchführen lässt. Die genauen nach dieser Methode erhaltenen Ausbeuten wurden noch nicht bestimmt: die der Dextro-pimarsäure ist jedenfalls mindestens gleich der beim fraktionierten Krystallisieren der Rohsäuren aus Aceton erzielten und die der Lävo-pimarsäure kann fast verdoppelt werden. Es hängt dies damit zusammen, dass die letztere Säure in Form ihres Natriumsalzes beständiger ist, und dann wird auch bei der neuen Arbeitsmethode die Zahl der zur völligen Reinigung nötigen Krystallisieroperationen wesentlich herabgesetzt.

Es interessierte uns dann zunächst die Frage nach der Zahl der Kohlenstoff-doppelbindungen bzw. -ringe im Gerüst der Lävo-pimarsäure. Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von kolloidem Platin wurde ein Gemisch von Dihydro-säuren $C_{20}H_{32}O_2$ erhalten, die gleich den Dihydro-abietinsäuren⁵⁾ und der Dihydro-dextropimarsäure⁶⁾ gegen Kaliumpermanganat und Brom gesättigt erscheinen. Dagegen wurde bei etwas energischerer Hydrierung, in Gegenwart von Platinschwarz in auf 50° erwärmter Essigesterlösung, also unter

¹⁾ Letzteres Lösungsmittel natürlich nur für die Isolierung der Dextro-säure!

²⁾ Durch Aufarbeitung der Mutterlauge konnte die früher (*Helv.* **6**, 680, 684 [1923]) zu 2,2% angegebene Ausbeute auf 3,2% erhöht werden.

³⁾ *Helv.* **6**, 669 (1923).

⁵⁾ *Helv.* **5**, 324 (1922).

⁴⁾ *B.* **38**, 4129 (1905).

⁶⁾ *Helv.* **6**, 687 (1923).

Bedingungen, wo die Lävopimarsäure selbst noch nicht isomerisiert wird, leicht eine Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff und Bildung von Tetrahydro-säuren $C_{20}H_{34}O_2$ erzielt. Dadurch wurde einwandfrei das Vorliegen zweier Kohlenstoffdoppelbindungen in der Lävopimarsäure nachgewiesen. Im Einklang mit diesem Befund stehen auch die Molekularrefractionen des Methyl- und Äthylesters, die gleichfalls auf zweifach ungesättigte Verbindungen hinweisen. Im Gegensatze zu den Angaben von *H. Wienhaus*¹⁾, der ursprüngliche Fichtenharzsäuren nur bis zu Dihydroprodukten reduzieren konnte und sie danach für ein fach ungesättigt hält, weisen alle bisher näher untersuchten Säuren dieser Art — also ausser der Lävopimarsäure die Säure eines schweizerischen Fichtenharzes²⁾ und die Dextropimarsäure³⁾ — zwei Kohlenstoffdoppelbindungen auf, von denen eine sich durch verminderte Reaktionsfähigkeit auszeichnet, ganz analog dem Verhalten der Doppelbindungen der durch Isomerisierung aus ursprünglichen Fichtenharzsäuren entstehenden Abietinsäuren.

Es sei nochmals betont, dass zur Bestimmung des Sättigungszustandes der Fichtenharzsäuren weder die Jod- oder Bromzahl⁴⁾ noch die Bildung der vermeintlichen „Tetraoxy-abietinsäure“⁵⁾ herangezogen werden können. Die Halogene wirken⁶⁾ auch substituierend und die nach einwandfreiem Verfahren ermittelte Jodzahl⁷⁾ zeigt, wie nach der Reaktionsträgheit der einen Doppelbindung der Harzsäuren zu erwarten ist, nur die reaktionsfähige Doppelbindung an. Bei der Beurteilung der „Tetraoxy-abietinsäuren“ ist Vorsicht geboten, da in einem Fall die Zusammensetzung eines solchen Produkts aus Mischkrystallen gezeigt werden konnte⁸⁾.

Weiter wurde die Isomerisierung der Lävopimarsäure genauer untersucht und zwar zunächst nach der gelindesten dazu in Betracht kommenden Methode — mittels kochenden Eisessigs. *G. Dupont* erwähnt, durch Erwärmen von Lävopimarsäure mit Eisessig auf 100° zu einer Säure mit $[\alpha]_D = -93^\circ$ gelangt zu sein, von der aber weder Smp. noch Krystallform beschrieben wurde. Wir erhielten durch kochenden Eisessig eine Isomere vom Smp. 167 bis 168° und $[\alpha]_D =$

1) Z. ang. Ch. 1921, 254.

2) Helv. 6, 668 (1923).

3) Helv. 6, 681 (1923); bei letzterer Säure allerdings nur auf Grund der Molekularrefraktion.

4) Natürlich ist es verfehlt, in einer beliebig bestimmten Jodzahl der Abietinsäure den Beweis für das Vorliegen zweier Doppelbindungen zu suchen, vergl. z. B. *A. Tschirch, Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abschnitt über Harze, S. 597 (1922).*

5) *P. Levy, B. 42, 4305 (1909); H. Wienhaus, Z. ang. Ch. 1921, 254; O. Aschan, B. 55, 2950 (1922).*

6) Der dabei abgespaltene Halogenwasserstoff könnte übrigens eine ursprünglich vielleicht vorhandene labile Ringbindung zu einer Doppelbindung isomerisieren.

7) *A. Grün und J. Janko, C. 1919, IV. 1005.*

8) *L. Ruzicka und J. Meyer, Helv. 6, 1097 (1923).*

–103,7°, die krystallographisch mit den aus amerikanischem Kolophonium und anderen Fichtenharzen nach verschiedenen Methoden gewonnenen Abietinsäuren übereinstimmt. Es seien hier zur Orientierung die Daten einer Reihe solcher durch genaue krystallographische Messung identisch befundener Säuren angegeben:

Gewonnen aus	Methode	Smp.	$[\alpha]_D$
Amerikan. Kolophon. ¹⁾	HCl in Alkohol (kalt) .	153°	– 67°
Galipot ²⁾	Kochen mit Eisessig .	163–165°	– 72°
Amerikan. Kolophon. ³⁾	Dest. mit Wasserdampf von 240°	168–173°	– 28°
„ „ ⁴⁾	Erhitzen auf 300° . . .	182°	+ 3°
„ „ ⁵⁾	Kochen mit Eisessig .	161–165°	– 80°
„ „ ⁶⁾	Erhitzen auf 260° . . .	158–160°	– 68°
Schweiz. Fichtenharz ⁶⁾	Kochen mit Eisessig .	162–164°	– 92°

Beim Erhitzen der Lävopimarsäure auf 300° wurde eine Isomere vom Smp. 175 bis 176° und $[\alpha]_D = +22,3°$ erhalten, die den analog aus amerikanischem Kolophonium erhältlichen Abietinsäuren⁷⁾ vom Smp. 178 bis 179° und $[\alpha]_D = +3°$ sowie Smp. 170 bis 172° und $[\alpha]_D = +46°$ ähnlich ist. Alle diese Säuren von verschiedenen Schmelzpunkten und spezifischem Drehungsvermögen, aber gleicher Krystallform, bestehen wohl nach *A. Duffour*⁸⁾ aus Mischkrystallen isomorpher Säuren, die somit in ihrem chemischen Bau nur geringe Unterschiede (Stereoisomerie oder höchstens Verschiebung einer Kohlenstoffdoppelbindung) aufweisen können, jedenfalls aber skelettidentisch sind. Man hat diese Säuren — die als Abietinsäuren bezeichnet werden — bisher noch nicht als ursprüngliche Bestandteile eines Fichtenharzes nachgewiesen, sondern nur durch Isomerisierungsoperationen daraus erhalten können.

Worin nun der Unterschied in der Konstitution zwischen den Abietinsäuren und den ursprünglichen Harzsäuren⁹⁾ mit gleichem Kohlenstoffgerüst (von denen bisher nur die Lävopimarsäure¹⁰⁾ in

¹⁾ *E. Mach*, *M.* **14**, 186 (1893).

²⁾ *G. Dupont*, *Bl.* [4] **29**, 723 (1921).

³⁾ *D. Johansson*, *Arch. für Kemi, Min. och Geol.*, **1917**, Nr. 19.

⁴⁾ *P. Levy*, *B.* **39**, 3043 (1906); $[\alpha]_D$ nach *L. Ruzicka* und *Jules Meyer*, *Helv.* **5**, 338 (1922).

⁵⁾ *L. Steele*, *Am. Soc.* **44**, 1333 (1922).

⁶⁾ *L. Ruzicka* und *H. Schinz*, *Helv.* **6**, 672 (1923).

⁷⁾ *Helv.* **5**, 338 (1922).

⁸⁾ *C. R.* **175**, 109 (1922).

⁹⁾ Die, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, rhombisch krystallisieren. *Vergl.* auch *Helv.* **6**, 669 (1923).

¹⁰⁾ Es sei noch erwähnt, dass diese Säure ausser im Harz von *Pinus maritima* auch in schweizerischem Rottannenharz beobachtet wurde, *J. Köhler*, *J. pr.* [2] **85**, 523, 534 (1912).

sicher reiner Form bekannt ist) besteht, kann vorläufig nicht sicher entschieden werden. In Anbetracht der relativ gelinden für die Isomerisierung nötigen Agentien (z. B. Erwärmen mit Eisessig) und der Tatsache, dass sowohl Ausgangs- wie Endprodukt tricyclisch sind, dürfte es sich wohl auch hier nur um Raumisomerie bzw. verschiedene Lagerung von Doppelbindungen im gleichen Kohlenstoffgerüst handeln.

Die Lävö-pimarsäure liefert beim Dehydrieren mit Schwefel Reten in ähnlicher Ausbeute wie die Abietinsäuren und der beim Erhitzen aus Lävö-pimarsäure gewonnene Kohlenwasserstoff stellt das gleiche Gemisch von Abieten $C_{19}H_{30}$ mit etwas Abietin $C_{19}H_{28}$ dar, wie man es aus den Abietinsäuren des amerikanischen Kolophoniums gewinnen kann. Diese Reaktionen waren natürlich zu erwarten, da dabei zunächst eine Isomerisierung der Lävö-pimarsäure zu einer Abietinsäure stattfinden muss.

Es folgt aus unseren Untersuchungen mit aller Deutlichkeit, dass die *Lävö- und Dextro-pimarsäure*¹⁾ nicht etwa raumisomere — wie man nach der jetzt allerdings wenig zweckmässigen Nomenklatur annehmen könnte — sondern *strukturisomere Verbindungen* darstellen, die sich gemeinsam vom zweifach ungesättigten Hydro-phenanthrenring ableiten und durch die Stellung der Seitenketten und vielleicht auch der Kohlenstoffdoppelbindungen voneinander abweichen. Die *Abietinsäuren* (im engeren Sinne) und die *Lävö-pimarsäure* sind dagegen *skelettidentische Verbindungen*, deren Verschiedenheit durch Raumisomerie und Lage der Kohlenstoffdoppelbindungen bedingt sein kann, und die daher gemeinsam eine grosse Gruppe der Fichtenharzsäuren bilden, die wir als *Abietinsäuregruppe* (im weiteren Sinne) bezeichnen möchten.

Experimenteller Teil.

Gewinnung der Lävö-pimarsäure durch fraktionierte Krystallisation der Galipot-harzsäuren aus Aceton.

Die Aufarbeitung des Galipots auf Harzsäuren und die einmalige fraktionierte Krystallisation derselben aus Aceton wurde schon früher beschrieben²⁾. Von den dort beschriebenen 7 Fraktionen wurden die leichter löslichen (IV—VII) auf Lävö-pimarsäure verarbeitet. Während sich die fortschreitende Anreicherung der Dextro-pimarsäure beim Krystallisieren der Fraktionen I—III aus Aceton durch Smp.-bestimmungen der einzelnen Fraktionen in einfacher Weise verfolgen lässt, bildet der Smp. der Lävö-pimarsäure kein genügendes Kriterium für die Beurteilung des Reinheitsgrades. Da sich letztere Säure schon oberhalb 80° isomerisiert³⁾, ist der Smp. sehr unscharf und in hohem

¹⁾ Die von *E. Knecht* und *E. Hibbert*, Journ. Soc. Dyers Col. **35**, 148 (1919); **38**, 221 (1922) für Harzsäuren vom Smp. 161°, die durch Erwärmen mit Eisessig gewonnen wurden, angewandte Bezeichnung d- und l-Pimarsäuren ist als ganz irreführend zu verwerfen, da es sich dabei um Abietinsäuren handelt.

²⁾ Helv. **6**, 682 u. 683 (1923).

³⁾ *G. Dupont*, Bl. [4] **29**, 727 (1921).

Masse von der Art des Erhitzens abhängig. Es muss daher der Verlauf der Reinigung der Lävopimarsäure durch eine fortlaufende Bestimmung der Rotation einzelner Fraktionen verfolgt werden. Ferner ist nach den Angaben von *G. Dupont* (l. c.) ein Erhitzen der Lösungen der Lävopimarsäure über 60° zu vermeiden. Auch ist rasches Arbeiten, soweit möglich unter Luftausschluss, geboten, um die infolge Versmierung durch Autoxydation eintretenden Verluste zu vermeiden. Besonders im Sonnenlicht färbt sich die Säure auch in Abwesenheit von Sauerstoff in kurzer Zeit gelb.

Anstatt des von *G. Dupont* benützten Alkohols ist zur rascheren Gewinnung reiner Lävopimarsäure die Anwendung von Aceton, das völlig frei von Säuren sein muss, besonders zweckmässig. Am einfachsten ist natürlich die Reindarstellung, ausgehend von den schon stark linksdrehenden Fraktionen V—VII, durchführbar. Je nach dem Prozentgehalte der Ausgangsfraktion an Lävopimarsäure reichert sich dieselbe beim Umlösen einmal im auskrystallisierten, ein anderesmal im gelösten Anteile an, was besonders beim Verarbeiten der Fraktion IV (90 gr mit $[\alpha]_D = -150^\circ$ und Smp. 150—156°) zu beachten ist, deren fraktionierte Krystallisation aus Aceton hier in Form einer Tabelle als Beispiel unseres Arbeitens angegeben sei:

Fraktion	gr	gelöst in cm ³ Aceton	Auskrystallisiert			In Lösung ¹⁾ geblieben		
			Fraktion	$[\alpha]_D$	gr	Fraktion	$[\alpha]_D$	gr
IV	90	460	A	- 99,6	50	A'	- 196,1	40
A'	40	130	B	- 222,6	15	B'	- 154,5	25
B	15	45	C	- 265,3	7	C'	- 178,2	8

Durch nochmaliges Umkrystallisieren der Fraktion C wurden direkt 4 gr reiner Lävopimarsäure vom Smp. 148 bis 151° gewonnen, deren Smp. und $[\alpha]_D$ (s. unten) sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte. Die Gesamtausbeute an Lävopimarsäure aus 25 kg Galipot war 450 gr (= 1,8%).

Die spezifische Drehung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt:

$$[\alpha]_D^{17} = -279,2^\circ \text{ in ca. 2-proz. absolut alkoholischer Lösung}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -281,7^\circ \text{ in ca. 5-proz. absolut alkoholischer Lösung}$$

$$[\alpha]_D^{19} = -266,6^\circ \text{ in ca. 5-proz. Chloroform-lösung.}$$

Herr Prof. *Dr. Slavik* in Prag hat unser Lävopimarsäurepräparat kristallographisch untersucht und berichtet darüber:

¹⁾ Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgesaugt.

Die Winkelwerte der rhombischen Krystalle sind folgende:

	gemessen	berechnet ¹⁾
001 : 110	90° 10'	90° 0'
: 021	50° 47'	50° 51'
: 111	44° 30'	44° 17'
110 : 100	38° 23'	39° 1'

Der Habitus der Krystalle ist vollkommen identisch mit der Abbildung von *Brögger*. Ebenso stimmen auch die optischen Daten mit den von diesem Autor angegebenen überein.

Trennung der Lävö- und Dextro-pimarsäure durch fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze.

Zur Verarbeitung des Harzsäuregemisches aus Galipot auf die beiden Pimarsäuren ist es nötig, dasselbe zuerst in ein Produkt umzuwandeln, das, in wenig Äther gelöst, mit konzentriertem Ammoniak ein in Nadeln krystallisierendes Ammoniumsalz liefert. Wir konnten die bisher zu diesem Zwecke in der Hauptsache benützte *Vesterberg-Dupont'sche* Vorschrift²⁾ durch ein wesentlich einfacheres Verfahren ersetzen³⁾.

1 kg Galipot wurde in $\frac{1}{2}$ kg siedendem Äther gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert, die Lösung durch Abdestillieren eines Teils des Äthers etwas konzentriert und einige Tage an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgenutzt und nach Waschen mit 73-proz. Alkohol einmal aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Es werden so 255 gr eines farblosen Krystallgemisches erhalten, das bei etwa 135° schmilzt und $[\alpha]_D = -72^\circ$ (in 5-proz. alkohol. Lösung) aufweist. Dieses Produkt gibt, in der oben beschriebenen Weise behandelt, ein krystallinisches Ammoniumsalz und ist somit nach allen Eigenschaften identisch mit dem nach *Vesterberg-Dupont* gewonnenen Säuregemisch. Unsere Methode bietet nicht nur den Vorteil des Verbrauchs geringerer Mengen Lösungsmittel, sondern macht auch das lästige und mit Schwierigkeiten verbundene Pressen des mit Alkohol angerührten Galipot-kuchens entbehrlich.

Dieses Säuregemisch wurde dann bei 60° in 3-proz. Natronlauge gelöst und das beim Erkalten abgeschiedene Natriumsalz dreimal aus Wasser umkrystallisiert und dazwischen jedesmal auf Ton abgepresst. Schliesslich wird das so gewonnene Salz (= 180 gr), das einer Säure von $[\alpha]_D = -152^\circ$ entspricht, durch fraktionierte Krystallisation in Lävö- und Dextro-pimarsäure zerlegt. Der Gang der Fraktionierung ergibt sich aus der folgenden Tabelle⁴⁾:

¹⁾ Aus den Elementen a : b : c = 0,8104 : 1 : 0,6141 von *Brögger*, B. 20, 3248 (1887).

²⁾ Vergl. *Helv.* 6, 678, 682 (1923).

³⁾ Es darf selbstverständlich auch hier nicht über 60° erhitzt werden.

⁴⁾ Dieselbe gibt nur den Anfang der Fraktionierung, die in der gleichen Weise weiter fortgesetzt wird bis zur Gewinnung reiner Dextro-pimarsäure.

Gelöst in			Auskristallisiert			In Lösung geblieben		
Fraktion	gr	Wasser im Verhältnis	Fraktion	$[\alpha]_D$ der zugehörigen Säure	gr	Fraktion	$[\alpha]_D$ der zugehörigen Säure	gr
Ausgangsp. A	180	1 : 10	A	-132,5°	140	A'	-255,1°	40
B	140	1 : 12	B	-107,0°	119	B'	-248,1°	21
	119	1 : 15	C	-88,3°	103	C'	-244,2°	16

Das Ausgangsnatriumsalz wurde also in 1,8 Liter Wasser bei 60° gelöst und die nach sechsständigem Stehen abgeschiedenen Krystalle (=140 gr), die einer Säure von $[\alpha]_D = -132,5^\circ$ entsprechen, abgenutzt. Die in der Lösung verbliebenen 40 gr Natriumsalz wurden bei 60° durch Einleiten von Kohlendioxyd zerlegt und die feinkrystallinisch abgeschiedenen 28 gr Säure von $[\alpha]_D = -255,1^\circ$ nach dem Abfiltrieren und gründlichen Waschen mit Wasser einmal aus Aceton umkristallisiert, wobei reine Lävopimarsäure vom Smp. 148 bis 151° und $[\alpha]_D = -279,1^\circ$ (in ca. 2-proz. alkohol. Lösung) erhalten wurde.

Das auskristallisierte Natriumsalz (A) wurde dann weiter aus Wasser umkristallisiert, und der dabei gelöst gebliebene Anteil (B') wie oben (A') auf Lävopimarsäure verarbeitet. Das schwerlösliche Natriumsalz nähert sich so immer mehr in seiner Zusammensetzung der Dextropimarsäure, die schliesslich in fast reiner Form aus dem Salz abgeschieden werden kann und dann nach der früher beschriebenen Vorschrift¹⁾ weiter vollständig gereinigt wird.

Will man nach dieser Methode nur die Dextropimarsäure gewinnen, so kommt man rascher zum Ziele, wenn das Natriumsalz aus verdünnterer wässriger Lösung krystallisiert. Die Arbeitsweise mündet dann in unsere früher gegebene Vorschrift zur Gewinnung der Dextropimarsäure ein¹⁾.

Molekularrefraktion des Lävopimarsäure-methyl- und -äthylesters.

Die beiden Ester wurden nach der üblichen Methode durch Fällen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Silbernitrat und Kochen des vollständig trockenen Silbersalzes mit Methyl- bzw. Äthyljodid in absolut ätherischer Lösung hergestellt. Nach dem Abfiltrieren des Silberjodids wurde dann die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt.

Methyl-ester. Bei der Destillation im Hochvakuum wird derselbe als dickes farbloses Öl vom Sdp. 166—169° (0,5 mm) erhalten.

$$[\alpha]_D = -190,36^\circ \text{ (in ca. 5-proz. alkohol. Lösung)}$$

$$d_4^{22} = 1,0312 \quad n_D^{22} = 1,5232 \quad M_D \text{ für } C_{21}H_{32}O_2 \sqrt{2} \text{ ber. } 93,29; \text{ gef. } 93,73$$

0,1445 gr Subst. gaben 0,4217 gr CO₂ und 0,1337 gr H₂O

0,1614 gr Subst. gaben 0,4717 gr CO₂ und 0,1478 gr H₂O

C₂₁H₃₂O₂ Ber. C 79,68 H 10,12%

Gef. „ 79,62; 79,74 „ 10,35; 10,24%

¹⁾ Helv. 6, 684 (1923): Methode a.

Aus einer konzentrierten ätherischen Lösung schied sich der Ester bei langem Stehen in sehr gut ausgebildeten, bis zu 2 cm langen Krystallen aus, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol oder Äther bei 57° schmelzen.

Äthylester. Die Destillation im Hochvakuum ergab ein dickes, farbloses Öl vom Sdp. 175—177° (0,5 mm), das auch nach monatelangem Stehen nicht krystallisierte.

$[a]_D = -170,9^{\circ}$ (in ca. 6-proz. alkohol. Lösung)

$d_4^{23} = 1,0124$ $n_D^{23} = 1,5153$ M_D für $C_{22}H_{34}O_2$ \bar{z} ber. 97,92; gef. 98,40

0,1613 gr Subst. gaben 0,4720 gr CO_2 und 0,1502 gr H_2O

0,1432 gr Subst. gaben 0,4183 gr CO_2 und 0,1316 gr H_2O

$C_{22}H_{34}O_2$ Ber. C 79,93 H 10,38%

Gef. „ 79,84; 79,70 „ 10,42; 10,28%

Darstellung der Dihydro-lävo-pimarsäure.

Die Gewinnung der Dihydro-säure wurde nach der Methode von A. Skita¹⁾ in der von ihm beschriebenen Apparatur mit wässriger kolloider Platinlösung durchgeführt. Skita²⁾ hat an einigen Beispielen gezeigt, dass man so auch in schwachem Alkohol oder Wasser schwer lösliche Substanzen hydrieren kann, wenn die Suspension derselben kräftig geschüttelt wird. Da es uns nicht sicher schien, ob so eine gleichmässige Reduktion der in 50-proz. Alkohol schwer löslichen krystallisierten Lävo-pimarsäure zu erzielen wäre, versuchten wir die Säure in einem mit der wässrigen kolloiden Platinlösung nicht mischbaren Lösungsmittel zu hydrieren. Als solches wählten wir säurefreien Essigester, den der Eine von uns schon wiederholt als geeignetes Lösungsmittel bei katalytischen Hydrierungen erprobte³⁾.

Als Vorversuch wurde ein bekannter Reduktionsprozess nach diesem Verfahren ausgeführt. 2 gr Nitrobenzol in 50 cm³ Essigester wurden mit 15 cm³ kolloider Platinlösung (= 0,075 gr Pt) bei Zimmertemperatur und bei 3 Atmosphären Überdruck im Hydrierungsapparat von Skita geschüttelt; es wurde so nach 15 Minuten vollständige Überführung in Anilin bewirkt.

10 gr Lävo-pimarsäure wurden in 100 cm³ Essigester gelöst und mit 70 cm³ kolloider Platinlösung (= 0,7 gr Pt) und Wasserstoff (1 Atm. Überdruck) bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach etwa 4 Stunden wurden 810 cm³ Wasserstoff absorbiert. Durch Zusatz von neuer Platinlösung und Erhöhung des Wasserstoffdruckes um 2 Atm. konnte keine weitergehende Hydrierung erzielt werden. Für 1 Mol. H_2 berechnen sich 800 cm³. Bei einem anderen Versuch wurde vom Anfang an mit 3 Atm. Wasserstoffüberdruck gearbeitet und auch so nur die Aufnahme von 1 Mol. H_2 erreicht. Aus dem Reaktionsgemisch wurde der Essigester durch Absaugen im Vakuum entfernt, die Dihydro-

¹⁾ B. 45, 3595 (1913).

²⁾ Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Stuttgart 1912, S. 24 u. 25.

³⁾ Helv. 5, 334 (1922); 6, 670 (1923).

säure in Äther aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so gewonnenen farblosen Nadeln schmelzen klar bei 142 bis 144°.

$[\alpha]_D = +24^\circ$ (in ca. 1-proz. alkoholischer Lösung)

0,1061 gr Subst. gaben 0,3059 gr CO₂ und 0,1015 gr H₂O

0,1268 gr Subst. gaben 0,3661 gr „ und 0,1219 gr „

C₂₀H₃₂O₂ Ber. C 78,88 H 10,60%

Gef. „ 78,65; 78,78 „ 10,70; 10,75%

Diese Dihydrosäure ist gegen Kaliumpermanganat in Acetonlösung sehr beständig im Gegensatz zur Lävopimarsäure, die von diesem Reagens momentan angegriffen wird.

Aus der Mutterlauge des obigen Analysenpräparates werden tiefer schmelzende Gemische isomerer Dihydrosäuren gewonnen; so zeigt z. B. eines den Smp. 131 bis 135° und $[\alpha]_D = +22,6^\circ$ (in ca. 1-proz. alkohol. Lösung).

Darstellung der Tetrahydro-lävo-pimarsäure.

10 gr Lävopimarsäure wurden in 50 cm³ Essigester (säurefrei!) gelöst und mit 0,3 gr Platinschwarz und Wasserstoff bei $\frac{1}{10}$ Atm. Überdruck geschüttelt. Die für 1 Mol. H₂ berechnete Menge Wasserstoff (= 400 cm³) war in etwa 1 Stunde absorbiert. Die Aufnahme einer weiteren Mol. Wasserstoff konnte nur nach mehrmals wiederholter Aktivierung des Katalysators durch Schütteln mit Luft nach *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz*¹⁾ und Erwärmen der Lösung auf 50° erzielt werden. Dieser Versuch wurde zweimal mit dem gleichen Ergebnis ausgeführt. Das erhaltene Reduktionsprodukt besteht aus einem Gemisch von Tetrahydrosäuren, worauf die Analysenwerte sowohl schwerer wie leichter löslicher Anteile stimmen. Die Reinigung der Säuren gelingt durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Essigester. Die Smp. sind unscharf und liegen bei den einzelnen Präparaten zwischen 120 und 160°.

a) Zweimal aus Essigester umkrystallisierte Säure. Der Smp. der farblosen, gut krystallisierten Substanz liegt bei 146 bis 148°; die Schmelze wird erst bei 160° klar.

$[\alpha]_D = +13,8^\circ$ (in 3,6-proz. alkoholischer Lösung).

0,2037 gr Subst. gaben 0,5841 gr CO₂ und 0,2001 gr H₂O

0,1326 gr Subst. gaben 0,3813 gr „ und 0,1336 gr „

C₂₀H₃₄O₂ Ber. C 78,36 H 11,19%

Gef. „ 78,24; 78,45 „ 11,00; 11,27%

b) Aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Säure. Smp. 156 bis 158° (bei 162° klar).

0,1124 gr Subst. gaben 0,3239 gr CO₂ und 0,1141 gr H₂O

C₂₀H₃₄O₂ Ber. C 78,36 H 11,19%

Gef. „ 78,62 „ 11,36%

¹⁾ B. 54, 113 (1921).

c) Die aus der Mutterlauge von b) abgeschiedenen Krystalle schmolzen bei ca. 130°.

0,1427 gr Subst. gaben 0,4086 gr CO₂ und 0,1419 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₂	Ber. C 78,36	H 11,19%
	Gef. „ 78,12	„ 11,12%

Isomerisierung der Lävo-pimarsäure durch kochenden Eisessig.

Eine Lösung von 25 gr Lävo-pimarsäure in 200 cm³ Eisessig wurde 2 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die abgeschiedenen weissen Flocken wurden abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton wird ein unscharf bei 160° schmelzendes Produkt erhalten, aus dem durch weiteres dreimaliges Umlösen aus Aceton in 28-proz. Ausbeute eine bei 167 bis 168° schmelzende Säure entsteht, deren Smp. bei weiterem Umkrystallisieren konstant bleibt.

$[\alpha]_D = -103,7^{\circ}$ (in ca. 3,5-proz. alkoholischer Lösung).

Aus einer nicht zu konzentrierten Acetonlösung scheidet sich diese isomerisierte Säure in gut ausgebildeten, oft 1 bis 2 cm langen Krystallen aus. Die krystallographische Untersuchung derselben durch Herrn Prof. Dr. Slavik in Prag ergab Identität mit den bekannten, wiederholt gemessenen Abietinsäurekrystallen¹⁾:

Winkelwerte	gemessen	berechnet ²⁾
a (100) : c (001)	67° 19'	67° 41'
: m (110)	47° 17'	47° 40'

Die Spaltbarkeit ist unvollkommen nach (001) und (100). Die optischen Daten stimmen ebenfalls mit denen von Gräber und anderen¹⁾ angegebenen überein; auf dem Orthopinakoid (100) beobachtet man den Austritt einer optischen Axe.

Erhitzen der Lävo-pimarsäure auf 300°.

40 gr Lävo-pimarsäure wurden während 24 Stunden im trocknen Kohlendioxydstrom auf 300° erhitzt, worauf das erhaltene gelbliche Reaktionsprodukt in ätherischer Lösung zwecks Trennung in neutrale und saure Bestandteile einigemal mit verdünnter Natronlauge und Sodalösung durchgeschüttelt wurde. Über das Neutralprodukt vgl. nächstes Kapitel.

Aus den alkalischen Auszügen wurden durch Einleiten von Kohlendioxyd in der Wärme die Harzsäuren in Form fast farbloser Flocken ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren³⁾ wurde der Niederschlag mit warmem Wasser gewaschen und nach viermaligem Umkrystallisieren aus Aceton eine konstant bei 175 bis 176° schmelzende Säure erhalten.

$[\alpha]_D = +22,3^{\circ}$ (in ca. 1-proz. alkoholischer Lösung).

0,1422 gr Subst. gaben 0,4134 gr CO₂ und 0,1298 gr H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Ber. C 79,41	H 10,01%
	Gef. „ 79,32	„ 10,21%

¹⁾ Vergl. Helv. 6, 672 (1923).

²⁾ Aus den Elementen a : b : c = 1,1866 : 1 : 0,9899; $\beta = 112^{\circ} 9'$ nach Gräber, M. 15, 627 (1894).

³⁾ Aus der Mutterlauge wird durch Salzsäure keine Fällung mehr erzielt.

Diese Säure krystallisiert in Form kleiner, bei Abietinsäuren oft beobachteter dreieckiger Täfelchen und wird in einer Ausbeute von nur wenigen Prozenten aus der Lävopimarsäure erhalten. Die Hauptmenge des daneben entstandenen isomerisierten Säuregemisches ist amorph.

Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{28}$ und $C_{19}H_{30}$ aus Lävopimarsäure.

Die im vorigen Kapitel beim Erhitzen der Lävopimarsäure auf 300° erhaltenen neutralen Produkte wurden durch Destillation über Natrium im Vakuum gereinigt, wobei 12 gr als dickflüssiges farbloses Öl vom Sdp. 189 bis 192° (12 mm) übergehen. Eine Mittelfraktion wurde näher untersucht.

$[\alpha]_D = +102,5^{\circ}$ (in ca. 4-proz. Chloroformlösung).

$d_4^{17} = 0,9650$ $n_D^{17} = 1,5324$ M_D für $C_{19}H_{28}$ | 3 ber. 81,93; gef. 82,32
 M_D .. $C_{19}H_{30}$ | 2 .. 82,40 .. 82,96

0,1562 gr Subst. gaben 0,5068 gr CO_2 und 0,1599 gr H_2O

0,1124 gr Subst. gaben 0,3638 gr CO_2 und 0,1141 gr H_2O

$C_{19}H_{28}$	Ber. C	89,00	H	11,00%
$C_{19}H_{30}$	Ber. ..	88,31	..	11,69%
	Gef. ..	88,52; 88,30	..	11,45; 11,36%

Gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung und gegen Kaliumpermanganat in Aceton verhält sich das Kohlenwasserstoffgemisch stark ungesättigt.

Katalytische Hydrierung. 5 gr dieses Produkts wurden in 50 cm^3 Essigester gelöst und mit 60 cm^3 kolloider Platinlösung, enthaltend 0,6 gr Pt, nach der oben beschriebenen Methode von Skita bei einem Überdruck von 3 Atm. reduziert. In etwa 3 Std. war etwas mehr als 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen; durch längeres Schütteln und Zusatz frischer Platinlösung konnte keine weitere Wasserstoffaufnahme erzielt werden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Entfernen der Lösungsmittel über Natrium im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge des dickflüssigen, farblosen Öls von 186 bis 187° (12 mm) siedet. Die Untersuchung einer Mittelfraktion deutet auf das Vorliegen von Dihydro-abieten $C_{19}H_{32}$ hin:

$d_4^{17} = 0,9449$ $n_D^{17} = 1,5141$ M_D für $C_{19}H_{32}$ | 1 ber. 82,87; gef. 82,85

0,1121 gr Subst. gaben 0,3597 gr CO_2 und 0,1252 gr H_2O

0,1302 gr Subst. gaben 0,4185 gr CO_2 und 0,1427 gr H_2O

$C_{19}H_{32}$	Ber. C	87,62	H	12,38%
	Gef. ..	87,54; 87,70	..	12,49; 12,26%

Gegen Brom und Kaliumpermanganat ist der hydrierte Kohlenwasserstoff gesättigt.

Dehydrierung der Lävopimarsäure mit Schwefel.

20 gr der Säure wurden mit 10,6 gr Schwefel von 180 bis 250° bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt und das Reaktions-

produkt zweimal im Hochvakuum destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 175 bis 180° (0,3 mm) erstarrte krystallinisch und lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol reichlich farblose Blättchen vom Smp. 98°, die mit dem gleichschmelzenden Reten keine Depression geben. Mit Pikrinsäure entsteht daraus das bekannte Reten-pikrat (Smp. und Mischprobe 124°). Die Ausbeute am rohen krystallisierten Reten betrug 3,8 gr.

Aus den chemischen Instituten der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich und der Karls-Universität in Prag.

Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-imines

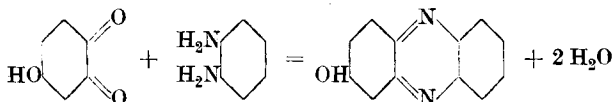
par F. Kehrman

(4. III. 24.)

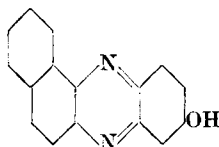
I. Avec F. Cherpillod:

Sur quelques dérivés de l'oxy-benzoquinone.

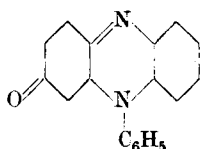
Cette quinone¹⁾ se condense avec l'ortho-phénylène-diamine en formant la β -oxy-phénazine selon l'équation



tandis qu'avec l'ortho-naphtylène-diamine- α, β , l'on obtient comme produit principal l'oxy-naphtophénazine suivante:

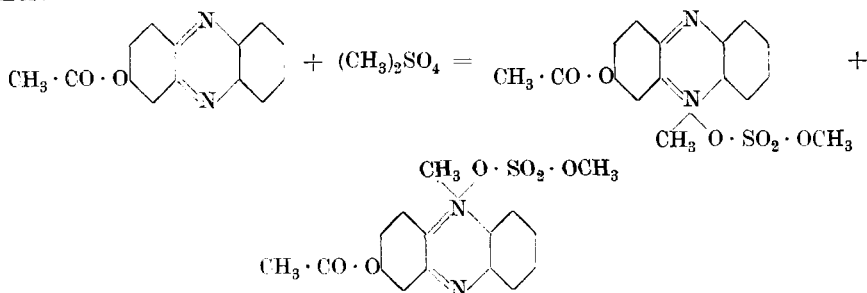


Avec la phényl-o-phénylène-diamine, il se forme en mauvais rendement l'aposafranone, identique avec le corps obtenu jadis à partir de l'aposafranine

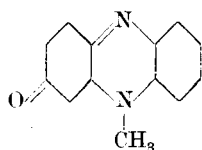


¹⁾ Willstätter, B. 44, 2180 (1911).

La β -oxyphénazine fut convertie en dérivé acétylé, qui fixe facilement une molécule de sulfate de méthyle avec production de deux sels isomères

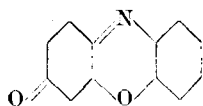


Le premier, par saponification, fournit une N-méthyl-aposafranone,

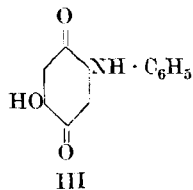
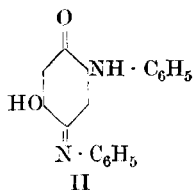
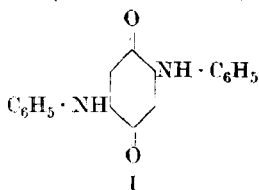


tandis que le second subit une transformation non encore étudiée.

Avec l'ortho-aminophénol enfin, l'oxy-quinone livre en petite quantité la phénoxazone,



identique avec la substance obtenue antérieurement en traitant la phénazoxine par le chlorure ferrique¹⁾, tandis qu'avec l'aniline, la même quinone fournit simultanément trois anilides, à savoir la dianilino-quinone symétrique, l'anilino-oxy-quinone-anilide et l'anilino-oxy-quinone (f. I, II et III).



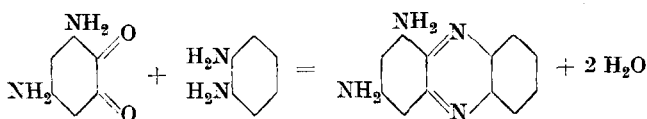
II. Avec P. Prunier:

alpha-Amino-phénazine.

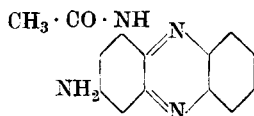
Le produit d'oxydation de la 3,5-diamino-pyrocatechine obtenu et décrit par *Nietzki* et *Moll*²⁾, se comporte vis-à-vis des ortho-diamines comme une diamino-ortho-quinone et fournit avec l'ortho-phénylène-diamine la 1,3-diamino-phénazine.

¹⁾ B. 35, 341 (1902).

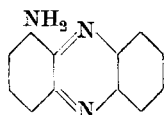
²⁾ B. 26, 2184 (1893).



Le monosel de celle-ci, traité par l'anhydride acétique, se convertit en dérivé mono-acétylé de la formule



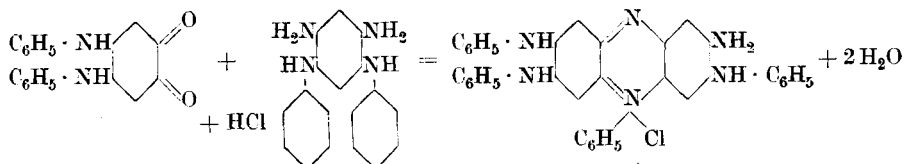
qui, désazoté et saponifié, fournit l' α -amino-phénazine



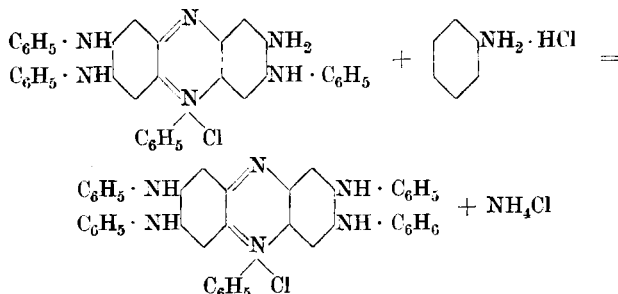
III. Avec L. Stanojewitch:

Constitution de l'Induline 6 B.

La dianilino-o-quinone se condense avec le diphenyl-tétramino-benzène avec formation d'une induline selon le schéma



Celle-ci, chauffée pendant quelques minutes à l'ébullition avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, se transforme quantitativement en *induline 6 B* d'après l'équation



dont la constitution se trouve ainsi définitivement établie.

Un mémoire détaillé sur les sujets traités dans la présente note paraîtra dans les *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft.*

Lausanne, Laboratoire organique de l'Université, mars 1924.

Über die Volumveränderung, die bei Verbindungsbildung erfolgt

von Fritz Ephraim.

(13. III. 24.)

In einigen vorangehenden Abhandlungen¹⁾ habe ich gezeigt, dass die Volumänderungen, welche sich bei der Bildung fester oder flüssiger Körper aus ihren Komponenten vollziehen, prozentisch berechnet, für Körper von chemischer Ähnlichkeit häufig ausserordentlich ähnlich sind. Im folgenden werden die Beobachtungen und Berechnungen auf weitere Körperklassen ausgedehnt.

I. Salze aromatischer Sulfonsäuren.

Die Salze einiger aromatischer Sulfonsäuren mit Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Kupfer und Cadmium sind untereinander zum Teil weitgehend vergleichbar. Herr *Ernst Seger* hat diejenigen der Benzolsulfonsäure sowie der 1- und 2-Naphthalinsulfonsäure einem genaueren Studium unterzogen, über das später noch berichtet werden wird. Vorausgenommen seien schon jetzt seine Untersuchungen über die Dichte dieser Verbindungen. Alle erwähnten Salze krystallisieren mit sechs Mol. Wasser und jede Gruppe hat unter sich die gleiche Krystallform; die Salze bieten also gutes Vergleichsmaterial. Die von Herrn *Seger* mit grosser Sorgfalt angestellten Dichtebestimmungen ergeben im Mittel jeweils mindestens dreier verschiedener Beobachtungen bei 25⁰/4⁰ die folgenden Werte:

D 25⁰/4⁰ der Hexahydrate von

	Mg (24,32)	Mn (54,93)	Ni (58,68)	Co (58,97)	Zn (65,37)	Cu (63,57)	Cd (112,40)
Benzolsulfonat . .	1,492	1,560	1,628	1,617	1,630	1,646	1,711
1-Naphthalinsulfonat .	1,467	1,551	1,562	1,558	1,608	1,616	1,737
2-Naphthalinsulfonat .	1,507	1,558	1,608	1,610	1,616	1,628	1,676

Den Metallsymbolen sind die Atomgewichte beigegefügt. Man sieht nun deutlich, wie mit ansteigendem Atomgewicht des Metalls auch die Dichte des Salzes sich erhöht. Die Dichte der Magnesiumverbindungen ist stets viel niedriger und die der Cadmiumverbindungen stets viel höher, als die der Salze mit mittlerem Atomgewicht. Bei diesen kommen zwar kleine Abweichungen vom Gange der Atomgewichte vor, aber diese sind unbedeutend und können sehr wohl auf Experimentalfehler

¹⁾ Helv. 2, 266 (1919); 7, 298 (1924).

zurückzuführen sein. Dass mit dem Atomgewicht des Metalles auch die Dichte des Salzes steigt, ist ja nicht neu. Wir sind daran gewöhnt, dass die Salze schwerer Metalle, wie Barium, Quecksilber oder Blei, auch hohe Dichten haben. Ein in dieser Beziehung vorgenommener systematischer Vergleich ist mir aber nicht bekannt und der ausgesprochene Parallelismus zwischen Dichte und Atomgewicht jedenfalls bemerkenswert.

Ein höheres Interesse beanspruchen aber die Resultate, welche man erhält, wenn man mit Hilfe dieser Dichten die Kontraktionen berechnet, welche sich bei der Bildung dieser Salze aus ihren Elementen vollzogen haben. Diese Kontraktionen erweisen sich nämlich wieder weitgehend unabhängig von dem Metall und für alle Salze der gleichen Säure nahezu gleichartig, jedoch verschieden für die Salze der verschiedenen Säuren.

Die Berechnung geschah nach der Formel

$$c = 100 - \frac{\text{Molvolumen} \times 100}{\text{Summe der Atomvolumina}}$$

Als Atomvolumina wurden wieder diejenigen benutzt, welche die Elemente in freiem Zustande besitzen. Verwendet wurden die Werte:

C	H	O	S	Mg	Mn	Ni	Co	Zn	Cu	Cd
3,4	14,4	13,33	17,7	14,0	7,6	6,6	6,8	9,2	7,1	13,0

So berechnet, ergeben sich folgende

Prozentuale Kontraktionen.

	Mg	Mn	Ni	Co	Zn	Cu	Cd
1-Naphtalinsulfonat .	42,82	42,30	42,27	42,11	43,50	43,77	43,84
2-Naphtalinsulfonat .	44,34	42,56	43,92	43,98	43,78	44,18	41,80
Benzolsulfonat . . .	47,20	45,40	47,20	46,82	46,77	47,29	44,78

In Anbetracht der bekannten, grossen Schwierigkeit der Dichtebestimmungen fester Substanzen ist die Übereinstimmung völlig ausreichend, um zu zeigen, dass die Kontraktion bei den verschiedenen Salzen der gleichen Säure recht angenähert gleich ist. Bei der 1-Naphtalinsulfonsäure sind die Zahlen durchaus befriedigend, bei den beiden anderen Säuren sind jeweilen die Werte für die Mangansalze und vor allem für die Cadmiumsalze etwas zu klein. Ob bei diesen Ausnahmefällen wirklich Abweichungen vorliegen, lässt sich aber noch nicht entscheiden. Im ganzen scheint doch aus den Zahlen hervorzugehen, dass die Kontraktionen von der Masse der Metalle ziemlich unabhängig sind. Diese Verbindungen verhalten sich also so, wie es früher für die Alkalihalogenide und kürzlich für die Ammoniakate von Schwermetallen nachgewiesen wurde: für die Kontraktion verantwortlich ist der Säurerest, weniger das Metall. Im vorliegenden Falle mag das

auch von vornherein als das wahrscheinlichere erscheinen, denn der Säurerest der Sulfonsäuren ist relativ sehr gross gegenüber dem Volumen der mit ihm verbundenen Metalle. In früher besprochenen Fällen war jedoch nicht immer der räumlich überwiegende Bestandteil massgebend für die Grösse der prozentualen Kontraktion. Zum mindesten darf man annehmen, dass die Kontraktion bei der Bildung der organischen Reste und ihrer Vereinigung mit dem Krystallwasser in allen Salzen der gleichen Säure gleichartig ist und von dem Metallatom nicht wesentlich beeinflusst wird.

II. Andere organische Verbindungen.

Den Zusammenhang der Regel von der gleichartigen prozentualen Kontraktion und der *Kopp'schen* Regel habe ich bereits in der letzten Abhandlung¹⁾ besprochen. Die *Kopp'schen* Faktoren sind der Zahlenausdruck für die Volumina der bereits kontrahierten Radikale. Ist die Kontraktion überall gleichartig, so muss auch die Volum-Vermehrung bei gleichartiger Vergrösserung der Kette den gleichen Wert betragen. Im Hinblick auf die unten folgende Kritik der *Kopp'schen* Zahlen ist es von Interesse, an einem grösseren Vergleichsmaterial die Gültigkeit der Kontraktionsregel zu zeigen und sie den *Kopp'schen* Zahlen gegenüberzustellen. Es seien dazu die zahlreichen Ester ausgewählt, deren Dichte beim Siedepunkt (*Schiff's*²⁾) mit grosser Genauigkeit bestimmt hat. Die zugrunde gelegten Dichten sind die von ihm ermittelten. Unter Verwendung der oben angegebenen Werte für die Atomvolumina von C, H und O zeigt die folgende Tabelle die prozentuale Kontraktion bei der Bildung von 26 Estern der in der ersten Wage-rechten angeführten Säureradikale mit den in der ersten Senkrechten verzeichneten Alkylen.

Prozentuale Kontraktion bei der Esterbildung.

	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
CH ₃	31,3	32,2	33,0	32,7	32,6	32,5
C ₂ H ₅	31,4	32,0	31,9	31,7	31,5	31,4
C ₃ H ₇	30,1	31,5	31,5	31,1	30,9	30,8
C ₄ H ₉	30,4	30,6	31,2*	30,5*	30,3*	
C ₅ H ₁₁	30,3	30,7	30,7			

Die mit * bezeichneten Werte beziehen sich auf die Iso-Form des Alkohols.

Zum Vergleich seien die Differenzen der Molvolumina zusammengestellt, welche sich aus den *Schiff'schen* Werten ergeben und aus denen sich nach *Kopp* für jede CH₂-Gruppe der Volumwert von etwa 22 ergibt.

¹⁾ Helv. **7**, 298 (1924).

²⁾ A. **220**, 71, 278 (1883); B. **19**, 560 (1886).

Differenzen der Molvolumina gegen das jeweiligen nächstniedrige Glied.

	Ameisen- säure	Essig- säure	Propion- säure	Butter- säure	Isobutter- säure	Valerian- säure
CH ₃		21,08	20,59	22,11	22,19	21,89
C ₂ H ₅	21,99	22,05	23,59	23,88	24,25	22,66
C ₃ H ₇	24,17	22,85	22,83	23,62	23,42	23,83
C ₄ H ₉	22,01	23,96	22,85*	23,81*	24,00*	
C ₅ H ₁₁	22,47	22,08	23,41			

Die mit * bezeichneten Werte beziehen sich auf die Iso-Form des Alkohols.

Man sieht, dass die Berechnung nach *Kopp* durchaus keine regelmässigeren Werte liefert, als die Berechnung der prozentualen Kontraktion. Was die letztere betrifft, so zeigt sich ein merkliches Nachlassen der Kontraktion bei Vergrösserung des Alkoholradikals und Gleichhaltung des Säureradikals. Dagegen sind die Schwankungen der Kontraktion bei gleichem Alkoholradikal und wechselnden Säureradikal sehr gering und die Änderungen zeigen keinen bestimmten Gang.

Von Interesse ist es nun, dass bei den halogensubstituierten Verbindungen ein Versagen der Kontraktionsregel eintritt, wenn man die Werte des halben Molvolums der Halogene für deren Atomvolumen einsetzt, nämlich Cl = 22,8, Br = 27,1 und J = 34,25. Die Kontraktionsregel bewährt sich jedoch auch hier wieder gut, wenn andere als die genannten Werte für die Halogene benutzt werden, nämlich die höheren Werte 40 für Cl, 50 für Br und 53 für J. Die folgende Tabelle zeigt dies zunächst für einige Chlorsubstitutionsprodukte. Wenn nicht anders bemerkt, liegen den berechneten Werten die *Schiff*'schen Zahlen zugrunde.

Prozentuale Kontraktion bei der Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten aus den Elementen.

		Cl = 22,8	Cl = 40
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	-9,7	+36,6
Chloroform	CHCl ₃	+1,8	38,6
Trichloräthan	CHCl ₂ · CH ₂ Cl	15,1	39,5
Methylenchlorid ¹⁾	CH ₂ Cl ₂	15,3	41,8
Pentachloräthan ¹⁾	CHCl ₂ · CCl ₃	15,7	37,3
Äthylidenchlorid	CHCl ₂ · CH ₃	19,4	38,7
Äthylchlorid	CH ₂ Cl · CH ₂ Cl	22,4	39,5
Propylchlorid	C ₃ H ₆ Cl ₂	24,3	39,1
Methylchlorid	CH ₃ Cl	26,5	41,2
Äthylchlorid	C ₂ H ₅ Cl	30,2	40,3
Propylchlorid	C ₃ H ₇ Cl	31,7	39,3
Isobutylchlorid	C ₄ H ₉ Cl	31,1	37,6
Isoamylchlorid	C ₅ H ₁₁ Cl	32,2	37,6

¹⁾ *Thorpe*, Soc. 37, 141, 327 (1880).

Auch chloresubstituierte Säureester geben konstantere Kontraktionswerte, wenn man den Volumwert 40 für Chlor einsetzt:

		Cl = 22,8	Cl = 40
Chloressigsäure-äthylester . .	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	26,6	32,0
Dichloressigsäure-äthylester .	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	16,7	30,6
Trichloressigsäure-äthylester .	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	9,3	29,5

Ähnlich verhalten sich Chloresubstitutionsprodukte, die eine doppelte Kohlenstoffbindung tragen. Ihr Kontraktionswert ist zwar, wie vorauszusehen, geringer als der der gesättigten Verbindungen, aber wieder untereinander gleichartig, wenn Cl = 40 gesetzt wird, dagegen ungleichartig, wenn Cl zu 22,8 angenommen wird.

		Cl = 22,8	Cl = 40
Perchloräthylen	$\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$	- 16,9	+ 31,5
Allylchlorid	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$	+ 19,8	+ 31,1

Bei den Brom- und Jodderivaten sei darauf verzichtet, die weniger gut stimmenden Zahlen anzuführen, die sich bei Annahme des Bromvolumens zu 27,1 und des Jodvolumens zu 34,25 ergeben. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei Annahme des Chlorvolumens zu 22,8. Die folgenden Zahlen ergeben sich, wenn für Br der Wert 50 und für J der Wert 53 zugrunde gelegt wird.

<i>Bromsubstitutionsprodukte</i>		<i>Jodsubstitutionsprodukte</i>	
	Proz. Kontrakt.		Proz. Kontrakt.
CH_3Br	43,2	CH_3J	33,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	40,2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	34,7
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}^1$	41,6	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}^2$	34,7
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}(\text{Iso})$	38,2	$\text{C}_3\text{H}_7\text{J}(\text{Iso})^2$	33,8
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}(\text{Iso})$	38,5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}(\text{Iso})$	34,6
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	40,6	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}(\text{Iso})$	33,9
CHBr_3	38,1		

Die Übereinstimmung ist, besonders bei den Jodderivaten, sehr befriedigend. Es ist möglich, dass die Abweichungen bei den Bromiden wenigstens zum Teil auf die Methodik der Dichtebestimmung zurückzuführen sind. So stammen die beiden etwas zu niedrigen Werte für

¹⁾ Perkin, Soc. **69**, 1173 (1896).

²⁾ Brown, Proc. Roy. Soc. **26**, 238 (1877).

Isobutyl- und Isoamylbromid aus einer anderen Arbeit *Schiff's* als die übrigen Werte.

Es verdient erörtert zu werden, warum die Werte für die Atomvolumina der Halogene, welche durch Halbierung der Molvolumina gewonnen sind, hier zu so ungünstigen Resultaten führen, während sich diese Werte in den früheren Untersuchungen gut bewährt hatten, und auch die durch Halbierung gewonnenen Atomvolumenwerte für H und O sich ebenfalls als verwendbar erwiesen haben. Es liegt ja bereits eine Voraussetzung in der Verwendung der halbierten Werte, nämlich diejenige, dass die Kontraktion bei der Bildung der Molekeln aus ihren Atomen bei allen diesen Elementen die gleiche ist. Diese Voraussetzung ist natürlich keineswegs bewiesen. Wenn man annimmt, dass die Kontraktion bei der Bildung der Halogenmolekeln relativ grösser ist, als diejenige bei der Bildung von H_2 und O_2 aus ihren Atomen, so würde sich erklären, warum ein grösserer als der Halbwert des Molvolumens bei den Halogenen einzusetzen ist. Dem widerspricht auch nicht, dass der Halbwert sich bei der Berechnung der Kontraktion halogenhaltiger Salze bewährt hatte, denn hier hatte kein Vergleich mit dem Wasserstoff und Sauerstoff vorgelegen.

Bemerkt sei noch, dass die von mir benutzten Volumwerte zum Teil vollkommen verschieden sind von den von *Kopp* errechneten¹⁾. Da *Kopp* seine Volumwerte durch Differenz bestimmt, so kommt in ihnen nicht zum Ausdruck, dass das Volumen sich nicht nur durch das Hinzutreten eines neuen Bestandteils ändert, sondern dass bei der Vereinigung mit dem neuen Bestandteil auch der alte Grundkörper noch eine Kontraktion erfährt. Die Atome nehmen nach *Kopp* Volumina ein, gegen die auch sonst Widerspruch geäussert werden muss. Er findet den Gesamtwert der CH_2 -Gruppe zu etwa 22. Da nun die Addition von H_2 eine Volumvermehrung um 11 hervorruft, so zerlegt er den Wert von 22 in $2 \times 5,5$ (2 H) + 1×11 (1 C). Dabei wird nicht berücksichtigt, dass die Addition von H und von C einen verschiedenartigen Einfluss auf das Volumen des Restes ausübt, dass dieser sich bei der Addition auch noch zusammenzieht, der Wert für CH_2 also grösser sein muss als die gefundene Gesamtvermehrung des Volumens. Auch noch aus einem anderen Grunde sind die *Kopp'schen* Werte unwahrscheinlich: Das Atomvolumen des Kohlenstoffs, aus Diamant berechnet, beträgt 3,4; es müsste also in den organischen Verbindungen auf das $3\frac{1}{2}$ -fache vergrössert sein. Andererseits beträgt das Molvolumen des Wasserstoffs schon bei dessen Siedetemperatur 28,8, bei Zimmertemperatur ist es erheblich höher zu schätzen. Dieses nun sollte nach *Kopp* in den organischen Verbindungen eine gewaltige Kontraktion erfahren haben.

¹⁾ C = 11; H = 5,5; ·O· = 7,8; O = 12,2; Cl = 22,8; Br = 27,8; J = 37,5; ·S· = 27; S = 28,6.

Wenn sich dennoch in vielen Fällen die *Kopp'schen* Faktoren bewähren, so kommt das daher, dass man sie zu Gruppen vereinigt benutzt. Die *Kopp'sche* Unterteilung dieser Gruppen in die Volumina der Einzelatome dürfte mit starken Fehlern behaftet sein.

Es sei bei dieser Gelegenheit gestattet, noch auf eine andere Frage einzugehen, die hiermit in Verbindung steht. Man hat in letzter Zeit verschiedentlich versucht, Ionenradien der Elemente im Krystallzustand auszurechnen. Dass diese Berechnungen bei den verschiedenen Autoren zu untereinander stark abweichenden Zahlen geführt haben, ist bekannt. Es scheint mir nun, dass man von einem bestimmten Ionenradius, z. B. des Kaliums, überhaupt nicht sprechen kann, sondern dass dieser verschieden gross ist, je nach dem Gegenelement, mit dem das Kalium verbunden ist. Ich habe gezeigt, dass z. B. die Kontraktion, prozentual berechnet, bei der Bildung von Kaliumfluorid ganz anders ist, als diejenige bei der Bildung von Kaliumchlorid, diese wieder anders als die des Bromids usw. Es muss also unbedingt die Wirkungssphäre des Kaliums im Fluorid eine andere sein, als die im Chlorid und diese wieder anders als die im Jodid, wenn man nicht die ganz unwahrscheinliche Annahme machen will, dass die Kontraktion einzig auf Rechnung des Halogens zu setzen ist; eine Annahme, die übrigens in Anbetracht des äusserst kleinen Molvolumens der Fluoride an sich schon auszuschliessen ist. Man wird daher sagen müssen, dass der Ionenradius von Verbindung zu Verbindung wechselt. Würde man etwa, wie dies in ähnlicher Weise schon geschehen ist, die Hypothese zugrunde legen, dass die Kontraktion von Kation und Anion im Kaliumchlorid gleich gross ist, oder auch im Rubidumbromid, so würde sich hierin eine Grundlage ergeben, Ionenradien auf Grund der Kenntnis der prozentualen Kontraktion zu berechnen. Bei der Unsicherheit der genannten Hypothese sei jedoch vorläufig auf diese Berechnung verzichtet.

III. Mineralien.

Unter den natürlichen Mineralien gibt es einige Reihen vergleichbarer Zusammensetzung, die für die Betrachtung der prozentualen Kontraktion herangezogen werden können. Es können aber nur solche für die Berechnung verwertet werden, die in genügend reinem Zustande vorliegen, deren Dichte also mit ziemlicher Annäherung bekannt ist oder wenigstens unter Berücksichtigung der Verunreinigungen extrapoliert werden kann; natürlich auch nur solche gleichen Wassergehaltes. Das sind nicht allzu viele, sie sind sämtlich unten aufgeführt. Für die folgenden Berechnungen wurden diejenigen Dichtewerte zugrundegelegt, die in *Dana's* „System der Mineralogie“ als die für reine Substanzen wahrscheinlichsten angegeben sind. In einigen Fällen wurde, wenn Grund dazu vorzuliegen schien, von dem *Dana'schen* Wert abgewichen. Da somit eine gewisse Unsicherheit im benutzten Material auftritt, so müssen in den folgenden Tabellen die jeweiligen angewandten Dichten ausdrücklich angegeben werden. Bei der Kompliziertheit der Zusammensetzung glaubte ich auch, die Formel des Minerals, sein Molekelgewicht, sein Molvolum und die von mir benutzte Summe der Atomvolumina angeben zu sollen. Warum die Krystallform angeführt ist, wird aus dem Folgenden ersichtlich werden.

Phosphate, Arsenate, Vanadate.

		D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.- Voll.	% Kontrakt.
<i>Vivianitgruppe.</i>						
Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	monokl.	2,6	541,5	208,3	491,6	57,6
Symplesit $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	„	2,95	629,5	213,4	494,6	56,9
Hörnesit $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	„	2,47	535,0	216,6	513,3	58,0
Erythrit $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	„	2,95	639,0	216,6	493,7	56,1
Köttigtit $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	„	3,1	652,5	210,5	500,9	58,0
<i>Brandtit und Fairfieldit.</i>						
Brandtit $\text{Ca}_2\text{Mn}(\text{AsO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	trikl.	3,67	449,1	122,4	276,7	55,7
Fairfieldit $\text{Ca}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	„	3,07	361,1	117,6	273,7	57,0
<i>Autunitgruppe.</i>						
Autunit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	rhomb.	3,19	915,1	286,9	574,4	50,0
Uranospinit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	„	3,45	992,1	287,6	577,4	50,2
Uranocircit $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	„	3,53	1012,4	286,8	585,5	51,0
Thorbernit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	tetr.	3,4	938,6	276,1	556,3	50,4
Zeunerit $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$	„	3,2	1019,6	318,8	559,3	43,0
<i>Olivenitgruppe.</i>						
Olivenit $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$	rhomb.	4,4	283,2	64,36	110,0	41,5
Libethenit $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$	„	3,8	239,2	62,95	108,5	42,0
Adamit $\text{Zn}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$	„	4,35	288,0	66,21	114,2	40,7
Descloisit $\text{ZnPb}(\text{OH})\text{VO}_4$	„	6,08	402,6	66,22	117,2	43,5
<i>Apatit- und Wagneritgruppe.</i>						
Pyromorphit $\text{Pb}_4(\text{PbCl})(\text{PO}_4)_3$	hexag.	7,1	1356,5	191,1	313,6	39,1
Mimetesit $\text{Pb}_4(\text{PbCl})(\text{AsO}_4)_3$	„	7,1	1487,0	209,4	353,1	40,5
Vanadinit $\text{Pb}_4(\text{PbCl})(\text{VO}_4)_3$	„	6,87	1386,0	201,7	335,1	39,8
Amblygonit $(\text{AlF})\text{LiAsO}_4$	trikl.	3,04	192,0	63,16	104,4	39,5
Apatit $\text{Ca}_4(\text{CaF})(\text{PO}_4)_3$	hexag.	3,20	504,0	157,5	342,9	54,1
Durangit $(\text{AlF})\text{NaAsO}_4$	monokl.	4,0	208,0	52,0	115,1	54,8
Wagnerit $(\text{AlF})\text{MgAsO}_4$	„	3,07	153,6	50,03	111,7	55,2

Die Übereinstimmung der prozentualen Kontraktionen innerhalb der einzelnen Gruppen ist überraschend gut, besonders wenn man die Unsicherheit in den Dichteangaben berücksichtigt. Nur ein einziges Mineral ordnet sich in die Reihe der übrigen nicht ein: der Zeunerit. Die Ursache hierfür kann noch nicht angegeben werden. Bemerkenswert ist, dass in der Apatit-Wagneritgruppe zwei verschiedene Klassen mit ganz verschiedenartiger Kontraktion auftreten. Diese sind nicht nach dem Formeltypus (Apatit oder Wagnerit) zu trennen, denn der wagneritähnliche Amblygonit besitzt die gleiche Kontraktion, wie die apatitähnlichen Bleimineralien, während anderseits der Apatit selbst sich dem Wagnerit anschliesst. Wir werden später bei anderen Mineralklassen ähnliche Unterteilungen feststellen können. Auch die Krystallform ist auffallenderweise nicht für die Kontraktion massgebend, da in beiden Gruppen Mineralien verschiedener Systeme zu finden sind.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Molvolumina der Mineralien der gleichen Gruppen. Diese Ähnlichkeit ist nur dann eine Voraussetzung für die Gleichheit der Kontraktion, wenn die wechselnden Bestandteile (z. B. in der Vivianitgruppe Fe, Mg, Co und Zn, oder P und As) untereinander ähnliches Atomvolumen haben. Wir werden unten sehen, dass, wenn eine solche Ähnlichkeit des Atomvolumens nicht vorliegt, auch die Molvolumina verschieden sein können, und dennoch die prozentuale Kontraktion gleichartig sein kann. Das ist z. B. der Fall bei Monticellit, CaMgSiO_4 , und Phenakit, Be_2SiO_4 , wo der Austausch von CaMg gegen Be_2 das Molvolumen stark beeinflusst, die prozentuale Kontraktion aber dennoch ähnlich ist. Die Ähnlichkeit der Molvolumina ist also für die Ähnlichkeit der prozentualen Kontraktion keine notwendige Voraussetzung. Dass sie z. B. in der Vivianitgruppe statthat, ist insofern nicht wunderbar, als die Variation der Formel beim Übergang von einem Gliede zum andern ja relativ klein ist. Schon die in allen Gliedern vorhandenen acht Wassermolekeln machen einen erheblichen Teil des Gesamtvolumens aus.

Silicate.

Orthosilicate.

Chrysolithgruppe (rhombisch), Phenacitgruppe (rhomboedrisch), Zirkongruppe (tetragonal).

	D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.-Voll.	% Kontrakt.
Monticellit CaMgSiO_4 . . . rhombisch	3,0	156,7	51,72	103,9	50,2
Forsterit Mg_2SiO_4 . . . „	3,19	140,9	44,17	92,7	52,3
Phenakit Be_2SiO_4 . . . rhomboedrisch	3,0	110,3	36,77	75,3	51,2
Zirkon ZrSiO_4 tetragonal	4,70	182,9	38,91	78,9	50,7
Fayalit Fe_2SiO_4 rhombisch	4,0	203,9	50,98	78,9	35,4
Tephroit Mn_2SiO_4 „	4,0	203,2	50,98	79,5	35,9
Willemit Zn_2SiO_4 rhomboedrisch	4,1	219,3	53,41	83,1	35,7
Orangit ThSiO_4 tetragonal	5,4	324,4	60,07	83,9	28,4

Hier sind deutlich mehrere Gruppen verschiedenartiger Kontraktion zu unterscheiden, wahrscheinlich drei. Es ist zwar möglich, dass das spezifische Gewicht des Orangits noch höher ist, als oben angegeben, aber es ist unwahrscheinlich, dass es hoch genug sein kann, um den Wert der prozentualen Kontraktion auf den der zweiten Gruppe herunterzudrücken; es müsste dann nämlich etwa 6,0 betragen. Auch hier befinden sich in den ersten beiden Gruppen wieder Mineralien verschiedener Krystallform. Wenn man eine Klassifikation vornehmen will, so könnte sie vielleicht derart sein, dass man in den Mineralien der ersten Gruppe diejenigen sieht, die Erdalkalien und verwandte Elemente enthalten, in denen der zweiten Gruppe Mineralien mit zweiwertigen Schwermetallen.

Stein¹⁾ hat einige Orthosilicate auf künstlichem Wege hergestellt. Diese zeigen bedeutend kleinere Dichten als die natürlichen (z. B. Be_2SiO_4 2,46; Zn_2SiO_4 3,7). Die aus seinen Werten berechneten prozentualen Kontraktionen sind ganz unregelmässig; schon diese Tatsache macht die Richtigkeit seiner Angaben fraglich. Auch seine Dichtebestimmungen an künstlichen Metasilicaten ergeben keine gleichartigen Kontraktionswerte; aber nach Stein's eigenen Angaben bestanden mehrere dieser Silicate aus Mischungen verschiedener Krystallarten.

Ein wenig besser liegen die Verhältnisse bei den natürlichen Metasilicaten, aber auch hier sind die Kontraktionen nicht so gleichartig, wie in den früher erwähnten Gruppen. Sicher bildet der Rhodonit eine Gruppe für sich; Wollastonit, Pektolith, Hedenbergit, Spodumen und Acmit scheinen eine zweite Untergruppe zu bilden. Die zu hohen Werte beim Diopsid und Jadeit dürften kaum allein von ungenauer Dichtebestimmung herrühren.

Metasilicate.

	D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.-Vol.	% Kontrakt.
Rhodonit MnSiO_3 trikl.	3,63	133,2	36,69	58,8	37,6
Wollastonit CaSiO_3 monokl.	2,85	116,4	40,77	76,6	46,7
Pektolith $\text{HNaCa}_2(\text{SiO}_3)_3$ „	2,7	333,1	123,4	242,7	49,9
Hedenbergit $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$ „	3,5	248,5	71,0	135,1	47,4
Spodumen $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ „	3,17	215,3	67,92	126,0	46,1
Acmit $\text{NaFe}^{\text{III}}(\text{SiO}_3)_2$ „	3,52	231,4	65,74	133,6	50,9
Diopsid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ „	3,2	217,0	67,81	142,0	52,2
Jadeit $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$ „	3,3	202,7	61,42	136,7	55,1

Dass in der Tat auch Fälle vorkommen, in denen die Kontraktionsregel vollkommen versagt, dafür sei hier die *Spinellgruppe* als Beispiel angeführt. Die Metalloxyde bilden die einzige Gruppe, bei der dieses Versagen festgestellt wurde. Seine Ursache liegt hier offenbar darin, dass nicht vergleichbare Körper verglichen werden. So erwiesen sich ja auch z. B. bei den Alkalien die Halogenide des gleichen Metalls miteinander nicht vergleichbar²⁾, wohl aber z. B. die Chloride der verschiedenen Alkalien. Umgekehrt waren bei Schwermetallen die Chloride untereinander nicht vergleichbar, wohl aber die verschiedenen Halogenide des gleichen Metalls³⁾. Immerhin ist es sehr lehrreich, zu sehen, wie eine Verbindungsklasse ganz analoger Zusammensetzung von der Kontraktionsregel abweichen kann:

Spinellgruppe, als Beispiel für Nichtzutreffen der Regel.

	D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.-Vol.	% Kontrakt.
Hercynit $\text{FeO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ reg.	3,93	174,0	44,27	80,8	56,6
Spinell $\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ „	3,8 ⁴⁾	142,5	40,71	87,7	53,6
Gahnit $\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ „	4,5 ⁴⁾	183,6	40,80	82,9	50,8
Magnesioferrit $\text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ „	4,6	199,9	43,64	81,5	46,7
Magnetit $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ „	5,17	231,4	44,76	74,6	40,0
Chromit $\text{FeO}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ „	4,5	224,0	49,76	75,8	34,3

Die letzte Gruppe, die überhaupt für die Silicate vergleichbares Material liefert, ist die *Granatgruppe*. Hier sind wieder deutlich zwei

¹⁾ Z. an. Ch. 55, 165 (1907). ²⁾ Helv. 2, 268 (1919).

³⁾ Helv. 7, 298 (1924). ⁴⁾ Sehr unsicherer Wert.

verschiedene Kontraktionen zu unterscheiden. Ob der Pyrop zu der stärker oder zu der schwächer kontrahierten Gruppe gehört, lässt sich nicht sagen, da die Dichteangaben ausserordentlich voneinander abweichen. Der in der Literatur meist angeführte Dichtewert 3,7 bezieht sich immer auf eisenhaltigen Pyrop, für eisenfreien scheint mir der Wert 3,15, der gleichfalls öfters angegeben wird, richtiger zu sein. Möglicherweise kommt dieses Mineral in zwei Formen vor, die sich nicht durch die Krystallform, wohl aber durch die Dichte voneinander unterscheiden.

Granatgruppe.

	D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.-Vol.	% Kontrakt.
Andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ reg.	3,8	508,9	130,5	283,9	54,0
Grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	3,5	451,4	125,4	290,1	56,8
Pyrop $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	3,7	404,0	109,2	256,5	57,4
Pyrop $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	3,15	„	128,3	„	50,0
Almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	4,1	498,5	121,6	235,8	48,4
Spessartit $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	4,1	495,8	120,9	236,7	48,9
Uwarovit $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	3,5	501,2	143,2	285,1	50,0

Sulfide.

Die Kontraktion bei der Bildung der Sulfide ist viel geringer als diejenige der weiter oben erwähnten Verbindungen. Schon hierin zeigt sich wieder ein gemeinsames Verhalten. Im einzelnen scheinen auch hier wieder mehrere Gruppen zu bestehen: eine, deren Kontraktion ganz besonders klein ist und welche die metallischen Elemente der zweiten Untergruppe des periodischen Systems, Zink, Cadmium und Quecksilber enthält; eine zweite, die Hauptgruppe, bei der die Kontraktion etwa 11—16% beträgt; eine dritte schliesslich, in der die Kontraktion etwa doppelt so gross ist, als in der Hauptgruppe.

	D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.-Vol.	% Kontrakt.
Metazinner HgS reg.	7,81	232,1	29,72	31,6	6,0
Tiemannit HgSe	8,47	279,2	32,96	34,2	3,6
Greenockit CdS hexag.	5,0	144,5	28,90	30,1	4,0
Wurtzit ZnS	3,98	97,5	24,49	26,9	6,8
Auripigment As_2S_3 rhomb.	3,5	246,2	70,34	82,7	14,9
Grauspiesglanz Sb_2S_3	4,62	356,6	77,19	89,5	13,7
Wismutglanz Bi_2S_3	6,4	512,2	80,03	95,7	16,2
Zinkblende ZnS reg.	4,2	97,5	23,21	26,9	13,7
Manganblende MnS	4,0	87,0	21,75	25,1	13,4
Bleiglanz PbS	7,6	239,2	31,47	35,9	12,3
Zinner HgS	8,2	232,1	28,31	31,6	10,4
Covellin CuS	4,59	95,7	20,85	24,8	15,9
Silberglanz Ag_2S	7,4	247,9	34,28	38,3	10,5
Acanthit Ag_2S	7,3	„	33,96	„	11,3
Chalkocit Cu_2S	5,8	159,2	27,45	31,9	13,9
Millerit NiS hexag.	5,65	90,8	16,07	24,3	23,9
Troilit FeS	5,04	87,9	17,44	24,8	29,7
Oldhamit CaS reg.	2,58	72,2	27,98	42,9	26,3

Diesen Sulfiden schliesst sich eine Reihe von Sulfosalzen an, deren Kontraktionen meist nahe bei 18% liegen. Ausnahmen bilden hauptsächlich der Berthierit, dessen Kontraktion merklich kleiner, und der Sartorit, dessen Kontraktion merklich grösser ist, als das Mittel. Möglicherweise ist ein Teil dieser Abweichungen auf Rechnung ungenauer Dichtebestimmung zu setzen, die Dichtebestimmungen dieser Mineralien sind schon sehr alt.

	D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.-Vol.	% Kontrakt.
Miargyrit $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ rhomb.	5,30	584,2	110,2	134,9	18,3
Chalkostibit $\text{Cu}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ „	5,0	495,7	99,14	121,4	18,4
Matildit $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ „	6,92	759,8	109,8	134,0	18,1
Galenobismutit $\text{PbS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ „	6,9	751,3	108,9	131,6	17,3
Emplektit $\text{Cu}_2\text{S}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ „	6,45	671,3	104,1	127,6	18,2
Zinkenit $\text{Pb}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ „	5,5	575,7	104,7	125,4	16,6
Berthierit $\text{FeS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ „	4,3	424,4	98,7	114,3	13,7
Sartorit $\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$ „	5,39	485,3	90,0	118,6	24,1

Eine andere Gruppe von Sulfosalzen bilden diejenigen, die drei Molekeln Sulfobase enthalten. Während die vorigen eine grössere Kontraktion besitzen, als die Metallsulfide selbst, nähern sich diese metallsulfidreichen Sulfosalze in ihrer Kontraktion derjenigen der Metallsulfide, ja sie sind sogar noch etwas weniger kontrahiert als diese.

	D	Mol.-Gew.	Mol.-Vol.	Σ At.-Vol.	% Kontrakt.
Boulangerit $3\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ rhomboedr.	6,0	1054,1	175,7	197,2	11,7
Pyrargyrit $3\text{Ag}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ „	5,85	1080,2	184,6	204,4	9,7
Proustit $3\text{Ag}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$ „	5,57	989,8	177,7	197,6	10,1
Enargit $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5$ rhombisch	4,35	788,2	181,2	213,8	11,3
Famatinit $3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$ „	4,57	878,6	192,3	220,6	10,1
Argyrodit $3\text{Ag}_2\text{S}, \text{GeS}_2$ monokl.	6,09	880,3	144,5	163,6	11,7

Einige Mineralien dieser Gruppe sollen keine Kontraktion, sondern eine erhebliche Dilatation (von 15—25%) bei der Bildung zeigen. Es ist dies der monokline Pyrostilpnit, $3\text{Ag}_2\text{S}, \text{Sb}_2\text{S}_3$, und der rhomboedrische Xanthokonit, $3\text{Ag}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5$. Ausserdem weist die Dichtebestimmung für den rhomboedrischen Epiboulangerit, $3\text{PbS}, \text{Sb}_2\text{S}_3$, auf die viel beträchtlichere Kontraktion von 24,0% hin. Die Richtigkeit der Dichtebestimmungen dieser wenigen Mineralien wäre nachzuprüfen.

Für die Metalloxyde lassen sich, wie bereits bei Besprechung der Spinellgruppe erwähnt, noch keine Regelmässigkeiten der Kontraktion herausfinden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Zur Analyse des Natriumsuperoxyds

von E. Bosshard und Emil Furrer.

(14. III. 24.)

Die erheblichen Unterschiede, die bei der Untersuchung von Natriumsuperoxyd nach den üblichen Verfahren¹⁾ erhalten wurden, veranlassten uns, diese näher zu prüfen.

Die gasvolumetrischen Verfahren, beruhend auf der Messung des aus dem Superoxyd durch Wasser oder Säure frei zumachenden Sauerstoffgases, geben den Gesamtgehalt an demjenigen Sauerstoff, der über die Stufe von Na_2O hinaus vorhanden ist, also auch den der höheren Oxydationsstufen des Natriums. Diese Sauerstoffmenge bedingt den Wert des Präparates für die Verwendung als Quelle für Sauerstoffgas (z. B. in Rettungsapparaten, Tauchbooten usw.).

Durch Titrieren wässriger Lösungen dagegen findet man den „aktiven“ Sauerstoff, der dem Gehalt an Natriumsuperoxyd Na_2O_2 allein entspricht und als H_2O_2 frei wird. Dieser kommt für die Bleicherei und für die Darstellung von Persalzen ausschliesslich in Betracht.

Die gasvolumetrische Bestimmung wird wohl am meisten ausgeführt nach der Methode von *Archbutt*, die von *Grossmann* zweckmässig abgeändert wurde²⁾. Wir fanden, dass die Zersetzung des Natriumsuperoxyds verschieden vor sich geht, je nachdem die Säure langsam oder schneller zugesetzt wird. Die Zersetzungsflüssigkeit enthielt immer noch geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, das sich durch den Verbrauch von Permanganat nachweisen lässt. Die gemessenen Sauerstoffmengen waren daher etwas zu klein, auch dadurch, dass ein Teil des Sauerstoffgases in der Flüssigkeit gelöst blieb. Durch kurzes Kochen der Zersetzungsflüssigkeit lassen sich beide Übelstände beseitigen. Wir empfehlen daher diese Abänderung des *Grossmann'schen* Verfahrens. Für seine Ausführung verwenden wir ein kleines Kölbchen mit eingeschliffenem Tropftrichter mit Hahn und Gasentbindungsröhr, das mit einer *Bunte*-bürette von 110 cm^3 Fassungsvermögen verbunden wird. 0,2 bis 0,6 gr Natriumsuperoxyd werden in einem Glasschälchen (abgesprengter Boden eines Reagensröhrchens), in einem Wägegglas eingesetzt, abgewogen. Man bringt dann das Glasschälchen mittelst einer Pinzette rasch in das Zersetzungskölbchen. Nach Herstellung der Verbindung mit der *Bunte*-bürette und nach erfolgtem Druckausgleich lässt man aus dem Tropftrichter ein Gemisch von 15 cm^3 Schwefelsäure (1:10) und 3 Tropfen gesättigter Kobaltnitratlösung

¹⁾ Sie sind zusammengestellt und kritisiert in der Diss. von E. Furrer, Zürich, E. T. H. 1920.

²⁾ Ch. Z. **29**, 137 (1905).

tropfenweise einfließen. Zuletzt wird kurz zum Kochen erwärmt. Das entwickelte Sauerstoffgas führt man durch Zufließenlassen von Wasser ganz in die mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllte Gasbürette über und misst es dort. Das Fassungsvermögen des Zersetzungskölbchens wird durch einen „blinden“ Versuch bestimmt und vom erhaltenen Gasvolumen vor der Reduktion auf Normalzustand abgezogen. Das Sauerstoffvolumen kann durch Kohlendioxyd (und, falls das Superoxyd etwas metallisches Natrium enthielte, auch durch Wasserstoff) verunreinigt sein. Vom Kohlendioxyd kann man es befreien, indem man es vor der Messung in eine mit Kalilauge gefüllte Gaspipette überführt, oder einfacher, indem man der Salzlösung in der Bürette etwas Kalilauge zufügt.

Wesentlich einfacher auszuführen und daher für eine rasche Bestimmung des aktiven Sauerstoffs im Natriumsuperoxyd wohl allein in Frage kommend, ist das titrimetrische Verfahren.

Das durch Einwirkung von Wasser aus dem Natriumsuperoxyd entstehende Wasserstoffsuperoxyd wird bei diesem Analysenverfahren mittelst Kaliumpermanganat oder jodometrisch gemessen. Alle Veröffentlichungen über dieses Verfahren stimmen darin überein, dass die Ergebnisse viel, meist 6 bis 11%, niedriger ausfallen als nach der gasvolumetrischen Methode. Löst man Natriumsuperoxyd in Wasser oder verdünnter Säure, so erleidet man infolge der beträchtlichen Wärmeentwicklung erhebliche Sauerstoffverluste. *Grossmann*¹⁾ suchte diese zu beschränken, indem er das Natriumsuperoxyd mit der 50-fachen Menge getrockneten Kochsalzes verdünnt und dieses Gemisch in eine Kältemischung von -15° Temperatur einträgt. *Milbauer* und *Dimmer*²⁾ bringen das Superoxyd in ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure mit Borsäure, die als „negativer Katalysator“ wirkt, und erhalten so gut unter sich übereinstimmende Resultate.

Wir gingen bei unseren Versuchen von der bekannten Tatsache aus, dass sich das Oktohydrat des Natriumsuperoxydes ohne Sauerstoffverlust in verdünnter Säure löst, so dass sich der aktive Sauerstoff restlos in Wasserstoffsuperoxyd umwandelt.

Natriumsuperoxyd gibt bei der Überführung in sein festes Oktohydrat $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 34081 Kalorien ab³⁾. Beim Lösen des festen Hydrates in Wasser wird zudem noch die Lösungswärme und bei Gegenwart von Säure überdies die Neutralisationswärme frei. Diese drei Wärmetönungen, von denen die erstgenannte die bedeutendste ist, können Sauerstoffverluste verursachen, die sich aber leicht gänzlich vermeiden lassen, wenn man die Wärmeentwicklung langsam vor sich gehen lässt, so dass keine Wärmestauung auftritt. Dies gelingt, indem man als wasserspendendes Mittel ein festes krystallwasserhaltiges Salz oder eine leicht wasserabgebende feste Säure benützt. Durch Änderung

¹⁾ A. a. O. ²⁾ J. pr. [2] 98, 1 (1918).

³⁾ C. R. 129, 1246 (1899).

der Verhältnisse zwischen Natrium-superoxyd und wasserabgebendem Mittel lässt sich die Hydratationswärme auf eine beliebig grosse Oberfläche verteilen, so dass keine merkliche Temperatursteigerung und daher kein Verlust an Sauerstoff eintritt.

Als solche feste Hydratationsmittel erwiesen sich als besonders gut tauglich: Alaun, Borax, Orthoborsäure. Aber auch andere, krystallwasserhaltige Salze sind brauchbar, sie müssen nur fein pulverisierbar sein, dürfen selbst nicht auf Kaliumpermanganat einwirken und keine Wasserstoffs-superoxyd-zersetzende Katalysatoren, wie Eisenverbindungen, enthalten, auch nicht als Verunreinigung.

Das Hydratationsverfahren wird zweckmässig wie folgt ausgeführt:

In einem tarierten Wägegglas werden ungefähr 0,2 bis 0,4 gr Natrium-superoxyd abgewogen und in einer Porzellanreibschale von 300 bis 400 cm³ Inhalt mit 3 bis 5 gr fester, fein gepulverter Orthoborsäure mit einem glatten Pistill verrieben. Das Gemisch wird mit 100 cm³ Wasser und 10 cm³ reiner, verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) übergossen und, in der Reibschale selbst, das freigewordene Wasserstoffs-superoxyd mittelst 0,1-normaler Permanganatlösung titriert. Es ist nicht nötig, so lange zu warten, bis die Borsäure vollständig gelöst ist, da im Laufe der Titration durch gutes Umrühren nach und nach Lösung erfolgt.

Verwendet man an Stelle der Borsäure die gleiche Menge von feingepulvertem Alaun oder Borax, so ist es vorteilhaft, diese zuvor bei 30 bis 40° etwas zu trocknen, damit beim Verreiben mit Natrium-superoxyd kein Zusammenbacken eintritt.

Bei einem gekauften Präparate von Natrium-superoxyd wurden nach unserem Verfahren folgende Werte für den aktiven Sauerstoff gefunden:

Einwage	Verbrauch an 0,1-n. KMnO ₄	Akt. Sauerstoff
0,1308 gr	28,44 cm ³	17,40%
0,1814 gr	39,38 cm ³	17,37%
0,1811 gr	39,15 cm ³	17,29%

Ein Präparat, das wir durch Oxydation von metallischem Natrium im Sauerstoffstrom bei 300 bis 350° selbst herstellten, ergab nach dem titrimetrischen und gasvolumetrischen Verfahren:

Titrimetrisch:

Einwage	Verbrauch an 0,1-n. KMnO ₄	Akt. Sauerstoff
0,1782 gr	42,20 cm ³	18,94%
0,2224 gr	52,56 cm ³	18,92%

Gasvolumetrisch:

Einwage	Gasvolum auf Normalzustand reduziert	Sauerstoff
0,3510 gr	46,50 cm ³	18,93%
0,3501 gr	46,41 cm ³	18,94%

Seit dem Herbst 1918 wird dieses Hydratationsverfahren im hiesigen Laboratorium von den Praktikanten benutzt, schon vor der Ver-

öffentlichung der Methode von *Milbauer*, bei der ebenfalls Borsäure verwendet wird. Der grundsätzliche Unterschied zwischen diesem und unserem Verfahren besteht darin, dass wir die Borsäure zur Hydratation des Natriumsuperoxyds benutzen bevor dieses in Wasser gelöst wird. Die Arbeitsweise von *Milbauer* verlangt besondere Vorsicht beim Eintragen des Superoxydes in das Gemisch von Wasser, Borsäure und Schwefelsäure, während nach dem Hydratationsverfahren auch ein grobkörniges Natriumsuperoxyd ohne Verlust zur Analyse gebracht werden kann.

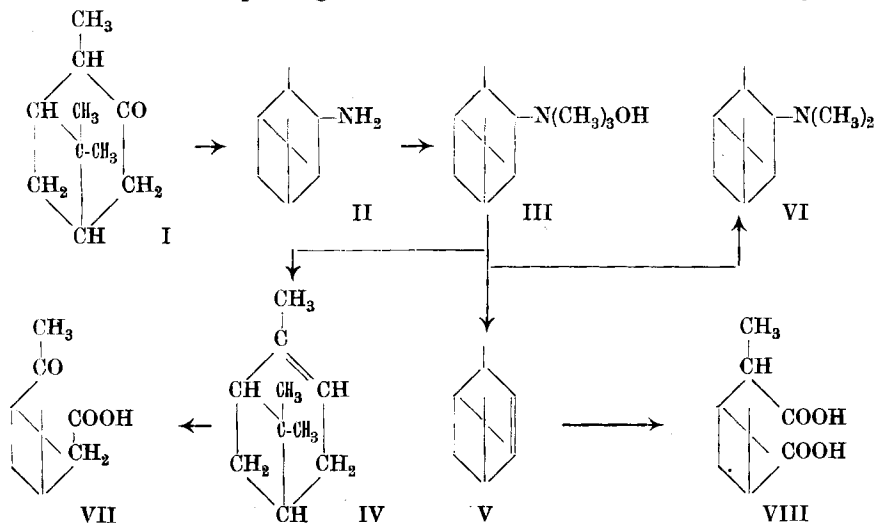
Zürich, Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule.

Zur Kenntnis des Pinens V¹⁾.
Über eine Gewinnung des α - und δ -Pinens

von **L. Ruzicka** und **S. Pontalti** †.

(17. III. 24.)

L. Ruzicka und *H. Trebler* beschrieben zwei Teilstücke eines partiellen Synthesenganges des d,l- α -Pinens (IV) aus d,l-Pinonsäure (VII). Das eine dieser Teilstücke bildet die Umwandlung der Pinonsäure in Pinocamphon¹⁾ (I) und das andere die Bildung des α -Pinens aus Pinocamphyl-trimethylammoniumhydroxyd²⁾ (III). Die bei der Durchführung letzterer Reaktion angewandte Ammoniumbase war jedoch nicht aus Pinocamphon gewonnen, sondern zu ihrer Darstellung diente



¹⁾ IV. Mitt. Helv. 4, 666 (1921).

²⁾ Helv. 3, 756 (1920).

ein Pinocamphyl-amin (II), das bei der katalytischen Hydrierung des entsprechenden ungesättigten Amins, des Pinyll-amins, erhalten wurde. Da letzteres mit Pinocamphon in keinem direkten genetischen Zusammenhange steht, so war es zur Vervollständigung der Partialsynthese des α -Pinens aus Pinonsäure noch nötig, auch das nach *O. Wallach*¹⁾ von Pinocamphon ausgehend herstellbare Pinocamphyl-amin in α -Pinen umzuwandeln. Zur Ausfüllung dieser Lücke drängte noch ein anderer Umstand, auf den wir schon früher hinwiesen, nämlich dass die beiden (von *Wallach* und von uns gewonnenen) d,l-Pinocamphyl-amine nicht identisch sind, sondern entweder cis-trans-Isomere oder Gemische solcher vorstellen, da die kristallisierten Derivate der flüssigen Basen verschiedene Schmelzpunkte aufweisen. So war auch das jetzt von uns aus dem *Wallach*'schen Pinocamphyl-amin durch erschöpfende Methylierung gewonnene Pinocamphyl-trimethylammoniumjodid (entspr. III) (Smp. 231°) verschieden von dem früher von *Ruzicka* und *Trebler* beschriebenen (Smp. 255°).

Durch Zersetzung des aus dem neuen Jodid hergestellten Ammoniumhydroxyds III im Hochvakuum wurde analog wie bei den Versuchen von *Ruzicka* und *Trebler* in etwa gleichen Mengen ein Kohlenwasserstoff und das Pinocamphyl-dimethylamin (VI) gewonnen. Die Anwesenheit von α Pinen in dem früher gewonnenen Kohlenwasserstoff wurde damals durch die Überführung in Pinen-nitrosochlorid nachgewiesen. Da man jedoch bei diesem Verfahren in saurer Lösung arbeitet, scheint uns nicht ausgeschlossen, dass das Pinen-nitrosochlorid wenigstens teilweise auch aus dem im ursprünglichen Kohlenwasserstoffe etwa vorhandenen δ -Pinen²⁾ (V) nach vorhergehender Verschiebung der Doppelbindung entstanden sein könnte. Zur Entscheidung oxydierten wir den jetzt gewonnenen Kohlenwasserstoff mit Kaliumpermanganat, wobei tatsächlich Abbauprodukte des α - und δ -Pinens erhalten wurden. Die vom α -Pinen herrührende Pinonsäure (VII) entstand in wesentlich kleinerer Menge als eine Dicarbonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, die sich als identisch erwies mit der von *O. Wallach*³⁾ durch Oxydation des d,l-Pinocamphons mit Kaliumpermanganat (neben Pinonsäure) gewonnenen Dicarbonsäure vom Smp. 186—187°. Dieser Dicarbonsäure ist nach den beiden Bildungsweisen die Formel VIII zu erteilen und sie weist auf das Vorhandensein des δ -Pinens im Kohlenwasserstoff hin.

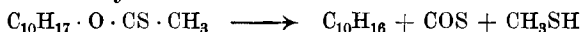
Durch obigen Nachweis des α -Pinens ist die direkte Reaktionsfolge bei der Partialsynthese dieses Kohlenwasserstoffs aus Pinonsäure geschlossen.

¹⁾ A. 313, 367 (1900).

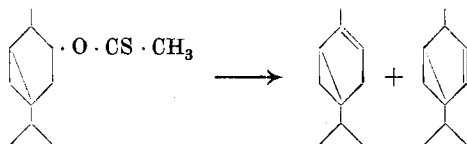
²⁾ Über die Bezeichnung „ γ -Pinen“ vergl. *O. Wallach*, *Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen* 1907, 232—250; die Bezeichnung δ -Pinen für die Verbindung V wurde von *A. Blumann* und *O. Zeitschel*, *B.* 54, 887 (1921) eingeführt.

³⁾ A. 346, 236 (1906).

*L. Tschugaeff*¹⁾ hatte schon früher eine andersartige Umwandlung des d,l-Pinocamphons in α -Pinen durch Zersetzung des Pinocamphyl-xanthogenäure-methylesters beschrieben:



Das dabei entstandene α -Pinen wurde über das Nitrosochlorid charakterisiert. Es besteht somit auch hier die oben angedeutete Möglichkeit, dass dieses Nitrosochlorid vielleicht aus vorhandenem δ -Pinen entstanden sein mag. *L. Tschugaeff*²⁾ stellte übrigens bei der Zersetzung des Tanacetyl-xanthogenats die Bildung zweier Tanacetene fest, die dem α - und δ -Pinen analog konstituiert sind:



E. Gildemeister und *H. Köhler*³⁾ konstatierten später bei der Zersetzung des l-Pinocamphyl-xanthogenats, welches aus dem l-Pinocamphon des Ysopöls gewonnen war, neben wenig α -Pinen die Bildung eines isomeren Kohlenwasserstoffs, dessen Konstitution nicht näher diskutiert wurde. Die beiden Forscher konnten nämlich aus dem erhaltenen Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Kaliumpermanganat neben geringen Mengen aktiver Pinonsäure in der Hauptsache eine Dicarbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ vom Smp. 192° isolieren, die „wahrscheinlich als isomere Camphersäure“ bezeichnet wurde. Wir hielten es für naheliegend, dass in dieser Säure die aktive Form der Dicarbonsäure VIII vorliegt, die wir als Pinocamphersäure bezeichnen wollen. Zur Prüfung dieser Frage stellten wir daher, ausgehend vom l-Pinocamphon des Ysopöls, die Ammoniumbase III her und oxydierten den bei der Zersetzung entstandenen Kohlenwasserstoff mit Kaliumpermanganat, wobei tatsächlich neben Pinonsäure die reichliche Bildung der erwähnten Dicarbonsäure vom Smp. 192° beobachtet wurde.

Es folgt daraus, dass sowohl nach der Xanthogenat-methode wie über die Ammoniumbasen immer nebeneinander α - und δ -Pinen entstehen. Dahingestellt bleibt dagegen vorläufig, ob die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe auf zwei verschiedene im Ausgangsmaterial vorhandene Stereoisomere zurückzuführen ist oder ob die Zersetzung eines Körpers in zwei Richtungen verläuft.

Im Anschluss daran sei noch auf eine mit dem δ -Pinen zusammenhängende Frage kurz eingegangen. *A. Blumann* und *O. Zeitschel*⁴⁾ erhielten durch Reduktion des Verbenens mit Natrium und Alkohol ein Dihydro-verbene, dem diese Autoren die Formel des δ -Pinsens

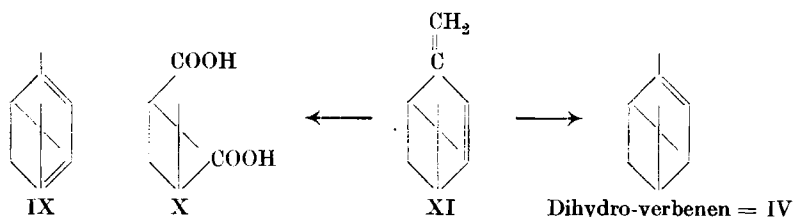
¹⁾ *Ж* **39**, 1324 (1907), (C. **1908**, I, 1179).

²⁾ *B.* **33**, 3118 (1900); **34**, 2276 (1901); **37**, 1481 (1904).

³⁾ *Wallach-Festschrift*, Göttingen **1909**, S. 414.

⁴⁾ *B.* **54**, 887 (1921).

und somit dem Verbenen die Formel IX zuerteilen. Das Dihydro-verbene zeigt jedoch in saurer Lösung alle Eigenschaften des α -Pinen, was *Blumann* und *Zeitschel* auf eine leichte Isomerisierung des Dihydro-verbene zum α -Pinen zurückführten. Wenn aber in diesem Kohlen-



wasserstoff wirklich das δ -Pinen vorliegen würde, so müsste daraus durch Kaliumpermanganat leicht die gut krystallisierende Pinocampfersäure entstehen. *Blumann* und *Zeitschel* erwähnen indess ausdrücklich, ein krystallisiertes Oxydationsprodukt aus Dihydro-verbene nicht isolieren zu können. Es scheint uns danach äusserst unwahrscheinlich, dass das Dihydro-verbene mit δ -Pinen identisch sei; es muss in demselben, worauf schon *Ruzicka* und *Trebler*¹⁾ hingewiesen haben, vielmehr aktives α -Pinen vorliegen, wonach dem Verbenen — wie auch aus seinem Übergange bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Pinsäure (X) folgt — die Formel XI zukommt, die auch mit anderen Erfahrungen in der Pinenreihe²⁾ besser im Einklang steht als die Formel IX.

Experimenteller Teil.

Darstellung des d,l-Pinocamphyl-trimethylammoniumjodids (analog III) aus *d,l-Pinocampphon* (I).

Zur Gewinnung des hiezu nötigen *d,l-Pinocamphyl-amins* (II) wurde in der Hauptsache der von *O. Wallach*³⁾ beschriebene Weg, ausgehend vom α -Pinen des Terpentins, beschritten und bei manchen Reaktionen die von anderen Autoren angebrachten Vereinfachungen benützt.

Reaktionsfolge: α -Pinen, Pinen-nitroschlorid⁴⁾, Nitrosopinen, Pinocampphon⁵⁾, Pinocampphon-oxim, Pinocamphyl-amin.

Zur Umwandlung des Pinocampphon-oxims in Pinocamphyl-amin wurde die *Wallach'sche* Vorschrift⁶⁾ etwas modifiziert: 50 gr des Oxims, in 150 cm³ absoluten Alkohols gelöst, liess man rasch zu 125 gr Natrium zulaufen. Durch Erwärmen am Wasserbade und allmählichen Zusatz von 1200 cm³ absoluten Alkohols bis zur vollständigen Auflösung

¹⁾ Helv. 4, 569 (1921).

²⁾ Helv. 4, 566 (1921).

³⁾ Vergl. *O. Wallach*, Terpene und Campher, Leipzig 1909, 264—269.

⁴⁾ Hergestellt nach der Vorschrift von *H. Rupe* und *K. Löfl*, Helv. 4, 149 (1921) aus schwach optisch aktivem amerikanischen Terpentinsöl.

⁵⁾ Vergl. auch *Ruzicka* und *Trebler*, Helv. 3, 759 (1920).

⁶⁾ A. 313, 367 (1900).

des Natriums wird die Reaktion beendet. Nach dem Ansäuern mit Eisessig wird das Gemisch am Dampfbade zur Trockne verdampft, in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das Pinocamphyl-amin in Äther aufgenommen. Nach dem Destillieren erhielt man so 36 gr desselben vom Sdp. ca. 90° (12 mm).

Die erschöpfende Methylierung des Pinocamphyl-amins¹⁾ wurde in der üblichen Weise durch Kochen der alkoholischen Lösung mit überschüssigem Natriumäthylat und Methyljodid durchgeführt. Nach dem Verdampfen des Reaktionsgemisches im Vakuum zur Trockne wurde der feste Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Aus der konzentrierten Chloroformlösung wurde das in nahezu quantitativer Ausbeute entstandene Pinocamphyl-trimethylammoniumjodid durch Zusatz von absolutem Äther abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther erhält man farblose Blättchen vom Smp. 231°, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte.

Zersetzung des d,l-Pinocamphyl-trimethylammoniumhydroxyds²⁾ (III).

24 gr des oben gewonnenen Jodids wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und mit einem gringen Überschuss Silberoxyd mehrere Stunden geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der glasige Rückstand einige Stunden im Hochvakuum von 150 bis 200° erhitzt. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte wurden in einer auf — 80° gekühlten Vorlage aufgefangen, in Äther aufgenommen und durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure in neutrale (a) und basische (b) Bestandteile zerlegt.

a) Zur Isolierung der neutralen Reaktionsprodukte wurde die ätherische Lösung durch Digerieren mit Natronlauge von Essigsäure befreit und mit Calciumchlorid getrocknet. Das dünnflüssige Kohlenwasserstoffgemisch (= 5 gr) destillierte man zur Reinigung über Natrium, das dabei kaum angegriffen wurde. Das farblose Öl siedet bei 154°, zeigt Pinen-geruch und weist folgende Daten auf:

$$d_4^{17} = 0,8648 \quad n_D^{17} = 1,4680 \quad M_D \text{ für } C_{10}H_{16} \text{ ber. } 43,51, \text{ gef. } 43,74$$

Während also die Molekularrefraktion gut auf ein bicyclisches Terpen stimmt, sind sowohl Dichte als Lichtbrechung etwas höher als die Normalwerte für α -Pinen:

$$d_{20} = 0,859 \text{ und } n_D^{20} = 1,4654^3).$$

b) Das in der essigsäuren Lösung enthaltene Pinocamphyl-dimethylamin (VI) wurde durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen; nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche und Verdampfen des Äthers wurde der 6 gr betragende flüssige Rückstand mit dem gleichen Gewicht Methyljodid versetzt, wonach

¹⁾ Vergl. Helv. 3, 760 (1920).

²⁾ Vergl. Helv. 3, 760 (1920).

³⁾ Vergl. F. W. Semmler, Ätherische Öle, Leipzig 1906, II, 173.

die gesamte Masse erstarrt und nach Smp. und Mischprobe mit dem Ausgangsjodid vom Smp. 231° identisch ist. Dagegen lieferte früher die über das Pinyllamin gewonnene Ammoniumbase ein wie oben regeneriertes Jodid (Smp. 300°), das vom Ausgangsjodid (Smp. 255°) verschieden war. Alle diese optisch inaktiven Jodide sind als cis-trans-Isomere, bezw. Gemische solcher zu betrachten.

Oxydation des d,l-α- und δ-Pinens aus d,l-Pinocamphon.

4 gr des im vorigen Abschnitt gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches wurden mit einer Lösung von 10 gr Kaliumpermanganat in 200 cm³ Wasser bis zum Verschwinden der Violettfärbung geschüttelt und nach dem Abfiltrieren des Braunsteins im Extraktionsapparate mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Konzentrieren des Extrakts scheiden sich reichliche Mengen der d,l-Pinocampfersäure (VIII) in festem Zustande ab und können durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt werden. Die bei 185° schmelzende Substanz ist nach der Mischprobe mit der gleich schmelzenden Wallach'schen¹⁾ Säure identisch.

3,667 mgr Subst. gaben 8,11 mgr CO₂ und 2,62 mgr H₂O

C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (VIII)	Ber. C 60,00	H 8,05%
	Gef. „ 60,32	„ 8,00%

Die ätherische Mutterlauge des Extraktes wurde nach dem Abfiltrieren der Dicarbonsäure im Hochvakuum destilliert, wobei etwa 1 gr bei 140—150° (0,3 mm) als zähe Masse übergeht. Durch Behandeln mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in wässerig-alkoholischer Lösung entsteht daraus ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 208° schmilzt und nach der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Semicarbazon der d,l-Pinonsäure aus dem Pinen des amerikanischen Terpentinöls identisch ist.

4,118 mgr Subst. gaben 0,630 cm³ N₂ (731 mm, 19°)

C ₁₁ H ₁₉ O ₃ N ₃	Ber. N 17,42	Gef. N 17,20%
---	--------------	---------------

Über die Zersetzung des aus dem l-Pinocamphon des Ysop-öls gewonnenen Pinocamphyl-trimethylammoniumhydroxyds (III).

Zur Verwendung für diese Versuche kam das durch fraktionierte Destillation des Ysop-öls der Firma Schimmel & Co. gewonnene l-Pinocamphon. Es wurde die zwischen 85—100° (12 mm) siedende Rohfraktion des Öls, die grösstenteils aus l-Pinocamphon besteht, direkt durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Natronlauge ins Oxim verwandelt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit Essigsäure neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes besteht aus dem bei etwa 130° (12 mm) siedenden dickflüssigen Oxim des l-Pino-

¹⁾ A. 346, 236 (1906); für die liebenswürdige Überlassung des Vergleichspräparates sind wir Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. O. Wallach zu grossem Danke verpflichtet.

camphons, das schon von *E. Gildemeister* und *H. Köhler*¹⁾ beschrieben wurde. Dieses wurde in der gleichen Weise wie bei der inaktiven Verbindung ins Pinocamphyl-amin und weiter durch erschöpfende Methylierung ins Pinocamphyl-trimethylammoniumjodid umgewandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther in Form glänzender Blättchen vom Smp. 237° erhalten wurde.

Bei der Zersetzung des daraus gewonnenen Ammoniumhydroxyds III entstand wieder neben einem Kohlenwasserstoff ein Pinocamphyl-dimethylamin VI, das mit Methyljodid ein bei 234° (also nur wenig verschieden vom Ausgangsjodid) schmelzendes Jodid lieferte.

Der Kohlenwasserstoff siedet beim Destillieren über Natrium bei 154—155° und besitzt folgende Daten:

$$d_4^{19} = 0,8616 \quad n_D^{19} = 1,4676 \quad \alpha_D = +27,8 \quad M_D \text{ für } C_{10}H_{16} \text{ (I) ber. 43,51, gef. 43,87.}$$

Dass auch hier ein Gemisch von aktivem α - und δ -Pinen vorliegt, zeigt die Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Kaliumpermanganat. Es liess sich dabei, analog wie oben beschrieben wurde, Pinonsäure und Pinocampfersäure isolieren.

Das Semicarbazon der erhaltenen Pinonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 203°²⁾.

$$5,574 \text{ mgr Subst. gaben } 0,850 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ (729 mm, 17°)} \\ C_{11}H_{19}O_3N_3 \quad \text{Ber. N 17,42} \quad \text{Gef. N 17,22\%}$$

Die Pinocampfersäure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 192°³⁾ und besteht aus einem farblosen Krystallpulver.

$$3,350 \text{ mgr Subst. gaben } 7,30 \text{ mgr CO}_2 \text{ und } 2,42 \text{ mgr H}_2\text{O} \\ C_{10}H_{16}O_4 \quad \text{Ber. C 60,00} \quad \text{H 8,05\%} \\ \text{Gef. „ 60,16} \quad \text{„ 8,08\%}$$

Zürich, Chemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ *Wallach-Festschrift*, Göttingen 1909, S. 414; Ber. von *Schimmel & Cie.*, 1908, I, 119; 1909, II, 125.

²⁾ Nach *Tiemann* und *Semmler*, B. 29, 534 (1896), schmelzen optisch aktive Pinonsäure-semicarbazone zwischen 197° und 211°, nach *E. Gildemeister* und *H. Köhler*, l. c., bei 204°.

³⁾ Nach *Gildemeister* und *Köhler* schmilzt die durch Oxydation des 1-Pinocamphons aus Ysop-öl mit Kaliumpermanganat erhaltene Dicarbonsäure bei 192°, wonach also auch hier Pinocampfersäure vorliegt.

Über das Aufziehen¹⁾ von sauren Wollfarbstoffen des Orange II-Typus

(I. Mitteilung über Färbevorgänge)

von Paul Ruggli und Albert Fischli.

(24. III. 24.)

Wenn über das Wesen der Färbeprozesse auch heute noch verschiedenartige Meinungen einander entgegenstehen, so liegt dies in erster Linie daran, dass diese Vorgänge nicht einheitlich zu erklären sind, indem eine ganze Reihe von Faktoren mitwirkt, deren Einflüsse schwer auseinanderzuhalten sind, da sie sich auch im Einzelfall gegenseitig überlagern können. Ferner sind unsere Kenntnisse über die Textilfasern noch recht lückenhaft, und doch spielt gerade das Fasermaterial eine grundlegende Rolle. So verhält sich der auf Textilfasern fixierte Farbstoff oft anders als der feste oder gelöste; weiterhin kann nicht nur die Waschechtheit, sondern auch die Lichtechtheit eines bestimmten Farbstoffes auf verschiedenen Fasern eine recht abweichende sein, was auf verschiedenartige Bindungsverhältnisse schliessen lässt.

Wir können die Färbevorgänge in einfache und zusammengesetzte einteilen. Während die zusammengesetzten Färbevorgänge (mit Beizen-, Schwefel-, Küpen- und „auf der Faser erzeugten“ Farbstoffen) aus mehreren getrennt zu untersuchenden Operationen bestehen, erscheinen die einfachen Färbevorgänge eben wegen ihrer (scheinbaren) Einfachheit besonders instruktiv. Von dieser letzteren Art existieren allerdings nur drei Fälle: saure Farbstoffe auf Wolle, basische Farbstoffe auf Wolle und substantive Farbstoffe auf Baumwolle (und eventuell Wolle).

Zahlreiche Arbeiten verschiedener Forscher haben zur Aufklärung der Färbeporgänge beigetragen; ihre Anschauungen über die Art der Bindung des Farbstoffes an die Textilfaser lassen sich in folgenden Begriffen zusammenfassen: chemische Bindung, kolloide Adsorption (Oberflächenspannung), feste Lösung, Ausgleich elektrischer Ladungen, Löslichkeit resp. Löslichkeitserschwerung während des Färbens. Auch liesse sich die „mechanische Koagulation“²⁾ noch heranziehen, welche darin besteht, dass eine kolloide Lösung durch Einführen eines rauhen Körpers zur Koagulation gebracht wird. Die genannten Begriffe bilden keine Gegensätze, sondern gehen zum Teil in einander über.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen einzelnen dieser Faktoren, welcher von sehr allgemeiner Bedeutung ist, näher zu untersuchen, nämlich den *Einfluss der Leicht- oder Schwer-löslichkeit*. Bei einer Durchsicht der Literatur kann man nämlich zu der Meinung kommen, es liessen sich die meisten Erscheinungen in der Färberei aus einer Beeinflussung der Löslichkeit allein schon erklären, wirken doch die meisten beim Färben zugesetzten Hilfsstoffe in dem Sinn, dass sie die Löslichkeit der Farbstoffe verringern und letztere dadurch auf die Faser treiben.

Zwei Einflüsse, welche diesem Prinzip der Löslichkeitserschwerung widersprechen, lassen sich leicht erklären: 1. Die Anwendung der Kochtemperatur, vor allem bei Wollfärbungen, wirkt zwar lösend³⁾, bewirkt aber zugleich eine starke Quellung der Wollfaser, welche die Farbstoff-

¹⁾ Der Begriff „Aufziehen“ ist hier im Sinne des Färbers gemeint, also gleichbedeutend mit Anfärben.

²⁾ Vergl. v. B. G. Wiegner, Koll. Z. **30**, 145 (1922).

³⁾ In manchen Fällen lässt man daher die Wolle in der Farbflotte erkalten.

aufnahme begünstigt. 2. Gewisse egalisierend wirkende Zusätze wie Tetracarnit *Sandoz*, Natriumsulfat bei Wollfärbungen, eine Spur Soda bei Baumwollfärbungen sollen eben mit Absicht als „Hemmungen“ wirken und das Aufziehen verlangsamen.

Abgesehen von diesen beiden Faktoren spielt also die Löslichkeitserschwerung eine grundlegende Rolle. Es erschien daher nicht überflüssig, nachzuprüfen, ob sich ausser ihr die Wirkung einer eigentlichen Affinität, sei sie chemischer oder adsorptiver Natur, nachweisen liesse. Dazu wäre es erwünscht, den Einfluss der Löslichkeit einmal auszuschalten oder Stoffe von gleicher Löslichkeit zu untersuchen; doch lässt sich diese Eigenschaft auf dem üblichen Wege nicht sicher bestimmen, da fast alle Farbstoffe, auch die „krystalloiden“, Teilchen verschiedener Dispersität in Lösung senden. Man wird es relativ selten mit völlig einheitlichen „echten“ Lösungen zu tun haben.

Es diene daher folgende Überlegung als Wegweiser: Schwerlösliche Farbstoffe egalisieren meist schlecht, wie aus der Färbereipraxis bekannt ist; das schlechte Egalisieren hängt wieder mit dem raschen Aufziehen zusammen. Wenn also schwerlösliche Farbstoffe rasch aufziehen, war es möglich, dass sich der Einfluss der Löslichkeit vorwiegend zu Beginn der Färberversuche zeigte, während die Wirkung einer besonderen „Affinität“ mehr im weiteren Verlaufe hervorträte. In der Annahme, dass sich Löslichkeit und Affinität in ihren Einflüssen zwar teilweise überlagern, aber doch zeitlich einigermaßen trennen liessen, wurde daher die Geschwindigkeit des Aufziehens für eine Reihe von Farbstoffen experimentell bestimmt.

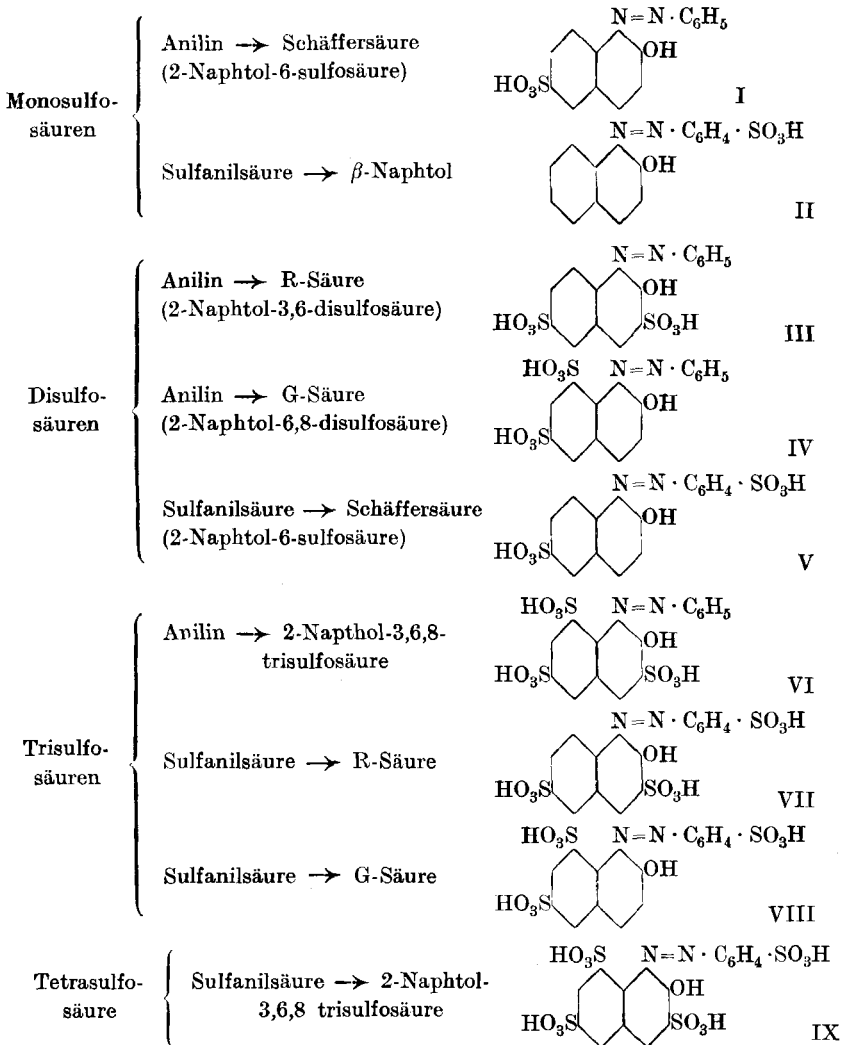
In der vorliegenden Mitteilung werden einige Säurefarbstoffe des Orange II-Typus, Sulfosäuren des Anilin-azo- β -naphthols, in ihrem Verhalten zur Wolle beschrieben und die Frage untersucht, *wie die Aufziegeschwindigkeit und der Aufziehungsgrad*, d. h. die Vollständigkeit des Aufziehens *von der Zahl und Stellung der Sulfogruppen abhängig sind*.

Bekanntlich versetzt man die Natriumsalze der Farbsäuren beim praktischen Färben nicht mit der berechneten Menge, sondern mit einem grossen Überschuss Schwefelsäure, da die Farbsäuren erst dann kräftig auf Wolle aufziehen. Die „elektrische“ Färbetheorie¹⁾ nimmt hierbei an, dass die Wolle durch die Wasserstoffionen der Schwefelsäure positiv aufgeladen wird und daher die negativ geladene Farbsäure aufnimmt. Ohne die Wirkung elektrischer Ladungen, auf die ja schliesslich alle Affinitäts- und Adsorptionsfragen hinauslaufen, bezweifeln zu wollen, bevorzugen wir zurzeit die Auffassung²⁾, dass die überschüssige

¹⁾ Vergl. *Harrison und Gee*, Journ. Soc. Dyers and Col. **27**, 279 (1911); daselbst die frühere Literatur. *Bancroft*, J. Phys. Chem. **18**, 10 (1914); *C. Gillet*, Revue gén. mat. col. **27**, 115, 136, 177 (1922); **28**, 9, 26, 43, 53, 85 (1923).

²⁾ *Seyewetz und Sisley*, Traité des matières colorantes, p. 11; *Sisley*, Revue gén. mat. col. **1902**, 92; *Justin-Muller*, Koll. Z. **4**, 64 (1909); vergl. dagegen *Pelet-Jolivet*, Die Theorie des Färbeprozesses, S. 137 (Dresden 1910).

Schwefelsäure die Löslichkeit der Farbsäure vermindert und somit das Aufziehen begünstigt. — Von dem in der Praxis üblichen Glaubersalzzusatz haben wir abgesehen, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben. Wir untersuchten folgende neun Farbstoffe:



Wir haben die Farbstoffe aus möglichst reinen Ausgangsmaterialien in Form ihrer Natriumsalze dargestellt; sie wurden lufttrocken analysiert und enthielten ausser Krystallwasser etwas Kochsalz, das wegen seiner geringen Menge für die Versuche ohne Belang sein dürfte. Es wurden jeweils äquimolekulare Mengen, umgerechnet auf 100-prozentigen Farbstoff, verwendet.

Die Art des Aufziehens kann von zahlreichen variablen Faktoren abhängen, vom Flottenverhältnis (Verhältnis der Flüssigkeitsmenge zum Fasergewicht), von der Prozentigkeit¹⁾ (Farbstoff : Faser), der Temperatur, der Anwesenheit von Säuren, Alkalien, Salzen und anderen Zusätzen, der Art des Fasermaterials und des Rührens. Alle diese Variablen wurden konstant gemacht bis auf die eine, welche gerade untersucht werden sollte. Während der praktische Färber die Temperatur allmählich steigert, wurde hier bei konstanter Temperatur und zwar bei 100° gearbeitet.

Die experimentelle Bestimmung der Aufziegeschwindigkeit erfolgte derart, dass mit 0,25 Millimol 100-proz. Farbstoff und 2,50 gr Wollgarn in 100 cm³ Wasser plus Säure Färbeversuche im Porzellanbecher in einem elektrisch auf konstante Temperatur geheizten Glycerinbad angesetzt wurden, wobei die Stränge natürlich völlig unter der Flotte gehalten wurden. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde die aufgezoogene Farbstoffmenge bestimmt, indem die in der Lösung zurückbleibende Farbstoffmenge durch Titration mit Titantrichlorid ermittelt und von der Gesamtmenge des Farbstoffs abgezogen wurde. Die Verdünnung wurde durch Rückflusskühlung verhindert. Da je nach Art des Versuches verschiedene Schwefelsäuremengen zugesetzt werden mussten, wurde die Säure für jeden Fall massanalytisch so eingestellt, dass die erforderliche Menge in 5 cm³ enthalten war. Sie wurde mit einer Pipette kurz vor Versuchsbeginn zu 95 cm³ Farbstofflösung zugegeben, deren Konzentration entsprechend so gewählt war, dass erst nach dieser Verdünnung auf 100 cm³ das richtige Verhältnis eintrat. Der Zeitpunkt des Einbringens der Wolle wurde als Versuchsbeginn ($t = 0$) gerechnet. Die zur Probeentnahme dienenden Pipetten waren selbstverständlich auf die betreffende Temperatur geeicht. Über die Art des Rührens und weitere Einzelheiten finden sich Angaben in der Dissertation *A. Fischli*, Basel 1924.

Anfangs hofften wir, mit einem Färbeversuch eine Geschwindigkeitskurve aufnehmen zu können, indem wir zu bestimmten Zeiten kleine Proben der Flotte entnahmen, rasch kolorimetrisch bestimmten und wieder zurückgaben; doch war diese Methode zu ungenau. Nachdem eine Reihe weiterer Möglichkeiten (vgl. die Diss.) geprüft und verworfen war, blieb schliesslich nichts anderes übrig, als jeden Versuch in etwa acht Parallelversuche zu zerlegen, die sich nur durch den Zeitpunkt der Unterbrechung resp. Probeentnahme unterschieden, indem jeder Versuch zur Bestimmung eines Kurvenpunktes diene. Dadurch wurde die Arbeit zwar wesentlich vermehrt, aber der Vorteil erzielt,

¹⁾ Aus Flottenverhältnis und Prozentigkeit ergibt sich der dem Chemiker geläufige Begriff der Konzentration (Farbstoff : Flotte), und zwar der Anfangskonzentration, während die Kolloidchemiker mehr mit der „Gleichgewichtskonzentration“ (Endkonzentration) rechnen. Wir schliessen uns mehr an die Definitionen des technischen Färbens an.

dass sich die Werte gegenseitig kontrollierten und jeder Punkt für sich beliebig rekonstruiert werden konnte. Ausserdem konnten dadurch grössere Mengen Flotte nach der titrimetrischen Methode analysiert werden, was der Genauigkeit zu statten kam.

Die Ergebnisse sind folgende:

5% Schwefelsäure-Überschuss: Verwendet man einen grossen Überschuss Schwefelsäure, nämlich 5% bezogen auf das Wollgewicht, wie dies in Praxis als Maximum gilt, so ziehen sämtliche genannten Farbstoffe bei 100° so rasch auf, dass die Geschwindigkeit kaum zu messen ist.

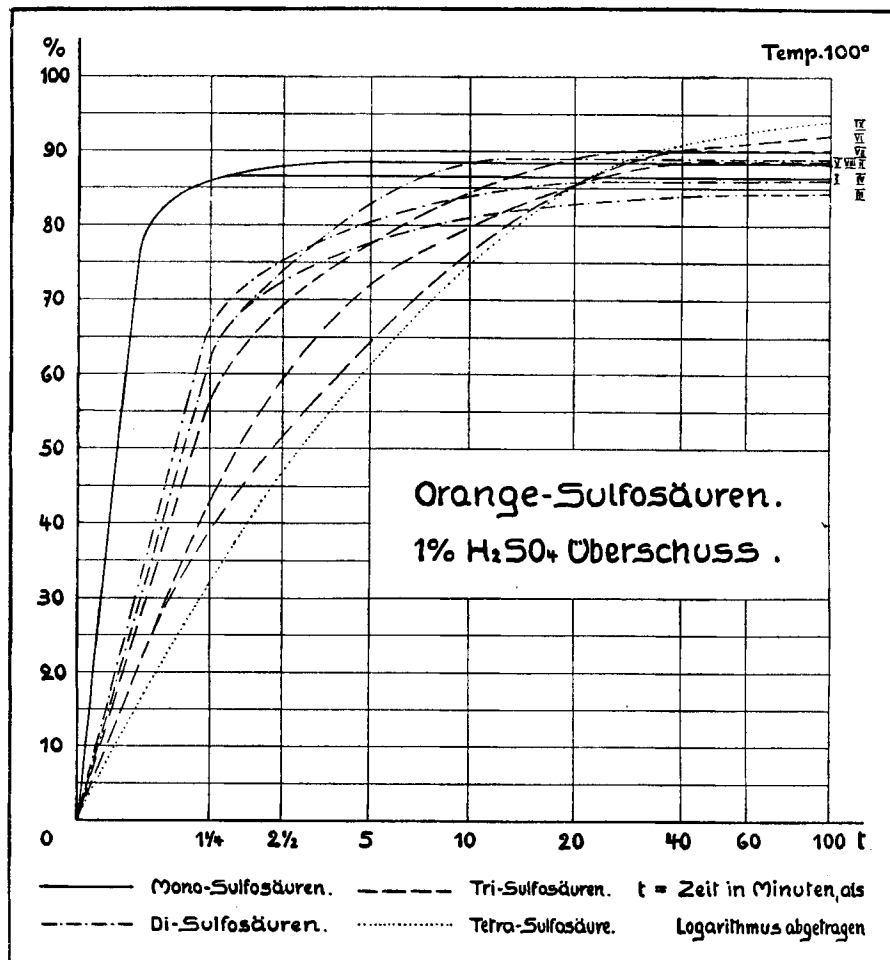


Fig. 1.

1% Schwefelsäure-Überschuss: Es wurde daher eine Versuchsreihe mit 1% überschüssiger Schwefelsäure angestellt, d. h. die

zugesetzten 5 cm³ Säure hatten eine derartige Konzentration, dass sie zunächst einmal genügten, um die Farbsäure in Freiheit zu setzen, und ausserdem einen Überschuss von 1% des Wollgewichtes = 0,025 gr Schwefelsäure enthielten. Die Ergebnisse wurden in einer Kurve dargestellt, indem auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten, auf der Ordinatenachse die zu den betreffenden Zeiten aufgezogenen Mengen Farbstoff in Prozenten des gesamten vorhandenen Farbstoffs angegeben wurden. Deutlicher tritt das Ergebnis hervor, wenn man als Abszisse nicht die Zeit t selber, sondern ihren Logarithmus bezw. den $\log(t + 1)$ abträgt, wie dies in Figur 1 geschehen ist.

Die Aufziehggeschwindigkeit gibt sich in der Steilheit der Kurven wieder. Wenn wir zunächst den ersten Teil aller Kurven betrachten, z. B. beim 2¹/₂ Minuten-Punkt, so finden wir den raschesten Anstieg bei den beiden Monosulfosäuren I und II. Das System ist nach 2¹/₂ Minuten bereits praktisch im Gleichgewicht, indem 86,1 bzw. 87,6% des vorhandenen Farbstoffs aufgezogen sind. *Die Monosulfosäuren ziehen also am raschesten auf.*

Bedeutend flacher verlaufen die Kurven der drei Disulfosäuren III, IV und V, indem sie erst nach etwa 20 bis 30 Minuten in die Horizontale übergehen, was dem eingetretenen Gleichgewicht entspricht; sie ziehen also langsamer auf als die Monosulfosäuren. Noch langsamer ziehen die Trisulfosäuren VI, VII, VIII und *am langsamsten die Tetrasulfosäure IX auf.* Wir können nun auch sagen: „Die leichtest lösliche Säure zieht am langsamsten auf die Faser“, wenn wir die dem Organiker geläufige Vorstellung zugrunde legen, dass mit der Zahl der Sulfogruppen auch die Löslichkeit wächst. Letzteres darf man wohl bei der vorliegenden unter sich vergleichbaren Serie als richtig annehmen; immerhin soll dieser Punkt noch genauer geprüft werden.

Anders werden die Verhältnisse, wenn man das Ende der Kurven betrachtet, welches die grössere oder geringere Vollständigkeit des Aufziehens wiedergibt, die wir als Aufziehungsgrad bezeichnen wollen. Hier erreicht die Tetrasulfosäure IX, obwohl sie am langsamsten aufzog, den höchsten Wert mit 94%. Die drei Trisulfosäuren VI, VII, VIII, welche nach ihrer Aufziehggeschwindigkeit über der Tetrasulfosäure lagen, schliessen sich hinsichtlich des Aufziehungsgrades unten, mit 92,6, 90,3, 88,6% an. Noch tiefer liegen die Endwerte für die Disulfosäuren III, IV, V, wobei allerdings V mit VIII ungefähr zusammenfällt. Die Endwerte der Monosulfosäuren I und II liegen nun aber nicht, wie wir erwarteten, am tiefsten, sondern fallen in den Bereich der Disulfosäuren hinein; auf diese Abweichung wird weiter unten eingegangen werden.

Betrachten wir vorläufig das Ergebnis bei Tetra-, Tri- und Disulfosäuren, so beobachten wir eine gegenseitige Kreuzung der Kurven, indem z. B. die Tetrasulfosäure trotz ihrer Leichtlöslichkeit am vollständigsten aufzieht. Demnach kann das Aufziehen nicht oder nicht

nur durch Schwerlöslichkeit resp. Löslichkeitserschwerung bedingt sein, wie bisweilen angenommen wird, sondern es muss noch ein anderer Faktor mitwirken, den wir als die Affinität des Farbstoffes oder der Sulfogruppe zur Wollfaser bezeichnen.

Bevor auf die Art dieser Affinität eingegangen wird, muss noch das etwas abweichende Verhalten der Monosulfosäuren diskutiert werden. Wir glauben es so erklären zu können, dass eben auch am Schlusse der Kurven kein reiner Einfluss der Affinität, sondern ein gemischter Einfluss von Affinität und Löslichkeit resp. Schwerlöslichkeit vorliegt. Da die Monosulfosäuren durch ihre relative Schwerlöslichkeit stark aus der Reihe herausfallen, so macht sich diese Eigenschaft auch am Ende der Kurven noch geltend und überdeckt den Einfluss der Affinität.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so muss die Unregelmässigkeit verschwinden, wenn man die Löslichkeit vergrössert, was dann naturgemäss bei allen Säuren in gleicher Weise zu geschehen hat, damit die Verhältnisse vergleichbar bleiben. Die Verbesserung der Löslichkeit erfolgt am einfachsten, wenn man auf den Schwefelsäureüberschuss ganz verzichtet.

Versuche ohne Schwefelsäure-Überschuss: Es wurde daher in einer folgenden Versuchsreihe nur das genaue Schwefelsäureäquivalent zugesetzt, welches aus den Natriumsalzen die Farbsäure in Freiheit setzt. Dabei ergaben sich die Kurven der Figur 2, in welcher sich die Monosulfosäuren hinsichtlich ihres Aufziehungsgrades nunmehr sinngemäss unten an die Disulfosäuren anschliessen. Auch aus diesen Kurven geht die *Affinität der Sulfogruppe zur Wolle* hervor.

Es wurden noch weitere Kurven aufgenommen, welche vor allem die Frage, was beim Färben unter „vergleichbaren Bedingungen“ zu verstehen sei, unter verschiedenen Gesichtspunkten variierten. Da sie das oben mitgeteilte Resultat nochmals bestätigten, sei von ihrer Wiedergabe der Kürze halber abgesehen.

Übrigens geht die spezifische Affinität der Sulfogruppe zur Wolle auch aus vergleichenden Prüfungen der Wasserechtheit hervor. Als technisches Beispiel lässt sich das Naphtolgelb S (Dinitronaphtol-7-sulfosäure) anführen; es ist zwar viel leichter löslich als das ähnlich gebaute Martiusgelb (Dinitronaphtol), doch ist Naphtolgelb S viel echter gegen heisses Wasser als dieses. Die leichter lösliche Form haftet also fester an der Faser, was nur durch Affinität der Sulfogruppe zur Wolle erklärt werden kann.

Bei der Seide liegen die Verhältnisse umgekehrt, indem *H. Salvaterra*¹⁾ zeigte, dass mit steigender Zahl der Sulfogruppen die Affinität abnimmt. Dies entspricht der bekannten Erfahrung, dass bei der Seide mehr die „sauren“ Eigenschaften (Affinität zu basischen Farbstoffen), bei der Wolle mehr die „basischen“ Eigenschaften (Affinität zu sauren Farbstoffen) ausgeprägt sind.

¹⁾ M. 34, 279 (1913).

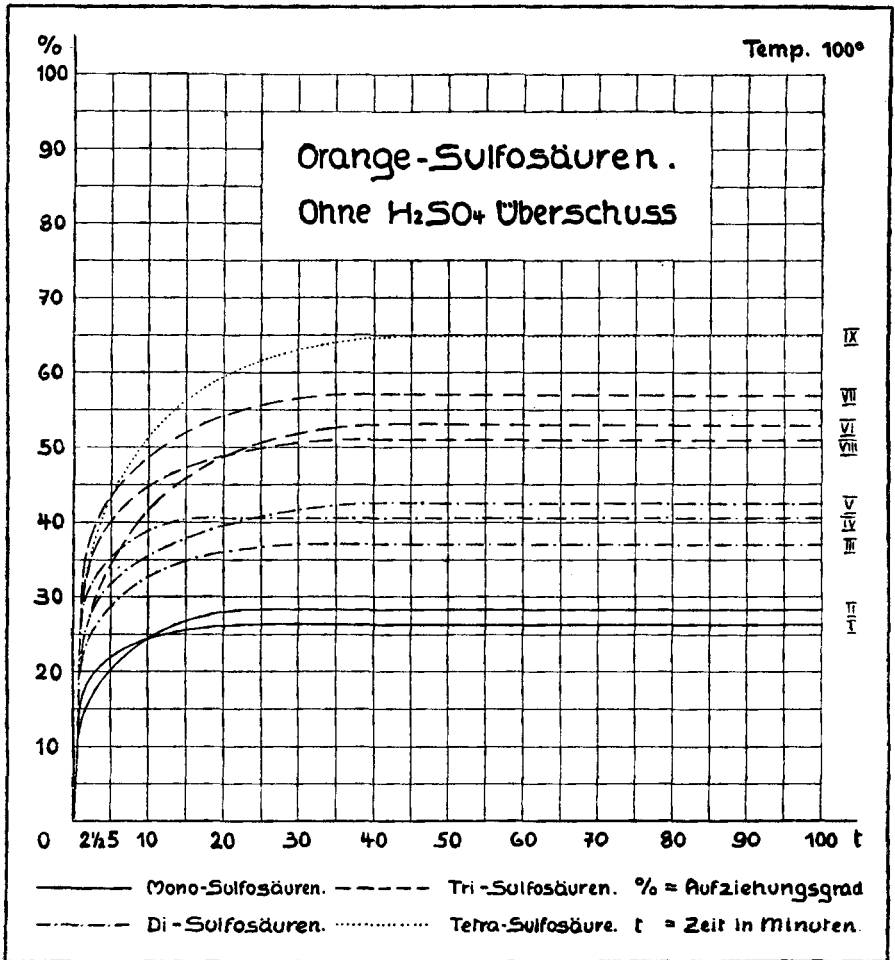


Fig. 2.

Die weitere Frage, ob diese Affinität chemischer oder adsorptiver Natur sei, ist bekanntlich lange ein Gegenstand der Polemik zwischen den Anhängern der chemischen und der physikalischen Anschauung gewesen. Nach neueren Ansichten¹⁾, wonach die Adsorption auf die Wirkung der aus dem Atomgitter herausragenden Valenzkräfte zurückzuführen ist, scheint aber zwischen beiden kein prinzipieller Unterschied mehr vorzuliegen. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch eine neuere Arbeit von *H. Rheinboldt* und *E. Wedekind*²⁾, welche auch bei Anfärbung anorganischer Substrate durch organische Farb-

¹⁾ *F. Haber*, Z. El. Ch. **20**, 521 (1914); *Fajans* und *Beckerath*, Z. ph. Ch. **97**, 480 (1921).

²⁾ Über die Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate, Kolloidchem. Beih. **17**, 115 (1923).

stoffe die Mitwirkung chemischer Valenzkräfte („elektroaffine Adsorption“) nachweisen; im Gegensatz zu früheren Autoren definieren sie hierbei mit Recht nur solche Fälle als eigentliche Färbungen, bei welchen der aufgenommene Farbstoff durch Wasser nicht wieder abgezogen wird.

Was das raschere Aufziehen der niedriger sulfierten Produkte betrifft, so stimmen unsere Ergebnisse mit einigen früheren Beobachtungen von *C. Gillet*¹⁾ sowie *M. Bader*²⁾ überein, von denen wir erst nach Abschluss unserer Versuche Kenntnis erhielten. Was das unvollständigere Aufziehen der niederen Sulfierungsstufen betrifft, so könnte man auch daran denken, dass infolge der grösseren Geschwindigkeit eine mehr oberflächliche Anfärbung der Faser (Appositionsfärbung oder „Krustenbildung“) eintritt, welche das Eindringen weiteren Farbstoffs durch Filterwirkung erschwert. Nach den in Figur 2 dargestellten Kurven halten wir diese an sich durchaus mögliche Auffassung nicht für das Entscheidende, hoffen aber auf die Frage nochmals zurückkommen zu können.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche über den Einfluss der Sulfogruppen auf das Aufziehen sei noch auf eine soeben erschienene Arbeit von *W. Meuly*³⁾ hingewiesen, in welcher der Einfluss der Sulfogruppen auf die Farbnuance und die Echtheitseigenschaften behandelt wird.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie* und der *Chemischen Fabrik vorm. Sandoz* in Basel sprechen wir für die Überlassung der Ausgangsmaterialien unsern besten Dank aus.

Experimenteller Teil.

a) Die Farbstoffe.

Die Farbstoffe wurden unter Anwendung eines kleinen Überschusses der Azokomponente dargestellt und mit festem oder gelöstem Kochsalz gefällt, teilweise auch aus Kochsalzhaltigem Wasser umkrystallisiert; sie waren orangerot bis rot und gut krystallisiert. Bei der Bestimmung des Reinheitsgrades wurde das Ergebnis der Titration mit Titantrichlorid zugrunde gelegt; der Wassergehalt wurde durch Erhitzen, der Kochsalzgehalt durch Fällern mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung bestimmt.

Auch wo die Umschlagsfarbe als gelblich angegeben ist, war der Endpunkt der Titration leicht zu erkennen, da der Umschlag vom Orange der verdünnten Farbstofflösung zum grünstichigen Gelblich ebensoleicht zu erkennen war wie der Umschlag einer Methylorangefärbung. Die mehrfach wiederholten Titrations stimmten auf ca. 0,5% des absoluten

¹⁾ Revue gén. mat. col. 3, 157 (1899); 4, 307 (1900).

²⁾ *Marcel Bader*, Thèse, Contribution à l'étude du phénomène de la teinture“ (Atar, Genf, 1917).

³⁾ *Helv.* 6, 931 (1923); Diss. *W. Meuly* (bei Prof. *Fierz*) „Über den Einfluss der Sulfogruppe in Azofarbstoffen usw.“ E. T. H. Zürich 1923.

Wertes überein. Nähere Angaben über die Ausführung der Titration finden sich in der folgenden Mitteilung.

Sulfo- säure	No.	Formel	% Gehalt an reinem Farbstoff	% NaCl	% H ₂ O	$\frac{1}{4}$ Millimol 100-proz. Farbstoff entsprechen	Titration und Umschlagsfarbe
Mono-	I	Anilin \rightarrow Schäffersäure	90,3	3,88	3,76	0,0969 gr	langsam, schwach fluorescierend
	II	Sulfanilsäure \rightarrow β -Naphтол	82,0	0,91	16,9	0,1067 gr	langsam, rosa-farblos
Di-	III	Anilin \rightarrow R-Säure	75,1	3,98	17,3	0,1505 gr	sehr langsam, gelblich-farblos
	IV	Anilin \rightarrow G-Säure	78,8	0,15	18,0	0,1434 gr	sehr gut, gelblich
	V	Sulfanil- \rightarrow Schäffersäure	81,2	0,04	17,3	0,1392 gr	langsam, farblos
Tri-	VI	Anilin \rightarrow Naphтолtris.	76,5	12,65	10,5	0,1810 gr	gut, farblos
	VII	Sulfanil- \rightarrow R-Säure	73,5	2,44	21,2	0,1883 gr	sehr langsam, gelblich
	VIII	Sulfanil- \rightarrow G-Säure	65,5	14,75	17,7	0,2114 gr	sehr gut grünlichgelb
Tetra-	IX	Sulfanil- \rightarrow Naphтолtris.	78,3	7,64	12,7	0,2094 gr	gut, gelb

b) Ausführung der Färbeversuche und Messung der Aufziehggeschwindigkeit.

Als Beispiel für die Ausführung der Färbeversuche und Geschwindigkeitsmessungen sei nur ein Versuch mit der Monosulfosäure I beschrieben. Der Farbstoff war 90,3-proz., das Molekulargewicht 350; um 0,25 Millimol 100-proz. Farbstoff zu haben, waren also 0,0969 gr erforderlich. Es wurden 0,969 gr zu 950 cm³ (resp. aus experimentellen Gründen 1,020 gr zum Liter) gelöst und je 95 cm³ = 0,25 Millimol in 10 Porzellanbecher von 6 cm Weite und 12 cm Höhe hineinpipettiert. Die Becher tauchten zur Hälfte in das angeheizte Glycerinbad und waren mit Rundkolben bedeckt, die von kaltem Wasser durchströmt wurden und erfahrungsgemäss zur Kondensation der Dämpfe ausreichten. Nach eingetretenem Kochen wurden mit einer Pipette 5 cm³ heisse Schwefelsäure eingetragen. Dieselbe war im Vorrat für Monosulfosäuren dargestellt durch Auffüllen von 15,2 cm³ n. Schwefelsäure zu 100 cm³ und enthielt dann 0,25 Milliäquivalent sowie ein Plus von 0,025 gr H₂SO₄, entsprechend 1% des Fasergewichts.

Nach raschem Umrühren wurden sofort 2,50 gr Wollstrang (1 m wog 0,2058 gr) eingeführt und völlig untergetaucht. Das technisch übliche vorherige Einnetzen musste unterbleiben, da sonst unbekannte Mengen Wasser mit eingeschleppt werden; ein Wägen dieses anhaftenden

Wassers wäre ebenfalls untunlich, da es hierbei erkalten und dann die Flottentemperatur beeinflussen würde. Der Strang wurde daher zwecks guter Benetzung 2,5 Minuten mit dem Glasstab umgerührt; da hierbei der Rückflusskühler vorübergehend abgenommen werden musste, wurde die in 2,5 Minuten bei 100° eintretende Verdunstung experimentell bestimmt (5 cm³), ferner bei jeder Versuchsreihe durch Blindversuche ohne Wolle titrimetrisch kontrolliert und dann rechnerisch ausgeschaltet. Nur bei den kürzesten Versuchen von 1,25 Minuten wurde die für diese Zeit geltende Verdunstungsgrösse eingesetzt. Als Versuchsbeginn wurde das Einlegen der Wolle betrachtet und nach genau gemessenen Versuchszeiten (1,25', 2,50', 5', 10', 20', 40', 60', 100') 50 cm³ der Lösung zur Titration abpipettiert.

Die Versuche mit Disulfosäuren wurden mit 5 cm³ einer Schwefelsäure ausgeführt, welche durch Verdünnen von 20,2 cm³ Normalsäure zu 100 cm³ dargestellt war, entsprechend 0,5 Milliäquivalent plus 1% (auf das Wollgewicht bezogen) Überschuss. Für Trisulfosäuren wurden 25,2, für die Tetrasulfosäure 30,2 cm³ n. H₂SO₄ zu 100 cm³ aufgefüllt und jeweils 5 cm³ zu 95 cm³ Farbstofflösung gegeben.

c) *Titrationen.*

Versuche mit 1% Säureüberschuss: Aus dem für 50 cm³ Flotte gefundenen Verbrauch an Titanlösung wurde unter Berücksichtigung der beim anfänglichen Rühren eingetretenen Verdunstung der Farbstoffgehalt der Gesamtflotte am Ende der verschiedenen Einzelversuche bestimmt und vom anfänglichen Farbstoffgehalt der Flotte bezw. dem aus Blindversuchen ermittelten Werte (beide Werte waren identisch) subtrahiert. Der aufgezogene Farbstoff wurde in Prozenten des anfangs vorhandenen Gesamtfarbstoffs ausgedrückt; die Werte finden sich in folgender Tabelle:

Farbstoff	1¼'	2½'	5'	10'	20'	40'	60'	100'
I	86,0	86,1	86,5	86,9	86,5	87,1		
II	86,0	87,6	88,4	88,4	88,4			
III	62,0	72,4	77,6	79,3	82,0	84,5	84,3	
IV	66,2	74,8	79,3	81,5	85,8	86,2	86,1	86,8
V	62,0	72,0	82,9	83,9	89,0	89,0	89,0	89,0
VI	39,2	53,7	63,1	75,7	85,5	90,1	90,7	92,6
VII	56,9	67,2	77,4	83,5	88,8	90,1	90,3	
VIII	42,0	64,6	69,8	79,5	85,2	87,8	87,5	88,6
IX	32,8	49,0	60,3	73,4	85,1	90,7	92,6	94,1

Die Kurven wurden wiederholt aufgenommen; die hierbei auftretenden Schwankungen der Werte waren gering und für Lage und Gestalt der Kurve belanglos.

Versuche ohne Säureüberschuss: Die nur mit den äquivalenten Mengen Schwefelsäure versetzten Farbstoffe gaben folgende prozentische Werte für das Aufziehen:

Farbstoff	1¼'	2½'	5'	10'	20'	40'	60'	100'
I	17,3	19,2	22,0	24,5	26,0	26,7	27,0	26,7
II	14,5	18,4	22,5	26,0	28,5	26,5	27,8	28,5
III	23,0	26,6	28,5	32,0	34,5	37,3	37,0	36,9
IV	29,0	32,7	35,5	38,6	40,7	40,7	40,1	41,1
V	24,5	28,1	31,5	35,6	39,2	42,6	43,0	42,6
VI	24,5	27,3	30,5	41,9	84,2	52,3	53,8	52,7
VII	31,4	39,0	42,6	48,5	54,6	56,5	57,0	57,2
VIII	30,2	35,5	40,2	44,7	48,9	50,2	52,2	51,7
IX	27,8	35,2	42,5	51,7	57,8	65,0	65,0	64,7

Abziehversuch mit Dinitronaphtolfarbstoffen: 3-proz. Färbungen von Martiusgelb und Naphtolgelb S, in üblicher Weise sauer auf Wollstoff gefärbt, wurden mehrmals mit destilliertem Wasser ausgekocht. Die Färbung von Martiusgelb wurde hierbei fast vollständig abgezogen, während die mit Naphtolgelb S hergestellte nur geringe Veränderung zeigte.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die analytische Bestimmung von Farbstoffen in Flotten

(II. Mitteilung über Färbevorgänge)

von **Paul Ruggli** und **Albert Fischli**.

(24. III. 24.)

Da wir anlässlich der vorhergehenden und folgenden Arbeit einige tausend Farbstoffbestimmungen in Flotten auszuführen hatten, haben wir die meisten quantitativen Methoden¹⁾ auf ihre Brauchbarkeit geprüft und möchten im folgenden unsere Erfahrungen hierüber kurz zusammenfassen. Es kommen folgende Methoden in Betracht:

1. Bestimmung durch vergleichende Ausfärbung. Diese Methode besteht darin, dass man das zu prüfende Farbstoffmuster bzw. die Lösung nach einem genau feststehenden Färbeverfahren auf eine gewogene Menge Fasermaterial aufziehen lässt und die Ausfärbung nach dem Trocknen mit einer nach demselben Verfahren hergestellten Skala bekannter Standardfärbungen eines Originaltyps vergleicht, welcher seinerseits entweder chemisch rein ist oder wenigstens einem bekannten Prozentgehalt entspricht. Der Vergleich geschieht durch Betrachtung mit blossem Auge²⁾ und ist bei der tech-

¹⁾ Vergl. auch *L. Pelet-Jolivet*, die Theorie des Färbeprozesses, S. 46 (Dresden 1910).

²⁾ Bei gelben Farbstoffen kann man bestimmte Mengen Blau mitfärben, da die Grün-Nüancen leichter zu beurteilen sind.

nischen Untersuchung der Farbstoffe die gebräuchlichste Methode. Die Genauigkeit wird von *Brown* und *Jordan*¹⁾ auf 5–10% des absoluten Wertes geschätzt. Für industrielle Zwecke ist das Verfahren völlig ausreichend, da Unterschiede, welche in der Ausfärbung nicht mehr zu sehen sind, für die Bewertung des Farbstoffes belanglos sind. Die Methode war für unsere Zwecke jedoch nicht genau genug und versagt namentlich dann, wenn die ausfallenden Zusätze (Säuren, Salze usw.) verschieden sind, wie es bei unseren Versuchen der Fall war. Das Verfahren ist übrigens neuerdings in etwas anderer Form auch für wissenschaftliche Bestimmungen verwendet worden; so betrachtet *Auerbach*²⁾ die Ausfärbungen durch ein Farbfilter, welches die komplementäre Farbe besitzt; das entstehende Grau vergleicht er mit Graukarten bestimmter Absorption des *Ostwald'schen* Farbatlas. Dass man den auf die Faser aufgezogenen Farbstoff auch chemisch bestimmen kann, haben *Knecht* und *Hibbert*³⁾ sowie *Salvaterra*⁴⁾ gezeigt.

2. Kolorimetrische Bestimmung⁵⁾. Der kolorimetrische Vergleich mit einer Standardlösung desselben Farbstoffs ist bisher am häufigsten verwendet worden, obwohl die meisten Autoren auf seine Mängel hinwiesen. Ganz abgesehen von der raschen Ermüdung des Auges und seiner geringen Empfindlichkeit für Unterschiede der Farbstärke⁶⁾ namentlich bei tieferfarbigen Lösungen empfiehlt sich die kolorimetrische Bestimmung nur für völlig klare Lösungen und gibt daher namentlich bei Baumwollfarbstoffen oft ungenügende Resultate. Auch sind Flotten, welche bereits mit Fasermaterial in Berührung waren, selten ganz klar und erscheinen im Kolorimeter relativ zu hell. Bisweilen finden sich Abweichungen vom *Beer'schen* Gesetz⁷⁾ sowie Abhängigkeit der Farbstärke vom Gehalt an Säure, Alkali oder Salz, so dass man ungefähr gleich starke Lösungen vergleichen muss, welche möglichst gleichartige Zusätze enthalten. Endlich findet bisweilen bei polydispersen Farbstoffen eine Veränderung der Nuance während des Färbens statt. *W. Suida*⁸⁾, *E. Knecht*⁹⁾, *A. Binz* und *G. Schröter*¹⁰⁾, *Briggs* und *Bull*⁷⁾ raten daher vom Gebrauch des Kolorimeters ab, während *G. v. Georgievics*¹¹⁾, *W. Biltz*¹²⁾ und *K. Utescher*¹³⁾ seine Anwendung befürworten. *L. Pelet*¹⁴⁾ beschränkt seinen Gebrauch auf frische Farbstofflösungen. Bei einer Reihe von Bestimmungen, die wir zur Information vornahmen, waren Schwankungen bis zu 10% des

¹⁾ Journ. Soc. Dyers and Col. **39**, 204 (1923).

²⁾ Koll. Z. **29**, 191 (1921); **30**, 166 (1922).

³⁾ Journ. Soc. Dyers and Col. **1904**, 3; **B. 38**, 3318 (1905).

⁴⁾ M. **34**, 278 (1913).

⁵⁾ Vergl. u. a. den Aufsatz „Colorimetrie“ von *G. Reddelien*, *Houben-Weyl's* Handbuch **1**, 253.

⁶⁾ Es wird daher Betrachtung durch ein Farbfilter der Komplementärfarbe empfohlen.

⁷⁾ *Briggs* und *Bull*, J. phys. Chem. **26**, 850 (1922); daselbst frühere Literatur.

⁸⁾ M. **25**, 1107 (1904).

⁹⁾ B. **36**, 166 (1903); **37**, 1549, 3479 (1904).

¹⁰⁾ B. **36**, 3008 (1903).

¹¹⁾ Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 216 (1903).

¹²⁾ B. **38**, 2965 (1905).

¹³⁾ Diss. Göttingen, S. 12, 50 (1905).

¹⁴⁾ „Die Theorie des Färbeprozesses“, Dresden 1910, S. 47.

absoluten Wertes keine Seltenheit. Für fortlaufende Bestimmungen, bei denen keine zu hohe Temperatur herrscht, wird auch das Eintauchkolorimeter von *A. L. Bernoulli*¹⁾ in Betracht kommen. *H. Freundlich* und *G. Losev*²⁾ bestimmen den Farbstoffgehalt mit einem *Vierordt*'schen Spektralphotometer und geben als Fehlergrenze 5% an. Neuerdings bestimmt *P. Dosne*³⁾ unter dem Spektroskop die Höhe der Flüssigkeitssäule, bei welcher das charakteristische Absorptionsspektrum deutlich erscheint. Die Anwendung der *Ostwald*'schen Farbnormen zur Verfeinerung kolorimetrischer Bestimmungen beschreibt *F. V. v. Hahn*⁴⁾.

3. Bestimmung durch gegenseitige Fällung von Farbstofflösungen. Das Verfahren schliesst an die bekannte Pikratbildung der Amine an und beruht darauf, dass viele saure und substantive Farbstoffe mit basischen Farbstoffen schwerlösliche Niederschläge geben. Es wurde zuerst von *Knecht*⁵⁾ und *Rawson*⁶⁾ angewandt und besonders von *Pelet* und *Garuti*⁷⁾ verallgemeinert und weiter ausgebaut. Auch andere Autoren⁸⁾ erhielten nach dieser Methode gute Resultate, sofern die Fällung einigermaßen vollständig und die Nuance der beiden Farbstoffe genügend verschieden war. Die Lösungen werden hierbei empirisch aufeinander eingestellt; der saure Farbstoff soll in der Regel in den basischen einlaufen⁹⁾. Da die Ausfällung nur selten vollständig ist, wird der Punkt der maximalen Ausfällung durch Tüpfelprobe ermittelt. Für geeignete Fälle wird die Genauigkeit auf etwa 2,5% angegeben. Einige Autoren fassen den Vorgang als chemische Salzbildung, andere als Ausflockung entgegengesetzt geladener Kolloide auf¹⁰⁾. Abgesehen davon, dass die Methode nur für besonders ausgesuchte Farbstoffpaare praktisch verwendbar ist, versagt sie nach *Pelet*¹¹⁾ bei grösseren Elektrolytzusätzen und kam daher für unsere Zwecke nicht in Betracht.

4. Titration durch Bestimmung der Leitfähigkeit. Diese Bestimmung, welche sich an ein von *P. Dutoit*¹²⁾ angegebenes Verfahren anschliesst, beruht auf derselben Grundlage wie das vorhergehende, bestimmt aber das Ende der Reaktion durch das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit.

Die bisher erwähnten Methoden setzen alle voraus, dass bereits eine bekannte Farbstofflösung zur Verfügung steht, auf welche man sich beziehen kann; sie sind daher als relative Methoden anzusehen. Ihnen gegenüber bestehen die absoluten Methoden in der chemischen Be-

1) Arch. Gen. [4] **43**, 1 (1907).

2) Z. ph. Ch. **57**, 386 (1906).

3) Bull. Soc. ind. Mulhouse **88**, 73 (1922); C. **1922**, IV, 319.

4) Z. ang. Ch. **54**, 366 (1923); vergl. auch *Adler*, Berliner klin. Wochenschr. **1922**, 1942.

5) Ch. Z. **12**, 857 (1888).

6) Journ. Soc. Dyers and Col. **1888**, 82; *Kay* und *Appleyard*, ebenda.

7) Bull. soc. vaud. Sc. nat. **1907**, 1. *Pelet*, Theorie d. Färbeprozesses, S. 49.

8) Vergl. u. a. *Bänziger* und *Vlies*, Journ. Soc. Dyers and Col. **1899**, 148; *Seyewetz*, Revue gén. mat. col. **1901**, 44; *Buxton* und *Teague*, Koll. Z. **2**, II, Suppl.-Heft 47. *Wo. Ostwald*, Praktikum der Kolloidchemie, IV. Aufl., 149 (Dresden 1922); *Salvaterra*, M. **34**, 278 (1913); *Brown* und *Jordan*, Journ. Soc. Dyers and Col. **39**, 203 (1923).

9) *Brown* und *Jordan*, Journ. Soc. Dyers and Col. **39**, 265 (1923).

10) Vergl. hierzu *Zsigmondy*, Kolloidchemie, III. Aufl., S. 80, 82.

11) Theorie des Färbeprozesses, S. 52.

12) J. Ch. phys. **8**, 12 (1910); *Pelet*, Theorie des Färbeprozesses, S. 53; vergl. auch die neueren Arbeiten von *W. D. Treadwell* über elektrometrische Titration. Über elektrometrische Endpunktbestimmung bei Titrationen vergl. weiter unten.

stimmung einer charakteristischen Gruppe. Neben wenigen oxydimetrischen und gewichtsanalytischen Methoden ist die *massanalytische Bestimmung der Azogruppe durch Reduktion* die wichtigste.

Die älteste Methode beruht auf der Verwendung von Stannochlorid¹⁾; da aber in diesem Falle die Reduktion zum Amin langsam verläuft, ist stets ein Überschuss des Reduktionsmittels zu verwenden, welcher nachher zurückeritriert wird, weshalb die Methode heute als veraltet zu bezeichnen ist. Ebenfalls zu langsam verläuft nach *Haller* und *Russina*²⁾ die Reduktion mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von etwas Palladochlorid. Als gute Reduktionsmittel wirken hingegen Titanosalze und Hydrosulfit.

5. Bestimmung der Azogruppe mit Titanosalzen. Nach *E. Knecht*³⁾ und *E. Hibbert* werden Azo-, Nitro- und Chinogruppe in heisser verdünnter saurer Lösung durch Salze des dreiwertigen Titans quantitativ reduziert, wobei der Luftsauerstoff durch einen Kohlendioxidstrom eliminiert wird. Die Einstellung der Titanlösung erfolgt kalt mit Eisenalaun bzw. oxydiertem *Mohr'schen Salz* und Kaliumrhodanid, oder heiss mit einer bekannten Methylenblaulösung; auch reines p-Nitranilin kann zur Einstellung verwendet werden. Die elektrometrische Einstellung mit Permanganat oder Dichromat beschreiben *Hendrixon* und *Verbeck*⁴⁾. Die Farbstoffe werden in salzsaurer, schwefelsaurer⁵⁾ oder weinsaurer⁶⁾ Lösung kochend titriert und dienen als ihr eigener Indikator. Weinsäure und besonders Flussäure sowie andere mehrwertige Säuren wirken nach *J. Piccard*⁷⁾ als gute Katalysatoren. Die von zahlreichen Autoren⁸⁾ angewandte Reaktion kann bei schwer reduzierbaren Farbstoffen mit überschüssigem Titanosalz ausgeführt werden. Was die Rücktitration des Überschusses betrifft, so haben wir jedoch mit der Anwendung von Ferrisalz und Kaliumrhodanid (in der Kälte) keine günstigen Erfahrungen gemacht, indem wir, wie *M. Bader*⁹⁾, oft ein ganz allmähliches Auftreten einer Rotbraunfärbung beob-

¹⁾ Lit. vergl. in der Diss. von *A. Fischli*.

²⁾ Koll. Z. **30**, 249 (1922).

³⁾ Journ. Soc. Dyers and Col. **1903**, 169; **1905**, 11, 285; B. **36**, 166, 1549 (1903); **38**, 3319 (1905); **40**, 3821 (1907); **43**, 3455 (1910); New reduction methods in volumetric analysis, London 1910; Z. ang. Chem. **26**, 734 (1913).

⁴⁾ Am. Soc. **44**, 2382 (1922).

⁵⁾ *English*, Journ. Ind. and Engineer. Chem. **12**, 994 (1920).

⁶⁾ Weinsäure empfiehlt sich u. a. bei den durch Salzsäure fällbaren Farbstoffen, doch kann oft auch ohne Rücksicht auf eine Fällung stark sauer titriert werden; andernfalls ist die Rücktitration vorzuziehen.

⁷⁾ B. **42**, 4341 (1910); vergl. auch *Pummerer* und *Gassner*, B. **47**, 1501 (1914).

⁸⁾ Z. B. *Sichel*, Diss. Berlin, S. 42 (1904); *Utescher*, Diss. Göttingen (1905); *Salvaterra*, M. **34**, 258 (1913); *M. Bader*, Phénomène de la teinture, Thèse, Lausanne 1917, S. 98; *van Duin*, Chem. Weekbl. **16**, 1111 (1919); *Florentin* und *Vandenberghé*, Bl. [4] **27**, 158 (1920); *Thornton* und *Chapman*, Am. Soc. **43**, 91 (1921); *Rathsburg*, B. **54**, 3183 (1921); *Haller* und *Russina*, Koll. Z. **30**, 249 (1922); *Callan* und *Henderson*, C. **1920**, IV, 110; **1922**, IV, 613.

⁹⁾ Thèse (vergl. Anm. 8), S. 98.

achteten, welche anscheinend auf einer Oxydation der Spaltungsprodukte (o-Aminophenole etc.) zu chinoiden resp. indophenolartigen Körpern beruht. Wir bevorzugen daher da, wo eine Rücktitration überhaupt nötig ist, die bequeme Anwendung einer bekannten Menge überschüssiger Methylenblaulösung nach den Angaben von *Salvaterra*¹⁾ und *Bader*²⁾ und Beendigung der Titration mit Titantrichlorid. *Jones* und *Lee*³⁾ titrieren das überschüssige Titanosalz mit Ferrisalz ohne Indikator nach elektrometrischen Methoden zurück, doch erscheint uns die Methylenblaumethode weit einfacher.

Die Titanmethode ist auch für fertige Ausfärbungen⁴⁾ auf Baumwolle, Wolle und Seide anwendbar.

6. Bestimmung der Azogruppe mit Hydrosulfit. Die Reduktionskraft des Natriumhydrosulfits wurde ursprünglich zur Bestimmung von Indigo⁵⁾ benutzt und 1912 von *Grandmougin* und *Havas*⁶⁾ zur quantitativen Reduktion von Azofarbstoffen in möglichst schwach saurer Lösung vorgeschlagen. Die Hydrosulfitlösung kann alkalisch 4—5 Stunden aufbewahrt werden. Die Autoren setzen sie bei Zimmertemperatur unter Luftausschluss⁷⁾ zur angesäuerten Farbstofflösung. *Franzen* und *Stieldorf*⁸⁾ haben die nach der Gleichung $R \cdot N = N \cdot R' + 2Na_2S_2O_4 = R \cdot NH_2 + R' \cdot NH_2 + 4NaHSO_3$ verlaufende Reaktion genauer untersucht. Die praktische Schwierigkeit lag in der raschen Zersetzung der Hydrosulfitlösungen⁹⁾, die bekanntlich zu Thiosulfat und Bisulfit führt. Wir versuchten daher, anschliessend an eine Methode von *Bruhns*¹⁰⁾ zur Bestimmung des Hydrosulfits, dieses in fester feinpulveriger Form allmählich aus einem Wägeröhrchen zu der mit Xylol überschichteten Farbstofflösung hinzuzugeben, also gewissermassen mit festem Hydrosulfit zu titrieren, erhielten aber keine brauchbaren Resultate.

Zweckmässiger ist die von verschiedenen Autoren angegebene Verwendung haltbarer Hydrosulfitpräparate. Die naheliegende Verwendung der Formaldehydsulfoxylate (Rongalit, Hydrosulfit NF usw.) ist nach *Siegmund*¹¹⁾ sowie *Haller* und *Russina*¹²⁾ unzweckmässig; auch

¹⁾ Ch. Z. **38**, 90 (1914).

²⁾ Thèse (vergl. Anm. 8, Seite 510), S. 98.

³⁾ Journ. Ind. and Engineer. Chem. **14**, 46 (1922).

⁴⁾ *Knecht* und *Hibbert*, Journ. Soc. Dyers and Col. **1904**, 3; *Salvaterra*, M. **34**, 278 (1913).

⁵⁾ Vergl. das Buch „Indigo rein B. A. S. F.“

⁶⁾ Ch. Z. **36**, 1167 (1912). Vergl. auch die früheren Arbeiten von *Grandmougin*, B. **39**, 2494, 3561, 3929 (1906); J. pr. [2] **76**, 124 (1907).

⁷⁾ Die Apparatur ist ähnlich wie beim Titanverfahren; sie wird hier von Leuchtgas durchspült.

⁸⁾ J. pr. [2] **76**, 467 (1907).

⁹⁾ *K.* und *E. Jellinek*, Z. ph. Ch. **93**, 325 (1919); *Ahrens'* Sammlung „Das Hydrosulfit“.

¹⁰⁾ Z. ang. Ch. **33**, 92 (1920).

¹¹⁾ M. **33**, 1432 (1912).

¹²⁾ Koll. Z. **30**, 249 (1922).

in der Siedehitze verläuft ihre Einwirkung zu langsam. Sehr gut geeignet sind nach *Siegmund*¹⁾ die labileren Ketonverbindungen, deren Haltbarkeit andererseits eine genügende ist. So können wir bestätigen, dass eine mit Aceton und Ammoniak versetzte Lösung ihren Titer in Wochen nur wenig ändert. *Lumière* und *Seyewetz*²⁾ empfehlen einen Zusatz von Methylamin. Nach *Siegmund* arbeitet man in weinsaurer Lösung bei 70—80° und kann ausser Azofarbstoffen Nitro- und Triphenylmethanfarbstoffe titrieren; bei unscharfem Umschlag wird eine bekannte Indigolösung zugesetzt.

Vergleich der Hydrosulfit- und Titanmethode. Da für uns nur die beiden letztgenannten Methoden in Betracht kamen, haben wir sie hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur Titration von Azofarbstoffen miteinander verglichen. Die Bestimmungen mit Hydrosulfit wurden nach den Angaben von *Siegmund* ausgeführt; anstatt den Luftsauerstoff durch Übersichten mit Paraffinöl auszuschliessen, haben wir die Apparatur unter schwachen Wasserstoffdruck gesetzt. Nach *Siegmund* muss bei der Titration grosses Gewicht auf langsamen, stufenweisen Zusatz der Hydrosulfitlösung gelegt werden. Bei unseren Versuchen mit Orange II von bekanntem Gehalt erhielten wir stimmende Resultate, doch wurde auch bei vorsichtigstem Arbeiten zum Schluss stets eine Trübung von Schwefel bemerkt, welche darauf schliessen lässt, dass die Selbstzersetzung des Hydrosulfits unter Bildung von Thiosulfat wenigstens gegen Ende der Reaktion merklich wird. Bei Titrationsversuchen mit Chrysophenin konnte wegen starker Schwefelabscheidung kein brauchbares Resultat erhalten werden. In der Tat geben die genannten Autoren keinen eigentlichen Baumwollfarbstoff als Beispiel an; *Siegmund* erwähnt einen Disazofarbstoff, der aber zu den Säurefarbstoffen gehört; die Methode scheint, auch nach einer Bemerkung von *Grandmougin* und *Havas*³⁾, vorwiegend für saure Azofarbstoffe geeignet zu sein.

Wir halten daher nach unseren Erfahrungen die Titanmethode nach *Knecht* für die bessere, da sie einen grösseren Geltungsbereich hat, rascher und mit geringeren Vorsichtsmassregeln ausführbar ist. Die unter schwachem Wasserstoffdruck stehende, etwa 0,1-normale Lösung wurde mit 0,1-n. Ferrisalzlösung eingestellt, wobei wir an Stelle der kalten Titration mit Rhodanid-Indikator in der Siedehitze ohne Indikator arbeiteten. Bei grossem Salzsäureüberschuss ist die Gelbfärbung der Ferrilösung so intensiv, dass der Umschlag von gelb nach farblos ausgezeichnet zu sehen ist.

Die Farbstofftitrationen wurden in der Regel mit 50 cm³ Lösung in einer *Volhard*'schen Vorlage ausgeführt, in deren Öffnung die Kapillare des seitlich angebrachten Bürettenhahnes einige cm weit ohne besonderen

¹⁾ M. 33, 1432 (1912). ²⁾ Bl. [3] 33, 931 (1903).

³⁾ Diss. Göttingen 1905, S. 17.

Verschluss hineinragte, während durch den seitlichen Ansatz ein lebhafter Kohlendioxydstrom eingeleitet wurde. Die Titrationsen wurden womöglich stets direkt ausgeführt, andernfalls mit überschüssigem Titanosalz unter Rücktitration mit Methylenblau oder Ferrisalz. Eine Angabe von *Utescher*¹⁾, wonach bei Gegenwart von Kaliumrhodanid mit Ferrisalz in heisser saurer Lösung zurücktitriert werden könne, dürfte wohl auf Irrtum beruhen, da unter diesen Bedingungen aus der Rhodanwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff entsteht; es konnten auch tatsächlich bei diesbezüglichen Versuchen keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden.

Derselbe Autor findet (Diss. S. 18) bei Benzopurpurin 4 B eine merkwürdige Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Konzentration der Farbstofflösung. Bei Lösungen, welche 0,2%, 0,15%, 0,05%, 0,025%, 0,01% technischen Farbstoff enthalten, findet er den Gehalt des technischen Farbstoffs an chemisch reiner Verbindung zu 54,95%, 64,63%, 70,37%, 84,59%, 87,40%, also steigend anstatt konstant. Dem gegenüber erhielten wir bei der Titration unseres Sammlungspräparates von Benzopurpurin 4 B (*Bayer*) unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen konstante Resultate, nämlich einen Gehalt an chemisch reiner Verbindung von 67,4%, 67,4%, 67,4%, 67,4%. Auch bei den übrigen Farbstoffen, welche in der vorigen und der folgenden Mitteilung beschrieben sind, wurde eine Abhängigkeit von der Konzentration, welche das Verfahren für den betreffenden Fall unbrauchbar machen würde, nie gefunden.

Jedoch wurde bei einem chemisch reinen Präparat von Chrysophenin (*Schultz*' Tabellen Nr. 304) der Azo-Stickstoff titrimetrisch stets niedriger als nach der Methode von *Dumas* gefunden. Ein hochprozentiges Präparat dieses Farbstoffs (von der Firma *Sandoz*) wurde viermal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur luftkonstant gemacht; es enthielt nach der Analyse (H_2O , N_2 , S, Na) 87,35% reines Chrysophenin und 12,65% Wasser. Die Titantitration ergab jedoch nur 80,6% Farbstoff; doch wurde dieser Wert unter allen Bedingungen gleich gefunden, so dass wenigstens eine relative Titration möglich war.

Die Versuche wurden fast alle in weinsaurer Lösung ausgeführt, bei Diaminreinblau und Benzoazurin auch in schwefelsaurer Lösung.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ Ch. Z. 36, 1169 (1912).

Über das Aufziehen einiger substantiver Baumwollfarbstoffe

(III. Mitteilung über Färbevorgänge)

von Paul Ruggli und Albert Fischli.

(24. III. 24.)

Anschliessend an die erste Mitteilung über Säurefarbstoffe wurde in der vorliegenden Arbeit die Aufziehgeschwindigkeit einiger substantiver Baumwollfarbstoffe¹⁾ unter verschiedenen Bedingungen gemessen, in der Erwartung, auch hier Beziehungen zwischen Aufziehgeschwindigkeit und Aufziehungsgrad einerseits und der Konstitution und Löslichkeit der Farbstoffe andererseits zu finden. Dabei zeigte sich aber die bekannte Schwierigkeit, substantive Farbstoffe in chemisch reiner Form zu gewinnen, da sich die wenigsten gut umkrystallisieren lassen und bei Fällungsversuchen grosse Mengen Elektrolyt zurückhalten. Das beste Reinigungsmittel dürfte die Dialyse²⁾ sein, doch wurde auf dieses Mittel verzichtet, weil die Gewinnung grösserer Farbstoffmengen viel Zeit in Anspruch nimmt und vor allem eine unerwünschte Fraktionierung hinsichtlich der Teilchengrösse eintreten kann. Auch chemisch reine substantive Farbstoffe sind hinsichtlich ihres Dispersitätsgrades meist heterogen, so dass man mit Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen hier besonders vorsichtig sein muss.

Am leichtesten war das Chrysophenin (Kupplungsprodukt aus p-p'-Diaminostilben-o-o'-disulfosäure mit 2 Mol Phenol, nachträglich äthylirt) zu reinigen, da es sich gut aus 50-proz. Alkohol umkrystallisieren lässt. Geht man hierbei von technischen Produkten aus, so sind die kochsalzhaltigen gut geeignet, da sich Kochsalz durch mehrmaliges Umkrystallisieren leicht vollständig abtrennen lässt. Glaubersalzhaltige Produkte sind jedoch ungeeignet, da sich das Natriumsulfat wegen seiner dem Chrysophenin ähnlichen Lösungsverhältnisse auch durch oftmalige Krystallisation kaum entfernen lässt.

Für die Versuche diente ein hochprozentiges Produkt der Firma *Sandoz*, welches nach Entfernung des Kochsalzes als einzige „Verunreinigung“ Wasser enthielt. In der früher beschriebenen Weise wurden Färbeversuche auf Baumwollstrang ausgeführt und die unter verschiedenen Bedingungen und mit wechselnden Zusätzen erhaltenen Aufziehungskurven in Figur 4 graphisch dargestellt. Sie beziehen sich mit einer einzigen Ausnahme (der 100°-Kurve) auf eine Innentemperatur von 70°

¹⁾ Vergl. hierzu die ausführliche Studie von *Haller* und *Nowak*, *Kolloidchem. Beih.* **13**, 61 (1920).

²⁾ Über einen Schnelldialysator vergl. *Gutbier* und *Schieber*, *B.* **55**, 1518 (1922); daneben sei auf das D.R.P. 320149, Kl. 8 m der Elektro-Osmose-A.-G., C. **1920**, IV, 44; **1921**, II, 37 hingewiesen.

und zeigen alle das Gemeinsame, dass das Chrysophenin sehr rasch aufzieht, in der Regel in 5 bis 10 Minuten. Dies ist wohl auf die bekannte Schwerlöslichkeit des Chrysophenins zurückzuführen, welche auch die Ursache der relativen Wasserechtheit seiner Färbungen ist.

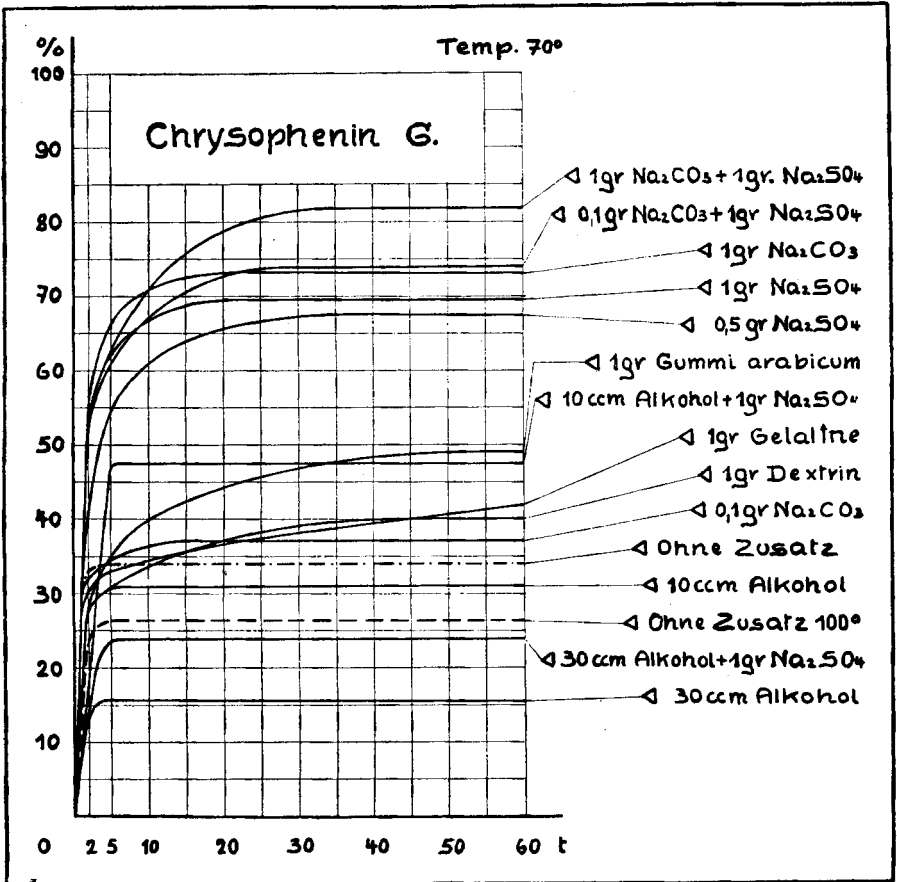


Fig. 3.

Da die meisten Kurven nach raschem Anstieg ziemlich scharf in die Horizontale umknicken, kann den Geschwindigkeitsmessungen hier kein grosser Wert beigemessen werden und es sollen vorwiegend Schlüsse aus dem Aufziehungsgrad, d. h. der grösseren oder geringeren Vollständigkeit des Aufziehens gezogen werden. Die Versuche wurden mit 0,05 gr Farbstoff in 100 cm³ Gesamtflotte auf 5 gr Baumwolle ausgeführt, entsprechend einer einprozentigen Färbung; sie ergaben folgende Resultate.

Einfluss der Temperatur: Ohne Zusatz ziehen bei 70° nur 34% des vorhandenen Farbstoffes auf; die eigentliche „Baumwollaffinität“ ist also mässig. Bei 100° ziehen sogar nur 26% auf, indem

offenbar die leichtere Löslichkeit bei höherer Temperatur dem Aufziehen entgegenwirkt. Da das Chrysophenin nach Diffusionsversuchen¹⁾ in Gelatinegallerte zu den relativ höchst dispersen (feinst verteilten) substantiven Farbstoffen gehört, so lässt sich der negative Temperaturkoeffizient in Übereinstimmung mit *Auerbach*²⁾ so auffassen, dass der Farbstoff bei höherer Temperatur infolge Teilchenverkleinerung weiter vom Optimum der Baumwollaffinität abgedrängt wird.

Einfluss von Zusätzen:

Alkohol verbessert erfahrungsgemäss die Löslichkeit des Chrysophenins und wirkt nach den Molekulargewichtsbestimmungen von *F. Krafft*³⁾ auch bei andern Farbstoffen dispergierend. Ersetzt man 10 cm³ der Flotte durch die gleiche Menge Alkohol, so ziehen statt 34% nur 31% auf, beim Ersatz von 30 cm³ durch Alkohol aber nur noch 15,6%.

Natriumsulfat. Setzt man 1 gr Natriumsulfat (wasserfrei) zu, entsprechend dem praktischen Gebrauch, so zieht mehr als die doppelte Menge Farbstoff, nämlich 70% auf. Mit 0,5 gr Natriumsulfat wird fast derselbe Effekt, nämlich 68%, erreicht.

Soda wird in der Praxis in kleinen Mengen zugesetzt, um das Aufziehen zu verlangsamen und dadurch das Egalisieren zu begünstigen. Ein kleiner Sodazusatz (0,1 gr wasserfreies Carbonat, entsprechend 2% des Fasergewichtes) verlangsamt in der Tat das Aufziehen, wirkt aber hier daneben schwach aussalzend, indem das Maximum von 34% auf 37% steigt. Grössere Mengen (1 gr) wirken stark aussalzend und bringen 73% des Farbstoffs zum Aufziehen.

Natriumsulfat und Soda. 1 gr Natriumsulfat und 0,1 gr Natriumcarbonat, den technischen Ansätzen entsprechend, geben eine schöne Kurve, welche relativ langsam (innerhalb 30 Minuten) bis 74% ansteigt. Dieselbe wird nur noch durch die auf 82% ansteigende Kurve mit 1 gr Natriumsulfat + 1 gr Soda übertroffen.

Natriumsulfat und Alkohol. Diese beiden Zusätze wurden kombiniert, um festzustellen, ob der günstige Einfluss des Sulfates oder der ungünstige des Alkohols überwiegt. Bei 1 gr Sulfat und 10 cm³ Alkohol überwiegt der günstige Einfluss des Sulfates; das Maximum liegt bei 47%. Bei 1 gr Sulfat und 30 cm³ Alkohol überwiegt der ungünstige Einfluss des letzteren; die Kurve erreicht nur eine Höhe von 24%.

Zum Vergleich mit dem Chrysophenin wurden noch drei weitere substantive Baumwollfarbstoffe herangezogen: Diaminreinblau (Dianisidin, alkalisch mit 2 Mol H-Säure gekuppelt), Benzoazurin G (Dianisidin → 2 Mol 1-Naphtol-4-sulfosäure) und Diaminschwarz RO (Benzidin, alkalisch gekuppelt mit 2 Mol Amidonaphtolsulfosäure γ).

¹⁾ *Auerbach*, Koll. Z. 29, 190 (1921), sowie eigene Versuche.

²⁾ Koll. Z. 33, 264 (1923).

³⁾ B. 32, 1608 (1899).

Die Präparate enthielten nur 58%, 62%, 65,4% reinen Farbstoff¹⁾; über das Ergebnis sollen daher nur einige ungefähre Angaben gemacht werden.

Aufziegeschwindigkeit. Die drei Farbstoffe, welche leichter löslich sind, ziehen in sämtlichen Kurven bedeutend langsamer auf als Chrysophenin, erreichen aber viel höhere Maxima. Die Reihenfolge in bezug auf die Aufziegeschwindigkeit ist Chrysophenin (am raschesten), Diaminreinblau, Benzoazurin G, Diaminschwarz RO. Durch Alkoholzusatz wird die Aufziegeschwindigkeit im Gegensatz zum Chrysophenin vergrößert, was auf der geringeren Alkohollöslichkeit beruhen mag. Natriumsulfat und Soda ergeben wie bei Chrysophenin die gewünschte Verlangsamung. Schutzkolloide wie Gummi arabicum, Dextrin und Gelatine wirken überall verlangsamernd; dies mag auf einer Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit beruhen.

Aufziehungsgrad (Vollständigkeit des Aufziehens). Das erreichte Maximum betrug ohne Zusatz für

	Chrys.	D.-Reinblau	B.-Azurin	D.-Schwarz
bei 70°	34%	50%	55%	67%
bei 100°	26%	47%	52%	61%

30 cm³ Alkohol (bei 70°) setzen das Maximum herab, ausser beim Benzoazurin, wo eine schwache Erhöhung stattfindet:

16%	40%	58%	52%
-----	-----	-----	-----

Natriumsulfat erhöht das Maximum natürlich überall. Der Einfluss ist am stärksten beim Chrysophenin, nämlich 106% des absoluten Wertes, am schwächsten beim Diaminschwarz (40% d. abs. W.) und zwar deshalb, weil dieses auch ohne Zusatz bereits stark aufzieht (67%); es steigt mit 1 gr Natriumsulfat auf 94%. Auch 1 gr Soda wirkt durchweg stark erhöhend.

Auf die Wiedergabe weiterer Resultate soll hier verzichtet werden, da die Schlussfolgerungen vorläufig zu unsicher sind, doch sei betreffs weiterer Kurven und des gesamten Zahlenmaterials auf die Diss. A. Fischli verwiesen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ Sie enthielten wesentliche Kochsalzmengen, doch ist die in 0,05 gr Farbstoff (entsprechend den Versuchen) enthaltene Menge nicht von grossem Einfluss.

Polysaccharide XXVI¹⁾. Zur Spaltung des Lichenins in Glucose

von P. Karrer und M. Staub.

(25. III. 24.)

Dass Reservecellulose durch frische Schnecken-lichenase quantitativ zu Glucose abgebaut wird, ist früher durch den Vergleich der titrimetrischen und polarimetrischen Zuckerbestimmung und durch die Darstellung des Osazons nachgewiesen worden²⁾. Zur Ergänzung jener Versuche haben wir jetzt die nach der Lichenin-hydrolyse entstehende Glucose noch in krystallisiertem Zustand isoliert.

Zu diesem Zweck wurden 2,35 gr Lichenin (auf Trockensubstanz berechnet) in 2000 cm³ Wasser gelöst, 0,1 gr durch Dialyse gereinigtes Schnecken-trockenferment zugesetzt und die Flüssigkeit 6 Tage im Brutschrank bei 35° aufbewahrt.

Jetzt wurde die fermentierte Lösung im Vakuum zur Trockene gebracht, der Rückstand zweimal mit je 100 cm³ absolutem Methylalkohol ausgekocht und diese Lösung nach der Filtration in tariierter Glasschale eingedampft. Der zurückbleibende Syrup krystallisierte nach dem Impfen mit einer Spur Glucose beim mehrtägigen Aufbewahren im Exsiccator vollkommen in nadelförmigen Krystallen. Gewicht 2,7 gr.

Nach dem Auflösen dieses Zuckers in 100 cm³ Wasser wurde der Glucosegehalt titrimetrisch nach *Bertrand* bestimmt.

5 cm³ schieden 240,8 mgr Cu ab. Somit waren in 5 cm³ Lösung 124 mgr Traubenzucker vorhanden, in der ganzen Lösung 2,48 gr; die Ausbeute, auf angewandtes Lichenin berechnet, ist 96%.

Die Titration mit Hypojodit nach *Willstätter* und *Schudel*³⁾ gab 2,34 gr Glucose; die befriedigende Übereinstimmung dieses Wertes mit demjenigen, welcher durch Titration mittelst *Fehling'scher* Lösung erhalten worden war, beweist, dass keine Fruktose beigemischt ist.

Auch die Prüfung auf Galaktose, die mit einem Teil der Zuckerslösung nach dem Verfahren von *W. H. Kents* und *A. W. van der Haar*⁴⁾ ausgeführt wurde, fiel ganz negativ aus.

Schliesslich wurde aus 0,5 gr des Zuckers durch mehrstündiges Erhitzen mit Phenylhydrazin und Natriumacetat das Osazon abgeschieden und dieses in 3 nacheinander ausfallenden Fraktionen getrennt gesammelt. Gesamtmenge des Roh-Osazons 0,7 gr. Die erste Fraktion, einmal aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert, hatte den Smp. 208°;

¹⁾ Helv. 7, 363 (1924).

²⁾ Helv. 6, 800 (1923).

³⁾ B. 51, 780 (1918).

⁴⁾ *Van der Haar*, Anleitung. z. Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide. Berlin 1920. S. 123.

0,1 gr in 4 cm³ Pyridin und 6 cm³ absolutem Alkohol gelöst, zeigten 0,67°¹⁾ Linksdrehung. Es liegt somit reines Glucosazon vor. Die letzte (dritte) Osazonfraktion schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls bei 207—208° und 0,1 gr drehten im selben Lösungsmittel die Ebene des polarisierten Lichtes um 0,66° nach links.

Als einziges Osazon konnte also Glucosazon nachgewiesen werden.

Die sicherste Methode, festzustellen, ob Reservecellulose frei ist von Begleitsubstanzen, ist der fermentative Abbau mit Lichenase; ist das Kohlenhydrat rein, so muss es vollkommen zu Glucose fermentiert werden. Diese Prüfung ist sicherer, als der negative Ausfall der Jodreaktion.

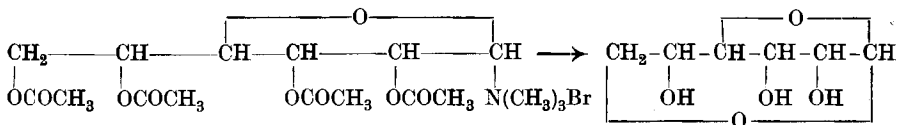
Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

Weitere Mitteilung über den Umsatz von Acetohalogenzuckern mit tertiären Basen

von P. Karrer, Angela Widmer und Joh. Staub.

(25. III. 24.)

Unter der Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobromglucose entsteht, wie P. Karrer und A. P. Smirnow²⁾ gezeigt haben, das Tetraacetylglucosido-1-trimethylammoniumbromid, das bei der alkalischen Verseifung in Lävoglucosan übergeht:



Bei der Prüfung, ob andere Acetohalogenzucker in derselben Art mit Trimethylamin reagieren, haben wir in mehreren Fällen negative Resultate gehabt. Aus Acetobrom-cellobiose konnte aber nach dem Erwärmen mit Trimethylaminlösung eine neue Substanz gewonnen werden, deren Konstitutionsaufklärung bisher noch nicht geglückt ist.

Sie entsteht in einer Ausbeute von 3,5 gr, wenn man 17,5 gr Acetobrom-cellobiose mit 50 gr 33-proz. alkoholischer Trimethylaminlösung 1½ Stunden im Autoklaven auf 85—95° erhitzt, krystallisiert in langen weissen Nadeln, die bei 206° schmelzen, dreht die Ebene des polarisierten Lichtes im Gegensatz zu den meisten Cellobiosederivaten und der Cellobiose selbst nach links ($[\alpha]_D = -11,3^\circ$ in Chloroform), enthält weder Brom, noch Stickstoff, noch Äthoxygruppen und gab bei der

¹⁾ Neuberger, B. 32, 3386 (1899).

²⁾ Helv. 4, 817 (1921); vergl. auch Helv. 5, 870 (1922).

Elementaranalyse im Mittel von 5 Bestimmungen C = 49,86%,
H = 5,9%.

Diese Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Körpers, schienen darauf hinzuweisen, dass in ihm möglicherweise das Hexaacetat eines Cellobiose-anhydrids vorliegt, welches, ähnlich wie Lävoglucosan aus Tetracetyl-glucosido-1-trimethylammoniumbromid, aus einer Additionsverbindung der Acetobrom-cellobiose mit Trimethylamin entstanden sein konnte. Diese Auffassung gewinnt eine weitere Stütze in dem Acetylwert, wenn dieser auch um ein Geringes zu hoch gefunden wurde, und, wie die Elementaranalysenwerte, für ähnlich gebaute Substanzen nicht weit abliegen würde, und daher nicht unbedingt charakteristisch ist.

$C_{12}H_{14}O_{10}(COCH_3)_6$	Ber. C 49,99	H 5,59	CH_3CO 44,8%
	Gef. „ 49,86	„ 5,9	„ 45,8%

Aber die weiteren Eigenschaften der Verbindung — diese soll im folgenden als Cellal-acetat bezeichnet werden — zeigen, dass in ihr nicht das acetylierte Analogon des Lävoglucosans in der Cellobiose-reihe vorliegen kann. Das Cellal-acetat reduziert nämlich *Fehling'sche* Lösung sehr stark, wenn man es, in verdünntem Alkohol gelöst, darauf einwirken lässt:

0.2515 gr Substanz schieden eine 181,5 mgr Cu entsprechende Kupferoxydmenge ab; dieses Reduktionsvermögen entspricht ungefähr demjenigen der Cellobiose, denn 181,5 mgr Cu zeigen ungefähr 133 mgr Cellobiose an, während die oben angewandten 0.2515 gr Cellal-acetat ca. 139 mgr acetylfreies Produkt enthalten.

Cellal-acetat verhält sich somit gegenüber *Fehling'scher* Lösung wie ein Aldehydzucker, was vielleicht davon herrührt, dass dabei eine tieferegreifende Zersetzung vor sich geht. Es mag erwähnt werden, dass Cellal-acetat in Wasser so vollkommen unlöslich ist, dass es von *Fehling'scher* Lösung ohne Alkohol- oder Pyridinzusatz auch bei längerem Kochen nicht verseift und oxydiert wird; fügt man aber nur wenig Alkohol oder Pyridin — die für Cellal-acetat gute Lösungsmittel sind — hinzu, so findet die Reduktion der *Fehling'schen* Flüssigkeit beim Aufkochen sofort statt. Octacetyl-cellobiose wird schon ohne diese Zusätze von der alkalischen Kupfersalzlösung verseift und oxydiert.

Unbeständigkeit gegen *Fehling'sche* Lösung kann auch von einem 1,2-oxydischen Zucker erwartet werden, da einige solche, wie z. B. die 1,2-Anhydroglucose¹⁾ schon gegen heisses Wasser empfindlich sind. Aber das Cellal-acetat kann eine Hexacetyl-1,2-anhydrocellobiose nicht sein, denn die Verbindung ist eigentümlicherweise gegen Säureeinwirkung recht beständig. Als wir 1 gr davon in 5 cm³ Eisessig-Bromwasserstoff lösten und über Nacht stehen liessen — also unter Bedingungen, unter denen Pentacetylglucose und Octacetyl-cellobiose in die entsprechenden Acetobromzucker verwandelt werden —, konnte viel unveränderte Substanz zurückgewonnen werden und auch Acetylbromid veränderte

¹⁾ P. Brigl, H. 122, 245 (1922).

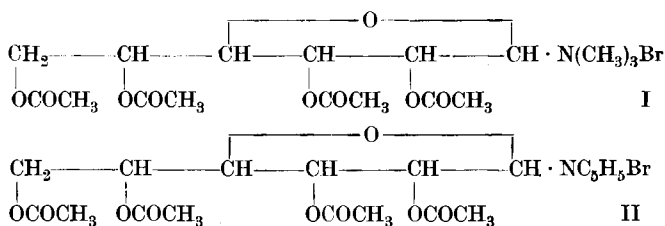
innert 14 Stunden die Verbindung wenig. Nur bei mehrstündigem Kochen des Cellal-acetats mit Essigsäure-anhydrid und Natrium-acetat trat Reaktion ein; wir isolierten als Umsetzungsprodukt Octacetyl-cellobiose (Smp. 220°, $[\alpha]_D = +35,5^\circ$ Chloroform); daneben war noch eine zweite, linksdrehende Substanz vorhanden, die wir der geringen Menge wegen nicht rein erhielten und von der wir daher nicht sagen können, ob sie unverändertes Ausgangsmaterial oder eine andere Verbindung darstellte. Der Übergang von Cellal-acetat in Octacetyl-cellobiose beweist, dass ersterer Verbindung noch die Cellobiosemolekel zugrunde liegt.

Wir haben uns viel Mühe gegeben, durch alkalische Verseifung des Cellal-acetates den ihm zugrunde liegenden acetylfreien Zucker zu isolieren; alle Versuche waren aber nahezu resultatlos. Krystallisierte Verseifungsprodukte konnten nur in Spuren erhalten werden; ausserdem wurden rechts- und linksdrehende Fraktionen beobachtet. Ein Osazon liess sich aus der verseiften Lösung abscheiden, doch war dessen Menge so gering, dass es nicht das Hauptprodukt des Umsatzes darstellen kann.

Recht charakteristisch ist auch das Verhalten des Cellal-acetates gegen Phosphorpentabromid. Octacetyl-cellobiose wird bekanntlich von diesem Reagenz zum Teil in Aceto-1,6-dibromglucose verwandelt. Die Ausbeute daran ist klein, aber die Verbindung bildet sich mit grösster Konstanz und ist leicht abzuschneiden. Im Gegensatz hierzu konnten wir aus dem Umsatz des Cellal-acetates mit Phosphor-pentabromid Aceto-1,6-dibromglucose nicht erhalten, obwohl in mehreren mit Octacetyl-cellobiose parallel angesetzten Versuchen diese krystallisierte Verbindung wieder ausnahmslos entstand.

Brom wird von Cellal-acetat in Chloroformlösung rasch aufgenommen. Das bromhaltige Umsetzungsprodukt kann krystallisiert erhalten werden und soll weitere Bearbeitung erfahren.

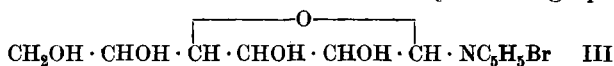
In dieselbe Klasse von Verbindungen wie das Tetracetyl-glucosido-1-trimethylammoniumbromid¹⁾ I, gehört das von *E. Fischer* und *K. Raske*²⁾ vor Jahren hergestellte Tetracetyl-glucosido-1-pyridiniumbromid II.



¹⁾ *P. Karrer* und *A. P. Smirnow*, *Helv.* **4**, 817 (1921); *P. Karrer* und *J. ter Kuile*, *Helv.* **5**, 870 (1922).

²⁾ *B.* **43**, 1750 (1910).

Diese Pyridinverbindung teilt mit der Trimethylaminverbindung¹⁾ die Beständigkeit gegen Säuren und die Empfindlichkeit gegen Alkalien. So kann man sie durch verdünnte Bromwasserstoffsäure zum Glucosido-1-pyridinium-bromid III verseifen, ohne dass Pyridin abgespalten wird:



Die Verbindung krystallisiert schön, ist in Wasser spielend, in Alkohol schwer löslich. Smp. 179°; $[\alpha]_{\text{D}} = +41,6^\circ$.

Auch das entsprechende Chlorid, Jodid und Perchlorat haben wir bereitet. Behandelt man aber Tetracetyl-glucosido-1-pyridinium-bromid mit Barytwasser oder Alkalilauge, so wird die Substanz unter Abspaltung des Pyridins tiefgreifend verändert. Bei der analogen Zersetzung des Glucosido-trimethyl-ammoniumbromids bildet sich, wie wir früher zeigten, aus dem Zuckerrest Lävoglucosan. Aus der Pyridinverbindung entsteht dieser Anhydrosucker nicht, sondern es wird ein reduzierender Zucker bezw. eine Mischung reduzierender Substanzen erhalten, aus welcher reine Verbindungen nicht abgetrennt werden konnten.

Es ist daher möglich, dass sich Glucosido-trimethylammonium-bromid und krystallisiertes Glucosido-pyridiniumbromid konfiguratив unterscheiden, ersteres β -glucosidisch ist — Lävoglucosan ist ein Derivat der β -Glucose —, während die Pyridinverbindung α -glucosidische Natur besitzt. Man darf vielleicht die Tatsache, dass sich bei der Entacetylierung des Tetracetyl-glucosido-trimethylammoniumbromids das spezifische Drehungsvermögen in entgegengesetztem Sinn ändert wie bei der Entacetylierung des Tetracetyl-glucosido-pyridiniumbromids in derselben Richtung deuten;

Tetracetyl-glucosido-trimethyl-
ammoniumbromid $[\alpha]_{\text{D}} = +10,2^\circ$



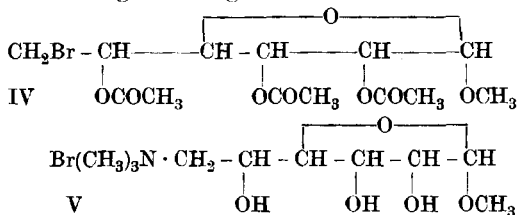
Glucosido-trimethylammonium-
bromid $[\alpha]_{\text{D}} = +5,0^\circ$

Tetracetyl-glucosido-pyridinium-
bromid $[\alpha]_{\text{D}} = -6,4^\circ$



Glucosido-pyridinium-
bromid $[\alpha]_{\text{D}} = +41,6^\circ$

Schliesslich haben wir noch, ausgehend von 6-Brom-triacetyl- β -methyl-glucosid IV, durch Erhitzen mit Trimethylamin im Rohr das 1-Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumbromid V hergestellt, um es mit dem Glucosido-1-trimethylammoniumbromid und der entsprechenden Pyridin-Verbindung zu vergleichen:



¹⁾ Helv. 4, 817 (1921); 5, 870 (1922).

Die neue Verbindung krystallisiert schön, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol viel schwerer löslich und kann durch geeignete Umsätze in andere Salze umgewandelt werden. Es wurden so noch rein dargestellt das Chlorid, Jodid, Perchlorat, Pikrat.

Auch die 1-Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumsalze scheinen beim Erhitzen mit Basen tieferen Zerfall zu erleiden; wenigstens tritt dabei Trimethylamingeruch auf, der bei längerem Erhitzen verschwindet. Krystallisierte Umsetzungsprodukte liessen sich hierbei — von einem später nicht wieder reproduzierbaren Fall abgesehen — nicht fassen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Cellal-acetat.

Je 17,5 gr trockene, fein gesiebte Acetobrom-cellobiose werden mit 50 gr 33-proz. absolut-alkoholischer Trimethylaminlösung im Röhrenautoklaven 1½ Stunden auf 85—95° erhitzt. Der Inhalt des Rohres besteht nach dem Abkühlen aus einer braunen Flüssigkeit und einer weissen Krystallmasse. Letztere wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem absol. Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Smp. 205—206° mit nachfolgender Zersetzung. Ausbeute 3,5 gr.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, auch in der Hitze, leicht in Chloroform.

0,00594 gr Subst. gaben 0,01078 gr CO₂ und 0,00303 gr H₂O
 0,00747 gr Subst. gaben 0,01365 gr CO₂ und 0,00380 gr H₂O
 0,009564 gr Subst. gaben 0,017413 gr CO₂ und 0,005037 gr H₂O
 0,008315 gr Subst. gaben 0,01532 gr CO₂ und 0,00433 gr H₂O

C₁₂H₁₄O₁₀(COCH₃)₆ Ber. C 49,99 H 5,6%
 Gef. „ 49,51; 49,85; 49,66; 50,26 „ 5,70; 5,69; 5,85; 5,82%

Verseifung. Sie wurde alkalisch in der Kälte (Alkohol-Zusatz) durchgeführt; hernach wurde mit Phosphorsäure angesäuert und die Essigsäure abdestilliert. Zur Neutralisation dieser Essigsäure waren 38,8 cm³ Natronlauge (1 cm³ = 0,004052 gr NaOH) notwendig; angewandte Substanzmenge 0,369 gr.

Somit gefunden COCH₃ 45,8%.

Für C₁₂H₁₄O₁₀(COCH₃)₆ berechnet sich COCH₃ = 44,8%.

Polarisationen in Chloroform. Diese rühren von verschiedenen Präparaten her.

$$\begin{aligned} 1. [\alpha]_D^{18} &= \frac{-0,54 \times 15,2300}{1 \times 1,49 \times 0,5026} = -10,98^\circ \\ 2. [\alpha]_D^{20} &= \frac{-0,20 \times 17,4723}{1 \times 1,48 \times 0,2119} = -11,14^\circ \\ 3. [\alpha]_D^{18} &= \frac{-0,615 \times 18,1708}{1 \times 1,48 \times 0,6678} = -11,3^\circ \end{aligned}$$

Bestimmung des Reduktionsvermögens des Cellal-acetats.

Man löste 0,2515 gr Substanz in 15 cm³ 96-proz. Alkohol, setzte 0,5 gr Natriumhydroxyd, in wenig Wasser gelöst, hinzu und nachher 75 cm³ Fehling'sche Lösung. Darauf kochte man 2 Stunden am Rückflusskühler und bestimmte hernach das ausgefallene Cuproxyd gravimetrisch.

0,2515 gr Subst. gaben 0,2272 gr CuO, entsprechend 0,1815 gr Cu.

Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff bezw. Acetylbromid auf Cellal-acetat.

2 gr der genannten Substanz wurden mit 10 cm³ Eisessig-Bromwasserstoff 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; in kurzer Zeit trat Lösung ein. Man giesst auf 100 cm³ Eiswasser, nimmt den ausgefallenen, flockigen Niederschlag in Chloroform auf, schüttelt auch die wässrige Lösung mit Chloroform aus, trocknet die Chloroformauszüge mit Calciumchlorid und dampft hernach das Chloroform im Vakuum (40°) ab. Den Rückstand reibt man mit etwas absolutem Alkohol an, wobei er krystallin wird. Man nutsch ab und krystallisiert aus Alkohol um. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren hatte man nur noch wenig verunreinigtes Cellal-acetat. (Smp. 195°, Mischschmelzpunkt ebenso; $[\alpha]_D = -7,9^{\circ}$.)

1,5 gr Cellal-acetat wurden mit 5 cm³ Acetylbromid übergossen und über Nacht stehen gelassen. Die gelbbraune Lösung goss man auf Eiswasser, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel. Diesen nimmt man mit Chloroform auf, wäscht den Chloroformauszug mit Wasser mehrmals aus, trocknet und verdampft im Vakuum (35°). Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei Cellal-acetat zurückgewonnen wurde (identifiziert durch Mischschmelzpunkt).

Acetylierung des Cellal-acetats.

4 gr Substanz wurden mit 80 cm³ Essigsäure-anhydrid und 8 gr geschmolzenem Natriumacetat 4 Stunden auf dem kochenden Wasserbad erhitzt; hierauf goss man auf Eis, wobei ein bald erstarrendes Öl ausfiel. Man liess über Nacht stehen, nutschte am folgenden Tag ab und krystallisierte mehrmals aus absolutem Alkohol um. Die Krystallmasse bestand aus einem in Alkohol schwerer und einem darin leichter löslichen Körper. Der schwerer lösliche zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Smp. 220° und $[\alpha]_D = +35,5^{\circ}$ (Chloroform) und erwies sich auch durch Mischschmelzpunkt identisch mit Octaacetylcellulose. Die in Alkohol leichter lösliche Substanz konnte nicht rein erhalten werden; sie war schwach linksdrehend.

Alkalische Verseifung des Cellal-acetats.

Über die sehr zahlreichen Verseifungsversuche mit Barytwasser soll hier nicht näher berichtet werden, da sie, wie schon erwähnt, bisher unbefriedigend verliefen und krystallisierte Produkte nur in sehr kleiner Menge ergaben. In der Dissertation von A. Widmer sind darüber nähere Angaben enthalten.

Die Einwirkung von Phosphorpentabromid

auf Cellal-acetat wurde in derselben Weise ausgeführt, wie sie früher beim Umsatz von Cellobiose-acetat und Cellulose-acetat mit Phosphor-pentabromid beschrieben worden ist¹⁾. Aceto-1,6-dibrom-glucose konnte aber aus Cellal-acetat nicht erhalten werden.

¹⁾ Helv. 5, 187 (1922).

Glucosido-1-pyridiniumbromid.

8 gr Tetracetyl-glucosido-1-pyridiniumbromid¹⁾ wurden in 24 cm³ Wasser gelöst, dazu 2,0 cm³ Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,48) gefügt, und die Mischung auf dem siedenden Wasserbad während 2 Stunden gehalten. Hierauf wird im Vakuum zur Trockene verdampft und der Rückstand aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das Glucosido-1-pyridiniumbromid in guter Ausbeute als einen in Wasser und wässrigem Alkohol sehr leicht, in absol. Alkohol sehr schwer löslichen Körper. Smp. 179°.

0,008550 gr Subst. gaben 0,01297 gr CO₂ und 0,00384 gr H₂O
 0,013988 gr Subst. gaben 0,565 cm³ N₂ (17°, 715 mm)
 0,019935 gr Subst. gaben 0,799 cm³ N₂ (16°, 720 mm)
 0,2418 gr Subst. gaben 0,1402 gr AgBr
 C₁₁H₁₆O₅NBr Ber. C 41,00 H 5,00 N 4,32 Br 24,81%
 Gef. „ 41,38 „ 5,02 „ 4,47; 4,46 „ 24,67%
 Polarisation. 0,2164 gr Subst. Gesamtgew. der Lösung 13,68 gr (Wasser)
 $\alpha_D = + 0,659^\circ$; $l = 1$; $d = 1,008$; $[\alpha]_D = + 41,4^\circ$

Glucosido-1-pyridiniumchlorid.

1,5 gr Glucosido-pyridiniumbromid werden, in 10 cm³ Wasser gelöst, mit 5 gr frisch gefälltem Silberchlorid $\frac{3}{4}$ Stunden geschüttelt. Man filtriert, verdampft die Lösung zur Trockene und krystallisiert den Rückstand aus heissem 96-proz. Alkohol um. Das so gewonnene Glucosido-1-pyridiniumchlorid schmilzt bei 177°, ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich.

0,01203 gr Subst. gaben 0,560 cm³ N₂ (15°, 717 mm)
 0,00950 gr Subst. gaben 0,440 cm³ N₂ (16°, 717 mm)
 0,01771 gr Subst. gaben 0,00931 gr AgCl
 0,02534 gr Subst. gaben 0,01321 gr AgCl
 C₁₁H₁₆O₅NCl Ber. N 5,05 Cl 12,77%
 Gef. „ 5,20; 5,16 „ 13,01; 12,89%
 Polarisation: 0,1139 gr Subst.; Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 6,6735 gr;
 $l = 0,5$ dm; $\alpha_D = + 0,42^\circ$; $[\alpha]_D = + 49,2^\circ$.

d-Glucosido-1-pyridiniumjodid.

2 gr d-Glucosido-1-pyridiniumbromid werden in kaltem Wasser gelöst, mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt und die Lösung filtriert. Letztere dampft man nach schwachem Ansäuern mit Jodwasserstoffsäure zur Trockene. Der Rückstand, das d-Glucosido-1-pyridiniumjodid, wird aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Feine Blättchen; Smp. 183°.

0,00855 gr Subst. gaben 0,310 cm³ N₂ (17°, 720 mm)
 0,00771 gr Subst. gaben 0,268 cm³ N₂ (16°, 718 mm)
 0,02450 gr Subst. gaben 0,01541 gr AgJ
 0,02840 gr Subst. gaben 0,01797 gr AgJ
 C₁₁H₁₆O₅NJ Ber. N 3,80 J 34,39%
 Gef. „ 3,91; 3,87 „ 34,00; 34,20%

¹⁾ B. 43, 1750 (1910).

d-Glucosido-1-pyridinium-perchlorat.

2 gr d-Glucosido-1-pyridiniumbromid wurden in Wasser gelöst und kurz mit Silberoxyd geschüttelt. Nach der Filtration versetzte man die Lösung der freien Base mit Perchlorsäurelösung bis zur sauren Reaktion, dampfte zur Trockene ein und krystallisierte den Rückstand, das d-Glucosido-1-pyridiniumperchlorat, aus 96-proz. Alkohol um. Derbe Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Smp. 170°.

0,00899 gr Subst. gaben 0,01285 gr CO₂ und 0,00376 gr H₂O
 0,00856 gr Subst. gaben 0,320 cm³ N₂ (16°, 723 mm)
 0,006865 gr Subst. gaben 0,262 cm³ N₂ (16°, 723 mm)
 C₁₁H₁₆O₉NCl Ber. C 38,65 H 4,72 N 4,10%
 Gef. „ 39,00 „ 4,68 „ 4,20; 4,28%

1-Methyl-glucosido-5-trimethylammoniumbromid.

6 gr gut getrocknetes Triacetyl-methyl-glucosid-bromhydrin werden mit 24 gr alkoholischer, 33-proz. Trimethylaminlösung im Bombenrohr eingeschlossen und 7—8 Stunden auf 110—115° erhitzt. Nach dem Erkalten befindet sich in der Röhre neben einer braunen Flüssigkeit eine weisse Krystallmasse. Man kühlt die Röhre, öffnet sie, nutschet die Krystalle ab und krystallisiert diese aus heissem 96-proz. Alkohol oder aus Essigester um. Ausbeute 2 gr 1-Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumbromid. Die Substanz färbt sich beim Erhitzen oberhalb 240° dunkel, um bei ungefähr 263—266° unter Zersetzung zu schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser und in warmem, wässrigem Alkohol, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. Beim Umsatz ist gleichzeitig Verseifung der Acetylgruppen erfolgt.

0,007750 gr Subst. gaben 0,01087 gr CO₂ und 0,00491 gr H₂O
 0,007045 gr Subst. gaben 0,305 cm³ N₂
 0,1032 gr Subst. gaben 0,0614 gr AgBr
 C₁₀H₂₂O₅NBr Ber. C 37,97 H 7,01 N 4,43 Br 25,31%
 Gef. „ 38,26 „ 7,08 „ 4,81 „ 25,32%

Die Substanz ist in Chloroform schwach linksdrehend.

1-Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumchlorid.

Diese Substanz erhält man aus dem Bromid durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit Silberchlorid. Der Eindampfungsrückstand wird aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert.

1-Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumchlorid schmilzt nach vorheriger Bräunung unter Zersetzung bei 274—275°. Es ist leicht löslich in Wasser, Chloroform und warmem wässrigem Alkohol.

0,015322 gr Subst. gaben 0,024715 gr CO₂ und 0,011302 gr H₂O
 0,014290 gr Subst. gaben 0,023195 gr CO₂ und 0,010745 gr H₂O
 0,05935 gr Subst. gaben 0,0291 cm³ N₂ (23°, 714 mm)
 0,02856 gr Subst. gaben 0,01504 gr AgCl
 C₁₀H₂₂O₅NCl Ber. C 44,20 H 8,16 N 5,18 Cl 13,07%
 Gef. „ 43,99; 44,29 „ 8,20; 8,25 „ 5,31 „ 13,02%

1-Methyl-glucosido-6-trimethylammonium-perchlorat.

1,5 gr Methyl-glucosido-trimethylammoniumbromid wurden in wenig Wasser gelöst, worauf man die Lösung mit 3 gr frisch gefälltem Silberoxyd schüttelte. Dabei bildet sich in der Lösung die 1-Methyl-glucosido-trimethylammoniumbase, die man nach der Filtration mit Perchlorsäure neutralisiert. Man verdampft zur Trockene und krystallisiert das Perchlorat aus 90-proz. Alkohol um. Ausbeute 1,0 gr. Die Substanz krystallisiert in breiten Nadeln. Nach dem Trocknen bei 100° schmilzt sie bei 125°. Sie ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol.

0,016785 gr Subst. gaben 0,021778 gr CO₂ und 0,009989 gr H₂O
 0,00960 gr Subst. gaben 0,36 cm³ N₂ (16°, 731 mm)
 0,1247 gr Subst. gaben 0,0527 gr AgCl
 C₁₀H₂₂O₉NCl Ber. C 35,77 H 6,60 N 4,17 Cl 10,58%
 Gef. „ 35,40 „ 6,66 „ 4,26 „ 10,46%
 Polarisation: 0,3136 gr Subst.; Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 28,9288 gr;
 $l = 1$; $\alpha_D^{18} = -0,105^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = -9,68^\circ$.

1-Methyl-glucosido-6-trimethylammonium-pikrat.

1,5 gr Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumbromid wurden, wie im vorigen Beispiel beschrieben, in die Base verwandelt und deren Lösung mit der berechneten Menge wässriger Pikrinsäurelösung neutralisiert. Man äthert diese Flüssigkeit (zur Entfernung allfälliger überschüssiger Pikrinsäure) aus und dampft sie hernach zur Trockene ein. Der Rückstand ist mikrokrySTALLIN und liess sich durch Umlösen nicht in viel bessere Form bringen. Dieses Pikrat ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

0,00552 gr Subst. gaben 0,00845 gr CO₂ und 0,002595 gr H₂O
 0,00770 gr Subst. gaben 0,82 cm³ N₂ (18°, 737 mm)
 C₁₆H₂₄O₁₂N₄ Gef. C 41,36 H 5,21 N 12,07%
 Ber. „ 41,76 „ 5,26 „ 12,12%

Das 1-Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumchlorid-aurichlorid

entsteht leicht aus den Komponenten (in alkoholischer Lösung) und krystallisiert beim Eindunsten in gelben Prismen. Smp. 136° (nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd). Die Verbindung zersetzte sich beim Aufbewahren im Präparatenglas.

C₁₀H₂₂O₅NAuCl₄ Ber. C 20,87 H 3,87 Au 34,26%
 Gef. „ 20,55; 21,13 „ 3,65; 3,72 „ 34,46; 34,30%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

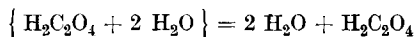
Über das Verhalten der Oxalsäure als Titersubstanz

von W. D. Treadwell nach Versuchen von H. Johner.

(29. III. 24.)

Bei der Verwendung der Oxalsäure zur Titerstellung sind von zahlreichen Autoren Unregelmässigkeiten beobachtet worden, die auf eine unvollständige Trocknung der Säure oder eine Wasseraufnahme während der Wägung zurückzuführen sind. Nach *Classen*¹⁾ und andern Autoren²⁾ bietet es Schwierigkeiten, eine Oxalsäure herzustellen, die genau der Formel $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht; andererseits ist die wasserfreie Oxalsäure, die zwar durch Sublimation ausserordentlich rein gewonnen werden kann, offenbar zu hygroskopisch, um sich als Ursubstanz in der Massanalyse zu eignen. *Lescoeur*³⁾ führt dagegen an, dass hydratische Oxalsäure genau die Formel $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ annimmt, wenn sie über Schwefelsäure von 65° Bé getrocknet wird.

Um die Sachlage zu übersehen, soll daher im folgenden das Gleichgewicht der Oxalsäure mit Wasserdampf näher betrachtet werden. Die Dampftension der mit 2 Molekeln Wasser krystallisierenden Oxalsäure ist durch die Messungen von *Lescoeur*⁴⁾ und *Jorissen*⁵⁾ recht gut bekannt. Die Dissoziation erfolgt nach der Gleichung:



Ein Monohydrat wird nicht beobachtet. Zur weitem Orientierung über den Verlauf der Tensionskurve führten wir einige Messungen nach der Taupunktmethode aus.

Ein kleines Becherglas wurde zu dem Zweck mit einem innigen Gemisch von wasserfreier und wasserhaltiger, fein gepulverter Oxalsäure beschickt und in einem Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. In den Deckel war ein dünnwandiges, innen versilbertes Reagenzglas als Kühler eingesetzt, das bis in die Mitte des Reaktionsgefässes hinabreichte. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde die Temperatur des Kühlers, die durch temperiertes Wasser über dem Taupunkt gehalten worden war, langsam erniedrigt. Wenn der Taupunkt erreicht ist, zeigt sich auf der silberglänzenden Oberfläche des Kühlers ein Hauch von Kondenswasser, der sehr deutlich zu beobachten ist. In diesem Moment wurde die Temperatur des

¹⁾ Massanalyse, S. 118 (1912).

²⁾ Siehe z. B. *L. Vanino* und *E. Seitter*, *Fr.* **41**, 141 (1902); *Sutton*, *Volumetric Analysis*, S. 47 (1904).

³⁾ *A. Ch. Ph.* [6] **11**, 433 (1887).

⁴⁾ *l. c.*

⁵⁾ *Maandbl. v. Natuurw.* **1894**, No. 1. Siehe auch *Nernst*, *Sitzungsber. Berliner Akad.* **1910**, I, 280.

Kühlers und die der Oxalsäure an empfindlichen Thermometern abgelesen und die der Kühler-temperatur entsprechende Wasserdampf-tension aus den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein* entnommen. Von Zeit zu Zeit wurde trockene Luft durch das Tensionsgefäss geleitet und die erneute Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet. In dieser Weise liess sich die Reproduzierbarkeit der Messungen prüfen. Wenn die Dampfdrucke nicht allzu klein sind, ist das Verfahren recht genau und in der Handhabung so einfach und rasch ausführbar, dass es sich als Praktikumsaufgabe eignet. Von der Brauchbarkeit der Methode hat sich im vorigen Jahr Herr *Köhl* in diesem Laboratorium durch Messungen an $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen von 40° aufwärts überzeugt.

Die Dampftensionen, welche *Lescoeur* und *Jorissen* an der krystall-wasserhaltigen Oxalsäure beobachtet haben, lassen sich zwischen 20° und 70° hinreichend genau durch die Gleichung

$$\lg p = - \frac{3304}{T} + 11,364 \quad (1)$$

darstellen, wobei der Druck p in Millimetern Quecksilber erhalten wird. Dies entspricht einer latenten Dissociationswärme von 15100 cal. innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches. Mit einem um 100 cal. grösseren oder kleineren Wert wird die Übereinstimmung mit der kalorimetrisch beobachteten Hydratationswärme der Oxalsäure weniger gut. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen den berechneten Werten gegenübergestellt.

No.	1	2	3	4	5	6a, 6b	7	8	9	10	11	12
Temper.	18,15 ^o	20 ^o	25,9 ^o	30 ^o	32,2 ^o	40 ^o	45 ^o	50 ^o	61 ^o	67 ^o	78,6 ^o	82 ^o
p beob.	1,6	a. 1,3	2,5	2,8	4,4	7,6; 7,1	10,6	15,3	32,2	44,5	84	108
p ber.	1,0	1,2	2,1	2,9	3,5	6,5	9,5	13,7	29,7	44,5	92,9	114,3

Die Punkte von *Jorissen*¹⁾ (Nr. 1, 3, 5, 6a, 7, 8) liegen im all-gemeinen etwas höher als die Punkte von *Lescoeur* (Nr. 2, 4, 6b, 10, 11). Nr. 9 und 12 sind von *Johner* nach der Taupunktmethode bestimmt worden. Diese Punkte beanspruchen indessen nur orientierenden Charakter. Bei dem letzteren Punkt ist möglicherweise die Tempe-ratur um ca. 1° zu hoch angegeben.

In Fig. 1 sind die Beobachtungen graphisch dargestellt, unter Weg-lassung des Punktes Nr. 5, der deutlich aus der Kurve herausfällt. Bei 40° wurde nur der etwas tiefere Wert Nr. 6b eingezeichnet.

Die Wärmetönung, welche die Bildung von hydratischer Oxal-säure aus anhydrischer Säure und flüssigem Wasser begleitet, ist kalori-metrisch von mehreren Autoren bestimmt worden. Um diese Wärme-

¹⁾ Entnommen aus *Nernst*, Sitzungsber. Berliner Akad. 1910, I, 280. Die Mit-teilung im Original, Maandbl. v. Natuurw. war mir nicht zugänglich.

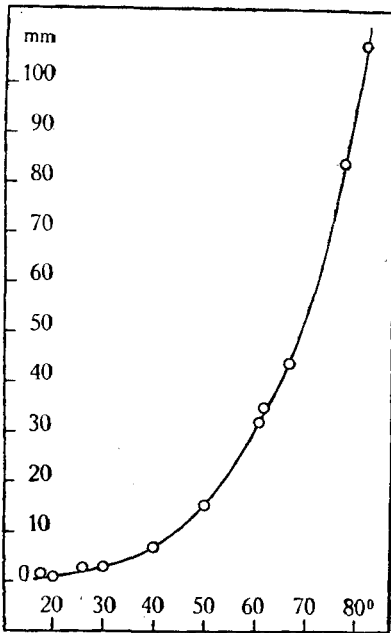


Fig. 1.

Zur Bestimmung von Q_1 wurde für die Dampfspannung des flüssigen Wassers eine der Gleichung (1) analog gebaute Formel gesucht. Bis zu 50° C lässt sich in der Tat die Dampfspannung des Wassers recht gut darstellen durch:

$$\lg p = -\frac{2295}{T} + 9,074 \quad (3)$$

wobei der Druck p in Millimetern Quecksilber erhalten wird. Die konstante latente Verdampfungswärme, welche in dem betrachteten Temperaturbereich der Formel zugrunde liegt, beträgt 10490 cal. Die Genauigkeit von Gleichung (2) ist aus der folgenden kleinen Tabelle ersichtlich.

Temperatur	-20°	-10°	0°	20°	40°	50°	60°
p beob.	0,97	2,16	4,58	17,41	54,97	92,17	149,21
v ber.	1,01	2,23	4,65	17,43	55,15	93,05	152,02

Aus den Gleichungen (1) und (3) findet man für die Expansionsarbeit A des Wasserdampfes (freie Energie der Hydratation pro Mol)

$$A = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 4612 - 10,47 \cdot T \quad (4)$$

Bei 18° C erzeugt nun 1 Mol flüssiges Wasser bei der Hydratation der Oxalsäure die Wärme

$$Q'_{18} = Q_2 - A_{18} - Q_1 = 15100 - 1565 - 10490 = 3045 \text{ cal.}$$

tönung zu berechnen, denken wir uns die Hydratation in den folgenden drei Stufen durchgeführt: 1. Verdampfung des flüssigen Wassers und hierbei Aufnahme der latenten Wärme der Verdampfung Q_1 bei konstantem Druck. 2. Isotherme Expansion des Wasserdampfes bis zum Sättigungsdruck der Oxalsäure. Hierbei nimmt das System von aussen das Äquivalent der geleisteten Arbeit A an Wärme auf. 3. Verbindung des Wasserdampfes mit der Oxalsäure, wobei die Hydrationswärme Q_2 abgegeben wird. Bei der Hydratation der Oxalsäure mit flüssigem Wasser erhält man also die Wärmeentwicklung

$$Q_2 - A - Q_1 = Q' \quad (2)$$

*Jorissen*¹⁾ hat schon im Jahr 1894 diese Wärmetönung aus Tensionswerten berechnet. Nach den Angaben in *Landolt* und *Börnstein* fand er im Mittel 3038 cal. in bester Übereinstimmung mit der obigen Neuberechnung. Die kalorimetrischen Bestimmungen der Hydrationswärme der Oxalsäure von *Berthelot*²⁾ und *Thomsen*³⁾ (Differenz der Lösungswärmen der wasserfreien und der hydratischen Säure) ergeben im Mittel 3133 cal; *Thomsen's* Wert dürfte etwas zu hoch sein, da er bei der wasserhaltigen Säure doppelt so weit verdünnt hat wie bei der wasserfreien Säure. Die Verdünnungen, welche *Berthelot* gewählt hat, betragen 50—100 Teile Wasser auf 1 Teil Substanz; eine genauere Angabe fehlt.

Bei 0° C ist nach Gleichung (4) die freie Energie der Hydratation der Oxalsäure 1754 cal. Auf Eis bezogen, d. h. nach Abzug der molekularen Schmelzwärme des Eises (1440 cal.) findet man nach Gleichung (2) für die latente Wärme der Hydratation 1416 cal., während *Nernst*⁴⁾ aus den kalorimetrischen Beobachtungen von *Berthelot* und *Thomsen* mit Hilfe seiner Messungen der Wärmekapazität des Systems den nicht weit entfernten Betrag 1563 cal. extrapoliert. Im Bereich der Zimmertemperatur und wenig oberhalb dürfte wenigstens Gleichung (1) die Tension der Oxalsäure ziemlich richtig darstellen.

Die Kurve macht nun ohne weiteres die Erfahrungen des Analytikers verständlich, wonach die genaue Dosierung der wasserfreien Oxalsäure nur bei peinlichem Ausschluss der Feuchtigkeit gelingt. Unter diesen Umständen lassen sich, wie unten gezeigt werden soll, ebenso genaue Resultate erhalten wie mit Natriumoxalat.

Bei Zimmertemperatur (18°) ist die Dampfspannung der krystallisierten Oxalsäure (1,2 mm Hg) immer noch um ein Mehrfaches kleiner als die Tension des Wasserdampfes in der atmosphärischen Luft. Das Dampfgleichgewicht zwischen den beiden Phasen wird nun offenbar durch Adsorption von einer gewissen Menge Wasserdampf an der Krystalloberfläche hergestellt. Bis zu welcher Dicke eine solche Schicht wachsen müsste, lässt sich noch nicht im voraus bestimmen. Denkt man sich dieselbe etwa in der Grösse einer *Helmholtz'schen* Doppelschicht und schätzt sie auf etwa 10 Molekeldurchmesser, so würde dies bei 1 dm² bedeckter Oberfläche schon einen messbaren Fehler bei der Titerstellung verursachen.

In der Tat zeigt krystallisierte Oxalsäure, die an der Luft gelegen hat, in der Regel einen etwas zu kleinen Verbrauch an Permanganat, der auf okkludiertes Wasser zurückzuführen ist.

Eine solche Haut von Wassermolekeln muss sich auch auf den Krystallen der Oxalsäure bilden, die aus der gesättigten wässrigen

¹⁾ I. c.

²⁾ A. Ch. Ph. [5] 4, 108 (1875).

³⁾ Thermochem. Unters. II, 293 (1882).

⁴⁾ Sitzungsber. Berliner Akad. 1910, I, 280.

Lösung ausfallen, da im Bereich der Zimmertemperatur die Dampfspannung der gesättigten Lösung entschieden grösser ist als die der reinen Krystalle.

Trocknet man aber die Säure in einem Luftstrom vom Dampfdruck der reinen krystallisierten Säure, so verschwindet die okkludierte Wasserschicht und man erhält bei der Titration den theoretischen Permanganatverbrauch, wie unten gezeigt werden soll.

Die Reinigung der krystallisierten Oxalsäure erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *Cl. Winkler*. Eine Lösung von 1 kgr käuflicher Oxalsäure in 1 Liter siedender Salzsäure vom spez. Gew. 1,07 wurde durch Glaswolle filtriert und hierauf zur Krystallisation unter ständigem Rühren rasch gekühlt. In einem Trichter mit Glaswollepfropf wurde der Krystallbrei abgesaugt und zweimal mit wenig kalter Salzsäure gewaschen. Die Krystallisation aus der Salzsäure wurde noch einmal wiederholt und dann wurde noch dreimal aus Wasser umkrystallisiert. Zwischen mehrfachen Lagen von Filtrierpapier wurde die erhaltene Oxalsäure drei Tage an der Luft getrocknet, wobei das Filtrierpapier mehrmals gewechselt wurde. Eine Probe der luftgetrockneten Substanz wurde nun auch nach der Vorschrift in *Lunge-Berl*¹⁾ durch 6-stündiges Trocknen bei 70—80° C im Trockenschrank entwässert.

Titerstellungen. Der Permanganatverbrauch der erhaltenen beiden Substanzen wurde nun sorgfältig bestimmt und verglichen mit dem Wirkungswert von käuflichem Natriumoxalat nach *Sörensen*. Dieses letzte Salz wurde vor dem Gebrauch 2 Stunden in den Dampftrockenschrank gestellt und hierauf im Exsikkator erkalten gelassen. Das Ergebnis der jeweiligen Titrationen ist in den folgenden Tabellen durch die Berechnung des Faktors der Permanganatlösung gekennzeichnet, unter der Annahme, dass chemisch reine Oxalsäureproben zur Verwendung kamen. Ein zu hoher Faktor zeigt dann eine durch Wasser verunreinigte Oxalsäure an. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis der Titerstellungen.

Substanz	Abgewogene Menge	cm ³ 0,1-n. KMnO ₄ verbraucht	Faktor
Oxalsäure, lufttrocken	0,5128	78,84	1,0321
	0,4019	61,54	1,0360
	0,3008	46,02	1,0328
Oxalsäure, 6 Stunden bei 70—80° entwässert	0,5208	84,10	1,3759
	0,2028	32,97	1,3666
Natriumoxalat	0,2679	38,93	1,0271
	0,2674	38,88	1,0265
	0,4200	61,05	1,0268

¹⁾ Unters.-Methoden I, 114.

Der zu hohe Faktor der krystallisierten Säure muss von okkludierter Feuchtigkeit W herrühren. Diese berechnet sich wie folgt

$$W = 100 \left(1 - \frac{f_0}{f} \right) = 0,74 \text{ Prozent Feuchtigkeit}$$

aus dem Mittelwert des zugehörigen Faktors $f = 1,0345$, wenn man andererseits den Mittelwert des Faktors des Natriumoxalats $f_0 = 1,0268$ als fehlerfrei annimmt.

Der Faktor der entwässerten Proben ist viel zu gross. Im Mittel enthielt die Substanz noch 23% Wasser. Jedenfalls ist die angewandte Entwässerungsvorschrift unsicher. Die Temperatur von 60° , bei der die Oxalsäure erst eine Tension von 30 mm Hg aufweist, dürfte für eine vollständige Entwässerung noch zu tief sein, sofern diese nur im Trockenschrank und nicht in einem trockenen Luftstrom erfolgt.

Versuche mit sublimierter, wasserfreier Säure.

Umkrystallisierte reine Oxalsäure wurde zunächst bei 100°C möglichst weitgehend entwässert und hierauf im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 140°C sublimiert. Das Sublimat wurde rasch in einem gut schliessenden Wägegglas gesammelt, nochmals im Dampftrockenschrank auf 100°C erhitzt und hierauf im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid erkalten gelassen. In ähnlicher Weise hat *Hampe*¹⁾ vor 40 Jahren die Darstellung der wasserfreien Oxalsäure für die Titerstellung empfohlen — ein Vorschlag, der, wie mir scheint, nicht genügend beachtet wurde.

Durch Differenzwägung werden die Proben zu Titerstellung entnommen. Zwei Versuche ergaben die folgenden Resultate:

Wasserfreie Oxalsäure abgewogen	cm ³ 0,1-n. KMnO ₄ verbraucht	Faktor
0,2486	53,83	1,0261
0,2085	45,16	1,0258

die innerhalb der Fehlergrenze mit dem Mittelwert des Faktors übereinstimmen, der mit Natriumoxalat erhalten wurde.

Versuche mit getrockneter wasserhaltiger Säure.

Um die hydratische Oxalsäure genau bis zu Gewichtskonstanz, entsprechend der Formel $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, zu trocknen, wurde die Substanz in eine kleine, aus einem Reagenzglas gefertigte Waschflasche gebracht und durch das Krystallpulver ein Luftstrom geleitet, welcher zuvor eine geräumige Waschflasche passierte, die mit einem hälftigen Gemisch von wasserfreier und hydratischer Oxalsäure beschickt war. Die lufttrockene Titersubstanz zeigte hierbei bis zur

¹⁾ Ch. Z. 7, 73, 106 (1883).

Gewichtskonstanz eine deutliche Wasserabnahme, wie die folgenden Zahlen aus der aufgenommenen Versuchsreihe zeigen.

Zeit in Stunden : . . .	2	6	24	33	74	120
Wasserabgabe in Promille	0,2	0,5	1,1	1,3	1,6	1,8

Mit der so getrockneten Säure wurden nun mit Natriumoxalat genau übereinstimmende Werte erhalten, wie die folgenden Titrationen zeigen.

gr Säure abgewogen	cm ³ 0,1-n. KMnO ₄ verbraucht	Faktor
0,2177	33,65	1,0261
0,2166	33,49	1,0262
0,2846	43,98	1,0268

Für die analytische Praxis würde die Trocknung am besten in einem Exsiccator vorgenommen, der mit einem hälftigen Gemisch von wasserfreier und hydratischer Oxalsäure beschickt ist.

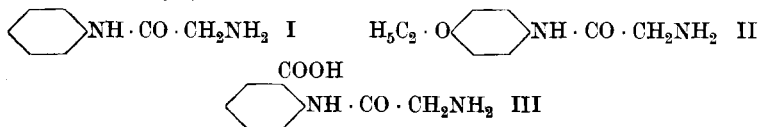
Zürich, Analytisch-chem. Lab. d. Eidg. Techn. Hochschule.

Eine Methode zur Darstellung von Aniliden des Glykokolls

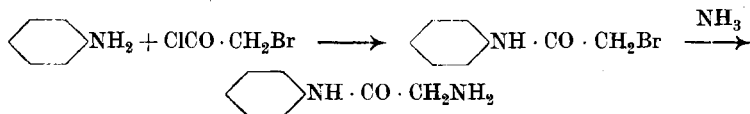
von P. Karrer und William T. Haebler.

(29. III. 24.)

Anilide und substituierte Anilide des Glykokolls, zu denen auch das Phenokoll (II) gehört,



wurden bisher aus Halogen-acetyl-aniliden durch Ammoniakwirkung erzeugt¹⁾.



Eine einfachere, auch bei manchen stark negativ substituierten aromatischen Aminen zum Ziel führende Methode zur Herstellung solcher Verbindungen haben wir in der Reduktion der Isonitroso-acet-anilide gefunden, die nach *Sandmeyer* aus aromatischem Amin, Chloral und Hydroxylamin sehr leicht zugänglich sind²⁾.

¹⁾ D. R. P. 59 121; 59 874.

²⁾ Helv. 2, 234 (1919).

Aus der schwefelsauren Mutterlauge, die nach der Reduktion übrig bleibt, kann nach Ausfällen der Schwefelsäure durch Bariumhydroxyd der Rest der Glycyl-anthranilsäure erhalten werden.

Glycyl-phenetidid (Phenokoll) (Formel II).

Das Isonitroso-acet-p-phenetid¹⁾ kann in ganz gleicher Weise wie das Isonitroso-acet-anilid (Beispiel I) elektrolytisch reduziert werden, nur hält man die Reduktionstemperatur wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials zweckmässig bei 40°.

Der nach dem Ausfällen der Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrates erhaltene Rückstand gibt beim Umkrystallisieren aus verdünnter Natronlauge Phenokoll²⁾ in Form weisser Krystallnadeln. Smp. 95—96°.

0,006195 gr Subst. gaben 0,013990 gr CO₂ und 0,004150 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂	Ber. C 61,8	H 7,2%
	Gef. „ 61,60	„ 7,4%

Auch durch Zink und Essigsäure kann Isonitroso-acet-p-phenetid¹⁾ zu Glycyl-p-phenetid²⁾ reduziert werden. Man löst das Isonitroso-derivat in Alkohol, fügt etwas 30-proz. Essigsäure und hernach in kleinen Portionen etwas mehr als die berechnete Menge Zinkstaub hinzu und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad. Nach der Filtration wird das in Lösung gegangene Zink durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung heiss filtriert und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, aus wenig Wasser mit Natronlauge-Zusatz (Curcuma!) umkrystallisiert, liefert reines Phenokoll. Smp. 98—99° (nach dem Trocknen.)

0,006300 gr Subst. gaben 0,014360 gr CO₂ und 0,004005 gr H₂O

C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂	Ber. C 61,8	H 7,2%
	Gef. „ 62,18	„ 7,10%

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ D. R. P. 59 121.

²⁾ Frdl. 3, 916, 918.

Über die Rotationsdispersion des Camphers

von Friedrich Bürki.

(30. III. 24.)

Von *Alize Gumprich*¹⁾ ist kürzlich die Rotationsdispersion des Camphers sehr eingehend untersucht worden. Ihre Messungen erstrecken sich über den Spektralbereich von $\lambda = 700 \mu\mu$ bis $\lambda = 436 \mu\mu$ und sind angestellt worden an Lösungen von Campher in Benzol und in Äthylalkohol von 5—50% Konzentration. Da bereits *H. Rupe*²⁾ die Rotationsdispersion von Campher und vielen Derivaten desselben ermittelt hat, schien mir ein Vergleich der von beiden Forschern erhaltenen Resultate lohnend. Dabei muss betont werden, dass die Arbeit von *A. Gumprich* eine Prüfung der *Oseen'schen Theorie*³⁾ der natürlichen optischen Aktivität zum Ziele hatte; wir verfolgen die Versuchsergebnisse also in ganz anderer Absicht und lassen das Zahlenmaterial, soweit es für unsere Zwecke notwendig ist, folgen:

Spezifische Drehung $[\alpha]$ von Campher in Benzol⁴⁾.
t = 19°

	c = 5,01	c = 6,98	c = 10,00	c = 19,97	c = 29,98	c = 40,01	c = 50,00
$\lambda = 700 \mu\mu$	22,10°	22,31°	22,70°	23,81°	24,95°	26,27°	27,35°
$\lambda = 589 \mu\mu$	39,41°	40,00°	40,51°	42,38°	44,14°	45,96°	47,66°
$\lambda = 546 \mu\mu$	51,31°	52,20°	52,84°	54,84°	56,81°	58,89°	60,67°
$\lambda = 436 \mu\mu$	127,25°	128,12°	129,49°	133,50°	138,03°	142,59°	146,78°

Spezifische Drehung $[\alpha]$ von Campher in Äthylalkohol.
t = 19°

	c = 5,01	c = 7,02	c = 9,99	c = 19,97	c = 30,02	c = 40,00	c = 50,03
$\lambda = 700 \mu\mu$	25,96°	26,12°	26,34°	26,97°	27,54°	28,17°	28,83°
$\lambda = 589 \mu\mu$	42,64°	42,88°	43,21°	44,45°	45,58°	46,75°	47,79°
$\lambda = 546 \mu\mu$	54,83°	55,18°	55,51°	56,88°	58,71°	59,56°	60,96°
$\lambda = 436 \mu\mu$	129,78°	120,56°	131,48°	134,36°	137,40°	140,29°	143,44°

Zum Vergleich seien die von *H. Rupe*⁵⁾ bei 20° gemessenen spezifischen Drehungen einer 10-proz. Lösung von Campher in Benzol angeführt. Für die Wellenlängen $\lambda_C = 656,3 \mu\mu$, $\lambda_D = 589,3 \mu\mu$, $\lambda_{Hg} = 546,3 \mu\mu$ und $\lambda_F = 486,1 \mu\mu$ ergaben sich folgende Werte: $[\alpha]_C = 30,94^\circ$, $[\alpha]_D = 43,01^\circ$, $[\alpha]_{Hg} = 55,32^\circ$ und $[\alpha]_F = 86,75^\circ$.

¹⁾ Physikal. Zeitschr. **24**, 434 (1923).

²⁾ A. **409**, 354 (1915).

³⁾ W. [4] **48**, 1 (1915).

⁴⁾ *A. Gumprich*, loc. cit. S. 435.

⁵⁾ loc. cit.

Der Verlauf der Rotationsdispersion wird bekanntlich durch folgende Konstanten charakterisiert:

Zunächst durch die „charakteristische Wellenlänge λ_α “ nach *Rupe-Hagenbach*¹⁾, deren Bedeutung allerdings hauptsächlich bei der Untersuchung von homologen Reihen in Erscheinung tritt. Die Berechnung von λ_α beruht auf der Dispersionsformel von *Stefan*.

Stellen wir ferner nach *Lowry* und *Dickson*²⁾ die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Wellenlänge dar durch die Formel

$$[\alpha] = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2},$$

so wird auch λ_0^2 charakteristisch.

Endlich ist es *H. Rupe*³⁾ gelungen, in dem Produkt der beiden Grössen λ_0 und λ_α eine neue wichtige Konstante zu finden, die er als „Produkt der Rotationsdispersion“, abgekürzt P. R. D., bezeichnet.

Aus den Messungen von *Gumprich* habe ich nun diese drei Konstanten berechnet und folgende Werte erhalten:

I. Campher in Benzol.

	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
c = 5,01	409,18	0,12801	146,40
c = 6,98	411,51	0,12803	147,24
c = 10,00	411,55	0,12753	146,97
c = 19,97	413,77	0,12571	146,71
c = 29,98	414,42	0,12434	146,13
c = 40,01	414,89	0,12259	145,26
c = 50,00	415,59	0,12121	144,44

Aus den Messungen *Rupes* habe ich λ_0^2 ebenfalls berechnet und dafür den Wert gefunden $\lambda_0^2 = 0,12838$, der mit demjenigen aus den Messungen *Gumprichs* (in 10-proz. benzolischer Lösung), nämlich $\lambda_0^2 = 0,12753$, recht gut übereinstimmt.

Ein Vergleich der λ_α lässt sich nicht durchführen, da diese Grösse ihrer Definition nach von dem untersuchten Spektralgebiet abhängt.

Aus obiger Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Werte λ_α stetig wachsen, während diejenigen von λ_0^2 abnehmen. Das P. R. D. nimmt zwar ebenfalls ab, doch beträgt der Unterschied zwischen dem grössten und kleinsten Wert nicht einmal 2%.

Betrachten wir nun die Lösungen im Äthylalkohol.

¹⁾ Z. ph. Ch. **89**, 582 (1916).

²⁾ Soc. **107**, 1174 (1915).

³⁾ A. **428**, 188 (1922).

II. Campher in Äthylalkohol.

	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
c = 5,01	414,28	0,11640	141,34
c = 7,02	414,22	0,11645	141,35
c = 9,99	414,13	0,11618	141,16
c = 19,97	415,71	0,11570	141,40
c = 30,02	417,35	0,11638	142,38
c = 40,00	417,55	0,11528	141,77
c = 50,03	417,53	0,11531	141,78

Hier ist der Gang der verschiedenen Konstanten weniger ausgesprochen, dafür aber stimmen die Werte unter sich besser überein. Die Abweichung des grössten Wertes vom kleinsten beträgt bei λ_0^2 1%, bei λ_α 0,8% und beim P. R. D. 0,85%. Das heisst aber, dass die Kurve der Rotationsdispersion von Äthylalkohol als Lösungsmittel weniger beeinflusst wird, als wenn die Lösung in Benzol erfolgt.

Nach *Darmonis*¹⁾ besitzt Campher in der Gegend von $\lambda = 350$ bis $380 \mu\mu$ anomale Rotationsdispersion, entsprechend seiner selektiven Absorption in diesem Gebiete (*Cotton'sches Phänomen*). Es interessierte mich nun, zu untersuchen, inwieweit diese Anomalie schon in den oben betrachteten Messungen zu erkennen ist. Wie ich kürzlich gezeigt habe²⁾, ist für normal dispergierende Substanzen der Logarithmus des Produktes $\lambda^2 \cdot [\alpha]$ eine lineare Funktion des Quadrates der Schwingungszahl ν . Die beiden folgenden Tafeln geben die graphische Darstellung dieses Zusammenhanges.

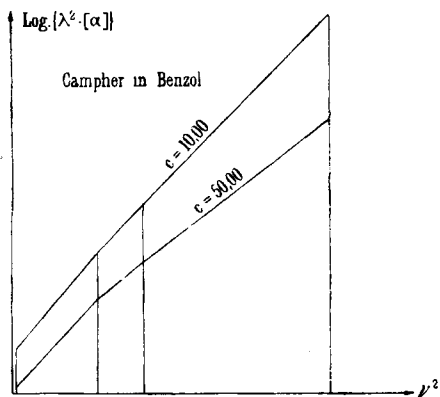


Fig. 1.

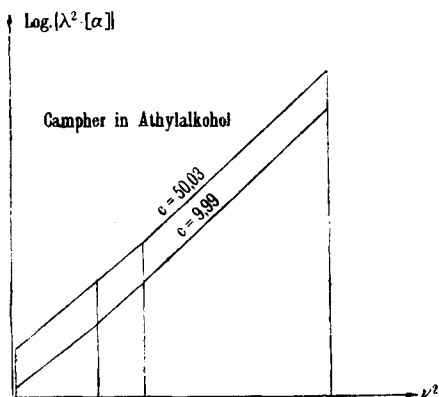


Fig. 2.

¹⁾ Recherches sur la polarisation naturelle et la polarisation rotatoire magnétique. Thèse. Paris 1910.

²⁾ Helv. 7, 166 (1924).

Man erkennt, dass die benzolische Lösung eine leichte Anomalie aufweist (insbesondere in der Lösung von 50%), während die alkoholischen Lösungen sich bedeutend normaler verhalten.

Diese Anomalie gibt sich auch zu erkennen, wenn wir nach *Lowry* und *Dickson*¹⁾ die reziproken Drehwinkel $\frac{1}{[\alpha]}$ auftragen als Funktion von λ^2 . Wir erhalten dann keine Gerade, sondern eine schwach gebrochene Kurve, wie die nachfolgende Fig. 3 zeigt.

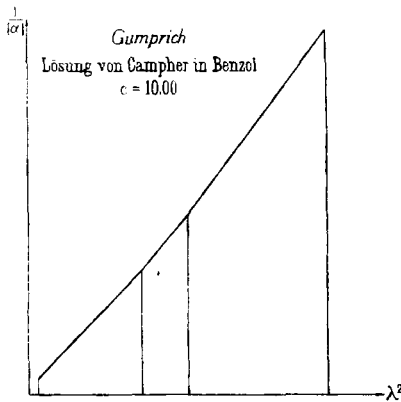


Fig. 3.

Dass Benzol als Lösungsmittel oft einen bedeutenden Einfluss auf den Verlauf der Rotationsdispersion ausübt, ist schon von *Rupe* und *Wild*²⁾ konstatiert worden, und es erscheint daher angezeigt, wenn irgend möglich alkoholische Lösungen der optischen Untersuchung zu unterwerfen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

¹⁾ Soc. **107**, 1173 (1915).

²⁾ A. **414**, 114 (1917).

schwinden der Doppelbindung zu erklären. Nun aber haben sich unsere vielseitigen Erfahrungen auf diesem Gebiete zu einer Regel verdichtet, die besagt, dass eine Äthylenbindung, welche sich in einer solch grossen Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoff befindet, wie das in diesen Körpern der Fall ist, kaum einen merklichen Einfluss auf jenes ausübt, so dass bei ihrem Verschwinden, infolge einer Hydrierung, das ursprüngliche Drehungsvermögen gar nicht oder nur sehr wenig abgeschwächt werden darf; eine Verkleinerung um fast die Hälfte wäre mit dieser Erfahrung unvereinbar. Dazu kommt die verhältnismässig kleine Änderung, welche das spezifische Gewicht beim Übergang vom Citronellol zum Dihydroderivat von *Braun* und *Kaiser* erleidet. Ihr Dihydro-citronellol hat $d_4^{20} = 0,838$; das ergibt gegenüber Citronellol eine Differenz von bloss 0,011. Wir haben reines, sorgfältig nach *Tiemann* und *Schmidt* gereinigtes Citronellal mit unserem Nickelkatalysator¹⁾ und Wasserstoff in wässrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck reduziert und erhielten dabei ein ganz einheitliches Dihydroderivat (3,7-Dimethyl-octanol) von der optischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = 4,09$ und der Dichte $d_4^{20} = 0,8285$. Man sieht, der Drehungsunterschied für gelbes Natriumlicht beträgt für Citronellol und sein Dihydroderivat bloss 0,05°, ist also, wie es unsere Regel verlangt, sehr klein; die beiden Kurven der Rotationsdispersion divergieren nur ganz wenig gegen Blau zu. (Fig. 1.) Dafür

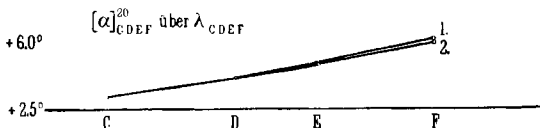


Fig. 1.

1. Citronellol. 2. Dihydro-citronellol.

aber ist die Dichte des hydrierten Körpers um 0,021 kleiner geworden, das ist das Minimum, was bei der Reduktion einer Doppelbindung in derartigen Fällen verlangt werden muss²⁾. Während unser Präparat rein roch, geben *Braun* und *Kaiser* an, der Geruch ihres Dihydroderivats habe eine an „Isopulegol erinnernde Nuance“ gehabt, und wir können uns aus all diesen Gründen der Ansicht nicht verschliessen, dass ihr Präparat nicht ganz rein war, und dass bei der Reduktion unter Druck und hoher Temperatur irgend ein Ringschluss oder eine Polymerisation, wenigstens teilweise, erfolgte.

Experimentelles.

Reduktion des Citronellals. Citronellal³⁾ wurde nach *Tiemann* und *Schmidt* durch die Bisulfitverbindung gereinigt, diese wurde

¹⁾ Helv. 1, 452 (1918).

²⁾ Z. B. ist die Differenz der spez. Gewichte zwischen dem sehr ähnlich gebauten Methyl-heptenon und Isoamyl-aceton, seinem Hydrierungsprodukte, gleich 0,033.

³⁾ Bezogen von *Givaudan & Cie.*, Vernier bei Genf.

scharf abgepresst, und mehrmals in einer Schale mit grösseren Mengen Äther durchgeknetet, dann nochmals abgesogen und abgepresst. Die Zersetzung wurde in der Kälte durch Schütteln mit 15-proz. Natronlauge und Äther durchgeführt. 10 gr frisch im Vakuum destilliertes Citronellal wurden in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol und 80 cm³ Wasser unter Verwendung von 20 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt, bis die berechnete Menge davon aufgenommen war, die Absorption erfolgte rasch. Sodann wurde vom Nickel abfiltriert, der Rückstand mehrere Male mit Äther ausgekocht, der Äther verjagt und der Extrakt, mit der alkoholischen Lösung vereinigt, mit 15 gr Kaliumhydroxyd 3—4 Stunden gekocht, zur Zerstörung von eventuell noch vorhandenem Citronellal. Vermittelt Wasserdampfdestillation wurden nacheinander Alkohol und Essigäther und schliesslich Citronellol übergetrieben. Das auf übliche Weise vermittelt Ausäthern usw. gewonnene Citronellol, in einer Ausbeute von 94—98% der Theorie, destillierte fast ganz einheitlich unter 10 mm Druck von 110,5—111,5°. Der Geruch war ganz rein, ohne an Isopulegol zu erinnern. Um den Körper auf die höchstmögliche Reinheit zu bringen, wurde der Alkohol, da eine Calciumchloridverbindung sich nicht gut herstellen liess, in den Benzoësäure-ester verwandelt, durch Behandeln mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in einer Lösung von Pyridin. Nach der üblichen Verarbeitung, Waschen des Ätherauszuges mit Alkalilauge und Salzsäure usw. konnte das Benzoat in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten werden, vom Sdp. 190° unter 12 mm; im Hochvakuum von ca. 0,02 mm liegt der Siedepunkt bei 110°. Farbloses, leichtbewegliches Öl, der Geruch ist angenehm süsslich, etwas schwächer als der des Citronellals. Auch das im Hochvakuum destillierte Produkt trübt sich immer etwas nach dem Erkalten; die Trübung verschwindet nach tagelangem Stehen.

0,1842 gr Subst. gaben	0,5284 gr CO ₂	und	0,1492 gr H ₂ O
0,2133 gr Subst. gaben	0,6126 gr CO ₂	und	0,1760 gr H ₂ O
C ₁₇ H ₂₄ O ₂	Ber. C 78,35		H 9,29%
	Gef. „ 78,34; 78,36		„ 9,15; 9,23%

Die Verseifung erfolgt beim Kochen von 15 gr Ester mit 20 cm³ alkoholischem Kali (1 : 3) fast momentan. Der durch Wasserdampfdestillation auf übliche Weise gewonnene Alkohol destillierte unter 10 mm Druck bei 110,5—111°.

0,1736 gr Subst. gaben	0,4886 gr CO ₂	und	0,2011 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₂₀ O	Ber. C 76,84		H 12,91%
	Gef. „ 76,78		„ 12,96%

Dihydro-citronellol. 16 gr reines Citronellal in 400 cm³ Alkohol und 100 cm³ Wasser wurden mit 40 gr Nickelkatalysator geschüttelt. Das erste Mol Wasserstoff war in 1¹/₂ Stunden aufgenommen, dann erlitt die Kurve der Wasserstoffabsorption einen kleinen Knick (siehe Fig. 2); für die Aufnahme des zweiten Mol, d. h. für die Reduktion

der Doppelbindung, waren dann 12—14 Stunden nötig. Die weitere Aufarbeitung geschah wie oben beschrieben; auch hier ging das Reduktionsprodukt fast ganz einheitlich unter 10 mm Druck bei 105,5° bis 106° über. Farbloses, leicht bewegliches Öl, der Geruch ist fast der gleiche wie der des Citronellols, nur etwas schwächer und weniger süß.

0,1954 gr Subst. gaben 0,5439 gr CO₂ und 0,3379 gr H₂O
 0,1756 gr Subst. gaben 0,4878 gr CO₂ und 0,2810 gr H₂O
 C₁₀H₂₂O Ber. C 75,86 H 14,00%
 Gef. „ 75,94; 75,79 „ 14,14; 13,88%

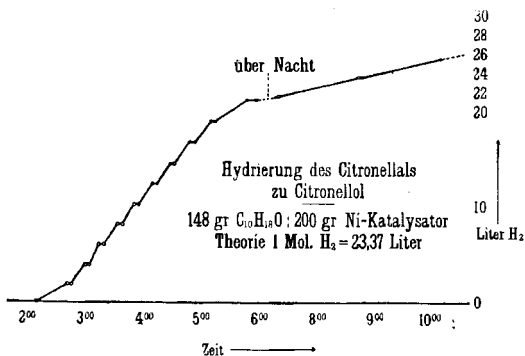


Fig. 2.

Polarisation bei 20°, im 5 cm-Rohr.

	d_{4}^{20}	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_{Hg}$	$[\alpha]_F$
Citronellol	0,8501	3,13°	4,14°	4,93°	6,59°
Citronellol, aus dem Benzoat .	0,8479	3,13°	4,17°	4,95°	6,18°
Dihydro-citronellol	0,8288	3,13°	4,09°	4,81°	5,98°

Bestimmung der Refraktion des Dihydro-citronellols.

$n_{H\alpha} = 1,43276$; $n_D = 1,43417$; $n_{H\beta} = 1,42676$; $n_{H\gamma} = 1,42484$

	H _α	D	H _β	H _γ	H _{β-α}	H _{γ-α}
Gef.	49,611	49,850	50,481	50,841	0,870	1,230
Ber.	49,685	49,903	50,443	50,889	0,889	1,215
	- 0,074 (0,16%)	- 0,053 (0,10%)	+ 0,038 (0,03%)	- 0,048 0,09%	- 0,019 2,5%	+ 0,015 0,8%

	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	λ_{α}	λ_0^2	P. R. D.
Citronellol	4,17°	1,97	656,0	0,03617	124
Dihydro-Citronellol . . .	4,09°	1,92	667,8	0,02492	105,4

Was für uns an dem Ergebnisse der polarimetrischen Untersuchung der beiden Körper am bemerkenswertesten erscheint, ist die ganz unerwartete Tatsache, dass wir hier auf eine Anomalie der Rotationsdispersion stossen. Trägt man nämlich nach *Lowry* und *Dixon*¹⁾ die reziproken spezifischen Drehungen als Funktion der Quadrate der Wellenlängen auf, dann erhält man keine gerade Linien, sondern Kurven (Fig. 3). Wir hätten es demnach hier mit „komplexer

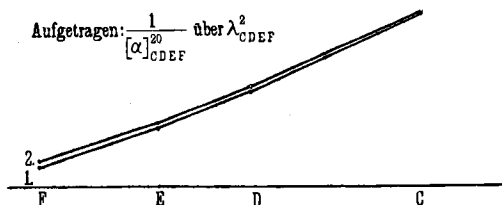


Fig. 3.

1. Citronellol. 2. Dihydro-citronellol.

Anomalie der Rotationsdispersion“ zu tun. Citronellol und Dihydro-citronellol verhalten sich ganz gleich. Diese Art der Prüfung ist ja allerdings ein zwar recht praktisches, aber doch nur annähernd genaue Resultate lieferndes Hilfsmittel, denn ihr liegt die Formel von *Drude*

$$\alpha = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

zugrunde und auch diese stimmt, solange man sie nur mit einem Gliede schreibt, nie ganz vollkommen²⁾).

Stellt man die bisher dargestellten, von der Formel des Citronellols sich ableitenden Körper zusammen³⁾, dann zeigt sich für λ_α eine öfters auftretende Zahl von: 654 (im Mittel); für λ_0^2 : 0,0424; und für P. R. D.: 131. Macht man nun die Annahme, das seien die Konstanten für normal dispergierende Körper dieser Reihe, dann fällt sicher das *Dihydro-citronellol* aus dieser Reihe heraus, bei ihm besteht zweifellos eine „relative“ Anomalie. Schon in der früheren Arbeit von *Rupe* und *Jäger* fällt auf, wie hier zwei Kohlenwasserstoffe, der aus Citronellal mit Phenyl-magnesiumbromid und mit Allyl-magnesiumbromid dargestellte, stark abweichende Konstanten zeigen; der Einfluss von ungesättigten Resten macht sich hier also in ungewöhnlichem Masse bemerkbar. Wer sich mit solchen Untersuchungen eingehend beschäftigt, der erhält häufig den Eindruck, als ob es asymmetrische Kohlenstoffatome gäbe, die auf konstitutive Veränderungen „empfindlicher“ reagieren als andere. Damit soll nicht irgend etwas Irrationales verstanden, sondern einfach *das* gemeint sein, dass die eine oder auch mehrere der

¹⁾ *Lowry* und *Dixon*, Soc. **107**, 1174 (1915).

²⁾ Beiträge zur Klärung dieser Dinge werden demnächst von den Herren Dr. *Kretlow* und Dr. *Bürki* gebracht werden.

³⁾ *Rupe* und *Jäger*, A. **402**, 149 (1914).

vier verschiedenen mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, auf deren Vorhandensein die Nichtüberdeckbarkeit von zwei Formen beruht, stärker als andere Kombinationen beeinflusst werden, und damit auch die Elektronen, durch deren besondere Rotation um die Kohlenstoffzentren nach *Drude* die Rotationsdispersion bedingt wird. Weshalb nun gerade das anscheinend so einfach gebaute Asymmetriezentrum des Citronellols in diese Klasse gehört, lässt sich jedenfalls nur auf das Vorhandensein der einen langen, aliphatischen Seitenkette mit der spiralförmigen Anordnung ihrer Atome zurückführen. In einer demnächst von uns beiden zu veröffentlichen Arbeit soll näher auf diese Frage eingetreten werden.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Camphan-carbinol

von **H. Rupe** und **J. Brin**.

(30. III. 24.)

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche bilden einen Teil unserer Arbeiten, welche die Darstellung von leicht zugänglichen, optisch aktiven, primären Alkoholen bezwecken, die als Ausgangsmaterial für eine grössere Reihe von Untersuchungen dienen sollten, die den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und chemischer Konstitution aufzuklären hätten. Camphyl-carbinol¹⁾, so gut es für viele Zwecke zu gebrauchen ist, genügt doch noch nicht allen Anforderungen, welche wir an einen derartigen Körper zu stellen haben; dass wir mit diesem Alkohol sowie seinem Bromwasserstoffester häufig Misserfolge bei synthetischen Arbeiten hatten, ist in erster Linie auf die Anwesenheit der benachbarten Ketogruppe zurückzuführen. Es galt also, Alkohole ohne eine solche darzustellen.

Wir gingen von der Borneolcarbonsäure I von *Bredt*²⁾ aus, stellten daraus die Bornylencarbonsäure II dar, und reduzierten ihren Phenol- oder Äthylester zum Alkohol III; da hiebei die cyclische Doppelbindung vollkommen reduziert wurde, so ergab sich schliesslich als zweckmässigste Darstellungsweise die Reduktion des Camphan-carbonsäure-esters; die α -Camphan-carbonsäure IV erhielten wir durch Hydrierung der Bornylencarbonsäure auf elektrolytischem Wege.

¹⁾ *Helv.* **1**, 452 (1918).

²⁾ *Bredt*, *A.* **366**, 1 (1909).

da sich sein Bromwasserstoffester mit Magnesium nicht zu einem normalen Additionsprodukte vereinigt und mit Basen, wenigstens teilweise, Bromwasserstoff abspaltet.

Experimentelles.

Borneolcarbonsäure. Die Säure wurde nach der vortrefflichen Methode von *Bredt* durch elektrolytische Reduktion der Camphocarbonsäure gewonnen¹⁾. Zur Reduktion von 50 gr Camphocarbonsäure waren 18—24 Stunden nötig²⁾.

Bornylencarbonsäure. *Bredt* stellte diese Säure aus der Borneolcarbonsäure durch Kochen mit Acetylchlorid dar; wir hatten jedoch nach diesem Verfahren keinen Erfolg, vielleicht weil wir nur technisches, noch Phosphoroxychlorid enthaltendes Produkt verwendeten. Dafür verlief die Wasserabspaltung sehr gut mit dem billigeren Essigsäure-anhydrid. 100 gr Borneolcarbonsäure werden mit 200 gr technischem Essigsäure-anhydrid 24 Stunden lang gekocht, dann wird unter gewöhnlichem Drucke das unverbrauchte Anhydrid und der Eisessig abdestilliert, bis die Temperatur auf 138° gestiegen ist. Darauf destilliert man unter vermindertem Drucke (Luftbad); unter 12 mm Druck geht das Anhydrid der Bornylencarbonsäure als gelbrote Flüssigkeit bei 220—225° über. Dieses Anhydrid wird darauf mit alkoholischem Kali zu Bornylencarbonsäure verseift. Die gesamte, während der Vakuum-Destillation abgespaltene Essigsäure wird gesammelt, da noch ca. ein Drittel der Menge des überdestillierten Bornylencarbonsäure-anhydrids darin gelöst ist und durch die Destillation mitgerissen wurde.

Die rohe Säure wird zuerst in ziemlich konz. Sodalösung gelöst, die filtrierte Lösung angesäuert und der Niederschlag abgesaugt. Die so gereinigte Säure wird in Alkohol gelöst, mit tropfenweise zugegebenem Wasser fällt sie in kleinen Krystallen aus, beim Stehenlassen erhält man grosse, plattenförmige Krystalle. Der Schmelzpunkt ist bereits nach einmaligem Umkrystallisieren 112°.

Camphancarbonsäure.

Zur Gewinnung der gesättigten Camphancarbonsäure ging *Bredt* von der β -Bromhydro-bornylencarbonsäure aus, welche mit elektrolytisch dargestelltem Kaliumamalgam reduziert wurde. Wir haben Bornylencarbonsäure in demselben Apparate und unter denselben Versuchsbedingungen elektrolytisch reduziert wie die Camphocarbonsäure. 50 gr rohe Bornylencarbonsäure werden in 750 cm³ Wasser und 75 gr

¹⁾ *Bredt*, A. 356, 1 (1909).

²⁾ Es wurde mit einem Strom von 12 Volt und 4,5 Ampère gearbeitet (2 Amp./dm²). die Kühlung geschah mittelst eines Schlangenkühlers in der Kathoden- und einer U-Röhre in der Anodenflüssigkeit. Eine automatische Nachfüllung, wie *Bredt* sie beschreibt, erwies sich für uns als überflüssig; Vorbedingung zum Gelingen des Versuches ist ganz eines Quecksilber und Kaliumcarbonat.

Pottasche aufgelöst. Die Stromstärke beträgt ebenfalls 2 Ampère pro dm². Die elektrolytische Hydrierung dauert ca. 20 Stunden für 50 gr Bornylencarbonsäure. Darauf wird die Flüssigkeit vom Amalgam dekantiert, filtriert, angesäuert und die ausgeschiedene Säure abgesaugt. Die Säure wird aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Die Camphancarbonsäure fällt in dünnen, durchsichtigen Blättchen aus und zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren den Smp. 90°.

Bornylencarbonsäure-chlorid. Zu 100 gr Bornylencarbonsäure fügt man zu dreien Malen 100 gr Thionylchlorid (2 Mol), wobei eine heftige Salzsäure-Entwicklung eintritt. Die Reaktion ist stark endotherm¹⁾. Man lässt über Nacht stehen und destilliert zuerst das überschüssige Thionylchlorid unter schwach vermindertem Druck ab, worauf das Säurechlorid bei 110° und 11 mm Druck übergeht²⁾. Die Ausbeute beträgt 100 gr = 91% der Theorie.

Bornylencarbonsäure-äthylester. Zu 100 gr Säurechlorid werden 88 cm³ absoluter Alkohol (3 Mol) zugegeben. Die Reaktion erfolgt nach Zugabe der Hälfte des Alkohols momentan unter starker Salzsäureentwicklung. Nachdem noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt wurde, giesst man die Flüssigkeit in Wasser. Die ätherische Lösung wird mit sehr verdünnter Sodalösung geschüttelt und über Magnesiumsulfat stehen gelassen.

Der Ester geht unter 10 mm Druck bei 114°—115° über. Die Ausbeute beträgt 93 gr oder 88% der Theorie.

Bornylencarbonsäure-phenolester. Zu einer Lösung von 25 gr Phenol in ganz trockenem Benzol lässt man (unter Abschluss der Feuchtigkeit) langsam 50 gr Bornylencarbonsäure-chlorid hinzufließen, die Lösung erhitzt sich unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff. Man erwärmt noch einige Stunden am Dampfbade (Rückflusskühler), schüttelt mit etwas Soda durch, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert unter vermindertem Drucke. Erst geht Phenol über, dann folgt unter 12 mm Druck der Phenolester von 179—180°; er erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Masse.

Der Körper ist in Alkohol in der Kälte schwer löslich, in der Wärme löst er sich sofort; in Äther, Benzin usw. leicht löslich. Zur Umkrystallisation wurde Alkohol benutzt. Nachdem man den Rohester in der Wärme in Alkohol gelöst hat, krystallisiert er beim Erkalten und Stehenlassen in prächtigen Krystallen mit wohlausgebildeten Flächen aus. Das Krystallsystem ist rhombisch mit Makropinakoid, Quer- und Vertikalprisma. Smp. 63—64°.

0,1613 gr Subst. gaben 0,4704 gr CO₂ und 0,1123 gr H₂O
 C₁₇H₂₀O₂ Ber. C 79,68 H 7,81%
 Gef. „ 79,56 „ 7,79%

¹⁾ Vgl. B. 49, 29 (1916).

²⁾ Nach *Bredt*: 19 mm, 120°.

Camphancarbonsäure-chlorid. Wird genau auf die gleiche Weise dargestellt wie das vorher beschriebene Säurechlorid. Es geht unter 12 mm Druck bei 110° über. Die Ausbeute ist ebenfalls dieselbe.

Camphancarbonsäure-äthylester. Ebenfalls auf die gleiche Weise dargestellt wie der ungesättigte Äthylester. Im Vakuum destilliert, geht der Ester unter 11 mm Druck bei 113° konstant über. Ausbeute ebenfalls gleich.

Camphancarbonsäure-phenolester. Dieser Ester wird am besten in Benzollösung auf die gleiche Art dargestellt wie der oben beschriebene Phenolester. Unter 13 mm Druck geht er bei 179° über und erstarrt in der Vorlage zu einer weissen krystallinischen Masse. Im Gegensatz zum ungesättigten Ester ist er ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol. Daraus umkrystallisiert, fällt er in schmalen, eckigen Säulen bis zu 4 cm Länge aus. Smp. 41°.

0,1375 gr Subst. gaben 0,3980 gr CO₂ und 0,1057 gr H₂O

C₁₇H₂₂O₂ Ber. C 79,06; H 8,52 %

Gef. „ 78,96; „ 8,60 %

Camphan-carbinol (Formel III).

1. Aus dem Phenolester der Bornylen-carbonsäure. Die Apparatur bestand in einem Dreihalskolben von 3 Liter Inhalt, mit Röhreinrichtung und Rückflusskühler versehen. In eine Lösung von 100 gr Phenolester in 40 gr vollkommen absolutem Alkohol bringt man allmählich 65 gr Natrium in Stücken; das sehr starke Schäumen der Flüssigkeit wird durch Regulieren der Umlaufgeschwindigkeit des Rührers in⁵ Schränken gehalten, wenn nötig, auch durch Kühlen des Kolbens. Gegen das Ende der Operation wird der Kolbeninhalt dickflüssig; man setzt deshalb noch etwas Alkohol dazu. Schliesslich versetzt man vorsichtig mit Wasser und unterwirft das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation; erst geht Alkohol über, dann trübt sich das Destillat und jetzt folgt das Carbinol. Das Destillat wird dreimal gut ausgeäthert und die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Vakuum destilliert, geht das Carbinol ohne Vorlauf unter 11 mm Druck bei 117° konstant über als ein sehr dickflüssiges, farbloses Öl, in der Kälte in langen faserigen Nadeln erstarrend.

Der stark alkalische Rückstand im Kolben nach der Wasserdampfdestillation wird langsam mit roher Salzsäure versetzt; es scheidet sich auf der Oberfläche eine Schicht gelblicher Nadeln aus. Die ganze Flüssigkeit wird ausgeäthert. Bei der Vakuumdestillation wird das Phenol zu 75—80% zurückgewonnen. Ist das Phenol abdestilliert, so steigt das Thermometer plötzlich auf 153° unter 13 mm Druck¹⁾, wobei ein Körper übergeht, der in der Vorlage sofort erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure zeigt er den Smp. 90° der Camphancarbonsäure. Die Ausbeute an

¹⁾ *Bredt*. A. 366, 68, (1909).

diesem Nebenprodukt ist beträchtlich, sie beträgt 35 gr, also 60%. Man sieht daraus, dass der Ester, der nicht zum Alkohol reduziert war, quantitativ zu der gesättigten Säure reduziert und dann verseift wurde.

2. Aus Camphancarbonsäure-phenolester. Diese Reduktion verläuft gerade so, wie die oben geschilderte, nur sind die Ausbeuten hier besser; sie betragen 55—58%. Auch hier wird der unreduzierte Ester vollkommen verseift und die Säure zurückgewonnen.

3. Aus Bornylencarbonsäure-äthylester. Die Reduktion dieses Esters gibt bessere Ausbeuten als die des Phenolesters, nämlich 50—55%; das Verfahren ist weit bequemer, neben dem Carbinol wurde Camphancarbonsäure erhalten.

4. Aus Camphancarbonsäure-äthylester. Die besten Ausbeuten ergab die Reduktion dieses Esters, nämlich 65—70%. Nach zweimaligem Destillieren unter vermindertem Drucke ist der Körper analysenrein.

0,2250 gr Subst. gaben 0,6492 gr CO₂ und 0,2395 gr H₂O

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,57 H 11,90%
Gef. „ 78,71 „ 11,91%

Das Carbinol geht unter 11 mm Druck bei 117—118° ohne Vorlauf konstant über. Es krystallisiert in der Kälte zu einer weissen Masse, beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wird es langsam wieder flüssig, da der Schmelzpunkt sehr niedrig ist; er beträgt nur 28°. Der Schmelzpunkt des ungesättigten Bornylencarbinols¹⁾ beträgt 67—68°.

Das Carbinol ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und hat einen eigentümlichen süsslichen Geruch; das Produkt, erhalten aus dem gesättigten Ester, ist mit dem aus dem ungesättigten Ester identisch. Der Mischschmelzpunkt zeigt keinen Unterschied, ebenso ist das Verhalten in chemischer Beziehung vollkommen gleich.

Die Höchster Farbwerke vormals *Meister, Lucius und Brüning*²⁾ stellten ebenfalls ein Carbinol von derselben Zusammensetzung, aber ganz anderen Eigenschaften dar, durch Reduktion von Oxymethylen-campher.

	mit Wasserdämpfen	Smp.
Carbinol, dargestellt aus Camphancarbonsäure	flüchtig	28°
„ „ „ Oxymethylen-campher	nicht „	62°—64°

Weitere Eigenschaften sind in der Patentschrift nicht angegeben.

Verbindung mit Calciumchlorid. Wir benützten diese Verbindung, um das Carbinol ganz rein, besonders für die optische Untersuchung, darzustellen. 40 gr Rohcarbinol verreibt man mit der gleichen Menge feingepulverten Calciumchlorids. In der Kälte tritt keine Reaktion ein, erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Masse nach 3—4 Minuten hart. Man lässt darauf im Exsiccator 24 Stunden

¹⁾ A. 366, 68 (1909).

²⁾ Frdl. 4, 1271.

stehen. Die Masse wird dann unter trockenem Benzol verrieben, abgeseugt, mit Benzol einige Male nachgewaschen und gut abgepresst. Nach der Zersetzung mit Wasser wird ausgeäthert usw.; das reine Carbinol destilliert unter 11 mm Druck bei 117°. Ausbeute: 36 gr.

Formylderivat. 10 gr Carbinol erhitzt man unter Rückfluss mit 15 gr technischer 86-proz. Ameisensäure während 2—3 Stunden zum Sieden und giesst dann auf Eiswasser. Die Flüssigkeit wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Bicarbonat geschüttelt. Nach dem Trocknen wird der Äther abgedampft, bei 110° unter 11 mm Druck geht der Ester ohne Vorlauf über. Er ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

0,1725 gr Subst. gaben 0,4655 gr CO₂ und 0,1372 gr H₂O
 $C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,46 H 10,20%
 Gef. „ 73,62 „ 10,31%

Acetylverbindung. 10 gr Carbinol werden mit 6 gr Essigsäureanhydrid während 1½ Stunden auf dem Wasserbad und nachher noch einige Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Eingiessen in Wasser wird mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Der Äther wird mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt und darauf über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei 120° und 11 mm Druck gehen 10,5 gr eines farblosen dünnflüssigen Öles von angenehmem Geruch über.

0,1834 gr Subst. gaben 0,4988 gr CO₂ und 0,1721 gr H₂O
 $C_{13}H_{22}O_2$ Ber. C 74,28 H 10,47%
 Gef. „ 74,19 „ 10,50%

Benzoësäure-ester. 16,8 gr Carbinol löst man in 11,8 gr Pyridin, wozu man nach und nach 14 gr Benzoylchlorid hinzufügt. Die Mischung erwärmt sich stark, weshalb man unter Eiskühlung arbeitet. Man erwärmt noch 2 Stunden auf dem Wasserbad unter häufigem Umrühren und giesst darauf in Eiswasser. Die ätherische Lösung wird dreimal mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und darauf zweimal mit Soda-lösung. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wird der Rückstand im Vakuum abdestilliert. Bei 195° unter 12 mm Druck geht der Ester über. Farbloses, dünnflüssiges Öl, geruchlos. Die Ausbeute beträgt 28 gr oder 96% der Theorie.

0,1527 gr Subst. gaben 0,4438 gr CO₂ und 0,1214 gr H₂O
 $C_{18}H_{24}O_2$ Ber. C 79,41 H 8,82%
 Gef. „ 79,29 „ 8,89%

p-Nitrobenzoësäure-ester. Der Körper wird genau wie der Benzoësäure-ester dargestellt, nur dass nicht destilliert wird; aus seiner Lösung in Äther scheidet sich der Ester als gelbliche Krystallmasse beim Verdunsten aus. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol, worin er in der Kälte wenig löslich ist, erhält man ihn in langen weissen Nadeln vom Smp. 99—100°.

0,2346 gr Subst. gaben 9,21 cm³ N₂ (20°, 756 mm)
 $C_{18}H_{23}O_4N$ Ber. N 4,41%
 Gef. „ 4,44%

p-Aminobenzoësäure-ester. 15 gr Eisenpulver werden mit 3—4 cm³ 50-proz. Essigsäure angeteigt und auf dem Wasserbad bis zur Wasserstoffentwicklung erwärmt. Darauf wird der p-Nitrobenzoësäure-ester (10 gr) langsam in kleinen Portionen zugegeben. Nach Eintragen einer kleinen Menge des Esters wird jedesmal ein wenig Essigsäure zugefügt, so dass die Masse nie zu flüssig wird. Falls die Wasserstoffentwicklung zu schwach wird, erwärmt man von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbad. Nachdem sämtlicher Ester eingetragen ist, erwärmt man noch eine Stunde. Das Ganze wird dann mit wenig Wasser behandelt und vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert, wobei ein weisser Niederschlag ausfällt. Dieser Niederschlag zusammen mit dem Eisenpulver wird scharf abgesaugt und im Trockenschrank auf 130° gut getrocknet; er wird sodann im *Soxleth* während 2—3 Stunden mit absolutem Äther extrahiert und die ätherische Lösung über geglühter Pottasche stehen gelassen. Darauf wird in die Lösung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei nach einiger Zeit ein weisser schuppiger Niederschlag des Chlorhydrats der Base ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und auf Tonteller gestrichen.

Das salzsaure Salz wird schon durch Wasser in die freie Base gespalten, so dass man es nicht aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren kann.

Das Salz wird in verdünnter Sodalösung verrieben, der Körper wird vorübergehend zäh, gleich darauf aber wieder fest. Die freie Base ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am besten krystallisiert man sie aus Alkohol um. Bei schnellem Zusatz von tropfenweise zugegebenem Wasser fällt sie in kleinen, glänzenden Schuppen aus, beim Stehenlassen bildet sie grosse Blättchen.

0.2507 gr Subst. gaben 10,85 cm³ N₂ (13°, 748 mm)

C₁₆H₂₅O₂N Ber. N 4,87%

Gef. „ 5,01%

Die Ausbeute beträgt 13 gr oder 77% der Theorie.

Methylen-camphan (Formel V).

Das Carbinol erwies sich als ein verhältnismässig recht beständiger Körper; damit hängt es auch zusammen, dass uns längere Zeit die Abspaltung von Wasser, die zur Bildung des ungesättigten Methylenderivates führen sollte, Schwierigkeiten bereitete. Erwärmen mit Schwefelsäure von 75% oder Erhitzen mit alkoholischem Kali — beides Verfahren, welche beim Camphylcarbinol leicht zum Methylen-campher führen — waren wirkungslos. Erfolg hatten wir schliesslich mit Phosphorsäure. 30 gr Carbinol wurden mit 40 gr syrupöser Phosphorsäure während 12 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die anfangs dunkelbraune, unhomogene Mischung hellt sich schliesslich ganz auf. Sodann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Soda gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Man

destillierte mit einer kleinen Kolonne (mit *Raschig*-ringen gefüllt) unter vermindertem Drucke; die Trennung von noch unverändertem, 50° höher siedendem Carbinol lässt sich auf diese Weise leicht durchführen. Nach mehrmaligem Fraktionieren destilliert die Methylenverbindung unter 11 mm Druck von 58—62°. Ausbeute: 20 gr, gleich 76% der Theorie. Wasserklares, dünnflüssiges Öl, von unangenehm, starkem Geruche.

0,2016 gr Subst. gaben 0,6494 gr CO₂ und 0,2179 gr H₂O

C ₁₁ H ₁₈	Ber. C	88,00	H	12,00%
	Gef. „	87,88	„	12,10%

Camphan-brommethan (Formel VI). Versuche, den Chlorwasserstoffester des Carbinols mittelst Salzsäure oder Thionylchlorid darzustellen, misslingen. Doch war es uns möglich, den Bromwasserstoffester zu erhalten, und zwar verlief die Reaktion am besten unter Verwendung von Eisessig-Bromwasserstoff; denn mit Phosphortribromid, das sehr heftig auf das Carbinol einwirkt, gelangten wir nicht zu einer einheitlichen Verbindung. In einer Flasche, welche mit Gummiringen gut verschliessbar ist, werden 30 gr Carbinol mit 80 cm³ bromwasserstoffgesättigtem Eisessig während 30 Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit giesst man die Lösung in Wasser, wobei das Bromid als schweres Öl zu Boden sinkt. Die ätherische Lösung wird vorsichtig mit Bicarbonat neutralisiert und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 105—109° unter 11 mm Druck geht eine farblose Flüssigkeit ohne jegliche Zersetzung über. Ausbeute gleich 34 gr oder 83% der Theorie. Im Kolben bleibt noch eine schmutzigbraunschwarze Flüssigkeit zurück.

0,1602 gr Subst. gaben 0,1301 gr AgBr

C ₁₁ H ₁₂ Br	Ber. Br	34,60%
	Gef. „	34,56%

Darstellung des Bromids aus der Methylenverbindung.

Eine Lösung von 15 gr Methylen-camphan in Eisessig wird unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff gesättigt, worauf man einen Tag im Eiskasten stehen lässt. Dann wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und mit Soda gewaschen. Unter 12 mm Druck destillieren 20,5 gr des Bromids bei 105—108° über, gleich 89% der Theorie.

Es war zu erwarten, dass man durch Elimination von Bromwasserstoff aus dem Bromderivate leicht zum Methylen-camphan gelangen würde. Indessen zeigten unsere Versuche, dass diese Reaktion weder bei Verwendung von alkoholischem Kali noch mit Natriumäthylatlösung glatt verläuft. Etwas besser wirkt Kochen mit Chinolin, doch betrug die Ausbeute an Kohlenwasserstoff auch hier wegen der Bildung von viel Schmierem, höchstens 70% der Theorie. Am geeignetsten erwies sich Anilin, die Ausbeuten sind hier zwar nicht besser, doch kann das nicht veränderte Bromid zurückgewonnen werden. 10 gr

Bromid werden mit 8 gr frisch destilliertem Anilin während 2—3 Stunden gekocht, wobei sich bromwasserstoffsäures Anilin in weissen Kryställchen ausscheidet. Nach Eintragen in Wasser und Ausäthern wird mit Salzsäure und Soda geschüttelt. Die Destillation gibt zu 65% Methylenverbindung, der Rest besteht aus unverändertem Bromid; im Kölbchen bleibt noch ein kleiner Rückstand. Bei 11 mm Druck und 190—193° geht ein gelbes, dickflüssiges Öl über, das sich als eine sekundäre Base erwies. Mit Salzsäure gibt sie sofort ein weisses, festes Salz. Die Methylenverbindung ist ziemlich stark bromhaltig und muss deshalb über Natrium bei gewöhnlichem Druck zur Reinigung destilliert werden.

Camphan-methyl-anilid. Durch Erhitzen des Bromwasserstoffesters mit überschüssigem Anilin während 6 Stunden auf 140—150° werden neben etwas Methylen-derivat erhebliche Mengen des Anilides des Methyl-camphans gebildet, ein schweres, dickflüssiges Oel, ziemlich stark basisch; es konnte zur Reinigung in sein Chlorhydrat verwandelt werden durch Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung. Die aus dem Salze in Freiheit gesetzte Base destillierte unter 11 mm Druck von 190—193°.

0,2045 gr Subst. gaben 10,51 cm³ N₂ (20°, 756 mm)

C₁₇H₂₃N Ber. N 5,76%

Gef. „ 5,82%

Camphan-methyl-p-toluid. 20 gr Bromid und 18 gr reines p-Toluidin werden während 7 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Sodalösung behandelt, ausgeäthert usw. Beim Destillieren unter 11 mm Druck gehen zuerst p-Toluidin und Methylen-camphan über, von 60—83°; dann folgt bei 212—215° das Toluid als zähes gelbes Öl; es erstarrt beim Stehen zu einer blättrigen Krystallmasse.

Die Reinigung geschieht über das salzsaure Salz. Man nimmt das Rohprodukt in wenig Äther auf und gibt Salzsäure zu, wobei die sekundäre Base als festes, weisses Chlorhydrat ausfällt. Der Körper wird abgesaugt, mit wenig Äther nachgewaschen und darauf mit verdünnter Sodalösung zersetzt. Das Toluid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, fällt aber aus Alkohol beim Zusatz von wenig Wasser in weissen, seidenglänzenden kleinen Nadeln aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigt der Körper den konstanten Smp. 61—62°.

0,1867 gr Subst. gaben 9,19 cm³ N₂ (16°, 741 mm)

C₁₈H₂₇N Ber. N 5,44%

Gef. „ 5,56%

Genau das gleiche Toluid bildete sich auch aus dem Bromderivat, das durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Methylen-camphan erhalten worden war; es besass denselben Siedepunkt und Schmelzpunkt, auch der Mischschmelzpunkt der beiden Körper zeigte keine Erniedrigung. Die vollkommene Identität der beiden Bromide konnte schliesslich auch durch optische Untersuchung festgestellt werden (Polarisation und Refraktion).

Polarisation der beiden Bromide in Substanz.

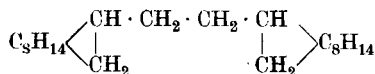
	Licht	Bromid aus	
		Carbinol	Methylenverb.
Rohr = 1 dm; $d_4^{20} = 1,1948$	$[\alpha]_D^{20}$	11,91°	11,57°

Refraktion der beiden Bromide.

	M_D	M_β	M_γ
Ber.	56,36	57,03	57,60
Gef. Bromid aus Carbinol. .	56,60	57,31	57,81
Bromid aus Methylenverb. . .	56,62	57,32	57,84

Camphan-methylbromid und Magnesium.

5 gr Bromid werden in 10 gr absolutem Äther gelöst und 0,53 gr (1 Mol) Magnesiumspäne zugefügt. Zur Aktivierung wurden 2 Tropfen Methyljodid verwendet. Nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade erfolgt eine lebhaftere Reaktion, die eine Viertelstunde andauert und während welcher sich die Lösung trübt. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird dann in Eiswasser gegossen, und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. (Im Kölbchen blieben noch 0,18 gr unverändertes Magnesium zurück, genau ein Drittel, so dass also nur $\frac{2}{3}$ der theoretischen Menge verbraucht wurden.) Die Flüssigkeit wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda neutralisiert und getrocknet. Bei der Destillation wurden unter 12 mm bei 58—64° einige Tropfen Vorlauf erhalten, dann geht unter 11 mm bei 205—208° ein gelbes, schweres, sehr dickflüssiges Oel über, das trotz langem Stehen nicht fest wird. Da der Körper noch bromhaltig war, so wurde er über Natrium destilliert, wobei das Oel farblos und halogenfrei wurde. Die Verbindung ist das Dicumphan-äthan.



0,1733 gr Subst. gaben 0,5543 gr CO₂ und 0,1942 gr H₂O

$C_{22}H_{38}$ Ber. C 87,41 H 12,58%
Gef. „ 87,26 „ 12,54%

Da das Bromid mit Magnesium demnach kein Additionsprodukt liefert, sondern nur nach dem Schema der Synthese von *Würtz-Fittig* reagiert, so blieben auch Versuche, das Einwirkungsprodukt des Metalles auf das Bromid mit Aceton usw. zu kombinieren, erfolglos.

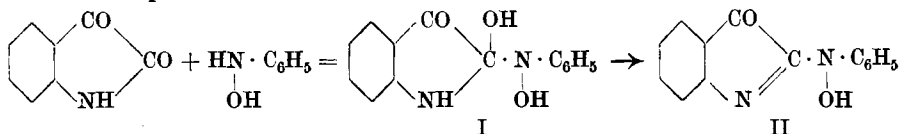
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Isatin. Kondensation von Isatin mit Phenylhydroxylamin¹⁾

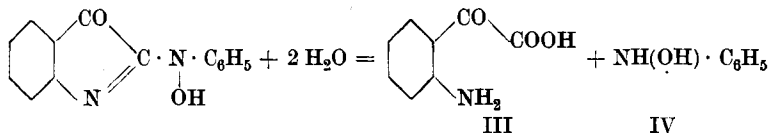
von H. Rupe und E. Stöcklin

(30. III. 24.)

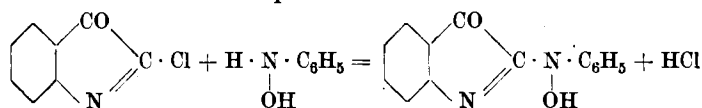
Isatin lässt sich sehr leicht mit Phenylhydroxylamin kondensieren. Führt man die Reaktion in alkoholischer Lösung durch, so entsteht wahrscheinlich zuerst ein Zwischenprodukt; denn man beobachtet anfangs eine tief dunkelrote Färbung, die sich erst nach einigen Minuten aufhellt, wobei sich dann das Kondensationsprodukt ausscheidet (II). Es scheint uns nicht unmöglich zu sein, dass dieses Zwischenprodukt aus einer Addition des Phenylhydroxylamins an die Lactamform des Isatins besteht (I), aus der dann erst unter Wasserabspaltung der zweite Körper sich bildet.



Wie die meisten der bisher untersuchten Phenylhydroxylamin-derivate von Enolen u. dgl., wird auch diese Verbindung durch Alkalien leicht zersetzt. Die Spaltprodukte sind Isatinsäure (III) und Phenylhydroxylamin (IV); erstere bildet sodann Isatin, das zweite aber erleidet das bekannte Schicksal des Phenylhydroxylamins bei Gegenwart von Alkalien: es wird zu Azoxybenzol verwandelt.



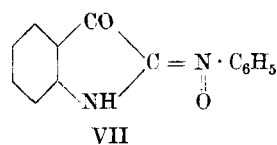
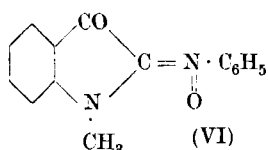
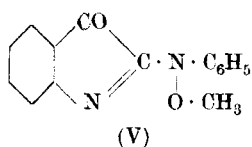
Das gleiche Phenylhydroxylamin-isatin-derivat entsteht auch bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf Phenylhydroxylamin, wodurch die Konstitution dieses Körpers vollkommen bewiesen ist.



Bei vorsichtiger Behandlung des Phenylhydroxylaminderivates mit Dimethylsulfat und Alkali entsteht ein Methyläther, der verhältnismässig sehr beständig ist gegen Alkali. Er wird durch dieses viel schwieriger gespalten als das Ausgangsmaterial. Ein einziges Mal

¹⁾ I. Mitt. Helv. 4, 388 (1921); II. Mitt. Helv. 5, 205; III. Mitt. Helv. 5, 217; IV. Mitt. Helv. 5, 906 (1922).

gelang die Darstellung eines zweiten Äthers von höherem Schmelzpunkt und von tieferer Farbe, der im Gegensatz zu dem ersten Äther überaus leicht durch Alkalien gespalten wird. Der erste ist zweifellos ein O-Äther (V); für den zweiten nehmen wir bis auf weiteres die Formel eines N-Äthers an, und dieser letztere würde sich dann von einer „Nitron“-formel ableiten (VI):



Relativ schwer verseifbar sind auch Acetyl- und Benzoyl-ester; sie sind zweifellos O-Ester. Ob auf Grund dieser Überlegung das Phenylhydroxylamin-isatin unter dem Einfluss von Alkalien eine Umlagerung erleidet zu einem leichter spaltbaren Nitronderivat (VII), lässt sich vorläufig mit Sicherheit noch nicht entscheiden; es scheint aber nicht ausgeschlossen zu sein¹⁾.

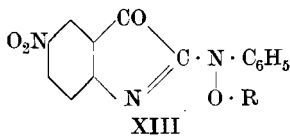
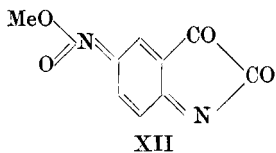
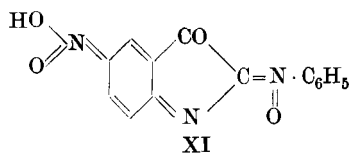
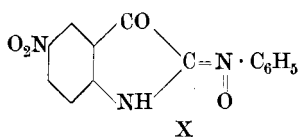
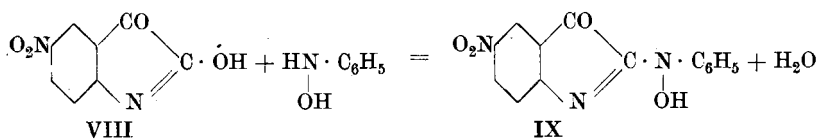
Wie mit fast allen von uns bisher dargestellten Phenylhydroxylamin-Kondensationsprodukten mit Enolen, entsteht bei der Einwirkung von Thionylchlorid ein N-Chlorderivat²⁾. Mit Brom erhält man unter Bromwasserstoffentwicklung einen feuerroten, gut krystallisierenden Körper, der ein Atom Brom enthält. Seine Konstitution ist noch nicht aufgeklärt.

Bemerkenswert ist, dass zwar Phenylhydroxylamin-isatin mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin reagiert, aber jedesmal unter Verdrängung des Phenylhydroxylaminrestes, so dass Isatin- β -phenylhydrazon, -Semicarbazon und - α -Oxim erhalten werden. (Wie später gezeigt werden wird, verhält sich das Reduktionsprodukt des Isatin-phenylhydroxylamins genau ebenso.) Lässt man auf das Phenylhydroxylaminderivat mässig starke Salpetersäure einwirken, so entsteht ziemlich glatt ein Mononitrokörper (IX). Bequemer kann man ihn darstellen durch direkte, sehr leicht verlaufende Kondensation von Phenylhydroxylamin mit dem *Baeyer'schen* Nitro-isatin, für welches allgemein die para- oder (NO₂)-5-Stellung angenommen wird (VIII). Die gut krystallisierende Substanz ist in sehr verdünnter kalter Alkalilauge sehr leicht löslich und zeichnet sich durch äusserst leichte Spaltbarkeit durch Alkalien aus, im Gegensatz zu ihrem Methyläther und Benzoyl-ester, die beide viel schwerer verseift werden, so dass eventuell an eine Nitron-

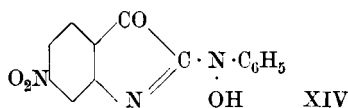
¹⁾ In einer nächsten Abhandlung wird gezeigt werden, dass den gefärbten Kondensationsprodukten von Phenylhydroxylamin mit Enolen u. dgl. die Nitronformel zuerteilt werden muss, in der vorliegenden Mitteilung mögen noch die bisherigen „Hydroxylaminformeln“ bleiben.

²⁾ Helv. 5, 906 (1922).

form des Nitroderivats (X) zu denken wäre. Es scheint uns aber wahrscheinlicher, dass wegen der grossen Farbvertiefung bei der Salzbildung und der leichten Löslichkeit sogar in Ammoniak und teilweise in Natriumcarbonat, eine Pseudosäure XI vorliegt und, da der erste Darsteller des Nitro-isatins ausdrücklich bemerkt, dass die Lösung dieser Substanz in Kalilauge beim Erwärmen nicht heller werde und ein Kaliumsalz ausscheide, so wäre man versucht, den Salzen dieses Nitrokörpers ebenfalls eine zweite Formel zu erteilen (XII). Den besten Beweis für die Formel XI einer Pseudosäure erkennen wir in der Tatsache, dass der Nitrokörper leicht in Alkalien löslich ist, sein Methyläther und Benzoylderivat dagegen von kalter Natronlauge gar nicht, von kochender nur sehr langsam unter Zersetzung gelöst wird. In Formel XIII (wo R = Methyl- oder Benzoyl bedeutet) ist die Bildung einer Pseudosäure nicht möglich.



Eine Änderung der Versuchsbedingungen, die Nitrierung von Isatin mit stärkerer Salpetersäure in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure, lieferte ein neues Nitroderivat, das sich ebenfalls sehr leicht mit Phenylhydroxylamin kondensieren lässt. Es gelang zusammen mit Herrn *Leo Kersten* die Konstitution der beiden Nitroisatine festzulegen¹⁾. Es zeigte sich, dass der *Baeyer'sche* Nitrokörper in der Tat die Nitrogruppe in der Stellung 5, der neue von uns dargestellte aber in der Stellung 6 hat (XIV).



¹⁾ In einer folgenden Abhandlung wird darüber sowohl als über die Untersuchung der Reduktionsprodukte des Isatin-phenylhydroxylamins berichtet werden.

Experimentelles.

Isatin- β -Phenylhydroxylamin.

1. Schmelzverfahren: 1,5 gr Isatin¹⁾ werden, mit 1,1 gr Phenylhydroxylamin innig gemischt, in einem Reagensglas im Wasserbade erwärmt. Bei 40° fließt das Gemenge zu einer blutroten Schmelze zusammen; von 70° an beginnt die Temperatur rasch zu steigen bis gegen 120°, wobei unter stürmischem Aufschäumen Wasserdampf entweicht, dann erstarrt die Schmelze zu einer festen, dunkelroten Masse. Das Reaktionsprodukt wird in heissem Alkohol gelöst und von wenigen harzigen Verunreinigungen durch Filtration getrennt. Das Filtrat erstarrt zu einem Brei von roten Nadeln.

2. Kondensationsverfahren in Eisessig. Ca. 30 gr Eisessig werden auf dem Wasserbade erhitzt und darin 1,5 gr Isatin gelöst. Zur roten Lösung gibt man 1,1 gr β -Phenylhydroxylamin und erwärmt das Reaktionsgemisch bis zum Eintritt der Kondensation, d. h. bis sich kleine Krystalle aus der Lösung ausscheiden. Man überlässt nun die Reaktion sich selbst und gewinnt durch Filtrieren der erkalteten Lösung das ausgeschiedene Kondensationsprodukt. Erst durch mehrmaliges Umkrystallisieren bekommt man dieses in reiner Form; es scheint, dass neben der Kondensation noch eine Einwirkung des heissen Eisessigs auf das Kondensationsprodukt vor sich geht.

3. Kondensation in alkoholischer Lösung. 15 gr Isatin löst man in 350 cm³ kochendem Alkohol, fügt 11 gr Phenylhydroxylamin dazu und erwärmt auf dem Wasserbade so lange, bis spontan lebhaftes Aufsieden eintritt. Die Flüssigkeit kocht ohne Wärmezufuhr einige Zeit weiter, dann trübt sie sich durch Ausscheidung roter Krystallnadeln und verdickt sich nach dem Erkalten zu einem Brei des Kondensationsproduktes. Nach dem Abnutschen wird der Körper in sehr reiner Form in einer Ausbeute von 75% erhalten. Aus der Mutterlauge können noch 10% mehr gewonnen werden, doch lohnt sich dieses wegen der umständlichen Reinigung nicht mehr. Das Isatin-phenylhydroxylamin bildet grosse, ziegelrote Nadeln. Es ist schwer löslich in Äther, Benzol, Benzin, Chloroform und Wasser, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit blutroter Farbe ohne Zersetzung. Der Körper ist in sehr verdünnter Alkalilauge, wenn fein zerrieben, beim Schütteln etwas löslich, die filtrierte Lösung ist hell weinrot gefärbt, ebenso verhält er sich gegenüber verdünntem Barytwasser. Beim Kochen erfolgt sofortige Lösung unter Zersetzung. In kalter Ammoniaklösung ist die Substanz in der Kälte kaum löslich, und nur wenig beim Kochen. In kalter Soda ist sie unlöslich, auch in der Hitze wird fast nichts gelöst. Die Verbindung schmilzt bei 216° unter starker Zersetzung.

¹⁾ Der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* sind wir zu grösstem Danke verpflichtet für die freundliche Überlassung einer grösseren Menge reinen Isatins.

Zur Darstellung von grössern Mengen eignet sich am besten die letzte Methode.

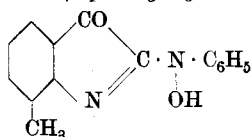
3,564 mgr Subst. gaben 0,235 mgr CO₂ und 1,40 mgr H₂O

0,1224 gr Subst. gaben 13,5 cm³ N₂ (27°, 740 mm)

C ₁₄ H ₁₀ O ₂ N ₂	Ber. C 70,60	H 4,20	N 11,78%
	Gef. „ 70,69	„ 4,29	„ 11,76%

Derselbe Körper konnte auch erhalten werden, als äquivalente Mengen von Isatinchlorid und Phenylhydroxylamin in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt wurden, bis kein Salzsäuredampf mehr entwich.

Methylisatin-β-phenylhydroxylamin.



Methylisatin, dargestellt nach *Sandmeyer* aus o-Toluidin, lieferte — mit Phenylhydroxylamin kondensiert — einen schön krystallisierten Körper von dunklerem Rot als das der Stammverbindung, auch etwas leichter löslich. Smp. unter starker Zersetzung bei 222—225°.

0,1854 gr Subst. gaben 18,6 cm³ N₂ (20°, 736 mm)

C ₁₅ H ₁₂ O ₂ N ₂	Ber. N 11,11%
	Gef. „ 11,05%

O-Methyläther des Isatin-β-phenylhydroxylamins (Formel V).

5 gr Isatin-β-phenylhydroxylamin werden in ca. 20 cm³ Dimethylsulfat gelöst, dazu wird mit einem Tropftrichter unter fortwährendem Umschütteln langsam verdünnte Natronlauge gegeben, bis das Reaktionsgemisch alkalische Reaktion zeigt. Dabei wird durch zeitweises Abkühlen des Kölbchens in kaltem Wasser die Temperatur bei ca. 50° gehalten. Nach und nach scheiden sich orangerote Produkte aus, die abgenutscht und mit kaltem Wasser nachgewaschen werden. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und rasches Abkühlen der Lösung bekommt man den Äther in kleinen, warzenartigen Krystallgruppierungen. Mit weniger konz. Lösungen gelingt es, den Körper durch langsames, vorsichtiges Abkühlen in schön ausgeprägten, langen Prismen zu erhalten, die unzersetzt bei 152° schmelzen.

0,2123 gr Subst. gaben 21,8 cm³ N₂ (22°, 740 mm)

C ₁₅ H ₁₂ O ₂ N ₂	Ber. N 11,11%
	Gef. „ 11,21%

N-Methyläther (Formel VI).

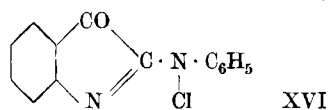
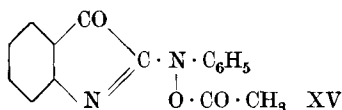
Wir haben den zweiten Methyläther nur ein einziges Mal erhalten, so dass uns die genauen Versuchsbedingungen zu seiner Gewinnung leider unbekannt geblieben sind. Man beobachtet bei der Darstellung des O-Äthers fast jedesmal anfangs die voluminöse Ausfällung eines

dunkelbraunen Produktes, das aber schon nach wenigen Minuten die orangerote Farbe des gewöhnlichen O-Äthers annimmt. Einmal gelang es, die Reaktion in diesem Stadium festzuhalten, und es konnten aus 5 gr Isatin-phenylhydroxylamin 5 gr eines dunkelbraunen, schokoladefarbigem Äthers gewonnen werden, der, aus Alkohol umkrystallisiert, unter starker Zersetzung bei 181° schmolz. Hübsche braune Krystallschüppchen, leicht löslich in den gewöhnlichen Reagenzien. Zum Umkrystallisieren versetzt man die tiefbraune alkoholische Lösung vorsichtig mit Wasser.

0,2108 gr Subst. gaben 21,6 cm³ N₂ (21°, 738 mm)
 C₁₅H₁₂O₂N₂ Ber. N 11,11%
 Gef. „ 11,29%

Überraschend ist die leichte Verseifbarkeit dieses Körpers durch ganz verdünnte Alkalilauge, während der O-Methyläther gegen Alkalien sehr beständig ist und sich durch diese nur langsam beim Kochen zersetzen lässt. Der N-Äther dagegen wird durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur gespalten.

O-Acetyler des Isatin-phenylhydroxylamins (Formel XV).



In einem Kölbchen wurden 5 gr Isatin-β-phenylhydroxylamin mit Acetylchlorid (berechnet 1,6 gr) am Rückflusskühler gekocht, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwickelt wurden. Dazu ist, um Verharzungen zu vermeiden, ein grosser Überschuss des Acetylierungsmittels notwendig, das bei der Reaktion neben der Acetylierung auch als Lösungsmittel dient. Während des Abkühlens schieden sich gelbbraune Massen aus, die von überschüssigem Acetylchlorid durch Evakuieren getrennt wurden. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet dieser Körper lange, schöne Nadeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen.

0,2028 gr Subst. gaben 17,8 cm³ N₂ (11°, 730 mm)
 C₁₆H₁₂O₃N₂ Ber. N 10,00%
 Gef. „ 9,99%

N-Chlorid des Isatin-phenylhydroxylamins (Formel XVI, s. o.).

Trägt man gut getrocknetes und feingepulvertes Isatin-phenylhydroxylamin in Thionylchlorid ein und schüttelt um, so beginnt alsbald eine kräftige Reaktion (Salzsäure- und Schwefeldioxydentwicklung). Giesst man nach beendeter Umsetzung auf Eis, so scheidet sich ein braungelber Körper in schmierigen Flocken ab. Lässt man unter Eiskühlung und unter häufigem Reiben und Schütteln stehen, so wird der Körper nach einigen Stunden fest und hart und kann nach dem Absaugen und Auswaschen aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Viel besser geht die Chlorierung, wenn man das 2—3fache der berechneten Menge an Thionylchlorid mit dem gleichen Quantum trockenen Äthers verdünnt. Die Reaktion verläuft dann unter gelindem Sieden des Äthers, ohne dass Verharzung eintritt. Nach dem Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Eiswasser wird sie eingedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert; hellrotbraune, glänzende kleine Tafeln vom Smp. 182°. Der Körper ist in Alkohol leicht löslich, weniger leicht in Äther, Benzol und Benzin.

3,411 mgr Subst. gaben 0,046 mgr AgCl
 $C_{14}H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 13,67%
 Gef. „ 13,48%

Bromid des Isatin-phenylhydroxylamins?

Gibt man zu einer heissen konz. alkoholischen Lösung des Isatin- β -phenylhydroxylamins tropfenweise Brom, so verdickt sich die ganze Reaktionsmischung unter heftigem Aufschäumen bald zu einem Brei feuerroter Krystalle. Durch Erkaltenlassen, Abfiltrieren und Umkrystallisieren aus Alkohol entsteht das Reaktionsprodukt in intensiv roten, dünnen Nadeln, die bei 224° schmelzen¹⁾.

3,263 mgr Subst. gaben 0,799 mgr Br
 $C_{14}H_9ON_2Br$ Ber. Br 26,57%
 Gef. „ 26,05%

O-Benzoyl ester des Isatin-phenylhydroxylamins.

4 gr Isatin-phenylhydroxylamin wurden mit 2,7 gr Pyridin verrieben, wobei nur teilweise Lösung eintrat, dazu gab man unter Schütteln 1 Mol. Benzoylchlorid. Die Mischung erwärmte sich so stark, dass alles in Lösung ging, nach einigen Stunden wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und diese Operation mehrfach wiederholt zur Entfernung des Pyridins. Das Reaktionsprodukt wurde dann in heissem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und stehen gelassen, nach einigen Stunden war das Gefäß mit feinen glänzenden, hellorange gefärbten Nadeln angefüllt, deren Smp. bei 196° liegt.

0,2221 gr Subst. gaben 16,2 cm³ N₂ (18°, 736 mm)
 $C_{21}H_{14}O_3N_2$ Ber. N 8,18%
 Gef. „ 8,11%

Isatin-phenylhydroxylamin und Alkali.

Erwärmt man das Isatinderivat mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade, so beobachtet man bei ca. 40° (Temperatur der Lösung) während eines Augenblickes eine intensiv kirschrote Lösung, sofort aber beginnt sich die Farbe bis Gelb aufzuhellen, und es scheiden sich gelbe amorphe Flocken aus, gleichzeitig macht sich ein starker Geruch nach Nitrosobenzol und Isonitril bemerkbar. Die abfiltrierte gelbe Substanz lässt sich aus Alkohol oder Benzin umkrystallisieren. Sie besteht aus Azoxybenzol (Schmelzp. 36°). Aus dem Filtrate krystallisieren nach dem Ansäuern nach einigen Stunden die schön roten

¹⁾ Die Konstitution dieses Bromides ist noch nicht ermittelt.

Nadeln des Isatins aus. 5 gr Isatin-phenylhydroxylamin lieferten 1,35 gr Azoxybenzol und 2,0 gr Isatin.

Isatin-phenylhydroxylamin und Phenylhydrazin. In der Kälte wirkte Phenylhydrazin auch bei längerem Stehen auf den Körper nicht ein. Unternimmt man aber den Versuch in heissem Alkohol oder Eisessig, so beginnt unter lebhaftem Aufsieden sogleich eine Reaktion. Nach dem Erkalten erscheinen in Menge schöne, gelbe, spießförmige Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol ohne Zersetzung bei 211° schmelzen. Dies ist der Smp. des Isatin- β -phenylhydrazons, und in der Tat zeigte der Mischschmelzpunkt mit diesem keine Erniedrigung.

Einwirkung von Semicarbazid: Zu einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung des Phenylhydroxylaminderivats fügte man eine konzentrierte, wässrige Lösung der nötigen Menge Semicarbazid-chlorhydrat und darauf festes Kaliumacetat, und brachte alles durch kräftiges Schütteln in Lösung. Nach viertägigem Stehen fällte Wasser aus dieser Lösung zunächst ziegelrote Krystallblättchen aus von unverändertem Isatin-phenylhydroxylamin. Aus dem Filtrate konnte durch stärkeres Verdünnen mit Wasser eine kleine Menge eines goldgelben Körpers ausgefällt werden, der den Smp. 260° zeigte. Er war das schon bekannte Isatin-semicarbazon¹⁾. Wird die oben beschriebene Semicarbazidlösung einige Zeit gekocht, so ist die Umwandlung in das Isatin-semicarbazon eine vollständige.

Einwirkung von Hydroxylamin: Die Reaktion mit Hydroxylamin verläuft ganz analog wie die mit Semicarbazid; man erhält jedoch das α -Isatinoxim vom Smp. 200°, das sich in Alkali farblos löst. (β -Isatinoxim löst sich in Alkalien mit dunkelrotbrauner Färbung.)

5-Nitro-isatin-phenylhydroxylamin.

Wenn man das Hydroxylaminderivat mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,35 schüttelt, so löst sich die Substanz allmählich unter schwacher Erwärmung auf, und nach und nach scheiden sich dann gelbe bis braune Produkte ab, die auf Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt werden können. Das neue Nitroderivat ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Umkrystallisieren aus viel kochendem Alkohol gewinnt man es in bronzeglänzenden Blättchen. Der Smp liegt bei ungefähr 227°; er ist wegen starker Zersetzung nicht ganz scharf. Viel bequemer erhält man den gleichen Nitrokörper, wenn man eine heisse alkoholische Lösung von p-Nitro-isatin mit der berechneten Menge β -Phenylhydroxylamin zusammenbringt. Man beobachtet zunächst, wie die Lösung eine dunkelrote bis braune Farbe annimmt, welche vermutlich auf der Bildung eines Additionsproduktes beruht; dann, nach einigem Kochen, hellt sich die Lösung plötzlich auf und es scheiden sich nun in Menge bronzefarbige Krystallschüppchen

¹⁾ *Marchlewski, B. 29, 1032 (1896).*

des gleichen Nitrokörpers ab, wie er durch direkte Nitrierung erhalten wurde.

4,617 mgr Subst. gaben 7,893 mgr CO₂ und 1,07 mgr H₂O
 0,1372 gr Subst. gaben 17,9 cm³ N₂ (15°, 745 mm)
 C₁₄H₉O₄N₃ Ber. C 59,36 H 3,18 N 14,80%
 Gef. „ 59,53 „ 3,31 „ 14,90%

Der Körper ist nicht nur in verdünnten Alkalilauge und in Ammoniak leicht löslich, sondern sogar — beim Kochen fast vollkommen — in Soda. Die letztere Lösung zersetzt sich nach kurzem Kochen, die blutrote Lösung in Natronlauge aber schon in der Kälte nach wenigen Minuten, wobei sie sich fast ganz entfärbt. Das eine der Spaltungsprodukte, nämlich das Azoxybenzol, konnte leicht erhalten werden. Dagegen gelang es nicht, p-Nitro-isatin mit Sicherheit nachzuweisen, denn beim Ansäuern des alkalischen Filtrates vom Azoxybenzol wurden nur schmierige Produkte erhalten, die nicht weiter gereinigt werden konnten. Es scheint uns nicht unmöglich zu sein, dass das bei der Alkalisplaltung zunächst entstehende Phenylhydroxylamin in irgend einer Weise reduzierend auf das Nitro-isatin eingewirkt hat¹⁾.

O-Methyläther des 5-Nitro-isatin-phenylhydroxylamins.

Unter Kühlung in einer Kältemischung löst man den Nitrokörper in 15-proz. Natronlauge und gibt dazu tropfenweise etwas mehr als die berechnete Menge von Dimethylsulfat; indem man das Kölbchen unter gutem Umschütteln von Zeit zu Zeit aus der Kältemischung heraushebt, kann man es erreichen, dass eine energische Reaktion sich vollzieht, wobei sich allmählich gelbe Flocken ausscheiden. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhält man sehr schöne, orangegefärbte, feinverfilzte Nadeln, welche bei 213° ohne Zersetzung schmelzen. Der Äther, der in Alkalilauge unlöslich ist, wird durch Alkalien viel schwieriger gespalten als der Nitrokörper selbst, so dass hier zweifellos der O-Äther der normalen Form vorliegt.

0,2175 gr Subst. gaben 27,50 cm³ N₂ (17°, 732 mm)
 C₁₅H₁₁O₄N₃ Ber. N 14,14%
 Gef. „ 14,05%

Benzoyl ester des 5-Nitro-isatin-phenylhydroxylamins.

Beim Vermischen einer Pyridinlösung des Nitrokörpers mit der berechneten Menge Benzoylchlorid vollzieht sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung die Esterifizierung. Nach dem Durcharbeiten mit Wasser und verdünnter Salzsäure wurde eine Substanz erhalten, die in schönen, hellorange bis eigelben Nadeln aus heissem Alkohol krystallisiert erhalten werden kann. Der Smp. (ohne Zersetzung) liegt bei 203°. Auch dieser Körper ist alkaliunlöslich und verhältnismässig schwer durch Alkalien verseifbar.

0,1917 gr Subst. gaben 19,3 cm³ N₂ (16°, 730 mm)
 C₂₁H₁₃O₅N₃ Ber. N 10,85%
 Gef. „ 11,20%

¹⁾ Vgl. Helv. 4, 395 (1921).

6-Nitro-isatin.

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 10 gr Isatin in 200 gr konzentrierter Schwefelsäure lässt man aus einer Bürette tropfenweise 3,4 cm³ Salpetersäure ($d = 1,5$) fließen; unter gutem Umschütteln wird dafür Sorge getragen, dass die Temperatur der Lösung 0° nicht übersteigt. Man lässt noch 3—4 Stunden im Kältebad stehen und erlaubt erst dann der Lösung, Zimmertemperatur anzunehmen. Da trotz dieser Vorsichtsmassregel immer etwas Harz entsteht, so filtriert man durch Glaswolle auf 1 kg zerstoßenes Eis. Unter gutem Rühren scheidet sich ein feines, gelbes Krystallpulver ab, das rasch abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen wird. 6-Nitro-isatin bildet feine Nadeln von stumpf rötlich-gelber Farbe, welche viel heller ist als die des 5(para)-Nitro-isatins. Der Smp. liegt bei 244°. Eine Mischung mit 5-Nitro-isatin gab eine bedeutende Schmelzpunktserniedrigung.

0,1401 gr Subst. gaben 18,40 cm³ N₂ (17°, 728 mm)

C₈H₄O₄N₂ Ber. N 14,58%

Gef. „ 14,52%

6-Nitro-isatin-β-phenylhydroxylamin.

Die Kondensation des neuen Nitroderivats mit Phenylhydroxylamin verläuft mit grosser Leichtigkeit; beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des 6-Nitro-isatins mit der berechneten Menge Phenylhydroxylamin (der Versuch gelingt auch mit einer zur Lösung des Nitrokörpers ungenügenden Menge Alkohol) beobachtet man zuerst eine tiefrote Lösung, und erst nach etwa 10 Minuten langem Kochen wird die Farbe heller, wobei dann das neue Produkt sich auszuscheiden beginnt. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in langen, feinen Nadeln, welche eine viel rötlichere Farbe besitzen als die bronzefarbenen Blättchen der 5-Nitroverbindung. Der Smp. liegt bei 224—227°, ist also fast der gleiche wie der der 5-Nitroverbindung. Ein Mischschmelzpunkt aber zeigt eine Depression von ca. 17°. Die Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sowohl als in Alkalien ist genau dieselbe wie die des ersten Nitrokörpers. Bei der Alkalisplaltung konnte auch hier nur Azoxybenzol sicher nachgewiesen werden.

0,1046 gr Subst. gaben 13,3 cm³ N₂ (13°, 745 mm)

C₁₄H₉O₄N₃ Ber. N 14,80%

Gef. „ 14,65%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Sur l'o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-anisidine et ses produits de nitration

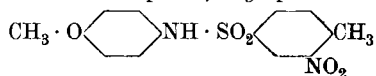
par **Frédéric Reverdin.**

(1. IV. 24.)

Quoique l'o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-anisidine ait déjà fait l'objet de recherches précédemment publiées par *de Luc* et par moi-même, au point de vue de sa nitration, j'ai repris son étude dans le but d'examiner la faculté de ses dérivés nitrés de former avec les amines grasses et aromatiques des combinaisons moléculaires et des produits de substitution.

A cette occasion, j'ai modifié le procédé de préparation du dérivé acylé lui-même, fixé les meilleurs conditions pour sa nitration et soumis à l'analyse quelques-uns des dérivés nitrés dont la formule avait été établie jusque-là par le seul examen de leurs produits de saponification.

*L'o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-anisidine*¹⁾



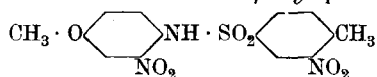
a été préparée pour ces recherches, avec un rendement quantitatif et dans des conditions de pureté très satisfaisantes, par le procédé modifié suivant: on réduit en poudre fine dans un mortier un peu vaste 32 gr. de p-anisidine et 25 gr. d'acétate de soude fondu, puis on ajoute peu à peu, dans l'espace de 10 minutes environ, 42,5 cm³ de sulfochlorure d'o-nitrotoluène²⁾; le mélange remué se résout en une pâte épaisse et noirâtre, avec dégagement d'acide chlorhydrique, tandis que la température monte d'elle-même à 50°. On remue encore un quart d'heure, puis, la pâte ayant tendance à se solidifier, on y ajoute 125 cm³ d'alcool en continuant à remuer ce qui provoque la formation d'une émulsion fine et grisâtre; le produit ne donnant plus trace de réaction diazoïque est filtré à la trompe, lavé avec de l'eau pour éliminer le chlorure de sodium formé; il se présente sous la forme d'une masse grisâtre que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique ou dans l'alcool étendu d'eau; mais comme la combinaison a de la tendance à se déposer en partie sous forme d'huile, il est préférable d'ajouter de l'eau, en remuant bien, aux solutions acétique ou alcoolique refroidies dans un mélange réfrigérant, on obtient ainsi sous forme de précipité blanc et cristallin le composé dans un état de pureté très suffisant.

¹⁾ Arch. Gen. [4] 33, 216 (1912).

²⁾ Je dois à l'obligeance de Mr. le Dr. *R. Zimmermann*, que je remercie ici, ce produit dont j'ai indiqué autrefois, avec *Crépieux*, la préparation. Arch. Gen. [4] 12, 237 (1901).

Aux indications très brèves qui ont été données précédemment sur le dérivé ainsi préparé j'ajouterai qu'il est en jolies aiguilles blanches, fusibles à 81°, insolubles dans l'eau chaude, solubles à chaud dans la solution de carbonate de soude en jaune, solubles à froid dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone, le benzène et l'éther et soluble à chaud dans la ligroïne. Traitée au bain-marie pendant 4 heures avec de la lessive de potasse à 8%, cette combinaison n'est pas saponifiée; avec la potasse alcoolique concentrée quelques heures au bain-marie il y a décomposition partielle sans que l'on puisse observer de réaction diazoïque, sa solution dans l'acide sulfurique abandonnée 24 heures à la température ordinaire donne la réaction diazoïque, mais le produit devenu très noir n'est pas complètement soluble dans l'eau.

Mononitro-3-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine.



On dissout 2 gr. de nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine dans 20 cm³ d'acide acétique, puis on refroidit cette solution dans un mélange réfrigérant en remuant bien de manière à obtenir un produit pâteux bien homogène; la température étant à +8°, on ajoute d'un seul coup 6 cm³ d'acide nitrique de *D* = 1,38; la température baisse à 0° et même au-dessous, le produit se dissout au début, puis laisse peu à peu déposer des flocons jaunes et fins; on remue et on abandonne environ une demi-heure dans le mélange réfrigérant, puis on filtre sur laine de verre, on lave avec un peu d'acide nitrique faible, puis avec de l'acide acétique à 50% et de l'eau et on sèche. Le rendement en produit brut, fusible à 130—131°, est de 92,50% de la substance mise en œuvre; le produit après cristallisation dans 15 cm³ de benzène ou dans 35 à 40 cm³ d'alcool, dans lesquels il se dissout sans laisser aucun résidu, est en cristaux prismatiques jaune citron, fusibles à 135°. Les eaux-mères acéto-nitriques additionnées d'eau laissent encore déposer 15% de produit moins pur fondant mal vers 115°, duquel on peut encore retirer par purification une certaine quantité du composé principal.

Ce dérivé mononitré est soluble à froid dans l'acétone, assez facilement soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, peu ou presque insoluble à chaud dans la ligroïne et dans l'éther. Sa constitution est établie par le fait qu'il fournit par saponification sulfurique la mononitro-3-p-anisidine connue, fusible à 123°; après deux heures de chauffe avec une solution alcoolique ou aqueuse de potasse caustique, il ne donne pas la réaction diazoïque (ceci est à noter car on sait d'après mes observations que la nitro-3-chloracétyl-p-anisidine¹⁾ est très facilement et rapidement saponifiée par la lessive aqueuse de potasse); nous avons constaté d'autre part que la nitro-3-toluène-sulfonyl-p-anisidine,

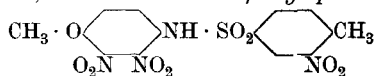
¹⁾ Helv. 6, 88 (1923).

après 1 heure de chauffe au bain-marie avec la lessive alcoolique de potasse à 20%, ne donne pas non plus la réaction diazoïque.

14,85 mgr. subst. ont donné 1,545 cm³ N₂ (26°, 730 mm)

C₁₄H₁₃N₃O₇S Calculé N 11,44%
 Trouvé „ 11,40%

Dinitro-2,3-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine.



On a constaté que lorsqu'on ajoute de l'acide nitrique refroidi de $D = 1,51$ seul ou en mélange avec une petite quantité (20%) d'acide acétique sur la nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine, la réaction est très violente, il y a destruction partielle de la substance, oxydation et formation de produits noirs et goudronneux. Si en revanche on émulsionne avec une quantité même petite (1 cm³ acide acétique pour 2 gr. de produit) d'acide acétique la nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine et qu'on refroidisse à 0° ce mélange qui se prend en une masse plus ou moins solide, on peut nitrer très facilement par introduction d'acide nitrique de $D = 1,51$, la réaction s'opère d'une manière tout à fait calme et il se forme le dérivé dinitré en 2,3. On peut aussi faire réagir l'acide nitrique sur la combinaison ci-dessus fondue au préalable et refroidie à 0°; toutefois dans ce cas, c'est-à-dire en absence d'acide acétique, la nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine, qui forme une masse dure et compacte, s'attaque plus lentement et il est préférable dans la pratique de l'opération de s'en tenir au procédé que je vais indiquer, retenant seulement des observations ci-dessus que la texture physique du produit à nitrer joue un grand rôle dans la manière dont se comporte envers lui l'acide nitrique et qu'un tel procédé de nitration pourrait sans doute être utilisé dans certains cas.

On mélange 2 gr. du produit à nitrer avec 2 cm³ d'acide acétique et on refroidit ce mélange en le remuant bien à 0°, puis on introduit en trois fois 8 cm³ d'acide nitrique de $D = 1,51$ refroidi également à 0°, la température ne dépasse pas +6° pendant cette introduction et la réaction s'opère d'une manière tout à fait calme, il se forme un dépôt jaune qu'on abandonne encore une demi-heure dans le mélange réfrigérant; la température se maintient autour de 0° et même au-dessous; on filtre à la trompe, on lave avec de l'acide nitrique faible, puis avec de l'eau et on fait sécher. Le produit brut fond à 173—175° et le rendement est de 80% environ de la substance mise en réaction; les eaux-mères renferment en outre 15—20% de dérivés isomères.

Le produit brut a été purifié soit par cristallisation dans l'alcool dans lequel il est difficilement soluble, soit par cristallisation dans dix parties d'acide acétique. Il se présente alors en cristaux prismatiques translucides, légèrement jaunâtres, fusibles à 178—179°, et fournit par saponification sulfurique la dinitro-2,3-p-anisidine, du point de fusion 182°.

La dinitro-2,3-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine est soluble à froid dans l'acétone, soluble à chaud dans beaucoup d'alcool, dans l'acide acétique, un peu soluble à chaud dans le benzène, peu ou presque insoluble à chaud dans la ligroïne et dans l'éther, elle se dissout à chaud dans la solution de carbonate de soude avec une coloration jaune

4,680 mgr. subst. ont donné 0,564 cm³ N₂ (21°, 725 mm.)

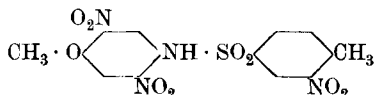
C₁₄H₁₂N₄O₉S Calculé N 13,59%

Trouvé „ 13,35%

Cette substance cristallisée dans l'acide acétique retient énergiquement des traces d'acide.

Les eaux-mères nitriques de la nitration laissent déposer par addition d'eau un produit brut fondant à 130—134° qui, après avoir été recristallisé dans l'alcool, se dépose après deux opérations en jolies aiguilles fines, feutrées, d'abord verdâtres, puis jaune citron, fusibles à 152°. Ce composé donnant par saponification sulfurique la dinitro-2,5-p-anisidine du point de fusion 153° constitue donc la

Dinitro-2,5-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine



Ce dérivé est facilement soluble à chaud dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, soluble à froid dans l'acétone, peu soluble même à chaud dans la ligroïne et dans l'éther, soluble dans la solution de carbonate de soude avec une coloration jaune ainsi que très légèrement dans l'eau chaude, de même du reste que les autres dérivés nitrés.

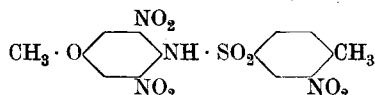
4,700 mgr. subst. ont donné 0,588 cm³ N₂ (23°, 725 mm.)

C₁₄H₁₂N₄O₉S Calculé N 13,59%

Trouvé „ 13,76%

Enfin j'ai obtenu un troisième dérivé dinitré isomère en introduisant dans le procédé indiqué pour la préparation du dérivé mononitré, après sa formation, de nouveau 6 cm³ d'acide nitrique de $D = 1,38$, ce qui fait monter la température à +8°, puis peu à peu après une à une heure et demie à +17°; le produit en réaction ayant été abandonné à la température de la chambre jusqu'au lendemain est devenu grenu et cristallin; après l'avoir agité encore pendant une journée on a filtré, lavé avec de l'acide nitrique faible, puis à l'eau, et obtenu, avec un rendement de 70% du produit mis en réaction, un dépôt blanc et cristallin, très légèrement jaunâtre qui, après avoir été cristallisé dans l'alcool, est en belles aiguilles blanches, fusibles à 147°, s'agglomérant légèrement au bain-marie en se colorant en jaune. Ce produit fournissant par saponification sulfurique la dinitro-3,5-p-anisidine, du point de fusion 163°, constitue donc la

Dinitro-3,5-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine



Elle n'est pas très facilement soluble à chaud dans l'alcool, mais bien dans l'acide acétique ainsi que dans le benzène, soluble à froid dans l'acétone, et presque insoluble à chaud dans la ligroïne et dans l'éther; très légèrement soluble à chaud dans l'eau et soluble dans la solution de carbonate de soude en jaune.

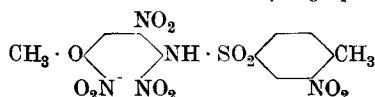
Quoique l'analyse n'ait pas donné un résultat tout à fait satisfaisant par le fait sans doute que cette substance homogène et bien cristallisée est difficile à sécher sans altération, il n'y a pas de doute qu'elle constitue bien le dérivé indiqué comme le prouve sa saponification.

10,70 mgr. subst. ont donné 1,278 cm³ N₂ (26°, 730 mm.)

C₁₄H₁₂N₄O₉S Calculé N 13,59%

Trouvé „ 13,10%

Trinitro-2,3,5-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine



Le meilleur procédé pour la préparation de ce dérivé consiste à chauffer au bain-marie, pendant 2 heures entre 70 et 80°, en remuant, une partie du dérivé dinitré en 2,3 avec cinq fois la quantité d'acide nitrique de $D = 1,4$. Après refroidissement on filtre sur laine de verre, on lave d'abord avec de l'acide nitrique de plus faible concentration, puis avec de l'eau et on sèche; on obtient d'emblée le produit presque complètement pur sous forme d'une poudre cristalline jaune clair ou presque blanche, fusible à 188—189°. Cristallisé dans cinq parties d'acide acétique, il est en petits cristaux prismatiques blancs de même point de fusion. Le rendement est de près de 100% de la substance mise en réaction et les eaux-mères nitriques ne donnent qu'un très léger trouble par addition d'eau.

7,69 mgr. subst. ont donné 1,030 cm³ N₂ (19°, 732 mm.)

8,255 mgr. subst. ont donné 1,105 cm³ N₂ (20°, 728 mm.)

C₁₄H₁₁O₁₁N₅S Calculé N 15,31%

Trouvé „ 14,87; 14,96%

Cette substance est très difficile à brûler, d'où les résultats un peu trop faibles en azote, mais comme elle fournit par saponification la trinitro-2,3,5-p-anisidine fusible à 127°, il n'y a aucun doute qu'elle constitue bien le produit indiqué.

Elle est peu soluble, même à chaud, dans l'alcool, dans le benzène, la ligroïne et l'éther, soluble à chaud dans l'acide acétique et très soluble à froid dans l'acétone.

Les produits que je viens de décrire ont été examinés du point de vue de leur faculté de fournir des *produits d'addition et de substitution*.

J'ai fait, dans ce but, réagir dans diverses conditions sur les dites combinaisons l'*ammoniaque*, la *mono-* et la *diéthylamine*, l'*aniline*, la *mono-* et la *diméthylaniline*.

Pour la formation des *produits d'addition* j'ai mis en dissolution ou en suspension les dérivés nitrés dans l'acétone et dans l'alcool (cinq à six parties) et j'y ai introduit les bases en excès à la température ordinaire, en constatant si l'addition de la base provoquait ou non une élévation de la température; puis après avoir abandonné les mélanges 24—48 heures, j'ai laissé évaporer à air libre les solutions, filtrées dans le cas où il y avait eu dépôt de produit; celui-ci a été exaniné à part, ainsi que le résidu de l'évaporation.

La *mononitro-3-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine* ne m'a donné aucun produit d'addition susceptible d'être isolé pour l'analyse, mais il paraît cependant certain qu'il s'en est formé, spécialement avec les amines grasses; l'élévation de la température au début, la différence des points de fusion et l'aspect du produit se déposant en premier lieu par évaporation, semblent justifier cette assertion; ces combinaisons étant fort instables, lorsqu'on cherche à les purifier pour l'analyse, elles régénèrent le dérivé nitré primitif. Avec les bases aromatiques le résultat a été négatif.

La *dinitro-2,3-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine* donne lieu à la même remarque en ce qui concerne l'*ammoniaque* et la *monoéthylamine*; avec cette dernière cependant j'ai obtenu un composé cristallisé en aiguilles jaune citron, paraissant homogène et fondant après suintement à 158°, mais l'analyse n'a pas donné un résultat bien concluant.

La *diéthylamine* en revanche a fourni un produit d'addition bien caractérisé, qui a pu être purifié et analysé.

En effet, lorsqu'on ajoute, au mélange du dérivé dinitré avec l'acétone ou l'alcool, la diéthylamine, en solution alcoolique à 30%, il se forme immédiatement un précipité jaune cristallin qui, après purification par l'alcool, est en jolies aiguilles jaune citron, fusibles à 194°.

7.41 mgr. subst. ont donné 0,946 cm³ N₂ (21°, 729 mm.)

C ₁₆ H ₂₂ O ₉ N ₅ S	Calculé N 14,43%
[C ₁₄ H ₁₂ O ₉ N ₄ S + NH(C ₂ H ₅) ₂]	Trouvé „ 14,22%

Ce produit peut être cristallisé dans l'eau dans laquelle il se dissout à chaud sans modification, et sa solution additionnée d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique régénère le composé dinitré primitif. Il se distingue donc des autres produits d'addition par une beaucoup plus grande stabilité et se forme même en opérant à ébullition.

Il est facilement soluble à chaud dans l'alcool et à froid dans l'acétone, un peu soluble à chaud dans le benzène, peu soluble sinon insoluble dans la ligroïne.

Avec les bases aromatiques la formation de produits d'addition n'a pas pu être constatée d'une manière certaine.

La *trinitro-2,3,5-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine* se comporte avec l'*ammoniaque* de même que les précédents dérivés nitrés, mais j'ai pu isoler les produits d'addition avec la *mono-* et la *diéthylamine*.

La *monoéthylamine* a fourni une combinaison se déposant de l'alcool en jolis cristaux prismatiques orangés, fondant mal et coulant après suintement vers 149°.

8,8 mgr. subst. ont donné 1,323 cm³ N₂ (21°, 711 mm.)

C ₁₆ H ₁₈ O ₁₁ N ₆ S	Calculé N 16,73%
[C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁ N ₅ S + NH ₂ C ₂ H ₅]	Trouvé „ 16,18%

La substance analysée, ayant de la tendance à se décomposer à la purification, n'était sans doute pas complètement pure.

Ce produit est soluble dans l'alcool à chaud, insoluble dans l'éther.

Avec la *diéthylamine* le produit d'addition obtenu se dépose de l'alcool en cristaux prismatiques jaune citron, fondant mal et coulant, après suintement, à 168—169°.

8,04 mgr. subst. ont donné 1,143 cm³ N₂ (21°, 715 mm.)

C ₁₈ H ₂₂ O ₁₁ N ₆ S	Calculé N 15,85%
[C ₁₄ H ₁₁ O ₁₁ N ₅ S + NH(C ₂ H ₅) ₂]	Trouvé „ 15,53%

Même remarque que ci-dessus.

Ce dérivé se dissout facilement à chaud dans l'alcool.

Avec l'*aniline* et la *monométhylaniline* je n'ai pas pu saisir des produits d'addition; ils doivent très probablement se former, mais ils se transforment sans doute en produits de substitution.

Ce qui me semble justifier cette supposition c'est le fait que j'ai pu isoler du produit de la réaction avec la *diméthylaniline* une substance cristallisée en belles aiguilles brun rouge, fusibles à 82°, donnant par cristallisations répétées dans l'alcool, un composé blanc fondant de plus en plus haut, jusqu'à 217°. La combinaison fusible à 82° a toutes les propriétés d'un produit d'addition et celle qui fond à 217° d'un produit de substitution, mais les dosages d'azote correspondraient pour la première, trop instable pour pouvoir être complètement purifiée, à un produit renfermant plusieurs molécules de diméthylaniline et pour la seconde à un mélange du produit de substitution et d'une molécule d'addition de diméthylaniline. Je me réserve d'examiner de plus près ces deux dérivés.

Quant aux *produits de substitution* je n'ai obtenu jusqu'ici que les deux suivants qui soient bien caractérisés comme tels.

En chauffant, avec de l'*aniline*, la *dinitro-2,3-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine* pendant deux heures au bain-marie à une température maximum de 80°, il se dépose un produit qui, après élimination de l'excès d'aniline par l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'alcool ou

dans l'acide acétique étendu, en belles aiguilles rouges, fusibles à 175—176°.

4,503 mgr. subst. ont donné 0,490 cm³ N₂ (14,5°, 728 mm.)

C₂₀H₁₆O₇N₄S Calculé N 12,22%

Trouvé „ 12,36%

Ce composé est assez difficilement soluble dans l'alcool à chaud, soluble dans l'acide acétique étendu, soluble à froid dans l'acétone ainsi que dans le benzène, très peu soluble à chaud dans la ligroïne et insoluble dans l'eau.

La constitution de ce dérivé, de même que celle du suivant, n'a pas encore été déterminée car, contrairement aux autres produits de substitution analogues étudiés dans mes précédentes recherches, ils ne sont pas normalement saponifiés par l'acide sulfurique.

En opérant dans les mêmes conditions soit avec la *mono-* soit avec la *diméthylaniline*, j'ai retrouvé dans les produits de la réaction le dérivé dinitré non transformé et je n'ai pu non plus isoler des produits cristallisés dans les essais faits en solution alcoolique et à ébullition avec l'*ammoniaque* et la *mono-éthylamine*. La *diéthylamine* a fourni dans ces conditions le produit d'addition, fusible à 194° décrit ci-dessus.

La *trinitro-2,3,5-nitrotoluène-sulfonyl-p-anisidine* donne avec l'*aniline* un produit de substitution qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune citron, fusibles à 210°.

6,78 mgr. subst. ont donné 0,868 cm³ N₂ (19°, 705 mm.)

C₂₀H₁₇O₉N₅S Calculé N 13,91%

Trouvé „ 13,88%

Ce composé qui est difficilement soluble à chaud dans l'alcool se dissout facilement dans l'acide acétique et à froid dans l'acétone, il est soluble à chaud dans le benzène, peu soluble même à chaud dans la ligroïne et insoluble dans l'eau.

Il n'a pu être saponifié ni par l'acide sulfurique, ni par les alcalis; sa constitution reste donc à déterminer, mais il est cependant possible qu'il s'agisse dans cette réaction et dans celle qui a donné naissance au dérivé précédent fusible à 175—176° de la substitution du groupe „nitro“ en position 2 pour le trinitré et 3 pour le dinitré, par le résidu de l'aniline, comme pour les produits obtenus précédemment avec d'autres acyl-p-anisidines.

L'étude des propriétés spéciales que confère à la molécule la présence du résidu: „*o-nitrotoluène-p-sulfonylé*“ sera poursuivie dans la série de la p-phénétidine.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

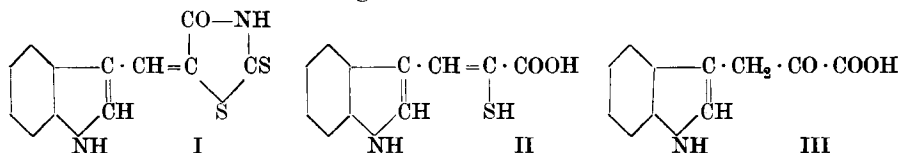
Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen IV. Indol- und Furyl-brenztraubensäure

von Ch. Gränacher, M. Gerö und V. Schelling.

(1. IV. 24.)

In früheren Arbeiten¹⁾ ist von uns gezeigt worden, dass die durch Spaltung der Aldehydkondensationsprodukte des Rhodanins erhaltenen Sulphydrylsäuren sich zur Gewinnung von Aminosäuren und Ketonensäuren eignen. Zur Ergänzung des früher mitgeteilten soll im folgenden noch die Synthese von zwei recht schwer zugänglichen und unbeständigen Ketonensäuren angeführt werden, der bereits von *Ellinger* und *Matsuoka*²⁾ hergestellten β -Indol-brenztraubensäure und der Furyl-brenztraubensäure.

Der Weg, den wir zur Gewinnung dieser Verbindungen eingeschlagen haben, ist derselbe, wie er schon früher beschrieben worden ist. β -Indolaldehyd wurde mit Rhodanin kondensiert, das Indolal-rhodanin I mit Alkali gespalten und die erhaltene β -Indol-sulphydrylacrylsäure II direkt durch Behandlung mit wässrigem Ammoniak in die Indol-brenztraubensäure III übergeführt:



Die Furyl-brenztraubensäure konnte nicht direkt aus der entsprechenden Sulphydrylsäure erhalten werden, da sie dabei verharzte. Wir haben daher zunächst aus der Sulphydrylsäure mit Hydroxylamin das Furyl-brenztraubensäure-oxim hergestellt, und dieses dann mit schwefliger Säure gespalten.

β -Indolal-rhodanin (Formel I).

Den für die Kondensation mit Rhodanin benötigten β -Indolaldehyd haben wir nach den Angaben von *Ellinger* und *Flammand*³⁾ dargestellt.

Die Kondensation kann sowohl in Eisessiglösung als auch mit Essigsäure-anhydrid durchgeführt werden, wobei aber im letzteren Falle ein zum Teil acetyliertes Produkt erhalten wird, was aber für die weitere Synthese nicht schadet, da bei der späteren Behandlung mit Alkali die Acetylgruppe wieder abgespalten wird.

¹⁾ Helv. **5**, 610 (1922); **6**, 458, 467 (1923).

²⁾ H. **109**, 259 (1920).

³⁾ H. **55**, 8 (1908; B. **39**, 2519 (1906).

a) Gleiche Teile β -Indolaldehyd und Rhodanin werden mit der zehnfachen Menge Eisessig übergossen und am Rückflusskühler gekocht. Aus der dunkel gefärbten Lösung scheidet sich schon nach kurzer Zeit das braunrote Kondensationsprodukt ab. Die Reaktion ist nach 2—3-stündigem Kochen beendet. Man lässt dann das Gemisch erkalten und einige Stunden lang stehen. Das β -Indolal-rhodanin wird zuerst mit Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen.

Eine Probe des so erhaltenen Kondensationsproduktes gibt, mit 20-proz. Salzsäure gekocht, keine Spur von Rotfärbung, ein Beweis, dass kein unveränderter Indolaldehyd mehr dabei ist. Die Ausbeute an rohem Indolal-rhodanin beträgt ca. 80% der theoretisch erwarteten Menge.

Mit besseren Ausbeuten und schneller verläuft die Kondensation mit Essigsäure-anhydrid.

b) Molekulare Mengen von β -Indolaldehyd, Rhodanin und geschmolzenem Natriumacetat werden äusserst fein miteinander verrieben und in einem kleinen, weithalsigen Kolben mit wenig — auf je 1 gr Aldehyd etwa 2,5 cm³ — Essigsäure-anhydrid übergossen. Dieses Gemisch wird in das siedende Wasser eines Wasserbades gehalten und durch fortwährendes Umschütteln eine möglichst rasche Lösung bewirkt. Nach 2—3 Minuten muss die Lösung eingetreten sein, denn nach weiteren 1—2 Minuten beginnt schon wieder die Abscheidung des Kondensationsproduktes. Das erstarrte Reaktionsgemisch wird nun zur Vervollständigung der Reaktion während 20—30 Minuten auf das Wasserbad gestellt, nachher ruhig erkalten gelassen, dann mit lauwarmem Wasser verrieben und das rotbraune Kondensationsprodukt abgenutscht. Aus dem Filtrat scheidet sich der unverbrauchte Indolaldehyd aus.

Eine Probe des so hergestellten Indolal-rhodanins gibt, mit 20-proz. Salzsäure gekocht, eine schwache orangerote Färbung. Nach zweimaligem Auskochen mit ca. 1 Liter Wasser ist das Produkt rein. Wir haben nach dieser Methode aus 7 gr Rhodanin und 7 gr Aldehyd 13,8 gr Kondensationsprodukt erhalten. Es ist dies ein Acetylkörper, der sich zur Weiterverarbeitung sehr gut eignet.

Zur Reindarstellung des Indolal-rhodanins wird das nach der Methode a) hergestellte Rohprodukt in viel siedendem Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und in der Hitze mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das β -Indolal-rhodanin in glänzenden braunen Blättchen ab.

Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt, indem sie sich, über 200° erhitzt, allmählich zersetzt.

6,90 mgr Subst. gaben 13,90 mgr CO₂ und 2,19 mgr H₂O

8,92 mgr Subst. gaben 8,12 cm³ N₂ (16°, 733 mm)

C₁₂H₈ON₂S₂ Ber. C 55,38 H 3,88 N 10,77%
 Gef. „ 54,98 „ 3,55 „ 10,37%

β-Indol-α-sulphydrylacrylsäure (Formel II).

Das rohe Indolal-rhodanin wird in der zwanzigfachen Menge 10-proz. Kalilauge über freier Flamme gelöst, auf das kochende Wasserbad gestellt und so lange erhitzt, bis beim Schütteln der leicht zu beobachtende Übergang der tiefroten Farbe der Lösung in weinrot stattgefunden hat, was 1—2 Stunden dauert. Das allfällig bei der Reaktion sich abscheidende Harz wird abfiltriert und aus der mit Eis gut gekühlten Lösung das Spaltungsprodukt vorsichtig mit verdünnter Salzsäure gefällt, ohne einen Überschuss anzuwenden.

Zur Reinigung der Sulphydrylsäure wird das Rohprodukt in Wasser suspendiert, durch Zusatz von wenig Ammoniak gelöst und von einer geringen Menge dunkelbrauner Substanzen abfiltriert, die in verdünntem Ammoniak unlöslich sind, sich dagegen in Alkali mit tief blauroter Farbe lösen. Aus dem Filtrat wird das Spaltungsprodukt unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Von 7 gr *β*-Indolaldehyd ausgehend, erhielten wir 5,7 gr gereinigte *β*-Indol-*α*-sulphydrylacrylsäure.

Die auf diese Weise dargestellte Säure bildet ein orangegelbes Pulver, reizt zum Niessen und zersetzt sich unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung bei ca. 190°. Ihre ammoniakalische Lösung gibt mit einem Tropfen Ferrichlorid die typische dunkelgrüne Sulphydrylreaktion.

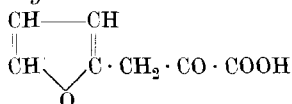
8,25 mgr Subst. gaben	18,29 mgr CO ₂ und	3,19 mgr H ₂ O
7,19 mgr Subst. gaben	0,424 cm ³ N ₂ (23°, 735 mm)	
C ₁₁ H ₉ O ₂ N ₂ S	Ber. C 60,27	H 4,11 N 6,39%
	Gef. „ 60,48	„ 4,33 „ 6,58%

β-Indol-brenztraubensäure (Formel III).

2 gr reine *β*-Indol-*α*-sulphydrylacrylsäure wurden in 30 cm³ konz. Ammoniak gelöst, die Lösung während etwa einer Stunde auf dem siedenden Wasserbad gelassen und dann noch während einer halben Stunde unter zeitweisem Zusatz von Bleipulver über freier Flamme gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom Blei abfiltriert, unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert, ausgeäthert und die gelbe ätherische Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Beim Trocknen scheiden sich von neuem Harzflocken aus, die wiederum abfiltriert werden müssen. Das nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum zurückbleibende braungefärbte harzige Produkt wurde dann in wenig siedendem Eisessig gelöst; beim Erkalten schied sich die Ketosäure in Form ihrer Additionsverbindung mit Eisessig als braunes krystallinisches Pulver ab. Nach 5—6maligem Umkrystallisieren aus Eisessig wird die Verbindung in graugefärbten mikrokrystallinischen Büscheln erhalten, die 1 Mol. Krystalleisessig enthalten. Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit der von *Ellinger* und *Matsuoka* beschriebenen Indol-brenztraubensäure überein.

7,25 mgr Subst. gaben	15,82 mgr CO ₂
7,50 mgr Subst. gaben	3,52 mgr H ₂ O
7,28 mgr Subst. gaben	0,359 cm ³ N ₂ (24°, 722 mm)
C ₁₁ H ₉ O ₃ N, CH ₃ COOH	Ber. C 59,32 H 4,94 N 5,32%
	Gef. „ 59,51 „ 4,95 „ 5,38%

Furyl-brenztraubensäure.



Als Ausgangsmaterial diente das Fural-rhodanin, das bereits von *Bargellini* hergestellt¹⁾ worden ist. Durch Spaltung mit Alkali wurde in üblicher Weise die Furyl-sulphydrylacrylsäure²⁾ erhalten. Die direkte Überführung dieser Säure in Furyl-brenztraubensäure durch Kochen mit wässrigem Ammoniak gelang in diesem Falle nicht. Wohl konnte die Abspaltung von Schwefel konstatiert werden; aber infolge der grossen Empfindlichkeit dieser Ketosäure trat durch das längere Erhitzen vollständige Verharzung ein.

Wir haben infolgedessen den Umweg über das Furyl-brenztraubensäure-oxim eingeschlagen, das leicht aus der Sulphydrylacrylsäure mit Hydroxylamin zu gewinnen ist³⁾. Die Spaltung dieses Oxims muss jedoch mit besonderer Vorsicht durchgeführt werden, ansonst ebenfalls Verharzung eintritt. Sie gelingt am besten nach der Methode von *Gluud*⁴⁾ mittelst schwefliger Säure.

3 gr Furyl-brenztraubensäure-oxim wurden mit 50 cm³ kalt gesättigter schwefliger Säure übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt, bis vollständige Lösung eintrat. Nach erneuter Zugabe von 50 cm³ Säure wurde das Erhitzen des Reaktionsgemisches im lose verschlossenen Kolben noch ca. 1 Stunde fortgesetzt und dann im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur (40⁰) bis zur Trockene verdampft.

Es hinterbleibt ein gelblichgrüner fester Rückstand. Diesen nimmt man in wenig siedendem Wasser auf, kocht mit Tierkohle, filtriert und äthert das Filtrat mit ziemlich viel Äther aus.

Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird die Ätherlösung bis auf ein kleines Volumen verdampft und mit demselben Volumen trockenen Chloroforms versetzt. Nach einigem Stehen krystallisiert die Ketosäure in feinen gelblichweissen Nadelchen aus. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Chloroformmischung kann sie gereinigt werden.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, etwas schwerer in Wasser und Chloroform. Sie ist sehr unbeständig, indem sie sich schon nach wenigen Tagen verfärbt und sich in eine grüngelbe bis dunkelgefärbte harzige Masse verwandelt.

Die Verbindung schmilzt bei 131⁰, indem sie sich schon vorher zu bräunen beginnt.

6,575 mgr Subst. gaben 13,13 mgr CO₂ und 2,473 mgr H₂O

C ₇ N ₆ O ₄	Ber. C 54,53	H 3,93%
	Gef. „ 54,47	„ 4,21%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ C. 1906, I, 1437.

³⁾ Helv. 5, 622 (1922).

²⁾ M. 39, 432 (1918); Helv. 5, 621 (1922).

⁴⁾ B. 48, 421 (1915).

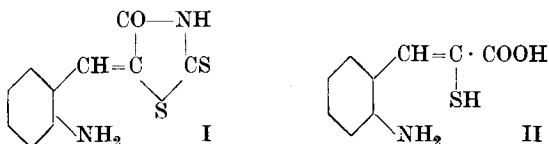
Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen V. *α*-Indol-carbonsäure

von Ch. Gränacher, A. Mahal und M. Gerö.

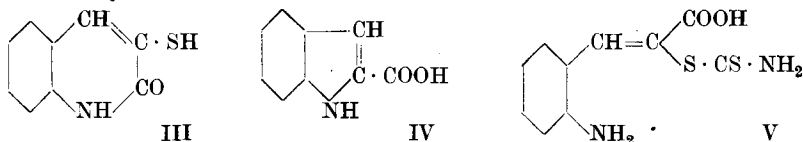
(1. IV. 24.)

Folgende Untersuchungen bezwecken, das Rhodanin zum Aufbau heterocyclischer Systeme zu verwenden, wobei sich gezeigt hat, dass man damit verhältnismässig leicht zu sonst nur umständlich erreichbaren Verbindungstypen gelangen kann, oder, wie in der nächstfolgenden Arbeit gezeigt werden wird, auch neuartige, bisher unbekannte heterocyclische Systeme aufgebaut werden können.

Wir haben zunächst unser Interesse dem Spaltungsprodukt des *o*-Aminobenzal-rhodanins I



zugewendet, das bei der Spaltung, nach den früheren Ergebnissen bei ähnlichen Verbindungen, die *o*-Amino-sulfhydrylzimtsäure II liefern musste, aus welcher durch Wasserabspaltung die Bildung des Sulfhydryl-carbostyrils III



oder durch Schwefelwasserstoffabspaltung die *α*-Indol-carbonsäure IV zu erwarten war.

Versuche in dieser Richtung sind von *Bondzynski*¹⁾ unternommen worden, die völlig erfolglos verlaufen sind.

Wir haben das *o*-Aminobenzal-rhodanin nach der Vorschrift von *Bondzynski* dargestellt und dieses in der bei uns üblichen Weise mit 15-proz. Natronlauge gespalten. Es zeigte sich dabei, dass die Verbindung verhältnismässig schwer gespalten wird, d. h. der Rhodaninring wird leicht **auf**gespalten, indem die Säure V entsteht, aber die **A**bspaltung der schwefelhaltigen Seitenkette erfolgt verhältnismässig schwer, was leicht zu unerwünschten Produkten führen kann.

Da wir vorerst die Gewinnung der *α*-Indol-carbonsäure ins Auge gefasst hatten, haben wir die Spaltung zunächst durch anhaltendes Kochen mit Lauge möglichst vollständig durchzuführen versucht, in

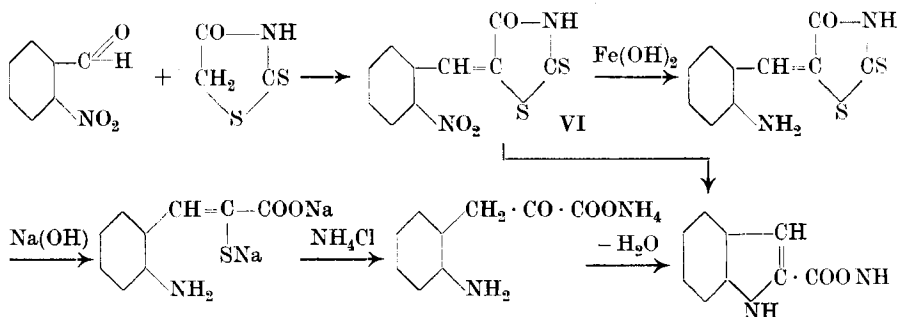
¹⁾ M. 8, 355 (1888).

der Hoffnung, dass dabei gleichzeitig auch die Schwefelwasserstoffabspaltung und der Ringschluss zur Indol-carbonsäure aus der sich bildenden *o*-Amino-sulphydrylzimtsäure stattfinden würde. Nach der Ansäuern des Reaktionsgemisches konnten wohl stets geringe Mengen Indol-carbonsäure nachgewiesen werden; aber in der Hauptsache wurden schwefelhaltige Verbindungen, u. a. Sulphydryl-carbostyryl, erhalten.

Auch das Kochen mit Schwefel-abspaltenden Mitteln wie Bleicarbonat u. a. führten nicht weiter, indem sich einfach die unlöslichen Bleisalze der schwefelhaltigen Säuren bildeten.

Dagegen führte uns folgende Überlegung recht glatt zum Ziel. Wir haben früher zeigen können, dass durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf die Sulphydrylzimtsäuren der Schwefel eliminiert wird und dass dabei Keton-säuren entstehen. Wenn wir also in der alkalischen Lösung der durch Spaltung des *o*-Aminobenzal-rhodanins entstehenden *o*-Amino-sulphydrylzimtsäure — ohne vorher anzusäuern — um die Bildung des durch Alkali nicht mehr leicht spaltbaren Sulphydryl-carbostyryls zu vermeiden — das Alkali durch Ammoniak ersetzen, dann bildet sich die *o*-Aminophenyl-brenztraubensäure, die aber auch in alkalischer Lösung sofort Wasser abspaltet und in Indol-carbonsäure übergeht. Der Ersatz des Alkalis geschieht, damit diese Bedingungen erfüllt sind, am einfachsten durch Zugabe von überschüssigem Ammoniumchlorid zur Spaltungsflüssigkeit.

Es verläuft somit die ganze Synthese der α -Indol-carbonsäure aus Rhodanin und *o*-Nitrobenzaldehyd nach folgendem Schema:



Die Darstellung des *o*-Aminobenzal-rhodanins durch Reduktion des *o*-Nitrobenzal-rhodanins in alkoholischer Lösung mit Ferrohydroxy ist recht umständlich und mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Wir haben daher die Isolierung dieser Verbindung zu umgehen versucht und in der Folge die Synthese der Indol-carbonsäure insofern vereinfachen können, als diese mit guter Ausbeute direkt aus dem *o*-Nitrobenzal-rhodanin, ohne Isolierung von Zwischenprodukten, durchführbar ist. Es wird die Reduktion, Spaltung und Entschwefelung in ein und derselben Lösung vorgenommen.

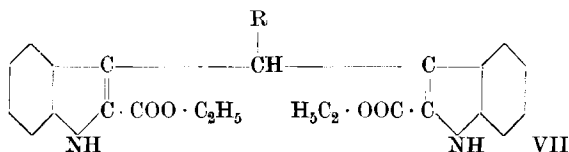
Die Indol-carbonsäure wurde von *E. Fischer*¹⁾ aus Phenylhydrazinbrenztraubensäure-äthylester, von *A. Reissert*²⁾ aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure, von *Madelung*³⁾ aus Oxal-o-toluidsäure, und von *Gabriel, Gerhard* und *Wolter*⁴⁾ aus Natrium-acetessigester und o-Nitrobenzylchlorid synthetisch aufgebaut. Die Synthese mit Rhodanin dürfte in Bezug auf Ausbeuten und Einfachheit der Durchführung diesen anderen vorangehen.

Wir haben dann einige Versuche über die Reaktionsfähigkeit des β -Wasserstoffatoms der Indol-carbonsäure resp. ihres Esters unternommen und speziell die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und Ketonen verfolgt.

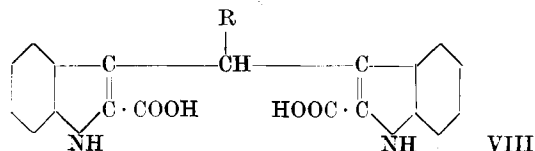
Zur selben Zeit ist die Arbeit von *Hans Fischer* und *K. Pistor*⁵⁾ erschienen, die, ebenfalls mit der Reaktionsfähigkeit des α -Indol-carbonsäure-esters beschäftigt, zeigen konnten, dass die *Gattermann'sche* Aldehydsynthese sowie die *Hoesch'sche* Ketonsynthese mit guter Ausbeute an diesem Indolderivat durchführbar sind und dass sich auf diesem Wege eine neue Tryptophansynthese eröffnet.

Da in der Literatur noch Unklarheiten über den Schmelzpunkt des Indol-carbonsäure-esters herrschen, indem *Oddo*⁶⁾ 107°, *Gabriel*⁷⁾ 25—126°, *H. Fischer*⁸⁾ 119° finden, haben wir unsere sorgfältig gereinigte Indol-carbonsäure mit Alkohol und Salzsäuregas verestert und den Schmelzpunkt des Esters bei 125° gefunden.

Wir haben die Indol-carbonsäure in ihrem Verhalten gegenüber aromatischen und aliphatischen Aldehyden untersucht, aber es gelang uns nicht, die freie Säure mit den Aldehyden in Reaktion zu bringen. Dagegen gelingt die Kondensation recht leicht mit dem Ester durch Erhitzen desselben mit den Aldehyden bei Gegenwart von wenig Salzsäure in alkoholischer Lösung, indem Verbindungen von folgendem Typus VII entstehen,



die sich leicht zu den entsprechenden Säuren VIII verseifen lassen:



¹⁾ A. 236, 141 (1886).

²⁾ B. 30, 1045 (1897).

³⁾ B. 45, 3521 (1912).

⁴⁾ B. 56, 1024 (1923).

⁵⁾ B. 56, 2313 (1923).

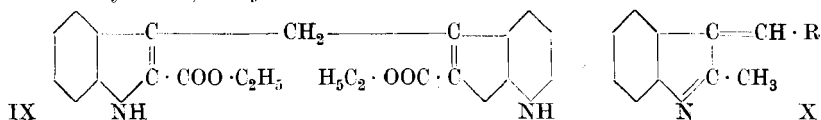
⁶⁾ C. 1911, I, 1854.

⁷⁾ B. 56, 1027 (1923).

⁸⁾ B. 56, 2317 (1923).

Diese Verbindungen färben sich schon durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs ziemlich rasch rosa und geben bei der Oxydation rote bis rotviolette Farbstoffe, die wir analog, wie beim Dimethyl-rosindol bekannt ist, auch direkt aus Säurechloriden und Indolcarbonsäureestern herstellen konnten.

Die Kondensation gelang auch mit Methylal zu einem Di-(α -carbonsäure-äthylester)-indyl-methan IX,



das sich zu der entsprechenden Säure verseifen lässt.

Kondensationen, wie sie *Freund* und *Lebach*¹⁾ mit Methylketol durchgeführt haben, die zu Produkten vom Typus X führen, haben wir trotz zahlreicher Versuche beim α -Indolcarbonsäure-ester nicht beobachten können; ebensowenig gelang uns die Kondensation eines Ketons mit dem Ester. Es scheint somit, dass dieser Ester gegenüber Carbonylverbindungen bedeutend träger reagiert als Methylketol.

Experimenteller Teil.

o-Nitrobenzal-rhodanin (Formel VI).

Die Verbindung ist schon von *Bondzynski*²⁾ und *Bargellini*³⁾ beschrieben worden. Da wir die Kondensation des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Rhodanin in grösseren Mengen und in etwas anderer Weise durchgeführt haben, wobei wir Ausbeuten bis zu 95% der theoretisch berechneten erzielten, soll kurz angeführt werden, wie wir die Verbindung darstellten.

120 gr *o*-Nitrobenzaldehyd und 102 gr Rhodanin werden in einem 1 Liter fassenden Becherglase mit 270 cm³ Eisessig übergossen und auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Sobald Lösung des Gemisches eingetreten ist, fügt man 50 cm³ Essigsäure-anhydrid und 40 gr geschmolzenes Natriumacetat hinzu. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der dunkelrotbraunen Flüssigkeit gelbe Nadeln ab. Allmählich erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei.

Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen lässt man das Reaktionsprodukt erkalten und verreibt die Krystallmasse mit heissem Wasser, saugt scharf ab und kocht sie nochmals mit einem Liter Wasser auf. Die heiss abgenutzte Verbindung ist nach dem Trocknen zum weiteren Verarbeiten genügend rein. Ausbeute 190—195 gr.

Das Rohprodukt ist graugrün gefärbt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser enthaltendem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle erhält man die Verbindung in blassgelblich gefärbten Nadeln, die den richtigen Smp. 188—189° besitzen.

¹⁾ B. 36, 308 (1903); 37, 322 (1904); 38, 2640 (1905).

²⁾ M. 8, 349 (1887).

³⁾ C. 1906, I. 1437.

α-Indol-carbonsäure (Formel IV).

30 gr wasserfreie Soda werden in einem geräumigen Emailtopf in 1200 cm³ Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Das weitere Erhitzen wird nun unterbrochen und unter stetem Umrühren 30 gr feingepulvertes o-Nitrobenzal-rhodanin eingetragen. Sobald sich dieses gelöst hat, rührt man das schon vorher bereitgestellte heisse Ferrohydroxydgemisch, dargestellt aus einer siedenden Lösung von 210 gr krystallisiertem Ferrosulfat in 360 cm³ Wasser und 90 cm³ Ammoniak, vorsichtig ein. Es findet starkes Schäumen der Reaktionsflüssigkeit statt. Nach beendigtem Eintragen erhitzt man das Ganze noch ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade und giesst dann zum Gemisch eine konzentrierte Lösung von 90 gr Natriumhydroxyd.

Nunmehr filtriert man rasch auf einer Nutsche mit grosser Saugfläche über Asbest vom Eisenhydroxydniederschlag ab, und kocht das stark alkalische Filtrat ca. eine Stunde über freier Flamme unter zeitweisem Ersetzen des verdampfenden Wassers. Die Spaltung des Aminobenzal-rhodanins ist damit beendet. Man versetzt jetzt die Reaktionsflüssigkeit vorsichtig in kleinen Portionen mit 70 gr festem Ammoniumchlorid. Unter starkem Schäumen entweichen schwefelhaltige übelriechende Gase. Eine eventuelle Salzabscheidung bringt man durch Zusatz von wenig Wasser wieder in Lösung. Nach weiterem einstündigem Kochen wird filtriert und das Filtrat in der Kälte bis zur sauren Reaktion auf Kongopapier mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das Volumen der Flüssigkeit beträgt dann noch ca. ein Liter. Die rohe Indol-carbonsäure fällt dabei in hellgelben Flocken aus. Ausbeute 12—13 gr Rohprodukt (70—74%).

Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man die *α-Indol-carbonsäure* (evtl. Anwendung von Tierkohle) in schneeweissen Nadeln, die den richtigen Smp. 203^o besitzen.

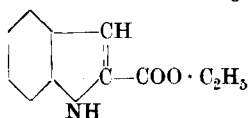
8,56 mgr Subst. gaben 20,98 mgr CO₂ und 3,52 mgr H₂O

6,40 mgr Subst. gaben 0,493 cm³ N₂ (18°, 721 mm)

C₉H₇O₂N Ber. C 67,08 H 4,34 N 8,70%

Gef. „ 66,88 „ 4,60 „ 8,58%

α-Indol-carbonsäure-äthylester.



Die Lösung von 10 gr *α-Indol-carbonsäure* in 80 cm³ absol. Äthylalkohol wird bei Wasserbadtemperatur am Rückflusskühler mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und anderthalb bis zwei Stunden weitererhitzt. Dann lässt man das Reaktionsgemisch vorteilhaft einige Stunden in der Kälte stehen, wobei eine beträchtliche Menge des Esters auskrystallisiert. Nachdem man die übrig bleibende Lösung mit Wasser

versetzt hat, neutralisiert man vorsichtig mit nicht allzu konzentrierter Sodalösung, um unveränderte Säure vom ausgefallenen Ester zu befreien.

Der so gewonnene Ester ist gelbbraun gefärbt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol (evtl. mit Tierkohle) wird er zum Weiterverarbeiten hinreichend rein erhalten. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Ansäuern die nicht veresterte Carbonsäure zurück.

Die Verbindung kann aus Alkohol, Benzol, Toluol und Ligroin umkrystallisiert werden. Einmal noch aus Alkohol und einmal aus Ligroin umkrystallisiert, haben wir sie in schneeweissen, langen Nadeln erhalten, die bei 124—125° schmelzen.

6,105 mgr Subst. gaben 15,62 mgr CO₂ und 3,32 mgr H₂O

6,970 mgr Subst. gaben 0,472 cm³ N₂ (18°, 726 mm)

C₁₁H₁₁O₂N Ber. C 69,84 H 5,82 N 7,41%

Gef. „ 69,77 „ 6,09 „ 7,58%

Phenyl-di-(α-carbonsäure-äthylester)-indyl-methan.

Zwei Mol. α-Indol-carbonsäure-ester werden in möglichst wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und zu der Lösung etwas mehr als ein Mol. Benzaldehyd, und auf je 5 gr Ester 1 cm³ konz. Salzsäure zugegeben. Man lässt das Gemisch während einer Stunde auf dem Wasserbade sieden. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung körniger Krystalle des Kondensationsproduktes. Zuletzt erhält man einen ziemlich dicken Krystallbrei, der die Verbindung in der annähernd theoretisch erwarteten Ausbeute liefert.

Der Körper ist fast unlöslich in Alkohol und färbt sich an der Luft nicht. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man ihn in weissen Nadeln, die bei 239° schmelzen.

5,55 mgr Subst. gaben 15,26 mgr CO₂ und 2,67 mgr H₂O

8,47 mgr Subst. gaben 0,456 cm³ N₂ (20°, 719 mm)

C₂₉H₂₆O₄N₂ Ber. C 74,68 H 5,57 N 6,01%

Gef. „ 74,99 „ 5,38 „ 5,93%

Phenyl-di-(α-carbonsäure)-indyl-methan

(entspr. Formel VIII, R = C₆H₅).

Ein Gewicht von Ätzkali, das dem des zu verseifenden Esters gleich ist, wird in ganz wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol auf das Zehnfache verdünnt. Der Ester wird mit dieser Lösung übergossen und auf das Wasserbad gestellt. Schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung des Kaliumsalzes der Säure. Die Reaktion ist beendet, wenn sich eine Probe des Reaktionsgemisches in Wasser klar löst. Dann wird der Alkohol verdampft, das Salz in ziemlich viel Wasser gelöst und die Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt.

Das schwach gefärbte Rohprodukt der Säure ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Die aus einem Alkohol-Acetongemisch in der Hitze mit Wasser gefällten Nadeln enthalten 1 Mol. Alkohol und

schmelzen unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung bei 243—244°. Die Substanz färbt sich an der Luft ziemlich schnell rosa-violett.

6,83 mgr Subst. gaben 17,61 mgr CO₂ und 3,72 mgr H₂O

7,10 mgr Subst. gaben 18,33 mgr CO₂ und 3,88 mgr H₂O

7,74 mgr Subst. gaben 0,406 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

0,1016 gr Subst. verloren bei 120° 0,0103 gr an Gewicht

C₂₅H₁₈O₄N₂ · C₂H₅OH Ber. C 71,06 H 5,26 N 6,14 C₂H₅OH 10,09%
 Gef. „ 70,41; 70,32 „ 6,12; 6,09 „ 5,87 „ 10,12%

Kaliumsalz. Das Kaliumsalz der Säure, das sich bei der Verseifung abscheidet, kann aus sehr wenig Wasser schön krystallisiert erhalten werden. An der Luft wird es bald rötlich-gelb. Es krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

6,53 mgr Subst. gaben 0,324 cm³ N₂ (19°, 724 mm)

0,1210 gr Subst. gaben 0,0415 gr K₂SO₄

0,1390 gr Subst. gaben 0,0472 gr „

0,1067 gr Subst. verloren bei 110° 0,0039 gr H₂O

C₂₅H₁₆O₄N₂K₂ · H₂O Ber. N 5,56 K 15,48 H₂O 3,57%
 Gef. „ 5,53 „ 15,39; 15,24 „ 3,66%

p-Methoxy-phenyl-di-(*α*-carbonsäure-äthylester)-indyl-methan

(entspr. Formel VII, R = CH₃ · O · C₆H₄ 1,4).

Zu der absolut-alkoholischen Lösung von 2 Mol. Indol-carbonsäure-ester und 1 Mol. Anisaldehyd werden einige Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben und das Gemisch eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen. Nach beendiger Reaktion wird das Kondensationsprodukt, das sich körnig abgeschieden hat, abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und umkrystallisiert, indem man seine Pyridinlösung in der Hitze bis zur Trübung mit Wasser versetzt.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol und Aceton unlöslich; sie bleibt auch bei längerem Stehen an der Luft weiss, wird aber beim Erhitzen im Schmelzröhrchen schwarzrot und schmilzt unter Gasentwicklung bei 222°.

6,96 mgr Subst. gaben 18,47 mgr CO₂ und 3,58 mgr H₂O

7,44 mgr Subst. gaben 0,388 cm³ N₂ (23°, 722 mm)

C₃₀H₂₈O₅N₂ Ber. C 72,58 mgr H 5,68 N 5,65%

Gef. „ 72,38 mgr „ 5,75 „ 5,70%

p-Methoxy-phenyl-di-(*α*-carbonsäure)-indyl-methan

(entspr. Formel VIII, R = CH₃ · O · C₆H₄ 1,4).

Der Ester wird in mässig konzentrierter alkoholischer Kalilauge suspendiert und auf das Wasserbad gestellt. Das Kaliumsalz der Säure scheidet sich innerhalb einer Stunde vollständig ab. Es wird abgesaugt, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur gefällt.

Die Säure löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und kann aus heissem Alkohol durch Ausspritzen mit Wasser schön krystallisiert erhalten werden. Sie färbt sich an der Luft nach kurzer

Zeit rosarot und schmilzt mit dunkelroter Farbe und unter Gasentwicklung bei 267°.

8,82 mgr Subst. gaben 22,84 mgr CO₂ und 4,03 mgr H₂O

8,58 mgr Subst. gaben 0,495 cm³ N₂ (23°, 719 mm)

C₂₆H₂₀O₅N₂ Ber. C 70,91 H 4,55 N 6,36%
 Gef. „ 70,62 „ 5,11 „ 6,29%

Di-(α-carbonsäure-äthylester)-indyl-methan (Formel IX).

Zu der möglichst konzentrierten Lösung von 2 Mol. Indol-carbonsäure-ester werden 4 Mol. Methylal und daraufhin einige Tropfen konzentrierte Salzsäure gegeben. Das Gemisch wird am Rückflusskühler im starken Sieden gehalten. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als gelbes, krystallinisches Pulver allmählich ab.

Die Ausbeute ist bei dieser Kondensation beträchtlich schlechter als bei den vorherigen. Die Verwendung von mehr Methylal ergibt jedoch auch keine besseren Resultate.

Aus 2 gr rohem Indol-carbonsäure-ester erhielten wir 0,6—0,8 gr Kondensationsprodukt.

Die Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich. Aus Eisessig, in welchem sie sich ebenfalls schwer löst, kann sie umkrystallisiert werden. Sie schmilzt unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung bei 260°.

8,62 mgr Subst. gaben 22,14 mgr CO₂ und 4,58 mgr H₂O

9,14 mgr Subst. gaben 0,585 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C₂₃H₂₂O₄N₂ Ber. C 70,77 H 5,64 N 7,18%
 Gef. „ 70,05 „ 5,95 „ 7,11%

Di-(α-carbonsäure)-indyl-methan

(entspr. Formel IX).

Der Ester wird in alkoholischer Kalilauge suspendiert und das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt. Das Kaliumsalz scheidet sich nicht ab. Die alkoholisch-alkalische Lösung wird mit Wasser versetzt und die Säure mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung gefällt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich. Aus heissem Alkohol-Acetongemisch mit Wasser ausgespritzt, erhält man sie in schwach gelbgefärbten Nadeln, die mit 1 Mol. Alkohol krystallisiert sind. Smp. 265°.

6,68 mgr Subst. gaben 3,46 mgr CO₂ und 16,61 mgr CO₂

8,89 mgr Subst. gaben 0,608 cm³ N₂ (24°, 714 mm)

54,03 mgr Subst. verloren bei 110° 6,53 mgr an Gewicht

C₁₉H₁₄O₄N₂ · C₂H₅OH Ber. C 66,31 H 5,26 N 7,37 C₂H₅OH 12,10%
 Gef. „ 65,84 „ 5,63 „ 7,36 „ 12,09%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Studien über die Rolle des Natriumphosphats bei der Zinnsäure-Phosphat-Erschwerung der Seide

von Fr. Fichter und Adolf Heusler.

(31. III. 24.)

1. Das Problem.

Als vor einigen Jahren *Fr. Fichter* und *Emil Müller*¹⁾ das Wesen der Seidenerschwerung mit Stannichlorid in dem Sinne deuteten, dass das Polypeptid Fibroin zunächst Stannichlorid addiere und dass diese Additionsverbindung, durch Hydrolyse zersetzt, einen Zinnsäureniederschlag in der Faser zurücklasse, so schufen sie damit auch die Grundlage zum Studium der weiteren im Beschwerungsprozess sich abspielenden Reaktionen. Denn wenn der Zinnsäureniederschlag im Innern der Faser in keiner chemischen Beziehung zum Fibroin mehr stehe, so wird es möglich, jene Reaktionen mit Zinnsäure ohne Seidenfaser zu prüfen, wodurch ein die Untersuchung erschwerender Umstand, die Gegenwart der organischen Substanz, wegfällt.

Von diesen Überlegungen ausgehend wurde schon damals eine Untersuchung des Phosphatprozesses ins Auge gefasst. Es handelt sich beim Phosphatprozess bekanntlich um folgende Vorgänge. Seit Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts wurde erkannt, dass eine Behandlung der gepinkten (mit Stannichlorid behandelten) und gewaschenen (wobei Stannichlorid zu Zinnsäure hydrolysiert wird) Seide mit Dinatriumorthophosphat in der Wärme die Zinnsäurecharge derart fixiert, dass bei einer neuen Behandlung mit Stannichlorid nunmehr Zinnsäure aufgenommen wird als beim ersten „Zug“.

Es hat nicht an Versuchen zur Erklärung des Chemismus dieser Reaktion gefehlt. Ziemlich allgemein wurde angenommen, dass Zinnsäure (oder basische Stannichloride) mit dem Natriumphosphat in chemische Reaktion trete unter Bildung von Verbindungen, deren Formeln aber hypothetisch blieben, da die Stoffe selbst nicht aus der Seide in reinem Zustand herausgeholt werden konnten. Wir führen nur zwei solcher übrigens nahe verwandten Hypothesen an. *P. Heermann*²⁾ glaubt bewiesen zu haben, dass das Dinatriumphosphat als Ganzes aufgenommen wird unter Bildung eines „Zinnoxid-natriumphosphats“ $\text{Sn}(\text{ONa})_2\text{HPO}_4$ ³⁾, das beim Waschen durch Hydrolyse unter Abgabe von Natriumhydroxyd in ein Stanniphosphat der Formel $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{HPO}_4$ übergeht. *P. Sisley*⁴⁾ schreibt die Formel bei gleicher empirischer Zusammensetzung $\text{SnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4$ und nennt den Stoff Natrium-phosphostannat; er bezeichnet als unerlässlich die Anwendung eines sauren Salzes der Phosphorsäure, damit saure Funktionen zur Bindung des Zinnhydroxyds zur Verfügung stehen. Erst beim Waschen mit Säuren verliert nach seiner Auffassung das Natrium-phosphostannat Natriumhydroxyd. Das Phosphat vermehrt bei erneuter Behandlung mit Stannichlorid die Charge, weil es selbständig Zinnsäure als unlösliches Stanniphosphat fixiert.

¹⁾ Färber-Zeitung **26**, 253, 274, 289 (1915); Arch. Gen. [4] **42**, 123 (1916). Auf neuere Einwände von *E. Elöd*, Ch. Z. **46**, 597 (1922) wird später eingegangen.

²⁾ Färber-Zeitung **16**, 323, 340 (1905).

³⁾ Ch. Z. **35**, 829 (1911).

⁴⁾ Ch. Z. **35**, 621 (1911).

Eine wichtige Frage in der Diskussion der mit Natriumphosphat sich abspielenden Reaktionen ist die Acidität resp. Alkalinität der Phosphatbäder. *P. Heermann*¹⁾ vertritt mit Nachdruck den Standpunkt, dass das Dinatriumphosphat als solches ohne Änderung des Verhältnisses von Base zu Säure aufgenommen wird. Das in der Praxis hauptsächlich bei wiederholten Pinkzügen beobachtete Sauerwerden der Phosphatbäder, dem durch zeitweiligen Zusatz von Natriumcarbonat begegnet wird, ist nach seiner Auffassung bedingt durch die aus unvollkommen hydrolysiertem Stannichlorid stammende Salzsäure.

P. Sisley will das Sauerwerden der Phosphatbäder darauf zurückführen, dass das Stanniphosphat Natriumhydroxyd zu Natrium-phosphostannat bindet.

Nach *H. Ley*²⁾ ist die saure Natur der Zinnsäure für diesen Vorgang bestimmend, indem sich etwa nach



Natriumstannat bildet, das freilich im weiteren Verlauf des Phosphatirprozesses sich wieder mit Natriumphosphat zu einem Stanniphosphat umsetzt.

Der springende Punkt ist offenbar die Frage, ob Zinnsäure mit Natriumphosphat chemisch oder als Kolloid reagiert, und ob dabei die Alkalinität der Lösung eine Änderung erfährt.

Darum setzten *Fichter* und *Müller*³⁾ Versuche an mit Dinatriumphosphat- und Monokaliumphosphatlösungen und dem bei niedriger Temperatur nach *W. Mecklenburg*⁴⁾ bereiteten Zinnsäuregcl (von *C. A. F. Kahlbaum*). Sie beobachteten in der Tat bei Zimmertemperatur eine Aufnahme dieser Salze als Ganzes, in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *P. Heermann*.

Es stiegen uns aber nachträglich Zweifel auf an der Beweiskraft dieser Versuche. Denn die verwendeten Lösungen von Phosphaten waren ziemlich konzentriert, so dass bei dem geringen Gehaltsunterschied vor und nach der Reaktion Analysenfehler eine bedeutende Rolle spielen konnten. Auch waren wichtige Faktoren, wie Temperatur, Versuchsdauer und Alter der Zinnsäurepaste nicht genügend berücksichtigt worden.

2. Methodisches zur Untersuchung des Verhaltens von Natriumphosphatlösungen gegen Zinnsäure.

Wir entschlossen uns darum, diese ganze Frage von neuem und in aller Gründlichkeit zu untersuchen, und namentlich in methodischer Richtung die früheren Fehler zu vermeiden. Um eine erhebliche Änderung der Zusammensetzung der Phosphatlösung zu erzielen, war es notwendig, mit viel verdünnteren Lösungen zu arbeiten, als sie in der Praxis verwendet werden.

Zinnsäurepaste. Nach *W. Mecklenburg*⁵⁾ wurde Zinn bei 0° in Salpetersäure aufgelöst und durch Eingiessen in Wasser von 0° hydrolysiert. Das völlige Auswaschen des Präparats durch Dekantation mit destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur nahm mehrere Wochen in Anspruch. Die Paste wurde dann in eine Flasche abgefüllt und vor jeder Probenahme auf der Maschine geschüttelt; die einzelnen Portionen wurden mit einer sorgfältig und wiederholt auf den Inhalt geprüften Pipette abgemessen⁶⁾.

Arbeitsweise zur Bestimmung der Bindung. Die Stammlösungen H_3PO_4 (käufl.), NaH_2PO_4 (dargestellt aus H_3PO_4 und NaOH), Na_2HPO_4 (aus sechsomal umkryst. käufl. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), Na_3PO_4 (aus selbst dargestelltem $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) und NaOH

¹⁾ Ch. Z. **38**, 193, 211 (1914).

²⁾ Ch. Z. **36**, 1468 (1912).

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Z. an. Ch. **64**, 368 (1909); **74**, 207 (1912); **84**, 121 (1913); Fr. **52**, 293 (1913).

⁵⁾ Fr. **52**, 293 (1913).

⁶⁾ Die Einzelheiten aller präparativen und analytischen Operationen sind ausführlich beschrieben in der handschriftlichen Dissertation des Herrn *A. Heusler*, einzusehen in der Anstalt für Anorganische Chemie.

wurden möglichst genau auf den Gehalt 0,3-n. gebracht (= 0,1-molar für H_3PO_4 und die drei Phosphate, entspr. 9,805 gr H_3PO_4 im Liter, 35,824 gr $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ im Liter usw.). Die Bindung der Ionen an die Zinnsäure wurde dadurch ermittelt, dass die Lösungen (je 50 cm³, nach dem Mischen mit Zinnsäurepaste auf 100 cm³ aufgefüllt) vor und nach dem Stehen mit abpipettierter Zinnsäurepaste genau analysiert wurden. Da ein Abfiltrieren und Auswaschen der phosphatierten Zinnsäureniederschläge unmöglich ist (vgl. unten), wurden die Versuche in Masskolben von 100 cm³ Inhalt angesetzt. Nach Abschluss des Versuchs wurde das verdampfte Wasser wieder ergänzt, der Niederschlag zu möglichst gutem Absitzen gebracht, und 50 cm³ der überstehenden Lösung abgehebert und analysiert.

Bestimmung von PO_4''' und Na. Sie wurde gravimetrisch durchgeführt; zur Fällung des Magnesium-ammonium-phosphats diente eine Magnesiamixtur, die aus mit Ammoniumcarbonat gefälltem kryst. Magnesiumcarbonat¹⁾ hergestellt und somit von Kaliumchlorid frei war. Das Glühen sowohl von Magnesiumpyrophosphat als von Natriumsulfat erfolgte im elektrischen Ofen bei ca. 800°.

Bestimmung von SnO_2 in $Mg_2P_2O_7$. Bei der häufig erforderlichen Fällung von durch Zinnsäure getrübbten Lösungen ergaben sich Zindioxyd-haltige Niederschläge, die nach Erreichung der Gewichtskonstanz mit Natrium-superoxyd im Eisentiegel aufgeschlossen wurden; der Zinngehalt wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bestimmt.

Reaktionsdauer. In einer Reihe von Vorversuchen mit bis zu 17×24 Stunden Dauer wurde ermittelt, dass das Gleichgewicht auch bei der niedrigsten Versuchstemperatur in 3×24 Stunden erreicht ist. Bei den höhern Temperaturen ist dies schon in kürzerer Zeit der Fall, doch hielten wir um der Gleichmässigkeit willen durchwegs die Versuchsdauer von 3×24 Stunden ein.

3. Die Adsorptionsversuche.

Um die Frage der gleichzeitigen Bindung von Natriumion und Phosphation zu prüfen, ordneten wir, wie schon angedeutet, die Versuche so an, dass fünf Lösungen mit verschiedenen Verhältnissen zwischen Phosphorsäure und Natronlauge, nämlich H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 und NaOH, mit Zinnsäurepaste zusammengebracht wurden. Dabei haben wir zunächst darauf verzichtet, verschiedene Konzentrationen anzuwenden; der Gehalt der Lösungen wurde auf 0,3-n. (d. h. bei der Reaktion selbst waren sie 0,15-n.) eingestellt auf Grund von Vorversuchen, die erwiesen hatten, dass hiebei analytisch wohl nachweisbare Verschiebungen im Verhältnis von $Na : PO_4'''$ nach der Reaktion mit Zinnsäure eintreten. Dagegen haben wir die Temperaturen variiert, indem die vier Stufen 0°, 25°, 50° und 99,8° in geeigneten Thermostaten eingestellt wurden.

Wenn man sich nun auch noch so sehr bemüht, bei den gravimetrischen Bestimmungen alle Fehler zu vermeiden, so sind doch zwei Übelstände offenbar unauflöslich mit allen Zinnsäureversuchen verknüpft, nämlich einerseits die Auflösung von Zinnsäure, und andererseits die nicht oder nur langsam absitzende Trübung durch ungelöste Zinnsäure.

Die Auflösung tritt sowohl in den sauren als in den alkalischen Lösungen ein; in den sauren ist sie bedingt durch die Bildung saurer

¹⁾ Fr. 55, 389 (1916).

löslicher Stanniphosphate, in den alkalischen durch Peptisation unter Bildung von Natriumstannaten¹⁾.

Die Trübung durch nicht absitzende Zinnsäure ist eine äusserst ärgerliche Erscheinung, die zunächst oft zu langem Warten verurteilt. Wir beobachteten in ausgesprochener Weise, dass die stärkste Trübung abhängig ist sowohl von der Alkalinität der Lösung als von der Temperatur. In dem ganzen System der fünf von uns untersuchten Lösungen H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NaOH bei den vier Temperaturen 0° , 25° , 50° , $99,8^\circ$, in also 20 Versuchen im ganzen, zeigte sich die Trübung am stärksten in einer Diagonale, die vom Versuch NaH_2PO_4 , $99,8^\circ$, hinüberführte zum Versuch NaOH , 0° .

Die Trübungen zwangen uns dazu, einzelne Lösungen tagelang, ja wochenlang zum Absitzen stehen zu lassen. Um dabei keinen Fehler zu begehen durch eine in der langen Zeit sich noch einstellende Veränderung in der Adsorption, wurde jeweils mehr als die Hälfte des Volumens vom Hauptniederschlag abgehoben, so dass die Lösung nur mit dem suspendierten Teile des Kolloids in Berührung blieb. Aber selbstverständlich wurde damit doch das Prinzip durchbrochen, alle Lösungen nur während der gewünschten Zeit von 3mal 24 Stunden mit dem Niederschlag ins Gleichgewicht zu bringen und dann sofort zu analysieren.

Viel schlimmer als dieser Zeitfehler ist indess ein anderer, der alle Berechnungen betrifft. Wir bestimmten in der Lösung vor und nach der Adsorption das PO_4''' -ion und das Na' -ion. Wäre die Lösung völlig frei von gelöster und suspendierter Zinnsäure, so müsste die Differenz in der Zusammensetzung glatt auf die Menge des gebundenen Phosphat-ions und des gebundenen Natrium-ions ergeben. In Wirklichkeit enthalten aber die Lösungen suspendierte Zinnsäure und gelöste Zinnsäure, die in den Magnesium-ammonium-phosphatniederschlag gehen und im fertig geglühten Magnesiumpyrophosphat bestimmt werden.

Für die suspendierte Zinnsäure muss folgende Korrektur angebracht werden. Wir bestimmen in der Lösung nach der Adsorption die wirklich noch frei vorhandenen PO_4''' und Na' , sowie die PO_4''' und Na' , die an der suspendierten Zinnsäure hängen. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen Gehalt der Lösung und dem Gehalt nach der Adsorption gibt die Menge von PO_4''' und Na' , die am Niederschlag haften. Zu dem, was am unten liegenden Niederschlag, der mit der Hälfte der Lösung entfernt ist, hängt, kommt aber noch hinzu das, was am suspendierten Zinnsäureniederschlag haftet. Der erste Adsorptionswert ist also zu vergrössern um einen Betrag, der aus der Menge der suspendierten Zinnsäure und aus dem aus den ersten Werten berechneten Verhältnis der Adsorption im Hauptniederschlag ermittelt werden kann. Natürlich ist diese Berechnung willkürlich, denn sie trifft im Grund genommen nur zu, wenn alle Zinnsäure der analysierten Lösung völlig suspendiert ist. Aber ein mehr oder weniger grosser Anteil

¹⁾ Vielleicht stecken in den alkalischen Lösungen auch die Natrium-stannat-phosphate ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ usw.) von *Wilhelm Prandtl*, B. 40, 2127, 2131 (1907), deren Existenz freilich von *Hans Zocher*, Z. an. Ch. 112, 30 ff. (1920), geleugnet wird.

derselben ist molekular gelöst, sei es als (saures) Stanniphosphat, sei es als Natriumstannat; die Korrektur für diese Anteile wäre eine durchaus andere, zu deren Berechnung aber alle Grundlagen fehlen, weil man eben den Niederschlag nicht abfiltrieren kann, und weil wir die Formel des löslichen Stanniphosphats nicht kennen. Es blieb uns in dieser Lage nichts anderes übrig, als die Korrekturen nach dem oben angegebenen Ansatz ganz schematisch in allen Fällen durchzuführen; die unten folgende Tabelle gibt die direkt beobachteten und die so korrigierten Werte nebeneinander. Die Unsicherheit der Berechnung ist naturgemäss am grössten in der „Diagonale maximaler Trübung“; sie ist prinzipiell am bedenklichsten in den Fällen völlig klarer Lösung, wo Zinnsäure sicher chemisch gebunden vorliegt. Angesichts dieser schwerwiegenden Einwände gegen unser mit so viel Aufwand analytischer Arbeit gewonnenes Zahlenmaterial stellt sich unwillkürlich der Gedanke ein, es wäre trotz des am Eingang auseinandergesetzten Vorteils, dass die organische Substanz Seide aus dem Spiel blieb, doch bequemer gewesen, die Reaktionen mit gepinkter Seide zu prüfen, weil die Zinnsäure in der Seide sicher festgehalten wird und von den Lösungen sauber getrennt werden kann. Allein *H. Ley*¹⁾ hat erst kürzlich wieder darauf aufmerksam gemacht, dass das Auswaschen der in der Seidenfaser befindlichen Salze nur stufenweise und langsam, nach Massgabe der Diffusion, vor sich geht, so dass einwandfreie Ergebnisse nicht sicherer als bei unserer Versuchsanordnung zu erzielen wären.

Bei der Beurteilung der Analysenwerte und der Tabellen muss man sich also vergegenwärtigen, dass sowohl die Bestimmungen speziell in den trüben Lösungen als die Berechnungen in allen zinnsäurehaltigen Lösungen eine gewisse Unsicherheit enthalten, so dass diese Versuche auch nicht ohne weiteres mit voller Übereinstimmung reproduzierbar sein werden. Die letztere Erscheinung ist dem Färbereichemiker nur zu gut bekannt. Es kommt bei unsern langdauernden Versuchen und Analysen dazu, dass uns die Zinnsäure unter der Hand alterte. Die Unsicherheiten unseres Zahlenmaterials sind übrigens nicht so verhängnisvoll, wie man auf den ersten Blick meinen möchte. Es kommt hier selbstverständlich vor allem darauf an, in welchem Sinne die Daten verwendet werden sollen. Wir glauben, dass man aus den Zahlen bereits verschiedene wichtige Schlussfolgerungen ziehen kann.

Wir gingen ursprünglich aus von der Überzeugung, es handle sich um reine Kolloidphänomene und um einfache Adsorptionserscheinungen. Aber je eingehender wir die Reaktion prüften, um so mehr kamen wir zur Überzeugung, dass chemische Reaktionen mithineinspielen, die man vielleicht zur Klasse der „Elektro-adsorptionen“ oder „elektroaffinen Adsorptionen“²⁾ rechnen darf. Heute, da man durch die interessanten Arbeiten von *R. Willstätter*³⁾ über amphotere Hydroxyde weiss, wie ungemein verwickelt die Verhältnisse in diesem Gebiete liegen, wo rein Chemisches und Kolloidchemisches sich berühren und überlagern, wird man doppelt vorsichtig sein mit einem endgültigen Urteil.

Wir geben zunächst in Tabelle I die Originalzahlen samt den korrigierten Werten der vier Versuchsreihen. Um aus den angegebenen

¹⁾ Ch. Z. **45**, 645, 676 (1921).

²⁾ *Rheinboldt* und *Wedekind*, Kolloidchem. Beih., **17**, 151 (1923).

³⁾ B. **56**, 149, 1117 (1923); **57**, 58 (1924); über Zinnsäure B. **57**, 63 (1924).

Tabelle I.
Zwei Pipetten zu 0,5774 SnO₂ = 1,1548 gr SnO₂ + 50 cm³ Stammlösung, aufgefüllt auf 100 cm³, davon nach 3 × 24 h 50 cm³ analysiert.

Ursprüngl. Gehalte in 25 cm ³ Stammlösung	0,237 PO ₄ '''	0,2385 PO ₄ ''' 0,0579 Na'	0,2386 PO ₄ ''' 0,1142 Na'	0,2394 PO ₄ ''' 0,1736 Na'	0,1731 Na'
	I	II	III	IV	V
0°	PO ₄ ''' in Lösung 0,1453	0,1646	0,1756	0,2255	—
	PO ₄ ''' adsorbiert 0,0917	0,0739	0,0630	0,0139	—
	Na' in Lösung —	0,0495	0,0999	0,1590	0,1563
	Na' adsorbiert —	0,0084	0,0143	0,0146	0,0168
SnO ₂ in Mg ₂ P ₂ O ₇ 0,0178	0,0339	0,0556	0,0500	0,1394	24,14 %
3,08 %	5,87 %	9,63 %	8,66 %	1,1394	
25°	PO ₄ ''' in Lösung 0,1420	0,1690	0,1795	0,2385	—
	PO ₄ ''' adsorbiert 0,0950	0,0695	0,0591	0,0009	—
	Na' in Lösung —	0,0488	0,0997	0,1606	0,1538
	Na' adsorbiert —	0,0091	0,0145	0,0130	0,0193
SnO ₂ in Mg ₂ P ₂ O ₇ 0,0194	0,0247	0,0569	0,1829	0,0936	16,21 %
3,36 %	4,28 %	9,85 %	31,68 %	0,0936	
50°	PO ₄ ''' in Lösung 0,1250	0,1558	0,2000	0,2337	—
	PO ₄ ''' adsorbiert 0,1120	0,0827	0,0386	0,0057	—
	Na' in Lösung —	0,0463	0,1057	0,1564	0,1546
	Na' adsorbiert —	0,0116	0,0085	0,0172	0,0185
SnO ₂ in Mg ₂ P ₂ O ₇ 0,0310	0,0384	0,3202	0,0150	0,0879	15,22 %
5,37 %	6,65 %	55,45 %	2,60 %	0,0879	
99,8°	PO ₄ ''' in Lösung 0,0998	0,1511	0,1833	0,2339	—
	PO ₄ ''' adsorbiert 0,1372	0,0874	0,0548	0,0055	—
	Na' in Lösung —	0,0562	0,1142	0,1672	0,1730
	Na' adsorbiert —	0,0017	0,0000	0,0064	0,0001
SnO ₂ in Mg ₂ P ₂ O ₇ 0,0517	0,05943	0,0458	0,0370	0,0534	9,25 %
8,95 %	102,9 %	7,93 %	6,41 %	0,0534	

Die „Diagonale stärkster Trübung“ geht von links unten (XVII) nach rechts oben (V). Die Prozentzahl rechts neben dem Gewicht der im Niederschlag gefundenen Zinnsture gibt an, wie viel von der ursprünglichen Zinnsturemenge in Lösung gegangen ist.

Werten die Mengen zu finden, die 1,1548 gr SnO₂ entsprechen, müssen sie mit zwei multipliziert werden.

Tabelle II dient zur Untersuchung der Frage, ob das Äquivalentverhältnis von PO₄^{'''}:Na['] bei der Adsorption dasselbe bleibt wie im gelösten Salz; die Zahlen bedeuten Millival. Sie wurden so berechnet, dass die korrigierten Werte der Tabelle I durch das Äquivalentgewicht von PO₄^{'''} (= 31,67) und von Na['] dividiert und mit 1000 multipliziert wurden. Die Tabelle zeigt mit aller Deutlichkeit, dass die in der bisherigen Literatur behauptete Adsorption des Dinatriumphosphats als Ganzes in Wirklichkeit wenigstens in genügend verdünnten Lösungen nicht stattfindet.

Tabelle II.

	H ₃ PO ₄ PO ₄ ^{'''}	NaH ₂ PO ₄ Na ['] PO ₄ ^{'''}	Na ₂ HPO ₄ Na ['] PO ₄ ^{'''}	Na ₃ PO ₄ Na ['] PO ₄ ^{'''}	NaOH Na [']
0°	I 2,98	II 0,39 2,47	III 0,68 2,18	IV 0,69 0,48	V 0,91
25°	VI 3,10	VII 0,41 2,29	VIII 0,69 2,05	IX 0,74 0,04	X 0,97
50°	XI 3,73	XII 0,54 2,78	XIII 0,57 1,90	XIV 0,76 0,18	XV 0,93
99,8°	XVI 4,72	XVII 0,15 5,60	XVIII 0,00 1,87	XIX 0,29 0,18	XX 0,005
Äquivalentverhältnisse:					
	Ber.	1 : 3	2 : 3	3 : 3	
	Gef. 0°	II 1 : 6,33	III 2 : 6,41	IV 3 : 2,08	
	25°	VII 1 : 5,58	VIII 2 : 5,94	IX 3 : 0,16	
	50°	XII 1 : 5,15	XIII 2 : 6,66	XIV 3 : 0,71	
	99,8°	XVII 1 : 37,3	XVIII 2 : ∞	XIX 3 : 1,86	

Versucht man nun aus beiden Tabellen Schlüsse zu ziehen auf die Wechselwirkung zwischen Natriumphosphat und Zinnsäure, so lässt sich etwa folgendes feststellen.

Wir bedienen uns dabei des neutralen Wortes „Bindung“, ohne dass damit entschieden werden soll, ob es sich um chemische Bindung, oder um Adsorption handelt. Es sei hier nur bemerkt, dass unsere Versuche insofern ja keine Grundlage bieten zur Beurteilung der Frage, ob wirklich Adsorption mit bestimmten Adsorptionsgleichgewichten vorliegt, weil wir nicht mit verschiedenen Konzentrationen gearbeitet haben. Derartige Versuche sind übrigens dadurch sehr erschwert, dass die mit Dinatriumphosphat behandelte Zinnsäure sich in Wasser allmählich auflöst (vgl. Abschnitt 7). *W. Mecklenburg*¹⁾ hat bei seinen Adsorptionsmessungen mit Zinnsäure und Phosphorsäure Salpetersäure zugesetzt und dadurch die Auflösung vermieden, dafür aber vermutlich den Charakter des Zinnsäureniederschlags durch die Wasserstoffionen beeinflusst.

¹⁾ Z. an. Ch. 74, 215 (1912).

a) Die Bindung von Phosphat-ion an Zinnsäure wächst mit steigender Temperatur bei den sauren Lösungen H_3PO_4 und NaH_2PO_4 ; sie fällt mit steigender Temperatur bei den alkalischen Lösungen Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 .

Tabelle III.

	0°	25°	50°	99,8°
H_3PO_4 . . .	2,98	3,10	3,73	4,72
NaH_2PO_4 .	2,47	2,29 *)	2,78	5,60
Na_2HPO_4 .	2,18	2,05	1,90	1,87
Na_3PO_4 . .	0,48	(0,04) *)	0,18	0,18

*) Fällt vielleicht infolge von Fehlern bei der Analyse oder bei der Korrekturrechnung aus der Reihe.

Der Einfluss der Alkalinität macht sich bei höherer Temperatur (durch die zunehmende Hydrolyse) immer mehr geltend.

b) Die Bindung von Na^+ an Zinnsäure ist ohne Beziehung zur Bindung des Phosphat-ions¹⁾. Sie bewegt sich im ganzen System in ziemlich ähnlichen Werten, die beim Fortschreiten von NaH_2PO_4 zu Na_2HPO_4 zu Na_3PO_4 bei weitem nicht in dem Masse zunehmen wie die Konzentration des Na^+ , und auch bei reiner Natronlauge, beim Fortfall des Phosphations, nicht viel mehr ansteigen. All dies gilt aber nur für den Temperaturbereich von 0°—50°, unter unbedeutender Steigerung der Bindung mit steigender Temperatur; bei 99,8° ist die Bindung des Na^+ viel geringer. Man wäre geneigt zu glauben, dass bei 99,8° die Natronlauge nur noch lösend auf die Zinnsäure wirkt; das steht indess in Widerspruch zu der Tatsache, dass an sich die Löslichkeit der Zinnsäure in Natronlauge mit steigender Temperatur abnimmt, wie aus den Zinnsäurewerten der Versuche V, X, XV, XX hervorgeht. Die Gegenwart des Phosphat-ions modifiziert offenbar die Löslichkeit der Zinnsäure in den alkalischen Lösungen.

c) Bei allen Versuchen tritt eine gewisse Auflösung von Zinnsäure ein, auch mit freier Phosphorsäure, wo eine regelmässige Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur zu beobachten ist. Derselbe Gang der Löslichkeit lässt sich feststellen bei NaH_2PO_4 , aber mit ganz unvermittelt starkem Anstieg bei 99,8°. Bei den folgenden Lösungen tritt das Maximum der Zinnsäureauflösung bei immer niedrigeren Temperaturen ein, mit Na_2HPO_4 bei 50°, mit Na_3PO_4 bei 25°, mit NaOH bei 0° (siehe oben am Schluss von b). In keinem dieser Fälle entsteht übrigens eine klare Lösung, sondern ein grosser Teil der Zinnsäure ist kolloid suspendiert, was die oben erwähnte Diagonale stärkster Trübung hervorruft. Die „Auflösung“ der Zinnsäure ist kein einheitlicher Vorgang (chemische Auflösung und Peptisation).

¹⁾ Vgl. dazu die Untersuchungen von *G. E. Collins* und *J. K. Wood* über das Verhalten verschiedener Zinnsäuren gegen Kaliumhydroxyd, *Soc.* **121**, 2760 (1922).

d) Die gebundene PO_4''' -menge ist bedeutend grösser den Äquivalenten nach als die gebundene Na -menge bei NaH_2PO_4 und bei Na_2HPO_4 ; umgekehrt ist die gebundene Na -menge bedeutend grösser den Äquivalenten nach bei Na_3PO_4 , namentlich bei 25° und bei 50° .

e) Sowohl aus dem Missverhältnis zwischen gebundenem Na und gebundenem PO_4''' , als auch aus dem beim Vergleich der Zahlenreihen in die Augen springenden guten Anschluss von Phosphorsäure an die sauren Phosphate einerseits, von Natronlauge an das Trinatriumphosphat andererseits geht hervor, dass die Bindung von PO_4''' und Na unabhängig voneinander sind, was sich teilweise aus der namentlich bei höherer Temperatur und in unsern verdünnten Lösungen nicht unbedeutenden Hydrolyse, teilweise aus der Änderung des Charakters der Zinnsäure unter dem Einfluss von Wasserstoffionen oder Hydroxylionen erklärt.

Betrachtet man als Arbeitshypothese einmal die Bindung der Bestandteile des Natriumphosphats als Elektro-adsorptionen, so kommt man zu folgender Vorstellung. Die Zinnsäure ist amphoter; sie reagiert als Säure in den alkalischen Lösungen mit dem Natriumhydroxyd, als Base in den sauren Lösungen mit der Phosphorsäure, und bildet im letzteren Fall ein in Säuren ziemlich unlösliches Adsorptionsprodukt. Dass es sich dabei um die Entstehung eines richtigen Stanniphosphats und nicht um einen Adsorptionsvorgang handle, glaubten *L. Gattermann* und *Schindhelm*¹⁾ durch Versuche mit gelöstem Stannichlorid und Phosphorsäure bewiesen zu haben; bei jenen Versuchen entsteht die Zinnsäure erst durch Hydrolyse in der phosphathaltigen Lösung.

Das Adsorptionsprodukt ist in schwach sauren Lösungen kaum²⁾, wohl aber in alkalischen löslich. Seine Auflösung oder die Auflösung von Zinnsäure tritt um so reichlicher ein, je stärker das Alkali bzw. je intensiver seine durch Hydrolyse unterstützte Einwirkung ist — darum die Diagonale stärkster Trübung.

Tabelle IV.
Bindung von Na und PO_4''' , bezogen auf 1 Mol SnO_2

	H_3PO_4 PO_4''' Mol	NaH_2PO_4 $\text{Na} \cdot \text{PO}_4'''$ Val Mol	Na_2HPO_4 $\text{Na} \cdot \text{PO}_4'''$ Val Mol	Na_3PO_4 $\text{Na} \cdot \text{PO}_4'''$ Val Mol	NaOH Na Val
0°	I 0,26	II 0,10 0,21	III 0,18 0,19	IV 0,18 0,04	V 0,24
25°	VI 0,27	VII 0,11 0,20	VIII 0,18 0,18	IX 0,19 0,003	X 0,25
50°	XI 0,32	XII 0,14 0,24	XIII 0,15 0,16	XIV 0,20 0,02	XV 0,24
$99,8^\circ$	XVI 0,41	XVII 0,04 0,48	XVIII 0,00 0,16	XIX 0,08 0,02	XX 0,001

¹⁾ B. 49, 2416 (1916).

²⁾ Jedoch in konz. Salzsäure löslich! (s. u.).

Wir berechneten nun die Äquivalentverhältnisse der gebundenen Phosphorsäure bezw. Natronlauge zur Zinnsäure. Die Lösungen enthielten ursprünglich 0,65 Mol. PO_4''' auf 1 Mol. SnO_2 , und in den drei verschiedenen sauren Natriumsalzen 0,65, 1,30 und 1,96 Val. Na auf 1 Mol. SnO_2 . Die erzielten Bindungen sind in Tabelle IV in runden Werten zusammengestellt.

Das Maximum der Phosphorsäurebindung findet sich im Versuch XVII und ein etwas kleinerer Wert im Versuch XVI; ähnlichen Zahlen werden wir im Abschnitt 5 begegnen.

Die Arbeitshypothese von der Elektro-adsorption schliesst das nachträgliche Zustandekommen chemischer Verbindungen nicht aus, was schon *J. M. van Bemmelen*¹⁾ aussprach, und was in neueren Arbeiten²⁾ in verschiedenen Gebieten wieder erkannt wurde. Deshalb prüften wir, ob die beobachtete maximale Bindung, die in grober Annäherung das Verhältnis $4\text{SnO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ ergibt, einem bekannten Stanniphosphat entspricht. Die ausschliesslich in der ältern Literatur zu findenden Angaben über definierte Stanniphosphate weichen aber von diesem Verhältnis wesentlich ab. *P. Hautefeuille* und *J. Margottet*³⁾ erhielten beim Auflösen von Zinndioxyd in konz. Orthophosphorsäure ein krystallisiertes Phosphat mit dem Verhältnis $2\text{SnO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$, ebenso *Haefely*⁴⁾. *J. Knop*⁵⁾, der mit Schmelzen arbeitete, beschrieb zwei Salze mit den Verhältnissen $2\text{SnO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ und $\text{SnO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$.

In der technisch-chemischen Literatur über den Phosphatprozess sind viele Angaben über das „Phosphatoptimum“ zu finden. Man versteht darunter die maximale Menge von Phosphation, die an Zinnsäure gebunden wird. Ob und warum dieses Maximum der Phosphatbindung übrigens wirklich ein Optimum im Erschwerungsprozess vorstellt, wäre noch genauer zu untersuchen. *R. Gnehm*⁶⁾ fand eine Bindung von $10\text{PO}_4'''$ auf 20SnO_2 ; unser Versuch XVII gibt $10\text{PO}_4'''$ auf $20,5\text{SnO}_2$, Versuch XVI $10\text{PO}_4'''$ auf $24,5\text{SnO}_2$; *P. Heermann*⁷⁾ nimmt $10\text{PO}_4'''$ auf 15SnO_2 an; *Ristenpart*⁸⁾ $10\text{PO}_4'''$ auf $10\text{—}15\text{SnO}_2$; *P. Sisley*⁹⁾ endlich $10\text{PO}_4'''$ auf 10SnO_2 . Vergleichen wir damit noch den von *W. Mecklenburg*¹⁰⁾ bei Gegenwart von Salpetersäure gefundenen Wert höchster Adsorption von Phosphation auf 0^0 -Zinnsäure: er betrug 81 mgr P_2O_5 auf 5 Millimol SnO_2 , oder 0,228 Millimol PO_4''' auf 1 Millimol SnO_2 , oder $10\text{PO}_4'''$ auf 43,9 SnO_2 . Wir vermuten, dass die höheren Phosphatbindungen (über $1\text{PO}_4''' : 2\text{SnO}_2$ hinaus) auf ungenügenden Analysen oder auf blossen Hypothesen beruhen.

¹⁾ Ges. Abhandlungen, S. 427.

²⁾ *J. Thiele*, B. **47**, 2150 (1914); *E. Wedekind* und *H. Rheinboldt*, B. **47**, 2142 (1914); vgl. auch *H. Rheinboldt* und *E. Wedekind*, Kolloidchem. Beih. **17**, 146 ff. (1923).

³⁾ C. R. **102**, 1017 (1886); B. **19**, Ref. 387 (1886).

⁴⁾ Phil. Mag. [4] **10**, 290 (1855).

⁵⁾ A. **159**, 39 (1871).

⁸⁾ Färber-Zeitung **20**, 233, 250 (1909).

⁶⁾ Färber-Zeitung **8**, Heft 1 und 2 (1897).

⁹⁾ Ch. Z. **35**, 621 (1911).

⁷⁾ Färber-Zeitung **16**, 323, 340 (1906).

¹⁰⁾ Z. an. Ch. **74**, 218 (1912).

4. Versuche über das Auswaschen der Adsorptionsverbindung.

Unabhängig von der Vorstellung, die man sich über die Bindung der Bestandteile des Natriumphosphats macht, zeigen viele frühere Beobachtungen und mit besonderer Deutlichkeit unsere eigenen mit verdünnten Lösungen gewonnenen, dass von der Zinnsäure bei höherer Temperatur viel mehr Phosphorsäure als Natriumhydroxyd festgehalten wird; das nicht gebundene Natriumhydroxyd muss somit in der überstehenden Lösung oder im Waschwasser* stecken. Im Widerspruch dazu steht die allgemein bekannte Tatsache, dass die Phosphatbäder saurer werden. Es ist darum ganz begreiflich, dass sich gerade über diese Frage eine lebhaftete Diskussion erhoben hat, die bisher trotz vieler Versuche noch nicht zur Einigung führte. *H. Ley*¹⁾ stellte die Hypothese auf, im Waschwasser der phosphatierten Seide stecke eine organische, von der Seide stammende Base; hier konnte nun unsere Arbeitsmethode, die von Seide völlig absieht, Klärung bringen.

Bei der obigen Versuchsreihe mit 0,3-n. Lösungen²⁾ wurde aus Dinatriumphosphat namentlich bei höherer Temperatur viel mehr Phosphation als Natriumion aufgenommen: dieses verdünnte Phosphatbad wird also alkalischer. Allein diese Versuchsanordnung weicht von der Praxis in der Konzentration des Phosphats sehr ab. Darum wurden neue Experimente mit fünfmal konzentrierterer Lösung (179,12 gr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ im Liter, also 0,5 molar oder 1,5-n.; beim Versuch selbst wurden 50 cm³ dieser Lösung auf 100 cm³ aufgefüllt, so dass sie während des Adsorptionsprozesses 0,75-n. war), und zwar bei der den praktischen Verhältnissen nahe kommenden Temperatur von 68° angesetzt. Als Adsorbens diente frisch in der Kälte dargestellte Zinnsäure; der Versuch dauerte nur 3 Stunden, um auch darin von der technischen Arbeitsweise weniger abzuweichen. Das langdauernde und schwierige Absitzen der Zinnsäure wurde durch Zentrifugieren beschleunigt.

Bei einem derartigen Versuch ergab nun die Analyse der überstehenden Lösung eine Adsorption von 0,0690 gr PO_4''' und 0,0690 gr Na auf 1,0008 gr SnO_2 , oder 0,1093 Mol PO_4''' und 0,452 Val Na auf 1 Mol SnO_2 . Die Zahlen sind überraschend im Vergleich mit dem früheren Versuch XIII, wo 0,16 Mol PO_4''' und 0,15 Val Na an 1 Mol SnO_2 gebunden wurden. Die Menge des verschluckten Natriumions hat sich bei der konzentrierten Lösung vermehrt, die des Phosphations aber vermindert, und dementsprechend war die überstehende Lösung nun alkaliärmer als die verwendete Stammlösung. Allerdings war das Verhältnis PO_4''' :Na im Filtrat nicht stark verstimmt; es kamen der Analyse nach auf 1 PO_4''' immer noch 1,97 (statt 2,00) Na. Darum haben *Heermann*, und *Fichter* und *Müller* nicht so weit danebengegriffen,

¹⁾ Ch. Z. 45, 676 (1921).

²⁾ Die beim Adsorptionsversuch selbst mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und somit nur 0,15-n. waren.

wenn sie annahmen, das Verhältnis $\text{Na}^+ : \text{PO}_4'''$ in der Lösung verändere sich beim Arbeiten mit Phosphatlösungen der üblichen Konzentration nicht.

Die Analyse des ersten gegen Lackmus ausgesprochen alkalisch reagierenden Washwassers ergab dagegen das Verhältnis von 1 Mol PO_4''' auf 2,452 Val Na^+ oder also eine Verschiebung gegen die alkalische Seite. Leider sind diese Analysen insofern recht unsicher, als schon beim ersten Auswaschen mehr als die Hälfte der Adsorptionsverbindung (s. Abschnitt 7) in Lösung geht, so dass die Korrekturrechnung willkürlich wird.

Wir behalten uns vor, solche Versuche mit verbesserten Methoden zu wiederholen. Sollte sich das Ergebnis dann bestätigen, so wäre die Erklärung für die Widersprüche des Phosphatierprozesses gefunden. Aus der Dinatriumphosphatlösung üblicher Konzentration nimmt die Zinnsäure die Bestandteile im Verhältnis ca. $1\text{PO}_4''' : 4\text{Na}^+$ auf; das Bad wird also saurer. Beim Auswaschen dagegen verliert die Adsorptionsverbindung relativ viel mehr Natriumhydroxyd als Phosphorsäure, das Washwasser wird also alkalischer. Wenn die Bindungen von Phosphorsäure und von Natronlauge unabhängig voneinander verlaufen, wie weiter oben wahrscheinlich gemacht wurde, so ist es auch ganz verständlich, dass die beiden Adsorptionen nicht demselben Gesetze gehorchen, dass somit die Abhängigkeit der gebundenen Menge von der Konzentration für die verschiedenen adsorbierten Ionen verschieden ist; sie steigt für das Alkali mit zunehmender Konzentration viel mehr an als für die Phosphorsäure, dafür ist aber die Bindung der letzteren viel fester.

5. Freie Phosphorsäure und Zinnsäure.

Die Versuche des Abschnitts 3 zeigten, dass die Adsorption der Phosphorsäure am stärksten in sauren warmen Lösungen eintritt; mit freier Phosphorsäure verläuft die Reaktion scheinbar am glattesten, insofern die überstehende Lösung klar bleibt. Wir haben nun mit Zinnsäure verschiedenen Alters und mit Phosphorsäurelösungen verschiedener Konzentration gearbeitet, um das Maximum der Adsorption zu ermitteln, und folgende Beobachtungen gemacht:

Tabelle V.

Alter der Zinnsäure	3 Stunden	3 Stunden	3 Wochen	1 Jahr	1 Jahr
Konz. der H_3PO_4	26% = ca. 8-n.	0,75-n.	0,15-n.	0,75-n.	0,75-n.
Reaktionsdauer u. -temperatur . .	längeres Stehen bei Zimmertemperatur	2,5 ^h 68° 3 ^h 100°	72 ^h 100°	1 ^h 100°	72 ^h 100°
an 1 Mol SnO_2 gebundene H_3PO_4	—	0,411 Mol	0,4105 Mol	0,326 Mol	0,306 Mol
von der vorhand. Zinnsäure gelöst	alles	34,67 %	8,95 %	0 %	0 %

Aus diesen orientierenden Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Der Vorgang zwischen Zinnsäure und Phosphorsäure bewegt sich auf der Grenze zwischen chemischer Reaktion und Adsorption. Je frischer die Zinnsäure und je konzentrierter die Phosphorsäure, um so reichlicher tritt molekulare Auflösung zu (einem vermutlich sauren) Stanniphosphat ein.

2. Die Menge der gebundenen Phosphorsäure ist von der Konzentration der Lösung wenig abhängig. Zum gleichen Schluss kamen wir im Abschnitt 4.

3. Die Menge der gebundenen Phosphorsäure vermindert sich mit dem Alter der Zinnsäure.

Im Hinblick auf die technischen Prozesse lässt sich aus den Versuchen der Schluss ziehen, dass, da die Bindung in sauren Lösungen am vollständigsten ist, das Dinatriumphosphat durch Mononatriumphosphat (vgl. *P. Sisley*¹⁾) oder durch verdünnte freie Phosphorsäure ersetzt werden könnte. Dabei müsste indess mit einer Schwächung der Seidenfaser gerechnet werden.

6. Weiterer Beitrag zum Sauerwerden der Phosphatbäder.

Bezüglich der Säuerung der Phosphatbäder (die namentlich bei Wiederholung der Pinkzüge beobachtet wird, d. h. also unter Bedingungen, welche wir mit unsern bisherigen Versuchen nicht gedeckt haben, wo aber infolge mehrfacher Einführung gepinkter gewaschener Seide mehr unvollkommen zersetztes Chlorid denkbar ist) hat sich eine Diskussion erhoben, indem *Heermann*²⁾ das Sauerwerden den mit der gepinkten Seide eingeführten Resten von Salzsäure zuschreibt. Dagegen erhebt *Ley*³⁾ das Bedenken, dass man das durch Neutralisation der eingeschleppten Salzsäure entstandene Natriumchlorid im Phosphatbad finden müsste, dass aber die Steigerung des Säuretites viel mehr betrage, als der titrierbaren Cl'-Menge entspricht. Er ist der — durch unsere Versuche bestätigten — Ansicht, dass der Zinnsäureniederschlag Natriumhydroxyd bindet und dadurch das Sauerwerden veranlasst.

Wir haben nun ausserdem auch geprüft, ob das infolge ungenügender Hydrolyse des Stannichlorids nach dem Waschprozess noch vorhandene Chlorion völlig ins Phosphatbad geht.

Zu diesem Zweck wurde einfach gepinkte, gewaschene Seide⁴⁾ in Strängchen von ca. 1 gr geteilt und mehrere derselben in luftfeuchtem Zustand gleichzeitig abgewogen. In der einen Serie wurde dann der Chloriongehalt der gepinkten Seide direkt bestimmt, während die andere Serie der Strängchen im Phosphatbad bei 68° 2½ Stunden lang behandelt und dann im Bad der Chloriongehalt ermittelt wurde.

Tabelle VI.

	Chloriongehalt der Seide			Chlorion im Phosphatbad ⁵⁾		
	I	II	III	IV	V	VI
Gewicht d. Seide	0,9334	0,9957	0,8597	1,0663	0,8497	0,8363
AgCl	0,0080	0,0089	0,0081	0,0089	0,0087	0,0081
gef. Cl'	0,0020	0,0022	0,0020	0,0022	0,0022	0,0020
Cl' in % der Seide	0,21	0,23	0,23	0,21	0,26	0,24

¹⁾ Ch. Z. 35, 621 (1911). ²⁾ Ch. Z. 38, 193 (1914). ³⁾ Ch. Z. 45, 676 (1921).

⁴⁾ Die wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. R. Clavel verdanken.

⁵⁾ Der Cl'-gehalt der verwendeten Reagentien wurde genau bestimmt und berücksichtigt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Reste von Chlorion glatt und vollständig in das alkalisch reagierende Phosphatbad schlüpfen. Was übrigens die acidimetrische Bestimmung des Säuretites von Phosphatbädern, die stets Zinnsäure resp. Stannat gelöst enthalten, betrifft, so sei auf eine Angabe von *H. Zocher*¹⁾ aufmerksam gemacht, wonach Stannate sich glatt alkalimetrisch titrieren lassen, während bei der Titration von Phosphat-Stannat-Gemischen der Umschlag des Methylorange sehr unscharf ist, was zweifellos eine gewisse Unsicherheit in die Beurteilung des Titres der gebrauchten Phosphatbäder hineinbringt.

7. *Änderung der Eigenschaften phosphatierter gegenüber reiner Zinnsäure.*

In den Abschnitten 3 und 4 war die Rede von der Auflösung der mit Natriumphosphat behandelten Zinnsäureniederschläge in den überstehenden Lösungen. Diese Beobachtungen legten es uns nahe, den Unterschied im Verhalten und in den Eigenschaften der ursprünglichen und der mit Dinatriumphosphat behandelten Zinnsäure einmal systematisch zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde in zwei 100 cm³-Kölbchen gleichviel Zinnsäurepaste entsprechend 1,0868 gr SnO₂, das eine Mal mit 50 cm³ 0,5-molarer Na₂HPO₄-Lösung und Wasser, das andere Mal nur mit reinem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und im Thermostaten 2 1/2 Stunden lang auf 68⁰ erwärmt. Nach dem Zentrifugieren wurde in je 50 cm³ der überstehenden Lösung die Zinnsäure bestimmt, der Rückstand in den Zentrifugiergläsern mit Wasser zu 160 cm³ aufgefüllt, geschüttelt, und nach dem Zentrifugieren wieder 50 cm³ klare Lösung abgehebert und analysiert. Nach fünfmaligem Auswaschen war die phosphatierte Zinnsäure bis auf einen unbedeutenden Rest verschwunden.

Tabelle VII.

	Zinnsäure	phosphatierte Zinnsäure
Überstehende Lösung .	kein SnO ₂	kein SnO ₂
I. Waschwasser . . .	„ „	0,0073 gr SnO ₂
II. Waschwasser . . .	„ „	0,0165 „ „
III. Waschwasser . . .	„ „	0,0598 „ „
IV. Waschwasser . . .	„ „	0,0886 „ „
V. Waschwasser . . .	„ „	0,1648 „ „
		die phosphatierte Zinnsäure ist völlig aufgelöst

Wir müssen gestehen, dass uns diese Beobachtung aufs höchste überraschte. In der ganzen Literatur über den Phosphatprozess kommt immer wieder der Ausdruck „Fixieren der Zinnsäure“²⁾ vor; das kann doch nur heissen, dass der ursprünglich lösliche Niederschlag von Zinnsäure im Innern der Seidenfaser übergeht in einen unlöslichen. Wenn

¹⁾ Z. an. Ch. 112, 1 ff. (1920).

²⁾ Vgl. z. B. R. Gnehm und W. Dürsteler, Färber-Zeitung 17, 218 (1906).

aber mit „Löslichkeit“ die Löslichkeit in reinem Wasser gemeint ist, so trifft dies, wie wir eben bewiesen haben, in keiner Weise zu, im Gegenteil ist die Zinnsäure durch das Dinatriumphosphat so verändert, dass sie sich nun in reinem Wasser auflöst!

Es ist noch kaum möglich, eine klare Vorstellung über den Vorgang bei der Auflösung zu gewinnen. Die entstehenden Lösungen sind nicht klar, sondern trübe; der ursprünglich undurchsichtige weisse Niederschlag wird immer durchsichtiger und glasartiger und verschwindet schliesslich gänzlich. Es macht also den Eindruck, als ob Zinnsäure durch die Alkaliwirkung des Dinatriumphosphats peptisiert würde und dann in Lösung ginge, was der Phosphatgehalt der ursprünglichen Phosphatierflüssigkeit verhinderte; wird die Konzentration der Phosphationen im Verlauf des Auswaschens verringert, so tritt die Auflösung immer vollständiger ein. Ist nun die Adsorptionsverbindung von Zinnsäure und Phosphorsäure an sich in reinem Wasser kolloid löslich, oder löst sie sich nur in alkalischem Wasser durch Peptisation? Spielen daneben noch molekulare Auflösungen eine Rolle?

Die Versuche zeigen eines mit unerfreulicher Deutlichkeit: es ist nicht möglich, mit Dinatriumphosphat beladene Zinnsäure so auszuwaschen, dass das eigentliche Adsorptionsprodukt unlöslich zurückbleibt, was die Beweiskraft aller bisherigen Auswaschversuche erschüttert.

Woher kommt denn die allgemein verbreitete Überzeugung, Zinnsäure werde durch die Phosphatbehandlung fixiert? Wir glauben eine Erklärung darin gefunden zu haben, dass in der Praxis der wiederholten Pinkphosphatcharge die phosphatierte Seide nach dem Waschen (das nicht so lange fortgesetzt wird, bis die Wiederauflösung der phosphatierten Zinnsäure einen grösseren Umfang annimmt) wieder in ein Pinkbad kommt, das — abgesehen von der durch die Hydrolyse bedingten sauren Reaktion — wie üblich einen gewissen Gehalt von freier Salzsäure (bis zu 1,5%) aufweist. Den Praktiker interessiert also nicht die Löslichkeit der phosphatierten Zinnsäure in reinem Wasser, sondern in verdünnter Salzsäure. Wir setzten nun auch dafür zwei Versuchsserien an, indem wie oben einerseits 1,0868 gr SnO_2 als Paste mit 50 cm³ 0,5-molarer Na_2HPO_4 -Lösung vermischt und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt, andererseits 1,0868 gr SnO_2 als Paste mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt wurde, und beide Kölbchen im Thermostaten 2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 68° erwärmt blieben. Nach Zentrifugieren und Abhebern der überstehenden Lösung wurde nun der Auswaschprozess mit 1,5-proz. Salzsäure durchgeführt, indem jeweils das Ganze auf 160 cm³ aufgefüllt und, nach dem Durchschütteln, Zentrifugieren und Absitzen, 50 cm³ zur Analyse entnommen wurden. Folgendes ist das Ergebnis.

Tabelle VIII.

	Zinnsäure	phosphatierte Zinnsäure
I. Waschflüssigkeit .	0,0945 gr SnO ₂	kein SnO ₂
II. Waschflüssigkeit .	0,1408 „ „	„ „
III. Waschflüssigkeit .	0,0514 „ „	„ „
IV. Waschflüssigkeit .	0,0383 „ „	„ „
	die Zinnsäure ist völlig aufgelöst	

In einer dritten Versuchsserie wurde nach dem Phosphatieren nur einmal mit 1,5-proz. Salzsäure und in den folgenden Waschungen mit reinem Wasser behandelt — wieder ging von der phosphatierten Zinnsäure gar nichts in Lösung, von der nicht phosphatierten in der ersten Waschflüssigkeit 0.0960 gr SnO₂ (resp. 0.3072, aufs Ganze berechnet), dann nichts mehr.

Die Schlussfolgerung aus diesen Versuchen lautet: Zinnsäure ist nach der Behandlung mit Phosphat in 1,5-proz. Salzsäure, die reine Zinnsäure bei wiederholter Berührung restlos auflöst, unlöslich geworden.

Diese Feststellung ist unter zwei Gesichtspunkten von Interesse: nämlich wegen der Anwendung der Zinnsäure in der analytischen Chemie und wegen des Pink-phosphatprozesses.

In der analytischen Chemie dient die Zinnsäure seit *A. Reynoso* zur Bindung der Phosphorsäure; dabei wurde früher allgemein vorgeschrieben, die vorhandene Salzsäure müsse zuerst durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure vertrieben werden, wenn anders Zinnsäure und das Produkt ihrer Vereinigung mit Phosphorsäure ungelöst bleiben sollen. In der Tat hatten *U. Antony* und *G. H. Mondolfo*¹⁾ festgestellt, dass das von ihnen als „Phosphorzinnsäure“ bezeichnete Produkt in konzentrierter Salzsäure löslich ist. *W. Mecklenburg*²⁾ sprach die Überzeugung aus, dass die Aufnahme von Phosphorsäure durch Zinnsäure keine chemische Reaktion, sondern eine Adsorptionserscheinung sei. Er ersetzte die ältere Arbeitsweise durch Einführung eines Präparates von bei niedriger Temperatur hergestellter Zinnsäure als Reagens. *L. Gattermann* und *H. Schindhelm*³⁾ verwenden an Stelle ungelöster Zinnsäure eine frisch bereitete Lösung von Stannichlorid; ihre Vorschrift sorgt für eine bestimmte niedrige Konzentration der freien Salzsäure (0,06-n. = 0.21-proz.), die aber offenbar nicht wesentlich überschritten werden darf, wenn nicht Auflösung eintreten soll. Es sei hier die Bemerkung gestattet, dass, so vorzüglich auch die *Gattermann'sche* Methode arbeitet, doch im Unterrichtslaboratorium die Innehaltung dieser Konzentrationsgrenze dem Anfänger Schwierigkeiten bereiten dürfte. Die Löslichkeit der mit Phosphorsäure beladenen Zinnsäure in Salzsäure ist also merkwürdigerweise nicht einheitlich; verdünnte Salzsäure (nach unserer Erfahrung 1.5%) greift sie nicht an, während sie reine Zinnsäure löst. Konzentrierte Salzsäure dagegen löst phosphatierte Zinnsäure leicht und völlig klar, während sie nicht phosphatierte Zinnsäure derselben Beschaffenheit nur unvollkommen zu lösen vernag. Dieses widerspruchsvolle Verhalten der beiden Präparate gegen konz. Salzsäure ist ausser von *Antony* und *Mondolfo* auch von *Fr. Fichter* und *E. Müller*⁴⁾ angegeben worden; wir können es voll bestätigen.

Das Verhalten der phosphatierten Zinnsäure gegen verdünnte Salzsäure erlaubt die Durchführung der direkten Analyse der phosphatierten Zinnsäure. Behandelt man nach beendeter Phosphatierung mit 1,5-proz. Salzsäure, so setzt sich der Niederschlag schön ab und kann mit Hilfe der Zentrifuge bequem ausgewaschen werden. Wir fanden darin (auf wasserfreie Substanz berechnet) 90,93% SnO₂, 8,61% P₂O₅ und 1,2% Na₂O, oder

¹⁾ G. 28, II. 142 (1889); C. 1889, II. 942.

³⁾ B. 49,2416 (1916).

²⁾ Literatur siehe Abschnitt 1.

⁴⁾ Färber-Zeitung 26, 290 (1915).

auf 1 Mol SnO₂, 0,1 Mol P₂O₅ und 0,03 Mol Na₂O. Der Versuch müsste unter verschiedenen Bedingungen systematisch durchgeführt werden, um Beziehungen zu finden; wir wollten einstweilen nur zeigen, wie man das Adsorptionsprodukt isolieren kann.

8. Reaktion zwischen Zinnsäure bzw. phosphatierter Zinnsäure und Stannichlorid.

Wir wenden uns endlich zur Frage der repetierten Zinnbeize. Die mit Zinnsäure beladene und mit Phosphat behandelte Seide ist imstande, bei erneutem Baden im Stannichlorid mehr Zinnsäure aufzunehmen als das erstemal. Man bekommt den Eindruck, dass beim zweiten und den folgenden Zügen nicht nur die Seidenfaser, sondern auch die darin niedergeschlagene Zinnsäure mit dem Stannichlorid reagiert, und nach der allgemeinen Überzeugung in der Fachliteratur ist die phosphatierte Zinnsäure dazu noch besser imstande.

Wir prüften diese Reaktion mit reiner und phosphatierter Zinnsäure nach demselben Prinzip wie oben, d. h. durch Analyse der verwendeten Stannichloridlösung vor und nach der Einwirkung der Zinnsäurepräparate. Wir suchten uns dabei in den Konzentrationen usw. möglichst an die Bedingungen der Praxis zu halten.

Als Beize diente eine Stannichloridlösung von ca. 30° Bé, von der 10 cm³, bei Zimmertemperatur gemessen, 12,5764 gr wogen und 2,0198 gr SnO₂ bzw. 3,4912 gr SnCl₄ enthielten. Die verwendete phosphatierte Zinnsäure enthielt auf 1,1548 gr SnO₂ 0,1030 gr PO₄''', also auf 1 Mol SnO₂ 0,07 Mol P₂O₅, und war mit 1,5-proz. Salzsäure gewaschen. Die Versuche sind in Tabelle IX vereinigt; die Versuchsdauer war eine Stunde, die Temperatur 15°.

Tabelle IX.

	<i>reine SnO₂</i>	<i>phosphatierte SnO₂</i>
Volumen der SnO ₂ -paste	39,66 cm ³	20 cm ³
SnO ₂ -gewicht	1,1548	1,1440 *)
Volumen d. SnCl ₄ -lösung	10 cm ³	10 cm ³
Gewicht der SnCl ₄ -lösung	12,5764	12,5764
	(2,0198 SnO ₂)	2,0198 SnO ₂)
H ₂ O	—	19,66 cm ³
Gesamt-Volumen	49,66 cm ³	49,66 cm ³
SnO ₂ -gehalt der Beize im analysierten Vol. (25 von 49,66 cm ³)	1,0167	1,0167
Gef. in der überstehenden Lösung	0,6359	0,7902
Gebunden somit	0,3808	0,2265
auf das Gesamt-Vol. umgerechnet	0,7564	0,4499
auf SnCl ₄ umgerechnet	1,3075 gr	0,7777 gr
gebunden an gr SnO ₂	1,1548	1,1440
	2,4623	1,9217
Gewichtsvermehrung	213,2 %	167,9 %

*) SnO₂ ohne Phosphat

Es handelt sich bei dieser Bindung vermutlich um eine chemische Reaktion, nämlich um die Bildung des basischen Stannichlorids¹⁾ SnOCl_2 ²⁾ (Salz von *Casselmann* und *Berthelot*) nach der Gleichung $\text{SnO}_2 + \text{SnCl}_4 = 2\text{SnOCl}_2$ (Ber. Gewichtsvermehrung 272,8%; bei einem zweiten analogen Versuch wurde eine Gewichtsvermehrung von 228,6% erzielt).

Das Resultat dieser Versuche mit Stannichlorid steht nun wieder in Widerspruch zu der allgemein verbreiteten Ansicht, dass speziell phosphatierte Zinnsäure imstande sei, viel Stannichlorid zu binden³⁾. Dass sie dies nicht tut, ist verständlich, wenn ihre Affinitäten bereits durch Phosphorsäure beansprucht sind⁴⁾. Der günstige Effekt der Phosphatierung zeigt sich dagegen im Waschversuche, denn nur das Reaktionsprodukt aus phosphatierter Zinnsäure lässt sich mit Wasser (nach anfänglicher Hydrolyse) klar auswaschen, während das aus nicht phosphatierter Zinnsäure erhaltene trübe, auch durch Zentrifugieren nicht absitzende Waschwässer ergab.

9. Schluss.

Vorstehende Studien haben noch nicht die erhoffte Aufklärung des Pink-Phosphatprozesses gebracht, sondern mehr gezeigt, wo man etwa den Hebel ansetzen muss, um das Problem erfolgreich zu bearbeiten. Wenn wir sie dennoch veröffentlichen, so geschieht dies einerseits in der Meinung, dass die mitgeteilten Beobachtungen den auf diesem Gebiete tätigen Fachgenossen nützlich sein können, und andererseits, weil bei der Schwierigkeit der Materie wohl längere Zeit verstreichen wird, bis wir weitere Beiträge liefern können.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Dieser Gedanke ist schon mehrfach in der Literatur ausgesprochen worden, vgl. z. B. *H. Ley*, Ch. Z. **36**, 1406 (1912).

²⁾ *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdb. d. Anorg. Chem. IV, I, 319.

³⁾ Vgl. *Jenkel*, Färber-Zeitung **16**, 97 (1906); *Sisley*, Ch. Z. **35**, 621 (1911).

⁴⁾ Ein kleiner Teil der adsorbierten Phosphorsäure findet sich nach der Behandlung mit Stannichlorid im Filtrat, aber der Austausch erfolgt bei weitem nicht in äquivalenten Verhältnissen.

Rapport sur l'activité de la Société suisse de Chimie pendant l'année 1923

(extrait du rapport présidentiel).

Le développement de la Société Suisse de chimie s'est continué en 1923 comme pendant les années précédentes. Cela est attesté d'une part par l'augmentation du nombre des membres ordinaires, qui a passé de 577 à fin 1922 à 600 à fin 1923, et d'autre part par la marche réjouissante des *Helvetica Chimica Acta*.

Le point sombre de la situation est l'augmentation croissante des dépenses due au développement pris par notre journal. Comme il ressort de l'extrait des comptes publié ci-dessous, cette difficulté a pu être surmontée en 1923 grâce à l'appui de plusieurs de nos industries chimiques suisses, et en particulier de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle, grâce aussi aux subventions qui ont été accordées par les Chambres Fédérales et par la Société Suisse des Industries chimiques.

La Société Suisse de chimie remercie tous ces donateurs et exprime le vœu que leur appui ne lui fasse pas défaut à l'avenir. Les remerciements de la Société vont également au trésorier, et au rédacteur en chef des H.C.A. dont l'inlassable dévouement est un des principaux éléments du développement de la Société Suisse de chimie.

Au cours de l'année il a été organisé une séance scientifique commune avec la Société Suisse des Industries chimiques, qui a eu lieu à Langenthal en avril, et a laissé aux participants le désir de renouveler cette expérience.

Au cours de l'année la Société a procédé, d'accord avec les autres Sociétés de chimie en Suisse, à la nomination de délégués suisses dans les différentes commissions internationales de chimie.

La Société a décerné une médaille (plaquette Werner) à Mr. *Ruzicka* à Zurich, pour ses remarquables travaux dans le domaine des terpènes.

La Société a eu le chagrin de perdre au cours de l'année un membre ordinaire, Mr. *Eugen Fiertz*, à Elisabeth, U.S.A.

Lausanne, le 4 avril 1924.

Pour le Comité

Le président:
Paul Dutoit.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1923.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1923 beträgt Fr. 32 580.33 und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften laut Inventar per 31. Dezember 1923	Fr. 9 492.50
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1923	„ 118.90
Bar in der Kasse	„ 1 487.38
Guthaben auf Postcheckkonto	„ 4 772.80
Guthaben bei der Basler Handelsbank	„ 16 090.75
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1923	„ 618.—
	<u>Fr. 32 580.33</u>

Auf dem Wertschriften-Bestand musste im Berichtsjahre zu Lasten des Allgemeinen Fonds eine Abschreibung von Fr. 642.50 vorgenommen werden, bedingt durch Kursverluste. Der Bestand ist zum Börsenkurse vom 31. Dezember 1923 bewertet.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1923 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1924 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 32 580.33 der unter den Passiven eingesetzte Betrag von „ 4844.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen per 31. Dez. 1923 Fr. 27 736.33 beträgt.

Das Vermögen betrug am 31. Dezember 1922	Fr. 29 502.18
„ „ „ „ 31. Dezember 1923	„ 27 736.33
Das Vermögen hat abgenommen um	<u>Fr. 1 765.85</u>

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden 4 Fonds, sowie den per 31. Dezember 1923 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1924 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände aus:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 12 588.75
Allgemeiner Fonds (Stamm-Fonds)	„ 7 762.03
Spezial-Fonds	„ 5 506.35
Werner-Fonds	„ 1 879.20
Beiträge für das Jahr 1924	„ 4 844.—
	<u>Fr. 32 580.33</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1923 hat mit einem Saldo von Fr. 14 567.60 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno Anteil Beiträge per 1923	Fr. 4 116.—
Beiträge und Abonnements	„ 19 745.75
Diverse Zuwendungen laut Aufstellung	„ 5 000.—
Konto-Korrent Zinsen der Basler Handelsbank per 1923	„ 590.75
Anteil an ausstehenden Beiträgen per 31. Dez. 1923	„ 548.— „ 30 000.50
	<u>Fr. 44 568.10</u>

Die Ausgaben erforderten Fr. 26 587.35
 Storno ausstehende Beiträge per 1922 „ 548.—
 Per 31. Dezember 1923 eingegangene Beiträge für das Jahr 1924 „ 4 844.— „ 31 979.35
 sodass per 31. Dezember 1923 ein Saldo von Fr. 12 588.75 verbleibt.

Im Berichtsjahre sind folgende Zuwendungen zu verzeichnen:

Bundessubvention durch Schweiz. Naturforschende Gesellschaft, Aarau	Fr. 2500.—
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	„ 2000.—
Schweiz. Gesellschaft für Chem. Industrie in Zofingen	„ 500.—
	<u>Fr. 5000.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Die Druckkosten der Zeitschrift erhöhten sich gegenüber dem Vorjahre trotz Einsparungen um Fr. 3100.40

Das Betriebs-Defizit der H.C.A. per 1923 steigt daher auf ca. Fr. 7000.— und vermindert sich, dank der vorgenannten Zuweisungen von Fr. 5000.— auf ca. Fr. 2000.—, was in der Abnahme des Zeitschrift-Fonds um Fr. 1978.85 zum Ausdruck kommt.

Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1923 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . . .	Fr. 7879.03
Die Einnahmen betragen	„ 2203.85
	<u>Fr. 10082.88</u>

Die Ausgaben beliefen sich auf	Fr. 1678.35
Kursverlust auf Wertschriftenbestand	„ 642.50 „ 2320.85
Saldo per 31. Dezember 1923	<u>Fr. 7762.03</u>

Wie schon bemerkt, haben die Effektenkurse auf Ende des Jahres eine Abschwächung erfahren, die einen Kursverlust von Fr. 642.50 ergaben, welcher zu Lasten dieses Fonds verbucht wurde.

Die übrigen Auslagen für Drucksachen und Porti, sowie das Honorar für die Geschäftsstelle konnten in gleichem Rahmen wie im Vorjahre gehalten werden.

Dieser Fonds hat um Fr. 117.— abgenommen.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1923 ergab sich ein Saldo von	Fr. 5265.85
Die Einnahmen per 1923 aus Anteil an Beiträgen betragen . . .	„ 240.50
so dass per 31. Dezember 1923 ein Saldo von	<u>Fr. 5506.35</u>

zur Verfügung steht.

Zunahme: Fr. 240.50

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1923 betrug	Fr. 1789.70
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a. von	„ 89.50
auf:	<u>Fr. 1879.20</u>

Zunahme: Fr. 89.50

26. Februar 1924.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Meine Entdeckung des Selen in atmosphärischen Niederschlägen und im Organismus, von Dr. *Th. Gassmann*, Verlag von K. J. Wyss Erben, Bern 1924.

Technische Forschungsberichte. Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. *B. Rassow*. Bd. II. Die technische Chloralkalielektrolyse, von Dr. *J. Billiter*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1924.

Technische Forschungsberichte. Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Prof. Dr. *B. Rassow*. Bd. III. Textilindustrie, von Prof. Dr. *P. Kraus*. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1924.

Grundzüge der Kolloidlehre von Prof. Dr. *Herbert Freundlich*. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1924.

Handbuch der allgemeinen Chemie IV. Das Leitvermögen der Lösungen, I. Teil, von *Paul Walden*. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1924.

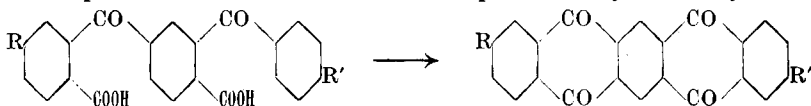
Essai de synthèse de la dinaphtanthracène-diquinone

par Henri de Diesbach et Louis Chardonnens.

(8. IV. 24.)

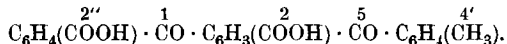
La synthèse de la dinaphtanthracène-diquinone linéaire et de ses dérivés a été effectuée pour la première fois par *E. Philippi*¹⁾, qui condensa l'anhydride de l'acide pyromellithique avec le benzène ou quelques-uns de ses dérivés et traita les produits ainsi obtenus par l'acide sulfurique concentré. Récemment l'un de nous²⁾ a indiqué une nouvelle synthèse à partir des dibenzoyl-xylènes.

Ces deux méthodes ne peuvent conduire qu'à des dérivés substitués également dans les noyaux extérieurs. Nous nous posâmes le problème d'essayer la préparation de dérivés de cette classe, substitués différemment dans les deux noyaux extérieurs. Il suffirait pour atteindre ce but de préparer un acide «phtaloyl-phtalique» substitué, de le condenser à un dérivé du benzène substitué différemment, et de traiter le produit de condensation obtenu par des moyens déshydratants.



Afin de nous rendre compte de la possibilité de cette voie, nous avons fait nos essais sur des produits non substitués.

*Limpricht*³⁾ a le premier préparé l'acide phtaloyl-phtalique⁴⁾ en condensant l'anhydride phtalique avec l'o-xylène et oxydant l'acide o-xylol-benzoïque ainsi obtenu par le permanganate de potassium. Il a de même condensé l'anhydride de l'acide ainsi obtenu au toluène, obtenant ainsi l'acide 1-(4'-méthylbenzoyl)-5-benzoyl-benzène-2,2''-dicarbonique



Le produit fond, d'après *Limpricht*, à 86° avec décomposition, et, traité au bain-marie par l'acide sulfurique concentré, se carbonise sans qu'il y ait formation de noyau anthraquinonique. Ces données nous semblèrent sujettes à caution et nous reprîmes les expériences de *Limpricht* en remplaçant dans la dernière opération le toluène par le benzène, ce qui nous conduisit à l'acide 1,5-dibenzoyl-benzène-2,2''-dicarbonique.

Cet acide, de même que son homologue préparé par *Limpricht*, donne, à l'encontre des conclusions de cet auteur, un dérivé anthra-

¹⁾ M. **32**, 631 (1911).

²⁾ Helv. **6**, 539 (1923).

³⁾ A. **312**, 100 (1900).

⁴⁾ Nous appellerons acide phtaloyl-phtalique l'acide diphenyl-cétone-2,3',4'-dicarbonique, ce terme impropre ayant passé dans la littérature.

quinonique par l'action de l'acide sulfurique concentré. En effet, le produit de condensation obtenu donne, avec l'hydrosulfite de soude en solution alcaline, une cuve vert-bouteille. Sa solubilité dans les alcalis indique qu'un carboxyle est encore non condensé.

Deux possibilités se présentent



L'acide II a été obtenu par *Philippi*¹⁾, comme produit secondaire dans sa synthèse de la dinaphtanthracène-diquinone. De même *Fairbourne*²⁾ l'a préparé à l'état impur par condensation de l'anhydride de l'acide anthraquinone-2,3-dicarbonique avec le benzène. Il fond à 283°—285°, donne une cuve rouge foncé avec l'hydrosulfite de soude et est insoluble dans le benzène. Aussi avons-nous extrait notre produit de condensation par le benzène bouillant. Une minime partie reste insoluble et donne une cuve brun-rouge: c'est l'acide I. La plus grande partie, soluble dans le benzène, est récupérée par évaporation du dissolvant et purifiée par son sel de potassium assez insoluble. Sa cuve est vert-bouteille: ce doit être l'acide II.

Pour en avoir la preuve nous avons synthétisé cet acide de la façon suivante. Reprenant un essai de *Schaarschmidt* qui n'avait pas été couronné de succès, nous condensâmes l'anhydride phtalique avec le dihydro-anthracène. Notre espoir était que l'attaque se ferait en position 2, cas analogue à celui de la tétrahydro-naphtaline étudiée par *Schroeter*³⁾. Nos prévisions se réalisèrent. En traitant un mélange d'anhydride phtalique et de dihydro-anthracène en solution benzénique par le chlorure d'aluminium, on obtient différents produits. Une partie du dihydro-anthracène a réagi dans le sens indiqué; mais le reste du produit de condensation consiste en dérivés où la condensation s'est faite dans le noyau central du dihydro-anthracène, soit parce que le groupe CH₂ est entré directement en réaction, soit qu'il y ait eu préalablement transformation du dihydro-anthracène en anthracène sous l'action du chlorure d'aluminium, transformation supposée par *Schaarschmidt*⁴⁾ et décrite plus tard par *R. Scholl*⁵⁾. La séparation de ces différents produits est presque impossible; elle n'était pas d'ailleurs indispensable à notre dessein. Si l'on traite ce mélange en solution acétique à froid par l'acide chromique, tous les composés du second type, quelle que soit leur nature, sont oxydés en acide phtalique d'une part et en anthraquinone d'autre part. Seul, l'acide où l'attaque de l'anhydride phtalique s'est faite dans un noyau extérieur du dihydro-anthracène ne subit pas de décomposition, mais simplement une

¹⁾ M. 34, 710 (1913).

²⁾ Soc. 119, 1580 (1921).

³⁾ B. 54, 2242 (1921).

⁴⁾ B. 49, 381 (1916).

⁵⁾ B. 55, 337 et 340 (1922).

oxydation du groupement anthracénique en groupement anthraquinonique. On obtient ainsi l'acide cherché de formule I.

Les propriétés de cet acide correspondent absolument à celles de l'acide préparé par déshydratation de l'acide 1,5-dibenzoyl-benzène-2,2'-dicarbonique.

La condensation de l'acide 1-(4'-méthyl-benzoyl)-5-benzoyl-benzène-2,2'-dicarbonique ou acide phtaloyl-toluyl-benzoïque de *Limpricht* dans l'acide sulfurique concentré conduit à des résultats analogues. Nous avons constaté tout d'abord que ce que *Limpricht* croit être une décomposition de l'acide au-dessus du point de fusion n'en est pas une. On obtient en fondant cet acide des produits qui ne donnent aucun résultat d'analyse satisfaisant, peut-être par suite de formation d'anhydrides internes, mais la structure moléculaire de l'acide n'a pas été modifiée. En effet, le produit fondu et chauffé à 140° donne, comme le produit non fondu, sous l'action déshydratante de l'acide sulfurique, des produits comparables à ceux que l'on obtient en condensant l'acide non substitué. Une minime partie, soluble dans le benzène, donne une cuve d'hydrosulfite brun-rouge, la plus grande partie soluble dans le benzène se distingue par une cuve verte; nous avons donc un mélange de deux acides du type I et II (page 610) avec un groupement méthyle en plus.

La présence d'acides des deux types nous fait comprendre pourquoi notre essai de synthèse ne peut conduire à une dinaphtanthracène-diquinone. Les acides du type II seraient en effet capables de fournir des diquinones, quoique non sans difficulté. *Philippi*¹⁾ qui obtient des acides de ce type comme produit secondaire dans sa réaction, ne dit rien d'une condensation ultérieure. *Fairbourne*²⁾ d'autre part n'a pu identifier l'acide de type II qui lui sert de produit intermédiaire dans sa synthèse, et de plus, il n'indique aucun rendement au sujet de la condensation finale de cet acide en diquinone. D'ailleurs dans la réaction qui nous occupe, les acides de ce type ne se forment qu'en quantité minime; leur condensation en diquinone, bien que possible, n'entre donc pas en ligne de compte.

Quand à l'acide de type I nos différents essais pour le transformer en diquinone soit par l'acide sulfurique fort, soit par le pentoxyde de phosphore, n'ont pas été couronnés de succès. Cependant, en chauffant l'acide (2'-anthraquinonyl)-phenylcétone-2-carbonique à 150° dans de l'acide sulfurique fumant de 40% en présence d'acide borique fondu, nous avons obtenu un produit rouge-brun, virant au bleu par les alcalis et ne contenant pas de soufre; nous sommes en présence, non pas de la dinaphtanthracène-diquinone, mais de son produit de réduction décrit par *Philippi*³⁾. Ce résultat est explicable. Une partie de la matière en se carbonisant, a provoqué la réduction du groupe anthraquinonique et l'acide borique a protégé les groupes hydroxyles ainsi

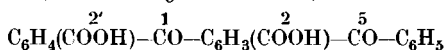
¹⁾ M. 34, 710 (1913).

²⁾ Soc. 119, 1580 (1921).

³⁾ M. 34, 707—712 (1913).

formés. Par suite de cette constatation, nous avons essayé de réduire préalablement le groupement anthraquinonique en groupement anthracénique, mais nous n'avons de la sorte obtenu aucun résultat, le produit obtenu se sulfonant trop facilement dans nos essais de fermeture du noyau.

Acide 1,5-dibenzoyl-benzène-2,2'-dicarbonique.

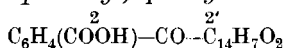


On dissout 6,8 gr. de l'anhydride de l'acide phtaloyl-phtalique de *Limpricht*¹⁾ dans 500 cm³ de benzène bouillant, et, après refroidissement, on ajoute en agitant 6,8 gr. de chlorure d'aluminium. On chauffe ensuite à l'ébullition et maintient 8 heures à cette température. On distille la majeure partie du benzène, décompose le résidu par l'acide chlorhydrique dilué, traite à la vapeur d'eau et laisse refroidir. Le produit de condensation qui s'est déposé sous forme d'une masse jaunâtre est repris par le carbonate de soude, et, après filtration, précipité à froid par l'acide chlorhydrique. Il forme une poudre jaune que l'on dissout dans le benzène bouillant. Après évaporation du dissolvant on le transforme par de l'eau de baryte en son sel de baryum que l'on précipite de sa solution aqueuse par addition d'un volume égal d'alcool. L'acide est mis en liberté par décomposition du sel de baryum par l'acide chlorhydrique.

Il se présente sous la forme d'une poudre jaune, soluble dans l'alcool, le benzène et l'acide acétique glacial, mais ne cristallisant d'aucun de ces dissolvants. Il est peu soluble dans l'éther et insoluble dans la ligroïne. Il fond à 177°—180°.

0,1140 gr. subst. ont donné	0,2948 gr. CO ₂	et	0,0433 gr. H ₂ O
0,1744 gr. subst. ont donné	0,4513 gr. CO ₂	et	0,0679 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₂ H ₁₄ O ₆	C 70,57	H	3,77%
Trouvé	„ 70,54; 70,60	„	4,25; 4,35%

Acide 2'-(anthraquinonyl)-phénylcétone-2-carbonique.



1ère méthode. On dissout 2 gr. de l'acide précédent dans 80 cm³ d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe 8 heures au bain-marie. On coule dans l'eau, filtre et lave à fond. On reprend par le carbonate de soude, filtre et reprécipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité séché est extrait par le benzène qui laisse des traces d'un résidu noirâtre donnant une cuve d'hydrosulfite rouge-brun. La solution benzénique est évaporée à siccité, le résidu est repris par du carbonate de potassium et le sel précipité de la solution par l'addition d'un volume égal d'une solution saturée de sel de cuisine. On essore et on reprécipite l'acide de la solution du sel alcalin préalablement redissous. L'acide précipite en flocons jaune-pâle qui après cristallisations successives dans l'acide acétique dilué et dans le benzène forment des prismes jaunes fondant à 204° après ramollissement vers 198°. Sa cuve d'hydrosulfite est vert

¹⁾ *Limpricht*, l. c.

bouteille. Le produit n'est pas encore absolument pur, cependant il l'est suffisamment pour être comparé à l'acide synthétisé.

0,1984 gr. subst. ont donné	0,5352 gr. CO ₂	et	0,0657 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₂ H ₁₂ O ₅	C 74,14	H	3,39%
Trouvé	„ 73,59	„	3,7%

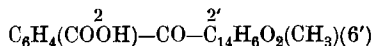
2^{me} méthode. On ajoute à un mélange de 21 gr. d'anhydride phtalique et de 39 gr. de dihydro-anthracène, en solution dans 300 cm³ de benzène, à froid et en petites portions, 42 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On chauffe ensuite pendant 5 heures au bain-marie. On décompose par l'acide chlorhydrique dilué et distille à la vapeur d'eau. Le résidu est repris après filtration par du carbonate de soude. Le dihydro-anthracène en excès reste insoluble. De la solution alcaline, se précipite par addition d'acide un produit jaune brun, soluble en brun dans l'acide sulfurique concentré, coloration qui vire après quelque temps au bleu violacé, puis au bleu verdâtre. Cette réaction nous indique la présence d'acide anthroyl-benzoïque ou de dérivés analogues¹⁾.

On dissout le mélange des acides ainsi obtenus et pesant environ 33 gr. dans 660 cm³ d'acide acétique glacial, et l'on ajoute 33 gr. d'anhydride chromique. Après 2—3 jours on dilue avec 2½ litres d'eau et on filtre. On reprend le résidu par une solution chaude de carbonate de soude. L'antraquinone formée reste insoluble et de la solution alcaline on précipite l'acide cherché (6—7 gr.). On le purifie par son sel de potassium comme dans la préparation précédente. Il fond à 218° après ramollissement à 198°.

0,2052 gr. subst. ont donné	0,5590 gr. CO ₂	et	0,0672 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₂ H ₁₂ O ₅	C 74,14	H	3,39%
Trouvé	„ 74,31	„	3,66%

Un mélange de parties égales de ces deux acides se comporte de la façon suivante: Ramollissement à 198°, fusion à 214°.

Acide 2'-(6'-méthylantraquinonyl)-phénylcétone-2-carbonique.



On dissout 2 gr. d'acide 1-(4'-méthylbenzoyl)-5-benzoylbenzène-2,2''-dicarbonique dans 80 cm³ d'acide sulfurique concentré et l'on chauffe 8 heures au bain-marie. Le traitement postérieur est absolument le même que pour l'acide correspondant non méthylé (méthode 1).

Le nouvel acide fond à 213°, est soluble dans l'alcool et l'acide acétique chauds, assez soluble dans le benzène bouillant et insoluble dans l'éther. Il donne avec l'hydrosulfite de soude en solution alcaline une cuve vert bouteille.

0,2000 gr. subst. ont donné	0,5448 gr. CO ₂	et	0,0716 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₃ H ₁₄ O ₅	C 74,59	H	3,81%
Trouvé	„ 74,31	„	4,00%

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

¹⁾ Heller, B. 45, 669 (1912).

Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones II¹⁾

par Henri de Diesbach et Louis Chardonnens.

(8. IV. 24.)

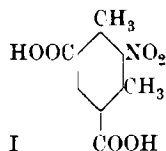
Dans une précédente publication, l'un de nous a indiqué une nouvelle préparation des dinaphtanthracène-diquinones symétriques et linéaires. Nous avons étendu cette méthode à la préparation d'une diquinone nitrée dans le noyau central.

*E. Philippi*²⁾, qui a le premier indiqué une synthèse pratique des dinaphtanthracène-diquinones par la condensation de l'anhydride pyromellithique avec le benzène et ses dérivés, a préparé un acide nitropyromellithique³⁾ se décomposant sans fondre à 208° et ne donnant pas d'anhydride. Si cette propriété se vérifiait, elle exclurait l'application directe du procédé de *Philippi* à ce dérivé.

Jusqu'à ce jour un seul dérivé de la dinaphtanthracène-diquinone substituée dans son noyau central a pu être préparé par *W. H. Mills* et *M. Mills*⁴⁾. C'est la 6-méthyl-5,7,12,14-dinaphtanthracène-diquinone. Ces auteurs l'ont obtenue en déshydratant par l'acide sulfurique concentré l'acide dibenzoyl-uvitinique. Cet acide lui-même avait été obtenu à côté d'autres produits par l'oxydation du dibenzoyl-mésitylène⁵⁾.

En nitrant l'acide α -cumidinique en solution sulfurique on obtient un acide α -cumidinique mononitré. Même à la température de 50° et en présence d'un grand excès de nitrate de potassium il n'y a pas de formation d'acide dinitré. L'acide α -cumidinique est fort probablement attaqué entre les deux groupements méthyles, comme l'est également le 4,6-dibromo-1,3-diméthylbenzène⁶⁾. Par contre, tandis que ce dérivé est susceptible de former avec un excès de réactif, un produit dinitré, les groupes carboxyliques de l'acide α -cumidinique empêchent l'introduction d'un second groupe NO₂.

Nous obtenons donc comme produit unique l'acide mononitro- α -cumidinique ou acide 2-nitro-1,3-diméthyl-benzène-4,6-dicarbonique I



¹⁾ *Helv.* **6**, 539 (1923).

²⁾ *M.* **32**, 631 (1911).

³⁾ *Soc.* **89**, 1315 (1902). *W. H. Mills* et *P. H. Easterfield*.

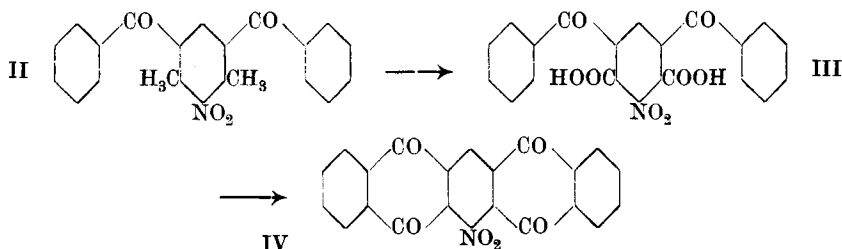
⁴⁾ *A.* **428**, 309 (1922).

⁵⁾ *Soc.* **101**, 2201 (1912).

⁶⁾ *G. Auwers* et *Traun*, *B.* **32**, 3313 (1899). *Jaeger* et *Blanksma*, *R.* **25**, 356 (1906).

Nous avons caractérisé cet acide soit par son éther méthylique, soit en préparant l'acide amidé correspondant et l'éther méthylique de ce dernier.

Si l'on condense le chlorure de l'acide nitro- α -cumidinique avec le benzène par l'action du chlorure d'aluminium, comme l'un de nous l'a fait pour les acides cumidiniques¹⁾, on obtient un dibenzoyl-xylène substitué dans le noyau central, soit le 4,6-dibenzoyl-2-nitro-1,3-diméthyl-benzène II. Celui-ci donne par oxydation en tube scellé par l'acide azotique dilué, l'acide 4,6-dibenzoyl-2-nitrobenzène-1,3-dicarboxique III, lequel par déshydratation interne conduit à la 6-nitro-dinaphthantracène-5,7,12,14-diquinone IV. Nous comptons dans la suite étendre cette réaction en préparant différents acides cumidiniques substitués.



Acide nitro- α -cumidinique.

On dissout 10 gr. d'acide α -cumidinique dans 60 cm³ d'acide sulfurique concentré. On ajoute à la solution refroidie par de l'eau en deux portions 14 gr. de nitrate de potassium. La température ne doit pas dépasser 50°. Le produit de la nitration se précipite pendant l'opération. On laisse séjourner 24 heures, puis on coule dans 600 cm³ d'eau. On essore, on lave et cristallise encore humide dans 200 cm³ d'alcool bouillant. On obtient ainsi 6 gr. d'acide nitro- α -cumidinique fondant à 294°. Les eaux-mères diluées avec de l'eau donnent encore 4 gr. d'acide, qui doit être recristallisé.

L'acide obtenu est soluble dans l'alcool et l'acide acétique, pratiquement insoluble dans l'eau.

Desséché à 120°, le produit a fourni à l'analyse les résultats suivants :

0,2376 gr. subst. ont donné 0,4357 gr. CO₂ et 0,0858 gr. H₂O

0,2103 gr. subst. ont donné 12 cm³ N₂ (24°, 709 mm.)

Calculé pour C₁₀H₉O₆N C 50,2 H 3,79 N 5,86%

Trouvé „ 50,02 „ 4,04 „ 5,97%

L'éther diméthylque de cet acide se prépare en faisant dissoudre 2 gr. d'acide dans 100 cm³ d'alcool méthylique et faisant passer à chaud un courant de gaz chlorhydrique. L'éther cristallise à chaud déjà et peut être purifié par recristallisation dans l'alcool méthylique. Il forme de longues aiguilles prismatiques incolores fondant à 143,5–144,5°.

¹⁾ Helv. 6, 539 (1923).

0,2592 gr. subst. ont donné 0,5125 gr. CO₂ et 0,1175 gr. H₂O
 0,3319 gr. subst. ont donné 17 cm³ N₂ (18°, 714,4 mm.)
 Calculé pour C₁₂H₁₃O₆N C 53,92 H 4,90 N 5,24%
 Trouvé „ 53,94 „ 5,07 „ 5,55%

Acide 2-amino-1,3-diméthyl-benzène-4,6-dicarbonique
 (acide amino-*a*-cumidinique).

On dissout 5 gr. d'acide nitro-*a*-cumidinique dans la quantité théorique de carbonate de soude et 250 cm³ d'eau. On ajoute quelques gouttes d'acide acétique jusqu'à légère réaction acide et l'on fait bouillir pendant une heure dans une marmite de fer avec 10 gr. de poudre de fer. On traite ensuite avec du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, filtre bouillant et lave à l'eau chaude. La solution est évaporée jusqu'à 80 cm³ environ et acidulée après refroidissement avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide du papier Congo. On essore et cristallise dans l'alcool.

L'acide amino-*a*-cumidinique se présente sous forme d'aiguilles légèrement rougeâtres fondant à 305°—306°. Il est assez soluble dans l'alcool et l'acide acétique glacial chauds. Il se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique en excès.

Desséché à 120° le produit a fourni à l'analyse les résultats suivants :

0,1708 gr. subst. ont donné 0,3597 gr. CO₂ et 0,0867 gr. H₂O
 0,3437 gr. subst. ont donné 21,8 cm³ N₂ (17°, 708 mm.)
 Calculé pour C₁₀H₁₁O₄N C 57,4 H 5,30 N 6,69%
 Trouvé „ 57,45 „ 5,68 „ 6,84%

Pour préparer l'éther diméthylque de cet acide on suspend 2 gr. d'acide dans 150 cm³ d'alcool méthylique bouillant. On fait passer pendant 2 heures un courant de gaz chlorhydrique. L'acide entre en solution. Après avoir évaporé le dissolvant jusqu'à 30 cm³ environ, le sel chlorhydrique de l'éther se dépose par refroidissement. On essore, traite au bain-marie par le carbonate de soude et cristallise dans l'alcool méthylique très dilué. Le produit se présente sous forme de longues aiguilles incolores. Desséché à l'air libre il fond à 92—93°; mais si on le fond et le dessèche à 100°, une fois redevenu solide il fond à 95,5—97°. Il est très soluble dans la plupart des dissolvants usuels.

0,1566 gr. subst. ont donné 8,9 cm³ N₂ (14,5°, 700,7 mm.)
 Calculé pour C₁₂H₁₅O₄N N 5,9%
 Trouvé „ 6,13%

1,3-diméthyl-2-nitro-4,6-dibenzoyl-benzène (II).

On chauffe dans un petit ballon 3 gr. d'acide nitro-*a*-cumidinique, 6 gr. de pentachlorure de phosphore et 20 cm³ de benzène. Lorsque la réaction est terminée on distille dans le vide le benzène et l'oxychlorure de phosphore. On reprend par 20 cm³ de benzène et redistille dans le vide. On dissout le résidu dans 50 cm³ de benzène et traite à froid par 8 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. La température ne doit pas dépasser 20°. Après 12 heures de repos, on décompose par l'acide chlorhydrique dilué, on chasse le benzène par un courant de vapeur d'eau, traite le résidu par le carbonate de soude et cristallise la partie insoluble dans l'acide acétique à 90%. La dicétone se précipite

en paillettes jaunes qui après cristallisation dans l'alcool fondent à 126°—127°. Le produit est assez soluble dans l'acide acétique et l'alcool bouillants de même que dans la ligroïne chaude.

0,2016 gr. subst. ont donné 0,5453 gr. CO₂ et 0,0905 gr. H₂O
 0,3106 gr. subst. ont donné 12,2 cm³ N₂ (18°, 700,7 mm.)
 Calculé pour C₂₂H₁₇O₄N C 73,51 H 4,77 N 3,9%
 Trouvé „ 73,79 „ 5,02 „ 4,17%

Acide 2-nitro-4,6-dibenzoylbenzène-1,3-dicarbonique (III).

On chauffe 1 gr. de la dicétone décrite ci-dessus avec 10 cm³ d'acide azotique de densité 1,15 pendant 8 heures à 200° en tube scellé. On filtre sans diluer, dissout le résidu dans du carbonate de soude et termine l'oxydation au permanganate de potassium en solution alcaline. L'acide précipite de la solution filtrée par adjonction d'acide chlorhydrique dilué. Comme il est très soluble dans tous les dissolvants on ne peut le purifier que par cristallisation dans l'eau. Pour cela, on chauffe le produit avec beaucoup d'eau, filtre de quelques impuretés et évapore à petit volume. Par refroidissement l'acide cristallise en aiguilles incolores fondant à 235°—238°.

0,1631 gr. subst. ont donné 0,3782 gr. CO₂ et 0,0505 gr. H₂O
 0,1998 gr. subst. ont donné 6,6 cm³ N₂ (16°, 709,8 mm.)
 Calculé pour C₂₂H₁₃O₆N C 63,0 H 3,12 N 3,34%
 Trouvé „ 63,26 „ 3,46 „ 3,58%

Cette opération de l'oxydation est assez délicate. Si la température dépasse 200°, il se forme de grandes quantités d'acide benzoïque et des composés nitrés. De même, si la cétone contient des traces d'impuretés, cette décomposition peut avoir lieu même au-dessous de 200°, ces impuretés jouant peut-être le rôle de catalysateurs.

6-nitro-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (IV).

Dans 4 cm³ d'acide sulfurique concentré chauffé à 150°, on jette 0,5 gr. de l'acide précédent. On élève la température jusqu'à 200°. Il se forme un précipité jaune. On refroidit, ajoute quelques gouttes d'eau et essore la solution sulfurique dans un creuset à plaque de verre poreuse comme on les trouve depuis quelque temps dans le commerce. On lave à l'eau, traite à chaud au carbonate de soude et cristallise le résidu dans le nitrobenzène. On obtient ainsi 0,2 gr. de produit soit 44% de la théorie.

La nitrodiquinone se présente sous forme d'aiguilles prismatiques brun verdâtre, qui, vers 250°, prennent une teinte plus foncée et subliment sans fondre vers 285°—290°.

Elle est insoluble dans les solvants usuels sauf le nitrobenzène. Sa cuve d'hydrosulfite est à l'encontre de celle des dinaphtanthracène-diquinones connues jusqu'ici, vert bouteille, mais prend, comme les autres au contact de l'air une coloration bleue. Si l'on ajoute à la

cuve bouillante un excès d'hydrosulfite, la couleur passe au violet, cuve, qui au contact de l'air, vire au rouge-brun. Il y a eu probablement réduction du groupe nitré en groupe aminogène.

0,1486 gr. subst. ont donné 0,3743 gr. CO₂ et 0,0356 gr. H₂O

0,2897 gr. subst. ont donné 10,6 cm³ N₂ (18°, 698,3 mm.)

Calculé pour C₂₂H₉O₆N C 68,92 H 2,36 N 3,65%

Trouvé „ 68,72 „ 2,68 „ 3,87%

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

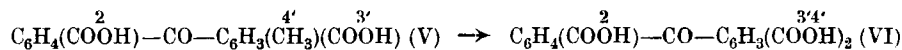
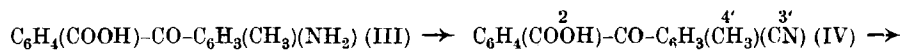
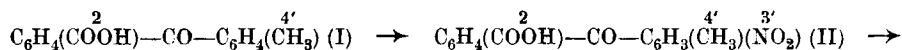
Essais de synthèse de l'acide benzophénone-2,3',4'-tricarbonique

par Henri de Diesbach et Paul Bullard.

(8. IV. 24.)

L'acide benzophénone-2,3',4'-tricarbonique (VI) appelé improprement acide phtaloyl-phtalique, désignation que nous employerons toutefois pour plus de simplicité, a été préparé pour la première fois par *Limpricht*¹⁾. Celui-ci condensa l'anhydride phtalique avec l'o-xylène, puis, oxydant les groupements méthyles par le permanganate de potassium, il obtint ainsi l'acide cherché. Le produit fond à 192°, est susceptible de donner un anhydride et se prête ainsi à différentes synthèses. Malheureusement les difficultés actuelles pour se procurer de l'o-xylène pur, rendent son emploi coûteux. Aussi avons-nous essayé de synthétiser cet acide en évitant l'emploi de l'o-xylène.

Trois méthodes pouvaient conduire à ce but. La première consisterait à préparer l'acide o-toluyyl-benzoïque (I) par condensation de l'anhydride phtalique et du toluène, puis, nitrant et réduisant, à obtenir ainsi l'acide aminotoluyyl-benzoïque (III). Celui-ci a été préparé par *Limpricht*²⁾. En diazotant le groupe aminogène pour le remplacer par le groupement cyanogène d'après *Sandmeyer*, on doit obtenir un nitrile (IV) qui, par saponification, puis oxydation du groupement méthyle doit donner l'acide cherché:

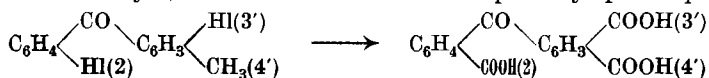


Une seconde méthode consisterait à préparer des p-toluyyl-phénylcétones dihalogénées, d'échanger les halogènes contre le groupement cyanogène, de saponifier les dinitriles obtenus et d'oxyder le groupement méthyle restant. Si l'un des halogènes se trouve dans le noyau benzénique en position ortho par rapport au groupe cétonique et l'autre

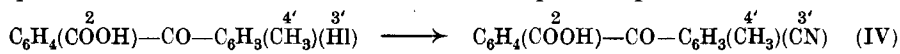
¹⁾ A. 312, 104 (1900).

²⁾ A. 299, 314 (1898).

halogène dans le noyau toluénique en position ortho par rapport au groupement méthyle, on doit obtenir l'acide phtaloyl-phtalique:



Une troisième méthode consisterait à combiner les deux premières méthodes en condensant l'anhydride phtalique avec un o-halogéno-toluène pour échanger l'halogène contre le groupement cyanogène, ce qui nous conduirait au nitrile obtenu d'après la première méthode:



De ces trois méthodes, la première seule a conduit au but. Par contre, la seconde méthode nous a donné des résultats si inattendus, que nous avons été obligés d'étudier l'échange des halogènes contre le groupement cyanogène dans les benzophénones halogénées. La troisième méthode ne peut non plus, en suite des résultats obtenus d'après la seconde méthode, conduire au but.

IÈRE MÉTHODE.

La préparation de l'acide 4'-méthyl-3'-amino-benzophénone-2-carbonique d'après *Limpricht*¹⁾ n'offre aucune difficulté. La réduction se fait de préférence par le fer en poudre. L'échange du groupement aminogène par le groupement cyanogène d'après *Sandmeyer* donne des rendements assez satisfaisants. Toutefois le nitrile obtenu doit être purifié par son sel de cuivre. La saponification du nitrile offre quelques difficultés. L'acide sulfurique de 60% n'agit pas, la proximité du groupement méthyle protégeant le groupe cyanogène, fait connu dans beaucoup d'exemples. Un acide sulfurique plus fort n'agit pas non plus, mais a, par contre, le défaut de provoquer la formation de dérivés anthraquinoniques par condensation interne du groupe carboxylique du noyau benzénique. Par la potasse à 30% on arrive cependant, à obtenir l'acide bibasique cherché (V).

L'oxydation de cet acide par le permanganate de potassium n'est pas facile; elle ne s'opère que très lentement. Par contre on peut effectuer d'une seule opération la saponification et l'oxydation, en chauffant le nitrile obtenu avec de l'acide azotique de densité 1,15 en tube scellé à 200°. L'acide ainsi obtenu montre toutes les propriétés de l'acide phtaloyl-phtalique de *Limpricht*. Seul le point de fusion est un peu plus élevé, soit de 199,5° au lieu de 189° d'après *Limpricht* ou 196° comme nous l'avons obtenu d'après la méthode de *Limpricht*. Ces différences s'expliquent facilement par le fait que l'o-xylène contient toujours des traces d'isomères qui provoquent la formation d'acides isomères ce qui ne saurait être le cas d'après notre méthode. En mélangeant ces différents produits, le point de fusion ne subit pas de dépression ce qui confirme l'identité des acides préparés d'après les différentes méthodes.

¹⁾ loc. cit.

Acide 4'-méthyl-3'-cyano-diphénylcétone-2-carbonique (IV).

On dissout 26 gr. d'acide 4'-méthyl-3'-amino-diphénylcétone-2-carbonique (III) dans 5,7 gr. de carbonate de soude et 200 cm³ d'eau. On verse cette solution dans un mélange de 33 gr. d'acide sulfurique à 70% et 200 cm³ d'eau. On diazote, en refroidissant par de la glace, en ajoutant une solution très concentrée de 7 gr. de nitrite de sodium. On verse la solution, après l'avoir éventuellement filtrée, dans une solution refroidie de cyanure cuivreux qui a été préparée en mélangeant une solution de 32 gr. de cyanure de potassium dans 100 cm³ d'eau avec une solution de 26 gr. de sulfate de cuivre dans 300 cm³ d'eau.

On chauffe ensuite le mélange jusqu'à l'ébullition et on laisse refroidir lorsque le dégagement d'azote a cessé. Le produit de réaction, essoré et lavé, est ensuite extrait au *Soxhlet* par l'alcool bouillant. Par évaporation de l'alcool on obtient 19,5 gr. de nitrile.

Pour le purifier on le transforme en son sel de cuivre. A cet effet, on transforme 15 gr. de l'acide en son sel d'ammoniaque en neutralisant exactement avec cette base, puis on verse cette solution dans une solution bouillante de 6 gr. d'acétate de cuivre dans 5 litres d'eau. La plus grande partie du sel cuivrique formé reste dissout. On filtre à chaud, reprend le résidu deux fois par 1 litre d'eau et évapore les solutions à petit volume. On essore après refroidissement le sel de cuivre qui s'est déposé, on le décompose par l'acide nitrique dilué et on cristallise l'acide ainsi obtenu dans l'alcool bouillant. Le produit forme des tablettes brillantes fondant à 194°. Il est très soluble dans l'alcool et l'acide acétique, peu soluble dans l'eau.

0,2960 gr. subst. ont donné 0,7852 gr. CO₂ et 0,1140 gr. H₂O

0,7852 gr. subst. ont donné 9,5 cm³ N₂ (15°, 697,4 mm.)

Calculé pour C₁₆H₁₁O₃N C 72,41 H 4,15 N 5,28%

Trouvé „ 72,35 „ 4,31 „ 5,34%

Sel de cuivre 0,3739 gr. subst. ont donné 0,0497 gr. CuO

Calculé pour (C₁₆H₁₀O₃N)₂Cu Cu 10,75%

Trouvé „ „ 10,62%

L'*éther méthylique* de cet acide se prépare en faisant passer à froid un courant de gaz chlorhydrique dans une solution de 1,2 gr. d'acide dans 25 cm³ d'alcool méthylique. Après évaporation d'une partie du dissolvant, l'éther cristallise par refroidissement en tablettes fondant à 87,5°.

0,1815 gr. subst. ont donné 0,4846 gr. CO₂ et 0,0798 gr. H₂O

0,1844 gr. subst. ont donné 9,03 cm³ N₂ (19°, 710 mm.)

Calculé pour C₁₇H₁₃O₃N C 73,09 H 4,69 N 5,02%

Trouvé „ 72,84 „ 4,92 „ 5,26%

Acide 4'-méthyl-diphénylcétone-2,3'-dicarbonique (V).

On dissout 5,85 gr. de l'acide précédent dans 90 cm³ de potasse caustique à 30% et l'on cuit pendant 2 heures environ. On dilue, on filtre et l'on précipite l'acide bibasique de la solution par l'acide chlorhydrique dilué. Cristallisé de l'alcool, il forme de petites aiguilles fondant

L'étude des benzophénones bromées a fait l'objet de nombreuses publications. Toutes concordent à prouver que l'halogène en position ortho par rapport au groupe cétonique est assez labile. Ainsi *Montagne*¹⁾ constate que cet atome est remplacé par l'hydrogène lorsqu'on veut préparer un benzhydrol par l'action de la potasse alcoolique. De même *Mayer et Freund*²⁾ ont pu le remplacer facilement par des arylamines peu basiques. Il y avait donc lieu de supposer que cet halogène céderait facilement sa place au groupement cyanogène. Quand à l'autre atome d'halogène, placé à côté du groupement méthyle, l'expérience seule pouvait nous instruire sur sa labilité.

Nous avons opéré en chauffant les cétones avec leur poids de cyanure cuivreux dans cinq fois leur poids de pyridine à différentes températures, et nous avons constaté les résultats suivants :

L'halogène en position ortho par rapport au groupe cétonique s'échange facilement contre le cyanogène. Si cet atome est le brome, l'échange se fait déjà à la température d'ébullition de la pyridine (113° environ). Si cet atome est le chlore, l'échange se fait à 200° environ. Si par contre on élève la température, c'est-à-dire si l'on effectue la réaction au dessus de 113° pour un dérivé bromé et au dessus de 200° pour un dérivé chloré, il se forme des produits compliqués qui ne sont plus des nitriles et que nous n'avons pu jusqu'ici identifier. Ils dégagent, il est vrai, de l'ammoniaque par l'action de la potasse concentrée, mais sans donner l'acide correspondant, car le produit obtenu est insoluble dans l'alcali. Ils contiennent aussi de la pyridine. Ainsi le produit traité à l'alcali, sépare si on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré, de la pyridine que l'on peut isoler de la solution sulfurique. Ces produits ont un point de fusion assez élevé (au dessus de 200°) et ne cristallisent pas bien dans les dissolvants usuels; aussi avons-nous pour le moment renoncé à leur identification.

L'atome d'halogène qui se trouve à côté du groupement méthyle ne suit pas les mêmes règles. Si cet atome est le chlore, il ne s'échange pas même à 200°, si cet atome est le brome, il s'échange à 150° environ. Mais ici une nouvelle difficulté se présente. Cet échange est accompagné, à côté du nitrile attendu, de produits analogues à ceux que donnent les cétones dans lesquels un atome de brome est en position ortho par rapport au groupe cétonique, c'est-à-dire des produits qui ne sont pas des nitriles et contenant de la pyridine. L'explication de ce phénomène est assez aisée. *Mayer et Freund*³⁾ ont constaté que si l'on condense le chlorure de l'acide benzoïque avec l'o-bromotoluène au moyen de chlorure d'aluminium, le brome change de place et vient occuper la place à proximité du groupe cétonique. Ce fait a été prouvé fort sûrement par ces auteurs. Dans ce cas, il n'est pas étonnant que l'on obtienne en grande

¹⁾ R. 27, 328 (1908); 31, 308 (1912).

²⁾ B. 55, 2049 (1922).

³⁾ B. 55, 2053 (1922).

partie des produits analogues aux composés obtenus par la réaction des o-bromobenzophénones.

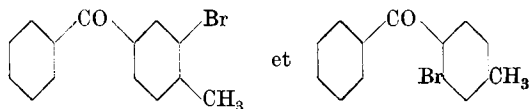
En résumé:

L'o-bromobenzophénone (VII) donne à 113° le nitrile de l'acide o-benzoyl-benzoïque, au-dessus de cette température, des produits secondaires non déterminés.

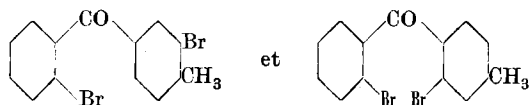
La 4-méthyl-3-chloro-benzophénone (VIII) n'est pas modifiée même à 200°.

La 4'-méthyl-2,3'-dichlorobenzophénone (X) donne à 200° le nitrile de l'acide 4'-méthyl-3'-chloro-benzoyl-2-benzoïque. La 4'-méthyl-3'-chloro-2-bromo-benzophénone (XI) donne à la température de 113° le même nitrile que la cétone précédente. Par contre à la température de 150° ou 200°, il se forme une grande quantité de produits secondaires non identifiés qui contiennent de l'halogène, preuve que l'atome de chlore n'a pas été échangé.

Les résultats sont plus compliqués dans l'étude des produits de réaction de la 4-méthyl-3-benzophénone (IX) et de la 4'-méthyl-2,3'-dibromobenzophénone (XII). D'après *Mayer et Freund* nous devrions nous trouver en présence des cétones isomères par suite de la migration de l'atome de brome sous l'action du chlorure d'aluminium. Nous croyons, d'après nos résultats, nous trouver en présence d'un mélange des isomères où cependant la cétone transformée occupe la plus grande place. Le point d'ébullition peu constant des cétones semble l'indiquer. Nous aurions donc pour la cétone IX un mélange



et pour la cétone XII un mélange



Le mélange des cétones IX ne réagit pas avec le cyanure cuivreux au point d'ébullition de la pyridine, comme il le devrait, si un atome de brome se trouvait en position ortho par rapport au groupe cétonique. Ceci n'est cependant pas une preuve qu'il ne se trouve pas à cette place, le groupement méthyle, qui est placé dans le même noyau, pouvant avoir une influence sur la labilité de l'atome de brome. A 150° par contre, l'échange a lieu et l'on obtient une grande quantité de produits secondaires non identifiés. A côté de ces produits, il y a une petite quantité de nitriles correspondant à deux acides différents obtenus par saponification et oxydation ultérieure. L'un de ces acides donne par des agents déshydratants un dérivé anthraquinonique et a pu être identifié comme

étant l'acide diphénylcétone-2,4-dicarbonique¹⁾, l'autre ne donne pas de dérivé anthraquinonique et serait l'acide diphénylcétone-3,4-dicarbonique²⁾. Ceci prouverait la présence des deux cétones isomères. Le mélange des cétones XII donne des résultats analogues. A 150° l'échange se fait facilement et l'on obtient à côté d'une grande quantité de produits secondaires non identifiés, un dinitrile, en très petite quantité il est vrai, qui, par saponification et oxydation, donne l'acide phtaloyl-phtalique.

Nitrile de l'acide o-benzoyl-benzoïque.

On fait bouillir pendant 2 jours un mélange de 6,5 gr. d'o-bromobenzophénone, 6,5 gr. de cyanure cuivreux et 80 gr. de pyridine. On distille ensuite la plus grande partie de la pyridine, et reprend le résidu par l'acide chlorhydrique dilué à froid. On filtre et l'on digère le résidu mélangé à du chlorure de calcium anhydre pendant 2 jours avec de l'éther. On filtre et on distille dans le vide après évaporation de l'éther. Le nitrile bout à 215—225° sous 20 mm. de pression. Il cristallise dans l'alcool en tablettes rectangulaires fondant à 83,5°. Il est très soluble dans les solvants usuels.

0,1407 gr. subst. ont donné 0,4174 gr. CO₂ et 0,0578 gr. H₂O

0,1842 gr. subst. ont donné 11,8 cm³ N₂ (13,4°, 700,4 mm.)

Calculé pour C₁₄H₉ON C 81,16 H 4,35 N 6,76%

Trouvé „ 80,93 „ 4,59 „ 6,95%

Le nitrile ne se saponifie que difficilement par l'alcali. L'acide sulfurique provoque à chaud la formation d'anthraquinone. Chauffé avec de l'acide nitrique dilué (D 1,15) à 150° en tube scellé il donne de l'acide benzoyl-o-benzoïque fondant à 127° et de propriétés connues³⁾.

Echange du brome contre le groupe cyanogène dans le mélange des cétones IX.

Le mélange des 4-méthyl-3-bromobenzophénone et 4-méthyl-2-bromobenzophénone a été préparé suivant Mayer et Freund⁴⁾ par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure de benzoyle et d'o-bromotoluène. Le mélange bout entre 195—210° sous 24 mm. de pression.

On chauffe 1 partie de cette cétone, 1 partie de cyanure cuivreux et 8 parties de pyridine pendant 2 jours à 150° en tube scellé. Après distillation de la plus grande partie de la pyridine, on reprend à froid par l'acide chlorhydrique, on filtre et l'on digère le résidu mélangé à du sulfate de soude anhydre avec de l'éther. Après évaporation de l'éther il reste une huile qui, reprise par l'alcool, laisse déposer après un long repos des cristaux incolores fondant à 106,5°. Le rendement est de 10% environ.

¹⁾ Kegel. A. 247, 189 (1888).

³⁾ A. ch. [6] 14, 446 (1888).

²⁾ Zincke, B. 9, 1762 (1876).

⁴⁾ loc. cit.

0,1137 gr. subst. ont donné 0,3292 gr. CO₂ et 0,0549 gr. H₂O

0,1339 gr. subst. ont donné 8,1 cm³ N₂ (14,3°, 699,3 mm.)

Calculé pour C₁₅H₁₁ON C 81,44 H 4,98 N 6,33%

Trouvé „ 81,57 „ 5,40 „ 6,51%

Ce nitrile chauffé à 200° en tube scellé avec de l'acide nitrique dilué donne un acide identique à l'acide diphénylcétone-3,4-dicarbonique ne donnant pas d'antraquinone par les agents déshydratants.

Si l'on traite le nitrile brut, soit huileux de la même manière on obtient un acide fondant vers 205°. En transformant cet acide en son sel de cuivre, par cristallisation fractionnée de ce sel, puis cristallisations répétées dans l'alcool de l'acide libre, on obtient un acide fondant au dessus de 270°, identique à l'acide diphénylcétone-2,4-dicarbonique, car il donne un dérivé anthraquinonique. Par cette purification des acides bruts, l'acide obtenu du nitrile pur décrit précédemment est resté dans les eaux-mères.

4'-méthyl-2,3'-dichloro-benzophénone (X).

On verse par petites portions un mélange de 23 gr. de chlorure de l'acide o-chlorobenzoïque, 20 gr. d'o-chlorotoluène et 150 cm³ de sulfure de carbone dans une suspension de 46 gr. de chlorure d'aluminium dans 150 cm³ de sulfure de carbone. La réaction commence immédiatement. On chauffe ensuite pendant 12 heures, on distille le sulfure de carbone, on décompose par l'acide chlorhydrique dilué et l'on extrait la cétone formée à l'éther. Le produit est purifié par distillation dans le vide (pt. d'éb. 220—221° sous 24 mm.), puis par cristallisation dans l'alcool. Il forme des prismes incolores fondant à 43,5°. Ils sont très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène, assez solubles dans la ligroïne.

0,1871 gr. subst. ont donné 0,4344 gr. CO₂ et 0,0639 gr. H₂O

0,1832 gr. subst. ont donné 0,1973 gr. AgCl

Calculé pour C₁₄H₁₀OCl₂ C 63,40 H 3,77 Cl 26,79%

Trouvé „ 63,34 „ 3,82 „ 26,64%

4'-méthyl-3'-chloro-2-bromo-benzophénone (XI).

Cette cétone se prépare de façon identique à la cétone précédente en remplaçant le chlorure de l'acide o-chlorobenzoïque par la quantité de chlorure de l'acide o-bromobenzoïque correspondante. Elle bout à 229—231° sous 25 mm. de pression et cristallise dans l'alcool ou le benzène en prismes fondant à 50°.

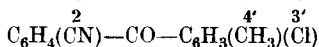
0,1694 gr. subst. ont donné 0,3362 gr. CO₂ et 0,0508 gr. H₂O

0,2557 gr. subst. ont donné 0,2728 gr. AgCl + AgBr, donnant 0,2353 gr. AgCl

Calculé pour C₁₄H₁₀OClBr C 54,28 H 3,23 Cl 11,47 Br 25,73%

Trouvé „ 54,15 „ 3,35 „ 11,42 „ 25,73%

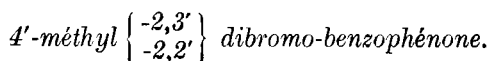
Nitrile de l'acide 4'-méthyl-3'-chloro-diphénylcétone-2-carbonique.



Ce nitrile peut être préparé en chauffant une partie de cétone dihalogénée avec une partie de cyanure cuivreux et 10 parties de pyri-

dine, à 200° si l'on prend la cétone dichlorée (X), et à l'ébullition, si l'on prend la cétone XI. On distille la pyridine, après l'opération, traite par l'acide chlorhydrique et digère avec de l'éther. Le nitrile brut est cristallisé dans l'alcool. Il forme des prismes fondant à 118,5°. Le rendement est de 80% environ. Saponifié par la potasse caustique il donne l'acide 4'-méthyl-3'-chloro-diphénylcétone-2-carbonique analogue à celui préparé par *Heller* par l'action de l'anhydride phtalique sur l'o-chloro-toluène.

0,0901 gr. subst. ont donné	0,2322 gr. CO ₂	et	0,0332 gr. H ₂ O
0,1147 gr. subst. ont donné	5,95 cm ³ N ₂	(16,5°, 711,7 mm.)	
0,2040 gr. subst. ont donné	0,1140 gr. AgCl		
Calculé pour C ₁₅ H ₁₀ ONCl	C 70,43	H 3,94	N 5,48 Cl 13,87%
Trouvé	„ 70,32	„ 4,23	„ 5,64 „ 13,82%



Ce produit que nous tenons pour un mélange de deux isomères se prépare par la condensation du chlorure de l'acide o-bromobenzoïque avec l'o-bromotoluène au moyen de chlorure d'aluminium en solution de sulfure de carbone. La façon d'opérer est la même que pour les cétones précédentes. La cétone bout à 240—243 sous 24 mm., devient solide après un très long repos et fond alors à 51°. Tous nos essais pour séparer les isomères ont échoué devant la grande solubilité de la substance dans tous les solvants usuels.

0,2241 gr. subst. ont donné	0,3893 gr. CO ₂	et	0,0583 gr. H ₂ O
0,4847 gr. subst. ont donné	0,5114 gr. AgBr		
Calculé pour C ₁₄ H ₁₀ OBr ₂	C 47,45	H 2,85	Br 45,10%
Trouvé	„ 47,25	„ 2,90	„ 44,90%

En chauffant pendant 2 jours à 150° en tube scellé une partie de cette cétone, une partie de cyanure cuivreux et 10 parties de pyridine, on obtient après avoir distillé la pyridine, repris le résidu avec de l'acide acétique dilué pour éliminer la pyridine et digéré le mélange des corps solides avec de l'éther, une très petite quantité d'un nitrile, 10% environ, qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 110°.

0,1067 gr. subst. ont donné	11,6 cm ³ N ₂	(12,3°, 703,2 mm.)
Calculé pour C ₁₆ H ₁₀ ON ₂	N 11,40%	
Trouvé	„ 11,91%	

Si l'on a éliminé la pyridine en excès par l'acide chlorhydrique on obtient un produit beaucoup moins soluble dans l'éther et fondant au dessus de 250°.

0,2157 gr. subst. ont donné	19,8 cm ³ N ₂	(13,5°, 699,3 mm.)
Calculé pour C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₂ (diamide)	N 9,92%	
pour C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ (nitrile-amide)	„ 10,6%	
Trouvé	„ 9,92%	

Le peu de solubilité du produit dans l'éther semblerait indiquer qu'il y a eu par l'effet de l'acide chlorhydrique, une saponification au moins partielle. Quoiqu'il en soit, les deux produits que nous avons

analysés donnent, chauffés avec de l'acide nitrique dilué à 200°, de l'acide phtaloyl-phtalique fondant à 196° et ne donnant pas de dépression mélangé aux acides phtaloyl-phtaliques que nous avons préparés d'autre manière.

Les mauvais rendements obtenus ne nous ont pas permis de pousser plus avant cette étude, qui nous montrait que notre essai de synthèse ne pouvait conduire au but. On peut cependant y trouver une preuve nouvelle de la facilité de migration de l'atome de brome dans les benzophénones halogénées.

III^{me} MÉTHODE.

Après l'insuccès de la seconde méthode qui nous avait démontré que l'atome de chlore à proximité du groupe méthyle ne s'échangeait pas contre le cyanogène, il semblait inutile d'essayer cet échange sur l'acide 4'-méthyl-3'-chlorodiphényl-cétone-2-carbonique. Nous avons en effet constaté que l'halogène n'est dans cette molécule pas échangé, même à 200°. Par contre nous avons fait une constatation intéressante. Dans les conditions employées le groupement carboxylique est éliminé et l'on obtient comme produit final la 4-méthyl-3-chloro-benzophénone, fondant à 83,5°¹⁾ et dont la constitution est prouvée. Ceci nous indique clairement que l'attaque de l'anhydride phtalique sur l'o-chloro-toluène se fait en position para par rapport au groupe méthyle et non pas en para à l'atome de chlore comme *Heller* l'a supposé. Quand à l'élimination du groupe carboxylique, de nombreux exemples de cette action de la pyridine sont connues dans la littérature scientifique.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Eine Bestimmung des Abscheidungspotentials von Aluminium in wässriger Lösung

von **W. D. Treadwell** und **Hans Stern**.

(26. IV. 24.)

Es ist allgemein bekannt, dass die elektrolytische Abscheidung unedler Metalle in wässriger Lösung völlig ausbleibt in Fällen, wo sie bei derselben Stromdichte im Schmelzfluss mit hoher Stromausbeute vonstatten geht. In der wässrigen Lösung wird Wasserstoffion noch relativ leicht entladen und ist daher bereit, den gesamten kathodischen Stromtransport zu übernehmen. Ein solcher unerwünschter Konkurrent ist dagegen in der Schmelzflusselektrolyse leicht zu vermeiden. Ausserdem erniedrigt sich die Zersetzungsspannung im Schmelzfluss bei den mehrwertigen Leichtmetallen noch aus folgendem Grunde:

¹⁾ *Heller*, B. **46**, 1500 (1913); *Mayer et Freund*, B. **55**, 2049 (1922).

Die hier in Frage kommenden Salze sind wohl alle stark hygroskopisch. Bei der Bildung der Hydrate können sehr erhebliche Arbeitsbeträge geleistet werden, die, nach den Hydratationswärmen zu schätzen, gelegentlich eine Erhöhung der Zersetzungsspannung der wässrigen Lösung gegenüber derjenigen im Schmelzfluss bis zu 1 Volt bedingen können. Die Grösse dieser Arbeitsbeträge wird im wesentlichen durch die Natur des Kations bestimmt.

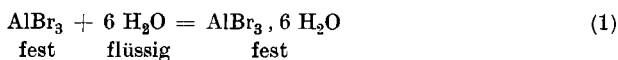
Bilden wir also z. B. in reversibler Reaktion ein Halogensalz aus freiem Halogen und Metall, so ist bei derselben Temperatur die gewinnbare Spannung in wässriger Lösung um die freie Energie von Hydratbildung und Verdünnung der gesättigten Lösung bis zu der betrachteten Konzentration grösser als im Schmelzfluss. Es besteht also die Möglichkeit, aus der Zersetzungsspannung eines geschmolzenen Halogenids und der freien Energie seiner Hydratation die reversible Spannung für die Zersetzung der entsprechenden wässrigen Lösung in freies Metall und Halogen auch dann zu erfahren, wenn sich der Vorgang infolge von leichter eintretenden Nebenreaktionen der direkten Beobachtung entzieht.

Der praktische Wert dieses Verfahrens zur Potentialbestimmung unedler Metalle in wässriger Lösung wird hauptsächlich davon abhängen, wie nahe man mit der Temperatur des geschmolzenen Elektrolyten an diejenige der wässrigen Lösung herankommen kann.

Wir haben nun versucht, auf diesem Wege das Potential des Aluminiums in wässriger Lösung zu bestimmen. Zunächst handelte es sich darum, ein Beispiel zu finden, bei welchem die Beobachtung im Schmelzfluss und in der wässrigen Lösung möglichst bei derselben Temperatur erfolgen konnte.

Wir fanden, dass ein Gemisch von Kaliumbromid und Aluminiumbromid schon unter 85° C flüssig bleibt. Mit überschüssigem Aluminiumbromid entstehen zwei Phasen, eine obenauf schwimmende nichtleitende aus Aluminiumbromid und darunter eine gutleitende Komplexverbindung aus Kalium- und Aluminiumbromid. Unter diesen Umständen steht unser Elektrolyt mit reinem Aluminiumbromid im Gleichgewicht. Das sieht man sehr schön bei der elektrolytischen Zersetzung. Mit Strömen von wenigen Milliampère konnten wir an Platinelektroden die Abscheidung von Aluminium und Brom erzielen, wobei die Abnahme der obenauf schwimmenden Phase von Aluminiumbromid sehr deutlich zu beobachten war. Bei Umkehrung des Stromes verschwanden die Elektrolysenprodukte, Aluminium und Brom, an den Platinelektroden, und gleichzeitig vermehrte sich die obenauf schwimmende Phase von Aluminiumbromid. Die Zersetzungsspannung unseres Elektrolyten misst uns daher die freie Bildungsenergie des Aluminiumbromids.

Würde die Hydratation des Aluminiumbromids:



in der Weise erfolgen, dass die sämtlichen Krystallwassermolekeln dieselbe Tension p ergeben, so wäre diese Gleichgewichtstension, bei welcher das anhydrische und das hydratische Salz beständig sind, gegeben durch den Ausdruck:

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{A}{6RT}} \quad (2)$$

in welchem p_0 die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur T darstellt und A die freie Energie der Hydratation.

Nun erfolgt aber sicherlich die Hydratation des Aluminiumbromids in mehreren, zum mindesten in 2 Stufen von je 3 Wassermolekeln gleicher Tension. Die Bindung der ersten 3 Molekeln geschieht etwa durch die 3 Nebenvalenzen des Aluminiums, die bei der Bildung des Kryolithkomplexes betätigt werden, während dann die zweite Triade von Wassermolekeln in der äussersten Sphäre des Aluminiumbromids gebunden würde. Für das Vorhandensein von mehreren Hydrationsstufen spricht der Umstand, dass Aluminiumbromid nach unseren Versuchen über 55-proz. Schwefelsäure, entsprechend einer Tension von ca. 4 mm bei Zimmertemperatur, als trockenes, hydratisches Pulver bestehen kann, während das Hexahydrat über solcher Schwefelsäure Wasser abgibt. Nach der weiter oben durch Gleichung (2) bestimmten Minimaltension des hydratischen Salzes müsste dasselbe, wenn nur eine Hydrationsstufe vorhanden wäre, in Wasserdampf von 4 mm bei seiner grossen Löslichkeit wohl noch zerfliessen.

In den *Landolt-Börnstein*'schen Tabellen¹⁾ wird AlBr_3 als Bodenkörper des Gleichgewichtes mit Wasser bei 95° C angegeben (Entwässerung des Hydrates) unter Verweisung auf *Roozeboom*²⁾. Dies dürfte nach obigem kaum den Tatsachen entsprechen und ist auch nicht die Meinung des *Roozeboom*'schen Versuches.

Erfolgt die Hydratation, wie oben angenommen, in zwei gleich-grossen Stufen mit den Tensionen p_1 und p_2 , so erhält man für die Tension der ersten Stufe

$$p_1 = \frac{p_0^2}{p_2} e^{-\frac{A}{3RT}} \quad (3)$$

worin p_0 die Tension des reinen Wassers bedeutet. Nun wird man beim Aluminiumbromid p_2 nicht viel kleiner als p_0 schätzen dürfen, sodass in erster Näherung

$$p_1 \sim p_0 e^{-\frac{A}{3RT}} \quad (3a)$$

für die kleinste Sättigungstension gefunden wird. Eine rohe Schätzung der Minimaltension erhält man durch Einsetzen von *Berthelots* Hydrationswärme (85300 cal. pro Mol. AlBr_3) an Stelle von A . So findet man mit Gleichung (2) resp. (3a)

$$p = 15,4 \cdot 10^{-10,6} \quad \text{und} \quad p_1 = 15,4 \cdot 10^{-21,2} \quad \text{mm Hg}$$

¹⁾ 5. Aufl. S. 636 (1923).

²⁾ R. 8, 257 (1889).

bei 18° C. Derartig kleine Dampftensionen entziehen sich aber der genauen Messung. Man muss also auf eine direkte Beobachtung der Hydratationsarbeit verzichten, und ist darauf angewiesen, dieselbe aus ihrer Wärmetönung und der Änderung der Wärmekapazität des Systems nach dem *Nernst'schen* Wärmesatz zu berechnen. Dazu fehlen aber die thermischen Daten, so dass man sich zunächst mit einer Schätzung begnügen muss. Und zwar sind wir gezwungen, uns mit der rohesten Näherung zu begnügen, indem wir die Wärmetönung der Hydratbildung ihrer freien Energie gleichsetzen. Nach den Messungen von *Baud*¹⁾ besteht bei der Hydratbildung des Aluminiumchlorids kein grosser Unterschied in der Wärmekapazität der verschwindenden und des entstehenden Stoffes. Wenn wir nun ähnliche Verhältnisse auch beim Aluminiumbromid voraussetzen, so wird uns damit die Annahme erleichtert, dass sich die Wärmetönung der Hydratation und ihre freie Energie nicht allzuweit unterscheiden.

Durch einen orientierenden Versuch konnten wir uns überzeugen, dass *Berthelots* Lösungswärme von Aluminiumbromid praktisch vollständig von der Reaktion des anhydrischen Salzes mit flüssigem Wasser zu festem Hexahydrat herrührt. Wir fanden nämlich bei der Auflösung des durch Zentrifugieren getrockneten Hexahydrats zu 0,5-proz. Lösung nur eine Temperaturerhöhung von 0,04° C. Der Versuch wurde in einem tadellos evakuierten und sorgfältig verschlossenen *Dewar*-Gefäss ausgeführt. Es wurde eine Wärmetönung von ungefähr 270 Calorien beobachtet. Nach Abzug dieses Betrages von *Berthelots* Lösungswärme erhält man

$$85\,030 \text{ cal oder } \frac{85,03}{3 \times 23,05} = 1,23 \text{ Volt}$$

Die entsprechende Arbeit ergibt sich aus folgendem Kreisprozess: Wir bilden zunächst AlBr_3 aus $\text{Al} + 3/2 \text{ Br}_2$ mit Gewinnung der Spannung $\pi_{\text{Al}} + \pi_{\text{Br}}$. Dann hydratisieren wir die Molekel, wobei zwei Stufen mit den Tensionen p_1 und p_2 angenommen werden sollen. Zu diesem Zweck denken wir uns 6 Molekeln flüssiges Wasser verdampft bei der Sättigungstension p_w . 3 Molekeln davon werden nun auf p_1 expandiert und dann mit dem Hydrat verbunden. Ebenso die 3 übrigen Wassermolekeln nach Expansion auf den Druck p_2 . So wird im ganzen die Arbeit

$$A = \pi_{\text{Al}} + \pi_{\text{Br}} + 3 RT \ln \frac{p_w^2}{p_1 \cdot p_2} \quad (4)$$

gewonnen. Nun machen wir den Vorgang auf folgendem Wege rückgängig: Aus einer gesättigten wässrigen Lösung von Aluminiumbromid, welche die Tension p_L besitze, verdampfen wir 6 Molekeln Wasser, komprimieren sodann den Dampf bis zu seinem Sättigungsdruck p_w und kondensieren schliesslich zu flüssigem Wasser. Gleichzeitig ent-

¹⁾ Journ. de phys. [4] 2, 569 (1903); siehe auch Tabellen von *Landolt* und *Börnstein*.

ziehen wir der Lösung durch Elektrolyse 1 Al + 3/2 Br₂ in der Form der freien Elemente. Hierzu sei die Zersetzungsspannung $\pi'_{Al} + \pi'_{Br}$ aufzuwenden. Während der Elektrolyse wird 1 Mol. des Bodenkörpers in Lösung gehen, ersetzt ihr somit das entzogene Wasser und bringt sie damit wieder in den Anfangszustand zurück. Der hierzu erforderliche Arbeitsaufwand beträgt

$$A = \pi'_{Al} + \pi'_{Br} + 6 RT \ln \frac{p_w}{p_L}$$

Durch Gleichsetzen mit A von Gleichung (4) folgt:

$$\pi'_{Al} + \pi'_{Br} = \pi_{Al} + \pi_{Br} + 3 RT \ln \frac{p_L^2}{p_1 \cdot p_2} \quad (5)$$

Wir fanden nun bei 100° C die E. M. K. der Kette Al/AlBr₃, KBr, Br₂/Pt zu 1,76 Volt, wie weiter unten noch genauer beschrieben wird, ein Wert, der genau der beobachteten Wärmetönung von Al + 3/2 Br₂ = AlBr₃ + 12295 cal., entspricht:

$$\frac{122,95}{3 \times 23,045} = 1,76 \text{ Volt}$$

Für die Spannung zur Zersetzung gesättigter Aluminiumbromidlösung in Aluminium und freies Brom ergibt sich somit nach Gleichung (5)

$$1,76 + 1,23 = 2,99 \text{ Volt.}$$

Hierbei ist freilich zu bedenken, dass der erste der beiden Summanden bei 100° C, der zweite bei Zimmertemperatur gültig ist. Durch Abzug des Brompotentials von obigem Wert erhält man schliesslich für den Vorgang Al = Al ··· - 3 ⊕, E_H 2,99 - 1,07 = 1,92 Volt.

Ganz ähnliche Werte berechnen sich aus den Bildungs- und Hydratationswärmen des Chlorids und Jodids:

	Bildungs- wärme	Hydratations- wärme	Zersetzungs- spannung	Normalpotential des Aluminiums
AlCl ₃	154,4 Cal	76,5 Cal	= 3,33	3,33 - 1,36 = 1,97 Volt
AlJ ₃	70,3 Cal	89 Cal	= 2,31	2,31 - 0,54 = 1,77 Volt

Die Bildungswärme des Aluminiumchlorids ist hierbei auf flüssiges Chlor bezogen. Zu dem Zweck wurde von dem für gasförmiges Chlor geltenden Wert (161 Cal.) die Verdampfungswärme des Chlors abgezogen. Bei 8° C beträgt dieselbe nach *Knietsch*¹⁾ für 1,5 Grammatome 6,6 Cal. Derselbe Wert berechnet sich bei 18° aus *Cederbergs*²⁾ Dampfdruckformel für das Chlor.

Die elektrolytische Zersetzung von 1-n. AlBr₃-Lösung, wobei an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Brom auftritt, erfordert nach den gemessenen Einzelpotentialen³⁾ nur

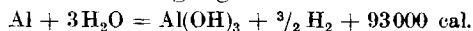
$$1,373 + 1,07 = 2,443 \text{ Volt.}$$

¹⁾ Siehe die Tabellen von *Landolt und Börnstein*.

²⁾ Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten, S. 30. 1916.

³⁾ Für das Kathodenpotential ist der von *Heyrovsky*, Soc. **117**, 27 (1920), angegebene Wert eingesetzt.

Dieser grosse Unterschied gegenüber dem obigen Wert von 2,99 Volt stützt die Auffassung von *Kistiakowsky*¹⁾ und *Heyrovsky*²⁾, wonach in wässriger Lösung an amalgamierten Aluminiumelektroden nicht $\text{Al} = \text{Al} \cdots - 2 \oplus$, sondern der Vorgang



potentialbestimmend ist.

Diese Auffassung wird weiter auch durch unsere Potentialmessungen an Aluminium in wässriger Lösung gestützt. Wie frühere Beobachter³⁾, fanden wir, dass das Potential stark von der Vorbehandlung der Elektrode abhängt. (Freilegen der Oberfläche durch rasches Schaben, Aktivieren durch Amalgamierung oder durch Bedecken der blanken Oberfläche mit *Wood'schem* Metall.) Die Unempfindlichkeit des Potentials gegenüber verschiedenen Konzentrationen von Aluminiumion lässt deutlich erkennen, dass die Bildung dieses letzteren nicht den potentialbestimmenden Vorgang darstellt. Die Versuche von *Müller* und *Hözl*⁴⁾ könnten zwar einen solchen Einfluss vermuten lassen. Da er aber nicht ausnahmslos vorhanden ist und quantitativ viel zu gross erscheint, dürfen die beobachteten Potentialänderungen nicht dem Einfluss des Elektrolyten zugeschrieben werden. Sie ist wohl eher in einer Änderung der Beschaffenheit der Elektrode zu suchen. Im folgenden sollen die wichtigsten neueren Potentialwerte des Aluminiums in wässriger Lösung kurz zusammengestellt werden.

Kahlenberg und *Montgomery*⁵⁾ geben an, in 0,33-n. NaOH zeige Aluminium und sein Amalgam dasselbe Potential von 1,73 Volt, während *Müller* und *Hözl*⁶⁾ etwa 1,56 bzw. 1,73 Volt gegen die 1-n. Kalomel-elektrode finden. Bezogen auf die Wasserstoffelektrode wurden folgende Potentialwerte des amalgamierten Aluminiums beobachtet.

Al / 1-n. AlCl_3	-1,305 (<i>Müller</i> und <i>Hözl</i>)
	-1,373 (<i>Kahlenberg</i> und <i>Montgomery</i>)
Al / 0,1-n. AlCl_3	-1,38 (<i>Müller</i> und <i>Hözl</i>)
	-1,381 (<i>Heyrovsky</i>)
Al / 0,1-n. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	-1,314 bis 1,352 (<i>Kremann</i> und <i>Müller</i>)

*J. Heyrovsky*⁹⁾ berechnet aus seinen umfangreichen Messungen ein Normalpotential von

$$E_{\text{H}} = - 1,373 \text{ Volt.}$$

Müller und *Hözl* fanden:

Al, Hg / AlCl_3 konz. / n. Kalomelektrode . . . 1,49 Volt.

Aus der Reihe unserer Messungen seien die folgenden angeführt:

Al, amalgamiert / $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, Eis / n. Kalomelektrode 1,50 Volt
 Al, amalgamiert / CaCl_2 , konz. / n. Kalomelektrode bei Zimmertemp. 1,50 Volt

¹⁾ Z. ph. Ch. **70**, 206 (1910). ²⁾ l. c.

³⁾ Eine Durchmusterung der diesbezüglichen Literaturangaben siehe bei *H. Stern*, Diss. E. T. H. (1923).

⁴⁾ Z. an. Ch. **121**, 103 (1922).

⁵⁾ Tr. Am. El. Ch. Soc. **36**, 277 (1919).

⁶⁾ Z. an. Ch. **121**, 103 (1922).

Die Aktivierung des Aluminiums ist nicht auf Quecksilber allein beschränkt. Zerbricht man einen Aluminiumstab unter *Wood'schem* Metall etwa bei 100°, so überziehen sich die Bruchstellen damit. Nach dem Erkalten kann der Überzug von *Wood'schem* Metall an allen anderen Stellen leicht abgestossen werden, an den Bruchflächen haftet er jedoch fest. Ähnliches ist mit Zinn zu konstatieren. Auf diesem Wege lassen sich Aluminiumstücke durch die Vermittlung des flüssigen Zinns fest verbinden.

Dass hier gleichfalls eine Aktivierung eingetreten ist, lässt sich durch blosse Betrachtung nicht leicht nachweisen, doch gibt die Potentialmessung hierüber Aufschluss. Der an einem Ende mit *Wood'schem* Metall überzogene Aluminiumstab wurde in 1-n. KCl getaucht und bei 80°, also über dem Schmelzpunkt des *Wood'schen* Metalles, gegen die Kalomel-Normalelektrode gemessen. Es gaben sich nacheinander die folgenden Werte:

Al, gereinigt / 1-n. KCl / N.E.	bei 80° C	1,11 Volt,
Al, <i>Wood'sches</i> Metall / 1-n. KCl / N.E.	bei 80° C	1,47 Volt,
Al, amalgamiert / 1-n. KCl / N.E.	bei 80° C	1,55 Volt.

Wenn auch mit Quecksilber ein stärkerer Effekt zu beobachten ist, so muss das mit *Wood'schem* Metall überzogene Aluminium doch als aktiviert angesehen werden.

An einem rasch rotierenden Aluminiumstab (Tourenzahl 1400 pro Min.) von 20 mm Dicke, der unter einer 0,1-n. Aluminiumchloridlösung mit Glas geschabt wurde, fanden wir gegen die Normalelektrode 1,22 Volt, während *Müller* und *Hölzl*¹⁾ bei ähnlichen Versuchen 1,35 Volt beobachtet haben.

Der Umstand, dass Aluminium in wässriger Lösung ein Abscheidungs-potential von ca. 1,92 Volt besitzen muss, ist vielleicht doch nicht ausreichend, um zu verstehen, dass selbst bei hohen Stromdichten kein Aluminium aus wässriger Lösung an einer Quecksilberkathode gefällt werden kann. Wird schon der Wasserstoff bei der Auflösung von Aluminium bei 1,37 Volt entladen, so liesse sich doch wohl durch hohe Strombelastung das Kathodenpotential noch über den berechneten Wert von 1,92 Volt hinauftreiben. Offenbar verursacht aber die starke Hydratation des Aluminium-ions bei seiner Entladung einen beträchtlichen Reaktionswiderstand.

Wenn man bedenkt, dass Aluminiumbromid in geschmolzenem Zustand den Strom nicht leitet, also metalloidschen Charakter zeigt, und explosionsartig mit Wasser reagiert, so kann man sich wohl vorstellen, dass durch die Bindung des Wassers eine Ionisation desselben wie bei der Bildung einer Säure begünstigt wird. Andererseits können die Aluminium-ionen infolge ihrer Wasserhüllen mit der Kathode gar nicht direkt in Berührung kommen. Sie führen aber gelockerte Wasserstoffatome bis an dieselbe heran, welche nun ausschliesslich

¹⁾ l. c.

zur Entladung gelangen. Oder anders ausgedrückt: In der Nähe der Kathode geht die Dehydratation des Aluminium-ions, welche seiner Entladung vorausgehen müsste, zu langsam vorstatten. Es ist wohl richtiger, die bei der Entladung eines Ions beobachteten Reaktionswiderstände in einer langsamen Dehydratation zu erblicken, als in einem langsamen Verlauf des Entladungsvorganges.

Experimenteller Teil.

Über das Verhalten des Aluminiums in wasserfreien organischen Lösungsmitteln scheinen noch keine eingehenden potentiometrischen Messungen vorzuliegen. Nach *J. Heyrovsky*¹⁾ wird Aluminium in Äther, Piperidin und Aceton, ebenso wie in Pyridin passiv. Dasselbe Verhalten beobachteten wir auch in Äther-Salzsäure. Offenbar genügen schon Spuren von Wasser, um auf dem Aluminium eine passivierende Oxydschicht zu bilden.

Der niedrige Schmelzpunkt des Aluminiumbromids veranlasste uns, das Verhalten dieses Salzes näher zu untersuchen. Zur Darstellung benützten wir die Versuchsanordnung von Fig. 1.

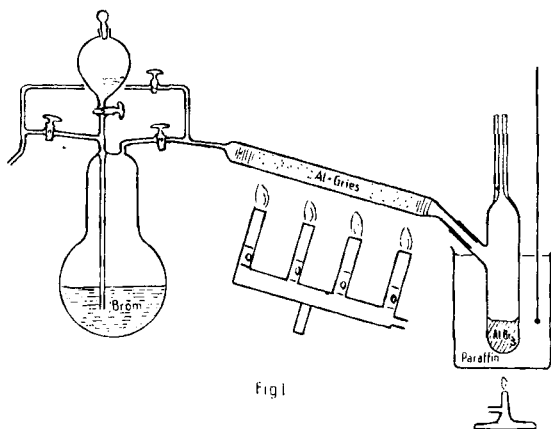


Fig. 1

Ein Strom von gereinigtem Stickstoff oder Wasserstoff konnte direkt durch den Apparat geschickt oder in einer zwischengeschalteten Waschflasche, die reines Brom enthielt, mit Bromdampf beladen werden. Ein Einfülltrichter erlaubte Brom nachzufüllen, ohne dass Luft in den Apparat drang. Der Gasstrom gelangte dann in ein angeschmolzenes, 12–15 mm weites und 15–20 cm langes Rohr aus gewöhnlichem Glas, in dem sich Aluminiumgries befand, beiderseits durch Glaswolle festgehalten. Dieses Rohr wurde zuerst auf etwa 300° erhitzt. War die Reaktion einmal eingeleitet, so genügte dann ein Erwärmen auf die Schmelztemperatur des Bromids. Die Auffanggefäße befanden sich in einem Paraffinbad. Das Reaktionsrohr wurde mit einem Vierflammenbrenner geheizt. Der Anschluss der vorgelegten Gefäße erfolgte durch Anschmelzen, durch Glasschliff oder indem die Rohrdurchmesser so gewählt wurden, dass sie auf eine Strecke von 2–3 cm möglichst genau ineinander passten.

Die Reaktion zwischen Brom und Aluminium verläuft stets beim ersten Kontakt. Dies ist von Wichtigkeit, da die nachfolgende Schicht von Aluminiumgries ver-

¹⁾ Soc. 117, 30 (1920).

hindert, dass Verunreinigungen in das vorgelegte Gefäß gelangen. Ist das Aluminium etwa zur Hälfte verbraucht, so wird das ganze Rohr durch ein neues ersetzt. Bei sorgfältiger Arbeitsweise ist es derart möglich, ein wasserhelles Aluminiumbromid zu erhalten.

*J. Kablukov*¹⁾ hat ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumbromid beschrieben, welches sich vom vorstehenden dadurch unterscheidet, dass das Brom direkt auf das Aluminium getropft wird, was mehr zur einmaligen Herstellung von größeren Mengen geeignet ist. *W. Biltz*²⁾ verfährt ähnlich wie *Kablukov*.

Der Elektrolyt.

Aluminiumbromid ist ein Nichtleiter für den elektrischen Strom. Wir versuchten daher, einen typischen Elektrolyten von noch höherer Zersetzungsspannung darin aufzulösen. In Analogie zu den Kryolithen und den analogen Chlorverbindungen, die *Baud*³⁾ untersucht hat, war es naheliegend, hier ein Alkalibromid zu verwenden. Es wurde reines Kaliumbromid (*Kahlbaum*, „zur Analyse“) genommen. Um Feuchtigkeit möglichst auszuschliessen, wurde es pulverisiert, im Vakuum erhitzt und über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Geringste Spuren von Feuchtigkeit zeigen sich im Aluminiumbromid durch Bromwasserstoffentwicklung an, was nicht immer ganz vermieden werden kann. Ein Einfluss dieser Feuchtigkeitsspuren auf die angestellten Messungen konnte indessen nicht beobachtet werden.

Kaliumbromid löst sich in Aluminiumbromid leicht auf unter Bildung einer zweiten Phase, die nun den Strom gut leitet und auf welcher das nichtleitende Aluminiumbromid schwimmt. Der Schmelzpunkt der unteren Phase sinkt unter 70° herunter. Bei zunehmendem Gehalt an Kaliumbromid verschwindet allmählich die obere Phase vollständig und der Schmelzpunkt steigt wieder an. Nachdem nur noch eine Phase sichtbar ist, wird noch einige Zeit weiter Kaliumbromid aufgelöst, bis der Schmelzpunkt bei 185° angelangt ist, von wo er nicht mehr weiter steigt und wo Kaliumbromid unverändert am Boden liegen bleibt. Vermutlich liegt hier $\text{Al}_2\text{Br}_3 \cdot 2\text{KBr}$ vor.

In Übereinstimmung mit den Versuchen von *Baud* wurde gefunden, dass die erste Stufe in einem grossen Temperaturintervall, etwa bis 350°, kein neues Kaliumbromid mehr auflöst; sie bildet sich aber schon bei 100°, entsprechend dem niedrigen Schmelzpunkt von Aluminiumbromid. Um Genaueres über die zuerst entstehende Phase, die sich gegen Aluminiumbromid abgrenzt bei ungenügenden Mengen von Kaliumbromid, zu erfahren, wurde ihr Gehalt an Aluminiumbromid und Kaliumbromid in folgender Weise bestimmt:

Ein Stück Bürettenrohr wurde am unteren Ende zugeschmolzen und kalibriert. Es wurde getrocknet, gewogen und Aluminiumbromid hineindestilliert. In einem Paraffinbad von konstant gehaltener Temperatur wurde der Stand abgelesen. Darauf wurde eine bestimmte Menge Kaliumbromid zugegeben und nach Beendigung der Reaktion beide Menisken abgelesen.

20,24 gr AlBr_3 hatten danach ein Volumen von 7,80 cm^3 bei 110°. Das spezifische Gewicht beträgt also bei 110° 2,60. Nach der Reaktion mit 3,095 gr KBr umfasste die obere Phase (AlBr_3) noch 0,80 cm^3 , 7,00 cm^3 AlBr_3 hatten also reagiert mit dem Kaliumbromid. Nach der ersten Ablesung sind 7,00 $\text{cm}^3 = 18,17$ gr. Also kommen in Molen gerechnet

$$\frac{18,17}{266,9} = 0,068 \text{ Mole } \text{AlBr}_3 \text{ auf } \frac{3,095}{119,0} = 0,026 \text{ Mole KBr,}$$

rund also $2\frac{1}{2}$ AlBr_3 auf 1 KBr.

Eine solche Doppelverbindung ist in der Literatur weder bei Fluoriden noch bei Chloriden bekannt. Es dürfte sich als höchst wahrscheinlich um eine Lösung von Aluminiumbromid in der niedersten Kryolithstufe handeln, wofür auch die Erniedrigung des Schmelzpunktes spricht. Aluminiumbromid ist Bodenkörper. Trägt man weiter Kaliumbromid ein, so wird vom Verschwinden der Aluminiumbromid-Phase an, bis Kaliumbromid als Bodenkörper erscheint, auf Kosten des Aluminiumbromids, das vorher gelöst vorhanden war, K_3AlBr_6 gebildet.

¹⁾ *J. Kablukov*, C. 1908, II, 486.

²⁾ *W. Biltz*, Z. an. Ch. 121, 257 (1922).

³⁾ l. c.

Die Elektrolyse.

Als Elektrolysergefäß diente zunächst ein Röhrchen, wie es in Fig. 1 eingezeichnet ist. Es trug unten einen eingeschmolzenen Platindraht, auf welchen etwas Quecksilber geschichtet wurde. Das Aluminiumbromid wurde hineindestilliert und mit einer ungenügenden Menge Kaliumbromid versehen, so dass über der Doppelsalzzone sich noch eine flüssige Schicht reines Aluminiumbromid befand. Wurde nun der positive Pol einer Akkumulatorzelle an den Platindraht gelegt und der negative Pol an einen Aluminiumdraht, der von oben eingeführt wurde, so floss beim Eintauchen in die obere Elektrolytschicht noch kein messbarer Strom. Sowie die untere Phase mit dem Aluminiumdraht berührt wurde, entstand ein Funken und durch den Kreis ging ein Strom von der Grössenordnung 0,05 Amp. (Abstand der Elektroden 3–6 cm).

Der Stromdurchgang hat augenblicklich die Abscheidung von kleinen Aluminiumbäumchen an der Kathode und einer braunen Bromschicht an der Anode zur Folge. Es wird Aluminiumbromid zerlegt und damit die überstehende Schicht langsam verbraucht. Solange aber noch ein Teil davon vorhanden ist, ändert der Elektrolyt seine Beschaffenheit in keiner Weise, ausgenommen, dass er sich allmählich mit Brom sättigt. Bei Umkehrung der Stromrichtung werden Brom und Aluminium wieder aufgelöst und die Aluminiumbromidschicht wird regeneriert. Der Vorgang ist somit reversibel und die Zersetzungsspannung dieser Zelle misst die freie Bildungsenergie von Aluminiumbromid aus Aluminiummetall und flüssigem Brom.

Wurde die Zelle mit brombeladener Quecksilberelektrode kurzgeschlossen, so zeigte sie bei Lieferung eines Stromes von etwa 0,02 Amp. eine längere Zeit konstante Spannung von 0,6 Volt. In welcher Form das Brom hier vorhanden ist, wurde nicht näher untersucht, jedenfalls hat aber Aluminiumbromid und noch in höherem Masse das Doppelsalz die Fähigkeit, Brom zu binden. Es konnte mittels eines durchgeleiteten Gasstromes daraus nicht vollständig vertrieben werden. Hineingeworfene Kaliumstückchen reagierten zuerst wohl unter Funkenerscheinung, wurden dann jedoch aufgelöst unter Abscheidung von Aluminium. Kommt das kathodisch abgeschiedene Aluminium mit der Bromschicht in Berührung, so findet bei genügender Konzentration Reaktion statt und es steigen von der Stelle aus kleine Kügelchen von Aluminiumbromid auf.

Wurde die anodische Bromabscheidung mit möglichst hoher Stromdichte und niedrig gehaltener Temperatur vorgenommen, so wies die Zelle Gegenspannungen von über ein Volt auf, besonders wenn Platin als Anodenmaterial diente. Um das reversible Zersetzungspotential messen zu können, musste dazu übergegangen werden, die Möglichkeit zur Einstellung des Gleichgewichtes mit freiem, flüssigem Brom zu schaffen.

Potentialmessungen.

Eine mit Brom bedeckte Platinelektrode funktioniert in der Schmelze von K_3AlBr_6 als Bromelektrode; sie liefert aber wegen der schwankenden Bromkonzentration zunächst keine konstanten Potentialwerte gegen Aluminium. Durch elektrolytisches Abscheiden und sofortige Messung ergab sich als höchster Wert zu wiederholten Malen 1,69 Volt Spannung (bei 96°) zwischen Aluminium und Brom. Einleiten von Bromdampf an die Platinelektrode führte zu einem Höchstwert von 1,62 Volt (115°). Der Gehalt der Schmelze an Kaliumbromid war ohne messbaren Einfluss auf das Potential.

Um eine Elektrode zu erhalten, die in bezug auf Brom gesättigt ist, wurde eine besondere Zelle gebaut mit grossem Abstand der Elektroden und einem Diaphragma, auf dessen einer Seite flüssiges Brom überschichtet werden konnte. Selbst wenn die Aluminiumelektrode

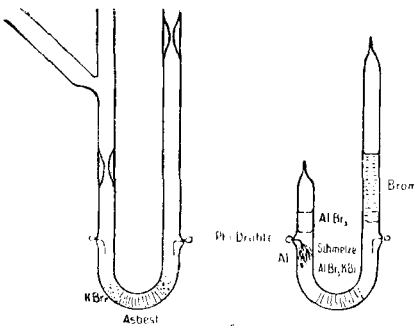


Fig. 2

von Brom ganz umgeben schien, konnte ein Einfluss auf das Potential nicht beobachtet werden. Es ist also ein Leichtes, definierte Verhältnisse zu erhalten, wenn man nur dafür sorgt, dass das Brom bei der Schmelztemperatur des Elektrolyten nicht wegdestillieren kann. Fig. 2 zeigt die Art, wie vorgegangen wurde.

Das U-förmig gebogene Rohr wurde unten mit einem Pfropf aus gereinigtem Asbest versehen und an zwei Stellen Platindrähte für die Elektroden eingeschmolzen. Dann wurde es mit etwas Kaliumbromid beschickt und die Rohrschenkel eingengt, um ein rasches Einschmelzen zu ermöglichen. Das Ganze wurde getrocknet und durch den seitlichen Ansatz die nötige Menge Aluminiumbromid hineindestilliert. Erst jetzt wurde durch Elektrolyse im kürzeren Schenkel eine genügende Menge Aluminium abgeschieden, die als Elektrode zu dienen hat. Auf der anderen Seite wurde reinstes Brom eingefüllt und beide Schenkel abgeschmolzen.

Die in beschriebener Art vorbereitete Zelle hat nun im kürzeren Schenkel eine Elektrode aus reinem Aluminium, während im längeren der Elektrolyt mit Brom gesättigt ist. Die Platinsonde dient als Bromelektrode. Durch den Asbestpfropf wird das Brom am zu raschen Diffundieren verhindert. Um eine genügende Leitfähigkeit zu erzielen, muss die Zelle erwärmt werden, doch sind hierfür bei richtiger Arbeitsweise (ungenügende Menge von Kaliumbromid) 60° C ausreichend. Zur Messung wurde die Zelle in ein Paraffinbad getaucht, zusammen mit einem Thermometer. Zweifellos sind die Einflüsse von Druck und Temperatur zu gross, als dass es einen Sinn hätte, die Spannung genauer als auf 0,01 Volt zu messen, innerhalb der wünschbaren Grenzen war aber völlige Konstanz vorhanden. Ausserdem ist die Kette $\text{Al} / \text{K}_3\text{AlBr}_6$ in $\text{AlBr}_3 / \text{Br}_2$ praktisch unpolarisierbar. Sie zeigte sich auf Kurzschluss durchaus unempfindlich. Da sich hier keine Deckschichten bilden können, verhält sich das Aluminium wie ein reaktionsfähiges, unedles Metall.

Die Potentialmessung nach der *Poggendorff'schen* Kompensationsmethode ergab:

$\text{Al} / \text{AlBr}_3 \cdot \text{KBr} / \text{Br}_2, \text{Pt} \dots 1,76$ Volt bei 100°.

Einige elektrostatische Messungen mit einem Fadengalvanometer, die eine Messgenauigkeit von 0,05 Volt erreichten, ergaben

bei 60–70° 1,70 Volt
 bei 95° 1,77 Volt

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben zur Messung der reversibeln Zersetzungsspannung von Aluminiumbromid bei 60–100° C. Bei 100° betrug die Zersetzungsspannung 1,76 Volt.

Aus diesem Potentialwert und der Lösungswärme des Aluminiumbromids wird die Zersetzungsspannung von gesättigter, wässriger Aluminiumbromidlösung zu 2,99 Volt gefunden. Danach muss das Normalpotential des Aluminiums etwa 1,9 Volt betragen. Ganz ähnliche Werte berechnen sich auch aus der Bildungs- und Hydratationswärme von Aluminiumchlorid und Aluminiumjodid.

Zürich, Analytisch-chem. Labor. der Eidg. Techn. Hochschule.

Sur quelques cas spéciaux de la réaction de Grignard

par Henry Goudet et Henri Paillard.

(28. IV. 24.)

On a rarement utilisé, pour la synthèse de *Grignard*, les dérivés magnésiens de corps à fonctions multiples contenant dans leur molécule, outre l'atome d'halogène, un groupement susceptible de réagir avec un organo-magnésien: cétones, éthers ou amines halogénés, par exemple.

Nous avons cherché, par l'emploi de ces corps, à élargir le champ d'application de la synthèse de *Grignard*, espérant pouvoir éviter, par des mesures appropriées, des réactions secondaires intra- ou inter-moléculaires entre le groupement magnésien et le groupement cétonique, aminé, etc. contenu dans la même molécule.

Bien que nous ayons pu ainsi effectuer la synthèse de quelques composés non encore décrits, la méthode, dans son ensemble, s'est révélée peu féconde, surtout du fait qu'elle n'est guère susceptible de généralisation; en effet, nous avons observé que des composés de constitutions très voisines ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CII}_3$ par exemple) se comportaient de façons nettement différentes.

Nos expériences ont porté:

- a) sur la β -brométhyl-phthalimide et la β -brométhylamine,
- b) sur les chlorocétones.

a) 1^o — La β -brométhyl-phthalimide, traitée par le réactif de *Grignard*, même en grand excès, ne réagit que par un seul de ses groupes carbonyles, en donnant un composé du type I



Ce résultat est conforme aux expériences de *Sachs* et *Ludwig*¹⁾ sur les phthalimides substituées.

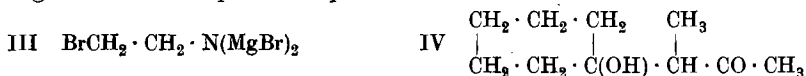
Nous avons vainement essayé de préparer le dérivé magnésien du composé I; malgré l'emploi de catalyseurs variés il ne s'est pas produit de réaction: le magnésium ne se dissout pas et le corps I reste inaltéré. La β -brométhyl-phthalimide ne réagit pas non plus avec le magnésium, ce que *Sachs* et *Ludwig*¹⁾ avaient déjà constaté.

¹⁾ *Sachs* et *Ludwig*, B. 37, 385 (1904).

Décomposé par l'eau, le corps I donne un alcool tertiaire (II); adoptant la nomenclature de *Sachs* et *Ludwig*, nous l'appellerons 2 (*β*-brométhyl)-3-oxy-3-phényl-1-isoindolinone.

2° — La *β*-brométhylamine, traitée, en solution éthérobenzénique, par un excès de bromure d'éthylmagnésium, donne le complexe III qui, en présence d'eau, régénère la *β*-brométhylamine.

Nous avons essayé de faire réagir le complexe III sur le magnésium, mais là encore, nous avons obtenu un résultat entièrement négatif: le magnésium n'est pas attaqué.



b) 1° — La monochloracétone nous a également donné des résultats négatifs: ce corps semble n'avoir aucune action sur le magnésium.

2° — L'*α*-chloréthyl-méthylcétone, par contre, attaque vivement le magnésium, à la condition d'amorcer la réaction avec du bromure d'éthyle et de l'iode en quantités pas trop faibles. En opérant en présence de cyclohexanone, on obtient, après décomposition par l'eau, un corps $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, auquel son mode de préparation assigne la constitution de la cétone-alcool tertiaire IV, produit normal de la réaction de la cyclohexanone sur le magnésien de l'*α*-chloréthyl-méthyl-cétone. Le rendement, très variable d'une expérience à l'autre, ne dépasse jamais 10% de la théorie.

Le corps $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ se comporte comme un dérivé saturé, et ne décolore pas les solutions de brome. Chauffé avec un excès de cet élément, en solution chloroformique, il réagit très lentement, en dégageant de l'acide bromhydrique, ce qui indique une substitution. Il se forme un dérivé fusible à 167° et se décomposant vers 173°. Le manque de substance nous a empêchés d'en faire une étude plus approfondie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

a) *Condensation de la β-brométhyl-phtalimide avec le bromure de phénylmagnésium.*

On prépare, par la méthode habituelle, une solution de bromure de phénylmagnésium (1 mol.) dans l'éther. On introduit ensuite une solution benzénique de *β*-brométhyl-phtalimide (1 mol.).

La condensation s'effectue avec formation d'un précipité rose; on chauffe 2 heures à l'ébullition, pour terminer la réaction, reprend par l'eau acidulée glacée, décante la couche éthérobenzénique que l'on abandonne à l'évaporation spontanée.

Il se dépose des houppes d'un blanc jaunâtre, qui présentent déjà un assez grand degré de pureté; seule la dernière fraction, obtenue par évaporation complète du solvant, renferme un peu de résine. Le rendement varie peu d'une expérience à l'autre: il atteint environ 82% de la théorie.

La 2-(*brométhyl*)-3-oxy-3-phényl-1-isoindolinone ainsi obtenue constitue des aiguilles blanches très solubles dans l'alcool, le chloroforme et l'acétone; pour l'analyse, elle a été séchée dans le vide après cinq recristallisations dans le benzène. Point de fusion corrigé: 179,5—180,5°.

0,1456 gr. subst. ont donné 0,3085 gr. CO₂ et 0,0569 gr. H₂O
 0,1388 gr. subst. ont donné 0,2948 gr. CO₂ et 0,0555 gr. H₂O
 0,1834 gr. subst. ont donné 0,1086 gr AgBr
 0,0162 gr. subst. dissous dans 0,1448 gr. de camphre¹⁾ ont donné un abaissement du pt. de fus. de 15°.

Calculé pour C ₁₆ H ₁₄ O ₂ NBr	C 57,83	H 4,19	Br 24,7%	Poids mol. 314
Trouvé	„ 57,78; 57,92	„ 4,48; 4,48	„ 25,2%	„ „ 298

La présence d'azote a été décelée qualitativement.

Solubilité. 100 gr. de benzène dissolvent 0,9 gr. de substance à 19°.

b) *Synthèse à partir de l'α-chloréthyl-méthylcétone.*

La cétone a été préparée par la méthode décrite par *Kling*²⁾. Pour effectuer la condensation, on introduit dans un ballon 25 gr. de cyclohexanone, 5 gr. de magnésium 0,2 gr. de chlorure mercurique et 100 cm³ d'éther absolu. On fait bouillir 2 heures pour amalgamer le magnésium, puis introduit, par une ampoule à brôme, en continuant de chauffer doucement, un mélange de 20 gr. d'α-chloréthyl-méthylcétone, 4 gr. de bromure d'éthyle et 1 gr. d'iode. Après un espace de temps variant d'une demi-heure à une demi-journée, une réaction assez vive se produit; on cesse alors de chauffer et laisse la réaction s'effectuer d'elle-même jusqu'à dissolution du métal. Après une nuit de repos, on refroidit extérieurement avec de la glace et verse dans le ballon, en agitant vivement, 150 cm³ d'acide acétique à 10%, également refroidi à 0°. On sépare et filtre la couche étherée, on la sèche sur du sulfate de sodium anhydre, chasse l'éther et soumet le résidu à la distillation sous pression réduite, dans un courant d'acide carbonique.

Le liquide qui passe jusqu'à 120° sous 40 mm. contient de la cyclohexanone n'ayant pas réagi, et de l'éthylcyclohexanol (provenant de l'action du bromure d'éthyle sur la cyclohexanone); nous ne l'avons pas étudié d'une façon approfondie.

Le résidu de la distillation, noirâtre, est traité par l'éther acétique en excès, dans lequel il se dissout. La liqueur, maintenue dans un dessiccateur à vide abandonne au bout de quelques jours des cristaux verdâtres que l'on filtre et lave avec du bromure d'éthyle, dans lequel ils sont peu solubles.

On les purifie par des recristallisations répétées dans l'éther acétique, ce qui ne va pas sans pertes. On peut diminuer celles-ci en effectuant la purification par sublimation sous 20—30 mm., à 115° environ. Il se forme alors de très jolies aiguilles blanches, fondant à 123—124°, et ne contenant pas d'halogène.

0,1500 gr. subst. ont donné 0,3899 gr. CO₂ et 0,1459 gr. H₂O
 0,1479 gr. subst. ont donné 0,3846 gr. CO₂ et 0,1444 gr. H₂O
 0,012 gr. subst., dissous dans 0,102 gr. de camphre, ont donné un abaissement du pt. de fus. de 29°.

Calculé pour C ₁₀ H ₁₈ O ₂	C 70,59	H 10,59%	Poids mol. 170
Trouvé	„ 70,90; 70,95	„ 10,81; 10,84%	„ „ 163

Le corps C₁₀H₁₈O₂ est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et d'autres solvants organiques.

Laboratoire de chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, février 1924.

¹⁾ *K. Rast*, B. 55, 1051 (1922).

²⁾ *Kling*, A. ch. [8] 5, 538 (1905).

La coagulation de l'argile et les phénomènes de permutation et d'hydratation¹⁾

par R. Gallay.

(28. IV. 24.)

Mis en présence d'une solution saline, le sol, en particulier le sol argileux, échange en quantité équivalente et suivant les lois de l'action de masse les cations des bases absorbées contre les cations des sels en solution. Cette propriété des terres connue sous le nom de permutation ou déplacement des bases fut étudiée pour elle même dans un grand nombre de travaux remarquables; elle ne le fut jamais encore dans ses rapports avec le phénomène de la coagulation. Il devait s'agir de déterminer si la coagulation de l'argile, colloïde électronégatif, ne pouvait pas aussi bien avoir comme point de départ l'action des cations libérés par permutation que celle des cations du sel ajouté, et si, par exemple, un sel de métal bivalent ne pouvait pas, par suite de l'absorption des cations bivalents et de leur remplacement par des cations monovalents, perdre une partie de son efficacité propre, inversement si les sels de métaux monovalents ne devaient pas une partie de leur pouvoir flocculant aux cations bivalents libérés. En d'autres termes il fallait rechercher si la nature de l'argile, la qualité des bases absorbées, n'était pas susceptible de faire fluctuer le pouvoir flocculant de l'électrolyte employé. Afin de solutionner le problème, ce qui n'était possible qu'en connaissant exactement la composition des bases absorbées, il fut préparé une série de terres, terres de calcium, de potassium, de sodium, d'ammonium, terres qui ne pouvaient libérer par suite de permutation que des ions de Ca^{++} , de K^+ , de Na^+ , ou de NH_4^+ . Ces différentes terres étudiées par le moyen de l'ultramicroscopie, de la viscosimétrie et de l'appareil *Wiegner* pour l'analyse mécanique des sols permirent de reconnaître les relations suivantes.

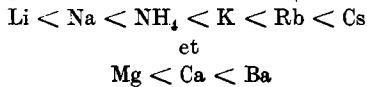
a) Pour une même terre et pour une même concentration de la suspension les cations bivalents ont toujours un pouvoir flocculant supérieur à celui des cations monovalents; cela est d'autant plus vrai que la suspension de terre est plus diluée et que l'influence des cations déplacés se fait par conséquent moins fortement sentir. Il est intéressant de remarquer que l'influence de la dilution des suspensions sur la vitesse de la coagulation, étudiée par *H. R. Kruyt* et *van der Speck*²⁾ sur un autre colloïde, le trisulfure d'arsenic, peut amener à de semblables

¹⁾ Ce travail constitue l'exposé des parties essentielles d'une thèse effectuée sous la direction de M. le prof. Dr. *G. Wiegner* et présentée dernièrement à l'École polytechnique fédérale.

²⁾ *H. R. Kruyt* et *van der Speck*, *Z. Koll.* **25**, 1—20 (1919).

que très indirectement mention dans la littérature par la citation de faits qui en sont la conséquence fit l'objet d'une étude spéciale. Nous relevons ici quelques uns des principaux résultats:

a) Le pouvoir flocculant des électrolytes croit pour un même anion du lithium au caesium et du magnésium au baryum suivant l'ordre des séries lyphobes



Les cations les plus hydratés ou, pour reprendre l'expression créée par *Born*¹⁾ et *Lorenz*²⁾ pour les besoins de leur nouvelle théorie de l'hydratation, les cations qui ont le rayon électrodynamique le plus grand, ont le plus faible pouvoir flocculant en même temps que le plus faible pouvoir de déplacement³⁾.

L'ordre de progression du pouvoir flocculant des cations bivalents est inverse quand il s'agit d'une terre de métal monovalent. Le cation qui a le pouvoir flocculant le plus marqué est celui qui déplace le moins facilement les cations monovalents absorbés, c'est-à-dire donc, celui qui est le plus hydraté. Cette relation est encore observée pour d'autres colloïdes, le trisulfure d'arsenic, où elle milite encore en faveur d'un phénomène de permutation.

b) La viscosité du coagulum, l'hydratation des flocons, sont d'autant moins grandes que les ions absorbés sont moins hydratés et que les ions du liquide intermicellaire le sont eux-mêmes davantage. Le sol de sodium donne des flocons beaucoup plus hydratés que les sols de calcium, de potassium et d'ammonium. La viscosité est la plus forte quand le sol de sodium est coagulé par le cation le moins hydraté (Cs⁺). Le coagulum de la terre de calcium est le moins visqueux, celui dont les flocons emprisonnent le moins d'eau pour cette raison présumée que le nombre des cations bivalents absorbés est deux fois plus petit que celui des cations monovalents.

Cette hydratation différente des particules et flocons d'argile ne peut manquer de jouer dans le régime des sols un rôle de première importance. Elle explique notamment l'influence favorable des sels de calcium et l'influence pernicieuse des sels de sodium, sur la structure physique des sels.

Ecoles et stations agricoles de Marcelin sur Morges.

¹⁾ *M. Born*, *Ztschr. f. Phys.* **1**, 221 (1920).

²⁾ *R. Lorenz*, *Z. El. Ch.* **26**, 424 (1920).

³⁾ *Rothmund et Kornfeld*, *Z. an. Ch.* **103**, 130—140 (1918); **108**, 215—225 (1919).

Quelques dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone et synthèse de la dinaphtaline-anthracène-diquinone

par Henri de Diesbach et Victor Schmidt.

(30. IV. 24.)

Nous avons dans une précédente publication¹⁾ indiqué une synthèse simple de l'acide pyromellithique. Celle-ci consistait à échanger dans le mélange des dibromo-xylènes symétriques, que l'on obtient par bromation du xylène technique, les atomes de brome par des groupements cyanogènes. Les dinitriles obtenus donnaient, par saponification, un mélange des acides α - et β -cumidiniques, qui, par oxydation au permanganate de potassium en solution alcaline fournissaient de l'acide pyromellithique. Nous isolions cet acide par précipitation comme sel de calcium ou comme sel de plomb. Nous avons constaté depuis que cette transformation est inutile. En évaporant la solution oxydée qui contient l'acide pyromellithique à petit volume, puis acidulant fortement avec de l'acide chlorhydrique on obtient la presque totalité de l'acide cristallisant par refroidissement. Les eaux-mères peuvent être évaporées à siccité et les dernières traces de l'acide pyromellithique peuvent être séparées au moyen d'alcool des sels inorganiques.

Cette méthode pratique semble nous autoriser à étudier quelques dérivés de l'acide pyromellithique. Parmi ces dérivés, les produits de condensation de cet acide avec le benzène et ses dérivés qui servent de point de départ pour la préparation des dinaphtanthracène-diquinones éveillèrent notre intérêt. *E. Philippi* a, en 1911 déjà, effectué cette élégante synthèse²⁾; il a, ces dernières années, préparé de la même manière différents dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone. Cet auteur avait rencontré quelques difficultés dans la préparation de ces composés. Ainsi il ne put arriver à obtenir en partant du produit de condensation de l'anhydride pyromellithique et du toluène, par déshydratation interne une diméthyl-dinaphtanthracène-diquinone³⁾. Dans une autre étude⁴⁾ *Philippi* constate que seuls les produits préparés par condensation de l'anhydride pyromellithique avec un dérivé p-disubstitué du benzène ont tendance à former, par perte de deux molécules d'eau, des dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone. Cette règle nous sembla ne pas devoir être absolue, aussi avons-nous repris ces essais. Nous avons constaté, qu'il est parfaitement possible d'obtenir des dinaphtanthracène-diquinones substituées, sans restriction de position, si l'on se sert d'acide sulfurique de 90—92% à haute température

¹⁾ *Helv.* **6**, 549 (1923).

³⁾ *M.* **34**, 701 (1913).

²⁾ *M.* **32**, 634 (1911).

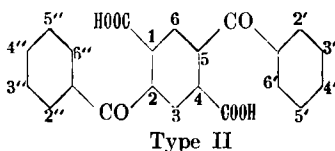
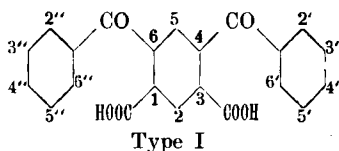
⁴⁾ *M.* **43**, 620 (1923).

(180—220°). Ces méthodes ont déjà été employées avec succès dans la préparation des anthraquinones substituées en partant des acides benzoyl-benzoïques substitués.

Nous avons soumis à nos essais les produits de condensation de l'anhydride pyromellithique avec le toluène, déjà décrits par *Philippi*¹⁾, puis avec l'ortho- et le para-chlorotoluène.

Nous avons de même condensé l'anhydride pyromellithique avec la naphthaline. La condensation s'est bien effectuée, par contre la condensation interne des produits obtenus a présenté quelques difficultés, l'emploi de l'acide sulfurique provoquant la formation d'un dérivé monosulfonique. Par contre, nous sommes arrivés au but en employant le pentoxyde de phosphore comme moyen déshydratant.

La préparation de ces différents produits donne naissance à différents isomères. *Philippi*¹⁾ a déjà constaté que lorsque l'on condense l'anhydride pyromellithique avec le benzène ou ses dérivés, on obtient deux isomères, dont l'un, qui se trouve généralement en plus grande quantité, est plus soluble et a un point de fusion plus bas que l'autre. Nous appellerons le premier acide type I et le second type II; leurs formules sont:



Dans les condensations de l'anhydride phtalique avec le toluène et ses dérivés, on admet généralement que l'attaque se fait en position para par rapport au groupement méthyle et en ortho, si la position para est occupée. Nous admettons ici la même règle. En conséquence nous avons

I. Condensation avec le toluène.

Type I. Acide 4,6-(4',4''-diméthyl-dibenzoyl)benzène-1,3-dicarbonique (A).

Type II. Acide 2,5-(4',4''-diméthyl-dibenzoyl)benzène-1,4-dicarbonique (B).

Ces deux acides ont été décrits par *Philippi*¹⁾.

II. Condensation avec l'o-chlorotoluène.

Type I. Acide 4,6-(4',4''-diméthyl-3',3''-dichloro-dibenzoyl)-benzène-1,3-dicarbonique (p. de f. 302°) (C).

Type II. Acide 2,5-(4',4''-diméthyl-3',3''-dichloro-dibenzoyl)-benzène-1,4-dicarbonique (p. de f. 315°) (D).

¹⁾ loc. cit.

III. Condensation avec le p-chlorotoluène.

Type I. Acide 4,6-(2',2''-diméthyl-5',5''-dichloro-dibenzoyl)-benzène-1,3-dicarbonique (p. de f. 313^o) (E).

Type II. Acide 2,5-(2',2''-diméthyl-5',5''-dichloro-dibenzoyl)-benzène-1,4-dicarbonique (p. de f. 325^o) (F).

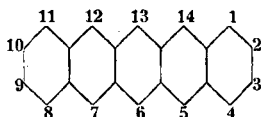
Ces acides ont aussi été caractérisés par leurs éthers diméthyliques.

Lorsque l'on soumet ces acides à l'action de l'acide sulfurique dans les conditions indiquées, chaque acide ne peut donner qu'un seul dérivé de la dinaphtanthracène-diquinone.

Seuls les produits de condensation de l'anhydride pyromellithique avec l'o-chlorotoluène peuvent faire exception. En effet, la fermeture du noyau par déshydratation interne peut se faire dans deux sens, de sorte que l'un ou les deux atomes de chlore se trouveraient placés en position 1 par rapport au groupement cétonique. Ainsi la condensation interne de l'acide 4'-méthyl-3'-chloro-diphénylcétone-2-carbonique conduit à un mélange de 2-méthyl-3-chloro-anthraquinone et de 2-méthyl-1-chloro-anthraquinone, ce dernier en très petite quantité il est vrai¹⁾. Nous n'avons cependant pu constater ce second mode de condensation dans l'étude de nos produits. La présence d'un atome de chlore en position 1 par rapport au groupement cétonique est facilement reconnaissable en ce que, chauffé avec de la toluidine, de l'acétate de soude et un sel cuivreux, le produit échange son atome de chlore contre le radical amino-arylique. Or, les produits dérivant de l'o-chlorotoluène n'ont pas donné cette réaction, tandis que les produits dérivant du p-chlorotoluène, où les atomes de chlore sont en position 1, subissent une modification.

Ceci nous prouve que les acides dérivant de l'o-chlorotoluène ne donnent chacun qu'un seul dérivé de la naphtanthracène-diquinone.

Les dinaphtanthracène-diquinones substituées seront dans ce travail désignées d'après le schéma ordinaire.



L'acide A doit donner la 2,10-diméthyl-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (G).

L'acide B, la 2,9-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (H).

L'acide C, la 2,10-diméthyl-3,9-dichloro-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (I).

L'acide D, la 2,9-diméthyl-3,10-dichloro-naphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (K).

L'acide E, la 1,11-diméthyl-4,8-dichloro-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (L)

et l'acide F, la 1,8-diméthyl-4,11-dichloro-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (M).

¹⁾ D.R.P. 205 218.

Ces différents produits, sauf les produits H et M, ont été préparés, soit en effectuant la condensation avec les acides purs, soit en séparant les deux isomères après condensation.

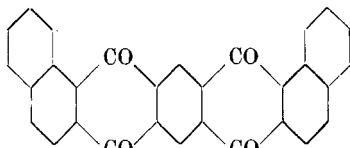
En ce qui concerne la condensation de l'anhydride pyromellithique avec la naphthaline, nous avons effectué cette opération en solution benzénique comme on le fait pour la préparation de l'acide naphthoyl-benzoïque. On obtient également deux isomères auxquels nous donnons par analogie une formule correspondant à celle de l'acide naphthoyl-benzoïque, soit

type I. acide 4,6-(1',1''-dinaphtoyl)benzène-1,3-dicarbonique (p. de f. 302°) (N),

type II. acide 2,5-(1',1''-dinaphtoyl) benzène-1,4-dicarbonique (p. de f. 316°) (O).

Chacun de ces acides donne par condensation interne un dérivé différent. Nous savons par les travaux de *Scholl*¹⁾, que la naphthantraquinone a une structure angulaire, puisqu'elle donne par oxydation de l'acide anthraquinone-1,2-dicarbonique. Ce sera ici le même cas, ce qui explique la présence de deux isomères. Quand à leur désignation on devrait appeler ces nouveaux complexes diphénanthr-anthracène-diquinones, ou bien, d'après *Stelzner*, dinaphtalino-anthracène-diquinones biangulaires, en désignant par *σνν* et *αντι* les positions respectives des noyaux. Nous préférons, pour garder la numérotation des atomes de carbone utilisée dans les produits décrits précédemment, les nommer dibenzolo-dinaphtanthracènes.

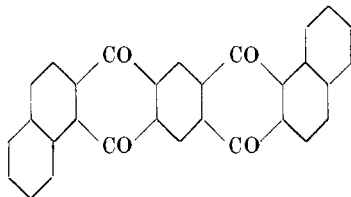
L'acide N donne



1,2,10,11-dibenzolo-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (P) ou d'après *Stelzner*,

2,3,6,7-dinaphtalino-anthracène-1,4,5,8-diquinone *σνν* biangulaire.

L'acide O donne



1,2,8,9-dibenzolo-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (Q), ou d'après *Stelzner*,

2,3,6,7-dinaphtalino-anthracène-1,4,5,8-diquinone *αντι*-biangulaire.

¹⁾ B. 44, 2994 (1911).

Les difficultés de préparation de ces dérivés ne nous ont pas encore permis de préparer par réduction les carbures d'hydrogène correspondants.

De même des essais pour obtenir des dérivés analogues en remplaçant la naphthaline par la tétrahydro-naphthaline n'ont pas conduit au but.

CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE PYROMELLITHIQUE
AVEC LE TOLUÈNE.

Cette condensation a été effectuée d'après *Philippi*¹⁾; on obtient deux acides A et B (page 645) dont le premier est en beaucoup plus grande quantité. Nous les avons aussi caractérisés par leurs éthers diméthyliques. On prépare ces éthers en traitant le mélange des deux acides en solution d'alcool méthylique bouillant par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Les éthers cristallisent par refroidissement et peuvent être séparés par leur solubilité différente dans l'alcool éthylique. L'éther le plus soluble correspond à l'acide le plus soluble, soit du type I (A); il fond à 194—195°

0,1004 gr. subst. ont donné 0,2664 gr. CO₂ et 0,0470 gr. H₂O
Calculé pour C₂₆H₂₂O₆ C 72,55 H 5,11%
Trouvé „ 72,39 „ 5,23%

L'éther le moins soluble correspond à l'acide le moins soluble soit du type II (B); il fond à 203°

0,0773 gr. subst. ont donné 0,2062 gr. CO₂ et 0,0385 gr. H₂O
Calculé pour C₂₆H₂₂O₆ C 72,55 H 5,11%
Trouvé „ 72,77 „ 5,57%

2,10-diméthyl-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (G).

On chauffe 60 gr. d'acide sulfurique à 90% à 180°. On y jette, soit 2 gr. du mélange des acides isomères A et B, soit de l'acide A seul. On maintient 3 minutes à la température de 180° en ayant soin de ne dépasser en aucun cas 185°. On coule dans l'eau, filtre, lave, cuit avec du carbonate de soude, filtre et lave à nouveau et l'on sèche. Le produit est cristallisé dans l'acide acétique ou le nitrobenzène. Le rendement est assez mauvais. Le produit forme des aiguilles brunâtres qui ne fondent pas encore à 350°. Sa cuve d'hydrosulfite est brune, virant au bleu à l'air.

0,1144 gr. subst. ont donné 0,3288 gr. CO₂ et 0,0370 gr. H₂O
Calculé pour C₂₄H₁₄O₄ C 78,68 H 3,82%
Trouvé „ 78,41 „ 3,62%

L'isomère (B page 646) n'a pas pu être obtenu en assez grande quantité pour une analyse.

CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE PYROMELLITHIQUE AVEC
L'O-CHLOROTOLUÈNE.

On ajoute à un mélange de 5 gr. d'anhydride pyromellithique et de 34 gr. d'o-chlorotoluène, 15 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé.

¹⁾ loc. cit.

On porte lentement la température à 135° et maintient 6 heures à cette température. On décompose après refroidissement par de l'acide chlorhydrique dilué, on distille le chlorotoluène en excès à la vapeur d'eau. Le résidu est repris par une solution diluée de carbonate de soude, et l'on précipite de la solution alcaline filtrée le mélange des deux acides (C et D p. 645) par l'acide chlorhydrique.

Ce mélange est très soluble dans l'alcool, l'acétone ou l'éther. Par contre, on peut séparer les isomères par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique, dans lequel, comme nous l'avons dit, l'acide du type I est le plus soluble. Le rendement est de 82% de la théorie.

L'acide 4,6-(4',4''-diméthyl-3',3''-dichloro-dibenzoyl)-benzène-1,3-dicarbonique fond à 302°.

0,1034 gr. subst. ont donné	0,2324 gr. CO ₂	et	0,0356 gr. H ₂ O
0,2038 gr. subst. ont donné	0,1222 gr. AgCl		
Calculé pour C ₂₄ H ₁₆ O ₆ Cl ₂	C 61,15	H 3,39	Cl 15,00%
Trouvé	„ 61,32	„ 3,85	„ 14,83%

L'acide 2,5-(4',4''-diméthyl-3',3''-dichloro-dibenzoyl)benzène-1,4-dicarbonique fond à 315°.

0,1622 gr. subst. ont donné	0,3630 gr. CO ₂	et	0,0503 gr. H ₂ O
0,1864 gr. subst. ont donné	0,1120 gr. AgCl		
Calculé pour C ₂₄ H ₁₆ O ₆ Cl ₂	C 61,15	H 3,39	Cl 15,00%
Trouvé	„ 61,05	„ 3,47	„ 14,86%

Chaque acide a été caractérisé par son éther diméthylque préparé comme d'habitude.

L'éther de l'acide du type I fondant à 302° (C) donne un éther fondant à 234—235°

0,0648 gr. subst. ont donné	0,1480 gr. CO ₂	et	0,0210 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₆ H ₂₀ O ₆ Cl ₂	C 62,53	H 4,00%	
Trouvé	„ 62,39	„ 3,62%	

L'éther de l'acide fondant à 315° (D) cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fondant à 241°

0,1809 gr. subst. ont donné	0,4160 gr. CO ₂	et	0,0674 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₆ H ₂₀ O ₆ Cl ₂	C 62,53	H 4,00%	
Trouvé	„ 62,73	„ 4,16%	

2,10-diméthyl-3,9-dichloro-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (I) et 2,9-diméthyl-3,10-dichloro-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (K).

On prépare ces deux produits en jetant l'acide de départ dans de l'acide sulfurique à 90% chauffé à 180°. Le rendement est de 40% de la théorie environ. Si l'on s'est servi d'acide brut, soit du mélange des isomères, il faut séparer les diquinones isomères en extrayant le produit au nitrobenzène. Les premières extractions donnent un produit brun-grisâtre, se décomposant au-dessus de 320° sans fondre: diquinone I correspondant à l'acide C

0,1098 gr. subst. ont donné	0,2662 gr. CO ₂	et	0,0306 H ₂ O
0,1788 gr. subst. ont donné	0,1190 gr. AgCl		
Calculé pour C ₂₄ H ₁₂ O ₄ Cl ₂	C 66,21	H 2,75	Cl 16,32%
Trouvé	„ 66,14	„ 3,13	„ 16,40%

Les extractions suivantes au nitrobenzène donnent un produit grisâtre, ne fondant pas encore au-dessus de 350°. C'est la diquinone K correspondant à l'acide D.

0,1466 gr. subst. ont donné	0,3552 gr. CO ₂	et	0,0379 gr. H ₂ O
0,2002 gr. subst. ont donné	0,1315 gr. AgCl		
Calculé pour C ₂₄ H ₁₂ O ₄ Cl ₂	C 66,21	H 2,75	Cl 16,32%
Trouvé	„ 66,10	„ 2,89	„ 16,25%

Les deux diquinones donnent en solution alcaline d'hydrosulfite la cuve caractéristique de cette classe, soit brun-clair, virant au bleu en présence de l'air, par formation d'un sel de sodium peu soluble.

CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE PYROMELLITHIQUE AVEC LE P-CHLORO-TOLUÈNE.

Cette condensation s'effectue absolument de la manière que nous avons indiqué pour l'o-chlorotoluène (p. 648). On purifie les acides bruts en les dissolvant dans une grande quantité d'eau chaude et en évaporant cette solution à petit volume. On sépare ensuite les isomères par cristallisation fractionnée dans l'acide acétique.

L'acide de type I fond à 313°, c'est l'acide 4,6-(2',2''-diméthyl-5',5''-dichloro-dibenzoyl)benzène-1,3-dicarbonique (E).

0,1414 gr. subst. ont donné	0,3160 gr. CO ₂	et	0,0478 gr. H ₂ O
0,2080 gr. subst. ont donné	0,1242 gr. AgCl		
Calculé pour C ₂₄ H ₁₆ O ₆ Cl ₂	C 61,15	H 3,39	Cl 15,00%
Trouvé	„ 60,97	„ 3,78	„ 14,77%

L'éther diméthylrique de cet acide, préparé de la façon ordinaire, fond à 164—165°.

0,1230 gr. subst. ont donné	0,2813 gr. CO ₂	et	0,0396 gr. HO ₂
Calculé pour C ₂₆ H ₂₀ O ₆ Cl ₂	C 62,53	H 4,00%	
Trouvé	„ 62,39	„ 3,60%	

L'acide du type II fond à 325°. C'est l'acide 2,5-(2',2''-diméthyl-5',5''-dichloro-dibenzoyl)benzène-1,4-dicarbonique (F).

0,1258 gr. subst. ont donné	0,2890 gr. CO ₂	et	0,0434 gr. H ₂ O
0,2568 gr. subst. ont donné	0,1578 gr. AgCl		
Calculé pour C ₂₄ H ₁₆ O ₆ Cl ₂	C 61,15	H 3,39	Cl 15,00%
Trouvé	„ 61,21	„ 3,75	„ 15,2%

Son éther diméthylrique fond à 182°.

0,1004 gr. subst. ont donné	0,2294 gr. CO ₂	et	0,0378 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₂₆ H ₂₀ O ₆ Cl ₂	C 62,53	H 4,00%	
Trouvé	„ 62,33	„ 4,21%	

1,11-diméthyl-4,8-dichloro-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (L).

Dans le mélange des acides de la préparation précédente, l'acide de type II (F) ne se trouve qu'en très petite quantité. Si l'on chauffe l'acide brut à 180° avec de l'acide sulfurique concentré à 90% comme lorsque l'on emploie l'acide pur de type I (E), on n'obtient qu'un seul isomère. L'opération se fait comme nous l'avons déjà indiqué. On cristallise dans l'acide acétique. La diquinone forme de petites aiguilles

jaunâtres, fondant vers 270° avec décomposition. Sa cuve d'hydrosulfite est brune, virant au bleu à l'air. Le rendement de l'opération est mauvais, de 20% environ.

Les petites quantités de l'acide (F) que nous possédions ne nous ont pas permis dans ces conditions la préparation de la diquinone isomère (M).

0,1452 gr. subst. ont donné 0,3538 gr. CO₂ et 0,0382 gr. H₂O
 Calculé pour C₂₄H₁₂O₄Cl₁ C 66,21 H 2,75%
 Trouvé „ 66,47 „ 2,94%

CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE PYROMELLITHIQUE AVEC
 LA NAPHTALINE.

On ajoute à une suspension de 15 gr. d'anhydride pyromellithique et de 21 gr. de naphthaline dans 350 cm³. de benzène chauffés à 30°, peu à peu 30 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On maintient 5 heures à cette température, élève celle-ci à 55—60° et maintient de nouveau 5 heures à cette température. On décompose, après refroidissement, par l'acide chlorhydrique dilué, distille à la vapeur d'eau le benzène et la naphthaline et l'on essore le résidu. On le reprend par une solution diluée et bouillante de carbonate de soude et précipite le mélange d'acides par l'acide chlorhydrique. On cuit cet acide brut avec une grande quantité d'eau, filtre de quelques impuretés huileuses et évapore la solution à petit volume. Le mélange des acides se dépose. On peut séparer les isomères par cristallisation fractionnée dans l'eau, l'acide acétique et l'alcool employés successivement.

L'acide de type I fond à 302°. C'est l'acide 4,6-(1',1''-dinaphtoyl)-benzène-1,3-dicarbonique (N). Il cristallise avec une ou deux molécules d'eau, suivant le cas et ne perd cette eau qu'à 160°. Son éther diméthylque fond à 205°.

0,1374 gr. de subst. perdent 0,0100 gr. H₂O
 Calculé pour 2H₂O 7,05% Trouvé 7,27%
 0,2104 gr. subst. perdent 0,0060 gr. H₂O
 Calculé pour 1H₂O 3,66% Trouvé 3,79%
 Analyse du produit séché à 160°

0,1999 gr. subst. ont donné 0,3330 gr. CO₂ et 0,0395 gr. H₂O
 Calculé pour C₃₀H₁₈O₆ C 75,94 H 3,79%
 Trouvé „ 75,77 „ 3,68%

L'acide de type II (O) fond à 316°. C'est l'acide 2,5-(1',1''-dinaphtoyl)benzène-1,4-dicarbonique.

0,1300 gr. subst. ont donné 0,3613 gr. CO₂ et 0,0423 gr. H₂O
 Calculé pour C₃₀H₁₈O₆ C 75,94 H 3,79%
 Trouvé „ 75,82 „ 3,64%

Dibenzolo-dinaphtanthracène-diquinones (P et Q).

On mélange intimement 6 gr. du mélange des acides précédents N et O avec 60 gr. de pentoxyde de phosphore dans un large tube à essai. On place ce tube dans un bain d'huile chauffé à 300—310°. La masse se ramollit et prend une teinte brun-gris. Après 6—8 minutes

on retire, avant que la masse ne devienne noire. On cuit la masse avec de la soude et lave abondamment. On sèche et on extrait avec beaucoup d'acide acétique glacial. Cette première extraction donne par refroidissement des aiguilles rouge-brique qui se décomposent sans fondre vers 320°. Par évaporation de l'eau-mère on obtient encore une certaine quantité du même produit. On extrait encore plusieurs fois le produit de réaction avec de l'acide acétique glacial et on évapore ces solutions.

Si l'on cristallise le produit obtenu de la sorte, dans le nitrobenzène, on obtient des aiguilles d'une couleur un peu plus claire que les précédentes. Ces aiguilles ne sont pas encore changées à 360°.

Pour identifier ces deux isomères nous avons effectué la même opération avec les acides purifiés N et O. L'acide N nous a donné le produit se décomposant à 320° et l'acide O le produit encore inchangé à 360°, d'où leur constitution est déterminée. Le produit se décomposant à 320° est donc la 1,2,10,11-dibenzolo-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (P) (formule p. 647).

0,0974 gr. subst. ont donné	0,2936 gr. CO ₂	et	0,0318 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₃₀ H ₁₄ O ₄	C 82,19	H 3,19%	
Trouvé	„ 82,20	„ 3,65%	

Le produit inchangé à 360° est la 1,2,8,9-dibenzolo-dinaphtanthracène-5,7,12,14-diquinone (Q) (formule p. 647)

0,1136 gr. subst. ont donné	0,3415 gr. CO ₂	et	0,0358 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₃₀ H ₁₄ O ₄	C 82,19	H 3,19%	
Trouvé	„ 82,01	„ 3,52%	

Tant que les isomères ne sont pas bien séparés, on obtient un produit fondant de 295—325° avec décomposition et donnant des résultats d'analyse exacts.

Toutes ces combustions doivent être effectuées dans un mélange de bichromate de potassium et de chromate de plomb, et dans un courant d'oxygène.

Les propriétés de ces deux nouvelles diquinones diffèrent quelque peu des propriétés des diquinones décrites jusqu'ici. Leur cuve d'hydrosulfite n'est pas brune, mais d'un beau violet. Cette cuve ne s'oxyde pas en bleu, mais en vert pâle. Tandis que les cuves d'hydrosulfite des diquinones décrites, versées sur un papier filtre, colorent celui-ci en bleu, couleur qui reste stable, nos nouveaux dérivés colorent le papier en vert et cette couleur vire au bout de quelques heures au jaune orange. Il semble donc que les produits de réduction n'ont ici pas la même stabilité.

Si l'on essaie d'effectuer la condensation dans l'acide sulfurique concentré au lieu d'employer le pentoxyde de phosphore, on constate les faits suivants: Le produit est soluble dans l'eau, preuve de sulfonation, mais il donne la même cuve violette que le produit non sulfoné, couleur virant à l'air au vert. On peut précipiter le produit de réaction de la solution aqueuse par adjonction d'acide minéral. Si l'on a effectué

la condensation à haute température, 180° par exemple, le produit est rouge, et se dissout dans les alcalis avec une couleur verte, preuve qu'il y a eu réduction. Si la condensation a été effectuée vers 100—120°, le produit est jaune et se dissout en brun sale dans les alcalis. En traitant la solution alcaline obtenue par l'une ou l'autre méthode à 50° par de l'hypochlorite de soude, la solution devient jaune clair. On précipite alors l'acide par adjonction d'acide chlorhydrique, essore, le redissout dans la potasse et précipite le sel par du chlorure de potassium. Ce sel cristallisé de l'alcool dilué, montre à l'analyse que l'on est en présence d'un produit monosulfoné.

0,1712 gr. subst. ont donné	0,0290 gr. K ₂ SO ₄
Calculé pour C ₃₀ H ₁₃ O ₇ SK:	K 7,03 %
Trouvé	„ 7,60 %

CONDENSATION DE L'ANHYDRIDE PYROMELLITHIQUE AVEC LA TÉTRAHYDRO-NAPHTALINE (TÉTRALINE).

Dans un mélange de 11 gr. d'anhydride pyromellithique, de 20 gr. de tétrahydro-naphtaline et 300 gr. de benzène, on introduit en portions de 5 gr. 30 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. On chauffe ensuite à 60—70° et maintient 6—8 heures à cette température. On décompose après refroidissement par de l'acide chlorhydrique dilué, distille à la vapeur d'eau, essore le résidu et le dissout dans une solution de carbonate de soude à l'ébullition. Par adjonction d'acide chlorhydrique à cette solution, on obtient 21 gr. d'acide brut. On le cristallise dans l'acide acétique puis dans l'alcool. L'acide obtenu fond à 289—290°. Nous n'avons pu isoler un second isomère. Aussi croyons-nous que la condensation s'est faite uniquement d'après le type I, qui se trouve dans ces condensations toujours en plus grande quantité.

Nous aurions ainsi l'acide 4,6-(2',2''-ditétrahydro-dinaphtoyl)-benzène-1,3-dicarbonique.

0,1580 gr. subst. ont donné	0,4312 gr. CO ₂ et	0,0800 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₃₀ H ₂₀ O ₈	C 74,68	H 5,39%
Trouvé	„ 74,45	„ 5,66%

L'acide sulfurique, soit concentré, soit fumant à la température de 100°, ou bien l'acide sulfurique de 90% à 150—180°, ont pour effet d'oxyder le produit, ce qui se remarque à un fort dégagement de gaz sulfureux. Ceci est d'autant plus extraordinaire que le produit préparé par condensation de l'anhydride phtalique et la tétrahydro-naphtaline, donne d'après *Schröter*¹⁾ très facilement deux tétrahydro-naphtanthraquinones isomères. De même, le pentoxyde de phosphore ne nous a pas donné de résultat comme moyen déshydratant.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg en Suisse.

¹⁾ B. 54, 2244 (1921).

Die Konstitution des Curcumons aus dem Curcuma-öl

von H. Rupe und Fr. Wiederkehr.

(2. V. 24.)

Das Curcuma-öl aus dem Rhizom von *Curcuma longa* ist zuerst im Jahre 1882 von *Jackson* und *Mencke*¹⁾ untersucht worden; sie fanden darin ein Öl von den Eigenschaften eines Alkohols, das Turmerol von der Formel $C_{13}H_{18}O$ oder $C_{14}H_{22}O$. Die Oxydation dieses Körpers mit Permanganat lieferte ihnen die Turmerinsäure, $C_{11}H_{14}O_2$, und die Apoturmerinsäure, $C_{11}H_{12}O_4$.

Gemeinsam mit *Lucksch* und *Steinbach*²⁾ begann der Eine von uns 1909 die Bearbeitung des Curcuma-öls. Es gelang nicht, das Turmerol von *Jackson* und *Mencke* zu isolieren, dafür erhielten wir beim Kochen des Curcuma-öls mit Alkalilauge einen wohldefinierten Körper, dem wir auf Grund unserer Analysen die Formel $C_{13}H_{18}O$ erteilten und den wir „Curcemon“ nannten. Die Ketonnatur des Körpers wurde durch Semicarbazon, Oxim und Phenylhydrazon erhärtet; mit Benzaldehyd entstand aus ihm eine schön krystallisierende Benzylidenverbindung. Dass dieses Keton die Gruppe $-CO-CH_3$ enthält, konnte dadurch festgestellt werden, dass es mit Natriumhypobromit glatt zu einer Säure oxydiert werden konnte, der Curcumasäure, $C_{12}H_{16}O_2$ ³⁾. Andererseits lieferte die Oxydation mit Kaliumpermanganat in verhältnismässig reichlicher Menge p-Methyl-acetophenon (Formel I, s. u.). Daneben wurde noch eine zweite Säure erhalten, die wir damals aber noch nicht rein in Händen hatten, und deren Bruttoformel wir nicht genau feststellen konnten. (Es war die weiter unten im experimentellen Teil beschriebene Dicarbonsäure.) Auf Grund dieser Spaltlinge glaubten wir, der Curcumasäure die Formel (IIa) einer 3-p-Tolyl-3-methylbuttersäure geben zu können. Es gelang, diese Säure synthetisch⁴⁾ darzustellen, ausgehend vom Toluol und der Bernsteinsäure⁵⁾. Obgleich diese im Schmelzpunkt, Löslichkeit und Geruch sehr der Curcumasäure glich, so wichen doch die Eigenschaften ihrer Ester, Salze, des p-Toluidin- und Anilinderivates so weit von denen der Curcumasäure ab, dass diese Körper zweifellos nicht identisch sein konnten. So weit waren die Dinge gediehen, als Hr. *Steinbach* plötzlich starb⁶⁾. Die Arbeit blieb dann längere Zeit liegen, besonders auch deshalb, weil während des Krieges kein Curcuma-öl zu erhalten war, immerhin sind in der Zwischenzeit von den Herren *J. Bürgin* und *H. Steiger* grössere synthetische Arbeiten ausgeführt worden⁷⁾, welche die Darstellung einer Anzahl von alkylierten Zimt- und Hydrozimsäuren zum Ziele hatten, da wir es eine Zeitlang für möglich hielten, dass die Curcumasäure in die Reihe der alkylierten Hydrozimsäuren zu stellen sei. Die Arbeiten, welche die Aufklärung über die Konstitution des Curcumons zum Ziele hatten, wurden jetzt neuerdings auf breiterer Basis wieder aufgenommen⁸⁾.

1) *Jackson* und *Mencke*, Am. **4**, 77, 368 (1882).

2) *Rupe*, *Lucksch* und *Steinbach*, B. **42**, 2515 (1909).

3) B. **43**, 3465 (1910.)

4) *Rupe* und *Steinbach*, B. **44**, 584 (1911).

5) Diese Synthese ist unlängst von Hrn. *Schütz* in unserm Laboratorium sehr verbessert und vereinfacht worden.

6) Mein damaliger Privatassistent, ein sehr geschickter und begabter junger Mann. R.

7) *Rupe* und *Bürgin*, B. **44**, 1218 (1911); *Rupe* und *Steiger*, B. **47**, 63 (1914).

8) Zu besonderem Danke verpflichtet sind wir der *Gesellschaft für chemische Industrie* in *Basel*, die uns in liebenswürdigster Weise das nötige Ausgangsmaterial zur Verfügung stellte.

Von Herrn Dr. *Tomii* wurde die Einwirkung von Ozon auf Curcumaöl und Curcumon studiert. Er erhielt dabei eine Säure, allerdings nicht in ganz reinem Zustande, die Analysen schienen auf die Formel der p-Methyl-hydratropasäure zu stimmen. Wir nannten sie „Ozonsäure“¹⁾. Da uns ein Abbauprodukt von dieser Konstitutionsformel nicht ganz unmöglich erschien, so wurde die Synthese der p-Methyl-hydratropasäure ausgeführt. Zuerst von Hrn. *St. Gadiant*²⁾, dann von Hrn. *Fr. Wiederkehr* auf verschiedenen Wegen. Am besten bewährte sich das Verfahren, bei welchem vom p-Methyl-benzylcyanid ausgegangen wurde (s. experimenteller Teil). Auf demselben Wege wurde auch die 1-p-Tolyl-1-äthyl-essigsäure dargestellt. Aber beide Säuren waren von der Curcumasäure durchaus verschieden. Nun wurde ein genaues Studium der sog. „Ozonsäure“ vorgenommen; die exakte Untersuchung ihrer Derivate, Ester, Salze, Toluidinderivat usw. ergab nun die vollkommene Identität dieser Säure mit der Curcumasäure, die aus dem natürlichen Curcumon mit Natriumhypobromit erhalten worden war. Ausserdem könnten wir neuerdings die von *Gadiant* gefundene Tatsache bestätigen, dass die Formel dieser Säure nicht $C_{12}H_{16}O_2$ ist, sondern $C_{11}H_{14}O_2$ ³⁾. Auf Grund dieses Tatsachenmaterials glaubten wir nun, der Curcumasäure die Formel (IV) einer 2-p-Tolyl-2-methylpropionsäure (p-Methyl- β -methyl-hydrozimtsäure) geben zu müssen. Wir unternahmen es darum, diese Säure synthetisch darzustellen, obgleich wir von vornherein annehmen konnten, dass wenigstens die Säure selbst und ihre festen Abkömmlinge sich nicht mit der Curcumasäure und ihren festen Derivaten identisch erweisen würde, weil das Oxydationsprodukt des Curcumons optisch aktiv ist, das synthetische Produkt aber diese Eigenschaft nicht haben konnte⁴⁾. Bei der Darstellung schlugen wir folgenden Weg ein: p-Methyl-acetophenon (I) wurde mit Bromessigester und Zink behandelt, dabei entstand der Ester (II) der p-Tolyl-2-methyl-2-oxypropionsäure. Beim Kochen dieses Esters mit Ameisensäure wurde Wasser abgespalten und p-Methyl- β -methylzimtsäure-ester III gebildet, teilweise entstand dabei schon die freie Säure. Sie liess sich sehr leicht durch Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel reduzieren zur p-Methyl-2-methylhydrozimtsäure IV. Diese Säure war es nun, welche mit der Curcumasäure identisch sein sollte. Zwar wichen, wie voraussehen, Schmelzpunkt und Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer festen Derivate bedeutend von denen der Curcumasäure und ihrer festen Abkömmlinge ab, aber die Siedepunkte der beiden Säuren

1) Wir gebrauchen diesen Ausdruck der Bequemlichkeit halber auch in der vorliegenden Arbeit.

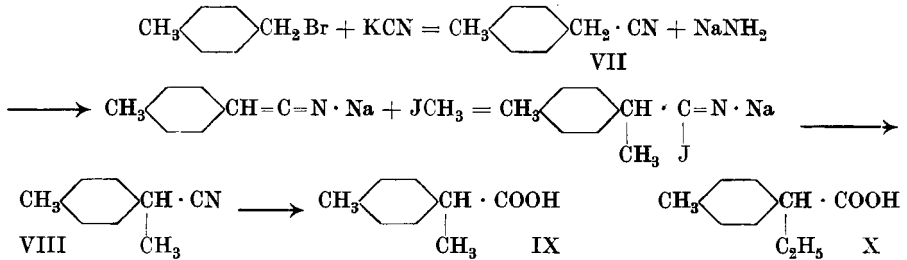
2) Diss. Basel 1924. Synthesen in der Reihe der Hydratropa- und Hydrozimtsäure (Konstitution des Curcumons).

3) Die Bruttoformel der „Turmerinsäure“ von *Jackson* und *Mencke*.

4) Versuche, die Säure sterisch zu spalten, sind im Gange.

und über Nacht stehen gelassen. Der Inhalt des Kolbens wird der Wasserdampfdestillation unterworfen zur Entfernung des Alkohols. Da das Nitril selbst mit Wasserdampf nur ziemlich schwer flüchtig ist, wird es zweckmässiger durch gründliches Ausschütteln mit Äther extrahiert. Unter 13 mm Druck destilliert es bei 122° über in einer Ausbeute von 70–75% der Theorie.

Die Synthese der Säure vollzog sich nach folgender Gleichung:



Nitril der p-Methyl-hydratropasäure (Formel VIII).

In einem Dreihalskolben wie oben beschrieben, werden 11 gr feingepulvertes Natriumamid mit 120 gr absolutem Äther übergossen, unter Rühren lässt man langsam 34 gr p-Xylylcyanid zufließen, wobei auf dem Wasserbad erwärmt wird. Es findet eine lebhaftere Reaktion statt. Nach einer halben Stunde lässt man erkalten und lässt nun zu der dicken fleischfarbigen Masse 36,6 gr Methyljodid tropfen. Zur Beendigung der Reaktion wird noch eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Eiswasser versetzt, der Äther abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Nitril destilliert nach zweimaligem Fraktionieren unter 12,5 mm Druck bei 123°. Farbloses Öl von unangenehmem Geruch¹⁾.

0,1866 gr Subst. gaben 0,5651 gr CO₂ und 0,1297 gr H₂O
 C₁₀H₁₁N Ber. C 82,69 H 7,64%
 Gef. „ 82,62 „ 7,78%

p-Methyl-hydratropasäure (Formel IX). In einem Kupferkolben wurden 24 gr Nitril mit einer Lösung von 36 gr Kaliumhydroxyd in 140 gr Alkohol und ein wenig Wasser 24 Stunden lang gekocht. Es wurde mit Wasser versetzt²⁾, dann wurde die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbad abdestilliert, mit Salzsäure das Alkali zum grossen Teil abgestumpft, vom Kaliumchlorid abfiltriert und mit Äther extrahiert. Die Säure destilliert unter 12,5 mm Druck bei 161°–161,5°. Ausbeute 74% der Theorie. Sie erstarrt beim Stehenlassen in der Winterkälte und zeigt dann den Smp. 34°.

0,2964 gr Subst. gaben 0,7930 gr CO₂ und 0,1930 gr H₂O
 C₁₀H₁₂O₂ Ber. C 73,13 H 7,36%
 Gef. „ 72,99 „ 7,29%

¹⁾ Errera, G. 21, 80 (1891).

²⁾ Dabei schied sich eine kleine Menge eines alkalionlöslichen Körpers ab, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser den Smp. 142–147° zeigte. Er wurde nicht weiter untersucht.

p-Toluidinderivat der p-Methyl-hydratropasäure. Das Chlorid der Säure wurde durch Behandeln mit Thionylchlorid dargestellt, Sdp. 13,5 mm 122°–123°. 8,8 gr des Chlorids gibt man tropfenweise zu einer eiskalten Lösung von 15,5 gr p-Toluidin in absolutem Äther. Man versetzt mit Eiswasser, hebt den Äther ab und wäscht mit ganz verdünnter Säure durch¹⁾. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Zuerst erhält man eine geringe Menge eines von 145–153° schmelzenden Körpers, dann folgt eine Substanz, welche nach mehrmaligen Umkrystallisieren den Smp. des reinen p-Toluids von 102–103° besitzt.

0,1939 gr Subst. gaben 9,3 cm³ N₂ (19°; 750 mm).

C₁₇H₁₉ON Ber. N 5,53% Gef. N 5,41%

Zur Gewinnung einer absolut reinen Säure wurde das p-Toluidinderivat, das sich als schwer verseifbar erwies, zerlegt. 2 gr wurden mit 20 cm³ rauchender Salzsäure und soviel Eisessig vermischt, bis in der Siedehitze Lösung eintrat. Nach 10-stündigem Kochen wurde die Essigsäure mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit Äther extrahiert. Aus dem Äther wurde die Säure durch Ausschütteln mit Sodalösung usw. gewonnen. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert, die p-Methyl-hydratropasäure zeigte dann den Smp. 34°–35°.

Äthylester der p-Methyl-hydratropasäure. Der Ester wurde in gewohnter Weise durch Einwirkung des Säurechlorids auf Äthylalkohol dargestellt. Ausbeute 85% der Theorie. Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 11 mm 123,5°.

0,2960 gr Subst. gaben 0,7376 gr CO₂ und 0,2006 gr H₂O

C₁₂H₁₆O₂ Ber. C 74,95 H 8,39%
Gef. „ 74,81 „ 8,35%

Amid der p-Methyl-hydratropasäure. Das Amid wird leicht erhalten, wenn man in eine Lösung des Säurechlorids in Äther trockenes Ammoniakgas einleitet. Nach dem Stehen über Nacht und kurzem Erwärmen wird vom Ammoniumchlorid abfiltriert; aus dem Äther krystallisiert das Amid, das nach dem Umlösen aus Benzol den Smp. 195° zeigt. Der in der Mutterlauge verbleibende Rest kann mit Ligroin gefällt werden. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Benzol und heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Methylalkohol.

0,1724 gr Subst. gaben 13,0 cm³ N₂ (18°; 749 mm)

C₁₀H₁₃ON Ber. N 8,59% Gef. N 8,56%

1-Äthyl-1-p-tolylessigsäure. Das Nitril dieser Säure wurde aus p-Xylylbromid genau in der gleichen Weise dargestellt wie das der p-Methyl-hydratropasäure²⁾, nur unter Verwendung von Äthyljodid an Stelle von Methyljodid.

Das Nitril siedet unter 14 mm Druck bei 135°.

0,2074 gr Subst. gaben 0,6296 gr CO₂ und 0,1560 gr H₂O

C₁₁H₁₅N Ber. C 82,96 H 8,24%
Gef. „ 82,84 „ 8,40%

Die Verseifung des Nitriles mit alkoholischem Kali lieferte in einer Ausbeute von 82% der Theorie, die unter 13 mm Druck bei 165° siedende 1-Äthyl-1-p-tolylessigsäure (Formel X), deren Smp. bei 58–59° liegt. Immerhin war der Smp. nicht scharf und man hatte

¹⁾ Im Äther schwimmt eine kleine Menge eines Körpers, von dem abfiltriert wird. Er zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 163°.

²⁾ Über Einzelheiten der Darstellung vergleiche Diss. *Wiederkehr*, unverkürzte Fassung, Basel 1924.

den Eindruck, als ob die Säure noch nicht einheitlich wäre. Sie wurde deshalb sowohl über ihr *p*-Toluidinderivat als über ihr Magnesiumsalz gereinigt. Das erstere Verfahren ist aber umständlich und verlustreich.

Zur Darstellung des *p*-Toluids der 1-Äthyl-1-*p*-tolylelessigsäure ging man vom Säurechlorid aus (mit Thionylchlorid dargestellt; Sdp. 118—120° bei 12 mm). Das *p*-Toluidinderivat wurde genau wie oben gewonnen. Es bildet nach dreimaligem Umkrystallisieren weisse Nadeln vom Smp. 118°.

0,1798 gr Subst. gaben 8,30 cm³ N₂ (15°, 751 mm)
 $C_{16}H_{21}ON$ Ber. N 5,24% Gef. N 5,31%

Die Verseifung dieses Körpers geschah wie oben beschrieben durch Kochen mit Salzsäure und Eisessig, beim Verjagen der Essigsäure durch Wasserdampfdestillation ging schon ein beträchtlicher Teil der Säure über. Nach zweimaligem Destillieren unter vermindertem Druck zeigte die Säure den Sdp. 160°—161° bei 11 mm und den Smp. 67°—68°.

0,1333 gr Subst. gaben 0,3620 gr CO₂ und 0,0963 gr H₂O
 $C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,11 H 7,922%
 Gef. „ 74,09 „ 8,08%

Da das Verfahren aber sehr schlechte Ausbeute gab, zogen wir die Reinigung über das Magnesiumsalz vor.

Magnesiumsalz der 1-Äthyl-1-*p*-tolylelessigsäure. 20 gr der rohen Säure wurden in 1.5 Liter Wasser mit überschüssigem Magnesiumoxyd während 3 Stunden gekocht, dann wurde heiss filtriert, das Filtrat eingengt und zur Krystallisation beiseite gestellt. Zur Analyse wurde das vollkommen lufttrockene Salz während 4 Tagen im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid aufbewahrt. Es verlor dabei das gesamte Krystallwasser, nämlich 10 Molekeln.

0,7545 gr Subst. verloren 0,2481 gr H₂O
 0,7576 gr Subst. verloren 0,2491 gr H₂O
 $C_{22}H_{26}O_4Mg \cdot 10H_2O$ Ber. H₂O 32,25%
 Gef. „ 32,88; 32,88%
 0,4792 gr Subst. gaben 0,0517 gr MgO
 $C_{22}H_{26}O_4Mg$ Ber. Mg 6,42% Gef. 6,27%

Das trockene Salz ist sehr hygroskopisch. 0,5 gr nahmen an der Luft in 24 Stunden 5 mgr Wasser auf. Die aus dem Magnesiumsalze gewonnene Säure — 20 gr rohe Säure lieferten 16 gr reines Produkt — siedet unter 9 mm Druck bei 159—160°. Farbloses Öl, in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrend. Smp. 67°.

0,2083 gr Subst. gaben 0,5646 gr CO₂ und 0,1475 gr H₂O
 $C_{11}H_{14}O_2$ Ber. C 74,11 H 7,92%
 Gef. „ 73,96 „ 7,92%

Äthylester der 1-Äthyl-1-*p*-tolylelessigsäure. Darstellung aus dem Säurechlorid wie oben beschrieben. Farbloses Öl; Siedepunkt, nach zweimaligem Fraktionieren 130° bei 11,5 mm

0,2894 gr Subst. gaben 0,8011 gr CO₂ und 0,2242 gr H₂O
 $C_{13}N_{18}O_2$ Ber. C 75,67 H 8,79%
 Gef. „ 75,52 „ 8,67%

Methylester der 1-Äthyl-1-*p*-tolylelessigsäure. Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Sdp. 10 mm 123°.

0,1802 gr Subst. gaben 0,4950 gr CO₂ und 0,1332 gr H₂O
 $C_{12}H_{16}O_2$ Ber. C 74,95 H 8,39%
 Gef. „ 74,94 „ 8,27%

Amid der 1-Äthyl-1-p-tolylessigsäure. Wird erhalten durch Einleiten von Ammoniak in eine gekühlte Lösung des Säurechlorids. Kleine weisse verfilzte Nadeln vom Smp. 105°, schwer löslich in kaltem Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol.

0,1010 gr Subst. gaben 7,15 cm³ N₂ (16°; 743 mm)

C₁₁H₁₅ON Ber. N 7,91% Gef. 8,03%

Bei der Darstellung der p-Toluidinderivate der p-Methyl-hydratopasäure sowohl als der 1-Äthyl-1-p-tolylessigsäure wurde in kleiner Menge ein in Äther und Wasser schwerlöslicher Körper erhalten, der aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 163° zeigte; weisse Nadeln. Es stellte sich heraus, dass dieser Körper das p-Toluidinderivat der p-Methyl-phenylelessigsäure war. (In der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben.) Er konnte leicht aus dem Chlorid jener Säure erhalten werden; das so dargestellte Produkt schmolz ebenfalls bei 163° und der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

0,1138 gr Subst. gaben 5,75 cm³ N₂ (17°; 745 mm)

C₁₆H₁₇ON Ber. N 5,85% Gef. 5,64%

Oxydation der p-Methyl-hydratopasäure mit Kaliumpermanganat. 3,5 gr Säure wurden in verdünnter Sodalösung tropfenweise mit 200 cm³ einer 4-proz. Permanganatlösung versetzt, während ein mässiger Strom von Wasserdampf hindurchgeleitet wurde. Am Anfang ging das Destillat schwach getrübt über, in der Folge aber klar. Die ganze Operation dauerte 2 Stunden. Die Destillate wurden, nach dem Vermischen mit etwas Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat, mehrere Tage stehen gelassen, da sich jedoch kein festes Semicarbazon abschied, wurde mit Äther extrahiert, aber auch so konnte kein Semicarbazon erhalten werden. Es war also kein Keton gebildet worden. Der Kolbenrückstand wurde vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat angesäuert und mit Äther extrahiert. Dabei wurde ein in Äther schwerlöslicher Körper aufgefunden, es war Terephtalsäure. Im Äther selbst konnte eine kleine Menge der nicht oxydierten Säure aufgefunden werden. Wir führten daraufhin noch eine Oxydation bei Zimmertemperatur durch, indem wir 7 gr Säure in Sodalösung unter beständigem Schütteln auf der Maschine in kleinen Portionen mit 250 cm³ 4-proz. Kaliumpermanganatlösung vermischten, wozu 54 Stunden notwendig waren. Unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd wurde mit Wasserdampf destilliert, aber auch auf diese Weise war es uns nicht möglich, ein Keton zu isolieren.

Curcumon (Formel V).

Zur Darstellung des Curcumons folgten wir der von *Rupe, Luksch* und *Steinbach* gegebenen Vorschrift, indem wir Curcuma-öl mit 30-proz. Kalilauge kochten. 100 gr Curcuma-öl¹⁾ lieferten 38 gr eines Rohproduktes, das unter 10 mm Druck von 120—132° destillierte. Zur

¹⁾ Wir haben Curcuma-öl in sehr reiner Form von *Schimmel & Cie* in Miltitz bezogen.

Reinigung benützten wir die von jenen Autoren empfohlene Bisulfitverbindung, aus welcher sodann ein Keton vom Sdp. 123°—125° unter 10 mm Druck erhalten wurde. Die reine Bisulfitverbindung wurde von uns neuerdings untersucht; beim Trocknen bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, des weiteren lässt sie sich in Wasser nicht lösen, sondern wird beim Erwärmen damit weitgehend hydrolysiert.

Es ist schon früher (*R., L. u. St.*) gezeigt worden, dass die Reinigung durch die Bisulfitverbindung nicht vollkommen genügt. Wir haben deswegen für die nachfolgenden Untersuchungen, wo es auf grosse Reinheit des Curcumons ankam, dieses durch das Semicarbazon gereinigt (Smp. 121°). Das Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit gesättigter Oxalsäurelösung auf dem Wasserbad zerlegt und das Keton mit Äther extrahiert. Sdp. 12 mm 125°—126°.

Curcumasäure (Formel IV). Diese Säure ist seinerzeit von *Rupe* und *Steinbach* durch Oxydation des Curcumons mit Natriumhypobromit dargestellt worden; wir haben das Verfahren ein wenig verbessert, indem wir die lange dauernde Wasserdampfdestillation der Curcumasäure durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf von 140° wesentlich abkürzten. Aus 80 gr Curcumon erhielten wir 12 gr Curcumasäure vom Sdp. 164°—167° bei 10,5 mm. Das Öl erstarrte langsam in der Vorlage. Das bei dieser Operation entstandene Bromoform wurde durch Kochen mit konz. Natronlauge zerstört, wobei noch 29 gr Curcumon zurückgewonnen wurden, welche im Bromoform gelöst gewesen waren.

Äthylester der Curcumasäure. Der Ester wurde auf die gewöhnliche Weise dargestellt durch zweitägiges Stehenlassen einer unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Lösung der Säure in Alkohol. Ausbeute quantitativ. Der Ester destilliert nach mehrmaligem Fraktionieren unter vermindertem Druck bei 134° unter 11,5 mm. Angenehm riechendes, farbloses Öl.

0,2338 gr Subst. gaben	0,6470 gr CO ₂ und	0,1843 gr H ₂ O
0,2101 gr Subst. gaben	0,5810 gr CO ₂ und	0,1631 gr H ₂ O
C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Ber. C 75,67	H 8,779%
	Gef. „ 75,46; 75,43	„ 8,82; 8,69%

Durch Verseifung dieses Esters, indem 10,5 gr der Substanz mit einer Lösung von 6 gr Kaliumhydroxyd in wenig Wasser mit soviel Alkohol, bis eben beim Kochen alles gelöst war, 1½ Stunden zum Sieden erhitzt wurden, gelang es, die Säure in ganz reinem Zustand zu gewinnen. Sie siedet unter 10 mm Druck bei 163—164°. Das Destillat erstarrt sofort zu einer harten Masse, welche aus langen weissen, durchsichtigen Prismen besteht. Smp. 41°—42°.

0,2901 gr Subst. gaben	0,7883 gr CO ₂ und	0,2073 gr H ₂ O
0,2732 gr Subst. gaben	0,7431 gr CO ₂ und	0,1927 gr H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Ber. C 74,11	H 7,92%
	Gef. „ 74,11; 74,18	„ 7,99; 7,89%

Calciumsalz der Curcumasäure. Zur Gewinnung dieses Salzes wurde die Säure in viel Wasser mit reinem Calciumcarbonat gekocht, das Filtrat eingengt, nochmals filtriert und an einem Ort mit gleichmässiger Temperatur stehen gelassen. Man erhält

das Salz in seidenglänzenden, mehrere cm langen Nadeln, federförmig angeordnet oder sternförmige Aggregate bildend. Beim Erwärmen sintert es bei 65° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 98–100°. Es enthält 4 Molekeln Krystallwasser; das lufttrockene Salz wurde zur Krystallwasserbestimmung in einem geeigneten kleinen Apparate über Calciumchlorid evakuiert bei einer Temperatur von 30–40° (bei höherer Temperatur tritt weitergehende Zersetzung ein). 3,5 Mol. H₂O gehen in ca. 8 Stunden weg, für den Rest ist eine derartige Behandlung während 2–3 Tagen nötig.

0,3610 gr Subst. verloren 0,0567 gr H₂O
 C₂₂H₂₆O₄Ca . 4H₂O Ber. H₂O 15,45% Gef. 15,71%

Silbersalz der Curcumasäure. Dargestellt durch Umsetzen einer genau mit reiner Natronlauge neutralisierten Lösung der Säure mit Silbernitrat. Weisses, lichtempfindliches Pulver.

0,2917 gr Subst. gaben 0,1105 gr Ag
 0,3338 gr Subst. gaben 0,1257 gr Ag
 0,3010 gr Subst. gaben 0,1138 gr Ag
 0,4413 gr Subst. gaben 0,1666 gr Ag
 C₁₁H₁₃O₂Ag Ber. Ag 37,86%
 Gef. „ 37,88; 37,66; 37,81; 37,75%

Darstellung der Curcumasäure durch Oxydation des Curcumons oder des Curcuma-öles mit Ozon.

Sowohl Curcuma-öl als Curcumon geben bei der Ozonisation dieselben Produkte, da die Ausbeuten aber beim Arbeiten mit dem Curcuma-öl selbst besser sind, so wurde in der Folge nur mit diesem gearbeitet. Das rohe Curcuma-öl wurde durch vierstündiges Schütteln mit der doppelten Menge 10-proz. Natronlauge von Phenolen befreit. Auf diese Weise konnten 73 bis 77 gr eines unter 10 mm Druck bei 136–161° siedenden Produktes gewonnen werden. 18 gr dieses Öls wurden in 150 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, unter Eiskühlung während 15 Stunden ozonisiert, dann wurde mit Wasser gekocht, mit Soda alkalisch gemacht und der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand wurde etwas eingeengt und ausgeäthert zur Entfernung neutraler Bestandteile, welche hauptsächlich aus unverändertem Curcuma-öl bestanden. Nun wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt. 85 gr Curcuma-öl lieferten auf diese Weise 23 gr rohe Säure. Sie destilliert unter 11 mm Druck als ein etwas gelbstichiges Öl von 165–167°. Zur weiteren Reinigung wurde der Äthylester nach dem Salzsäureverfahren dargestellt. 10 gr Säure lieferten 11,5 gr Ester. Sdp. (10 mm) 133°–135°. Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene Säure destillierte nach mehrfachem Fraktionieren bei 165° unter 10,5 mm Druck. Das Destillat erstarrt rasch zu einer harten weissen Krystallmasse vom Smp. 42–43°.

0,2723 gr Subst. gaben 0,7404 gr CO₂ und 0,1897 gr H₂O
 0,3090 gr Subst. gaben 0,8399 gr CO₂ und 0,2174 gr H₂O
 C₁₁H₁₄O₂ Ber. C 74,11 H 7,92%
 Gef. „ 74,16; 74,13 .. 7,79; 7,87%

Schmelzpunkte: 1. Säure aus Curcumon mit NaOBr. Smp. 41—42°. 2. Säure aus der Ozonisation des Curcuma-öls oder Curcumons. Smp. 42°—43. 3. Mischprobe, Smp. 41—42°.

Das *Calciumsalz* der „Ozonsäure“, auf dieselbe Weise wie oben beschrieben dargestellt, sah genau so aus und verhielt sich ganz ebenso wie das der Curcumasäure.

0,5854 gr Subst. verloren 0,0909 gr H₂O
 0,6413 gr Subst. verloren 0,0971 gr H₂O
 C₂₂H₂₆O₄Ca . 4H₂O Ber. H₂O 15,45%
 Gef. „ 15,52; 15,14%
 0,4654 gr Subst. gaben 0,0728 gr CaO
 0,3030 gr Subst. gaben 0,0446 gr CaO
 C₂₂H₂₆O₄Ca Ber. Ca 10,16%
 Gef. „ 11,18; 10,52%

Polarisation der beiden Säuren.

			C	D	E _(Hg)	F
Curcumasäure	1,2825 gr Säure 13,10 gr Benzol d ₄ ²⁰ = 0,8759	α ₂₀	+ 4,16°	+ 5,39°	+ 6,45°	+ 8,59°
		[α] ₂₀	+ 47,58°	+ 61,53°	+ 73,70°	+ 98,14°
Ozonsäure	1,3376 gr Säure 13,58 cm ³ Benzol d ₄ ²⁰ = 0,8878	α ₂₀	+ 4,13°	+ 5,35°	+ 6,43°	+ 8,55°
		[α] ₂₀	+ 46,53°	+ 62,29°	+ 72,42°	+ 96,38°

Synthese der p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure.

p-Methyl-β-methylzimtsäure (Formel III). Der Ansatz besteht aus 25 gr p-Methylacetophenon, 180 cm³ reinem Benzol, 40 gr Bromessigester (35% Überschuss) und 20 gr Zinkspänen. (Die Zinkspäne wurden vorher durch 10-minutenlanges Eintauchen in verdünnte Bromwasserstoffsäure angeätzt, gründlich gewaschen und getrocknet.) Nach dem Anheizen auf dem Wasserbade findet bald eine sehr heftige Reaktion statt, welche durch Übergießen von kaltem Wasser gebremst werden kann. Dann kocht man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Man filtriert durch Glaswolle und schüttelt mit verdünnter Salzsäure durch, hebt die prachtvoll rot gefärbte Benzollösung ab und schüttelt nacheinander mit Soda und Wasser. Das Benzol wird im Ölbad abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert; nach einem 2 gr betragenden Vorlauf, der hauptsächlich aus p-Methylacetophenon besteht, gehen 35 gr von 150°—153° über unter 9 mm Druck. Dieses Destillat besteht im wesentlichen aus dem β-Oxyester (Formel II), vermischt mit wenig Methyl-zimtsäure-ester. Es wird durch 12-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben, die alkalische Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, der Äther durch einen Luftstrom verjagt und dann unter Kühlung langsam mit verdünnter Salzsäure versetzt. Zuerst fällt ein fester Körper aus. Von ihm wird abfiltriert. Er bildet, aus Alkohol krystallisiert, lange, weisse Nadeln vom Smp. 134°. Er besteht aus der p-Methyl-β-methylzimtsäure.

Auf Zusatz von mehr Säure fällt ein allmählich erstarrendes gelbes Öl aus. Es wird durch Äther ausgeschüttelt; der Äther verjagt und der halbste Rückstand mit Ligroin verrieben. Es bleibt ein weisser Körper zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wohlausgebildete, grosse Krystalle bildet vom Smp. 48°. Der Körper ist wahrscheinlich das Hydrat der p-Tolyl-2-methyl-2-oxypropionsäure.

0,2460 gr Subst. gaben 0,5619 gr CO₂ und 0,1718 gr H₂O

$C_{11}H_{14}O_3 \cdot H_2O$	Ber. C 62,22	H 7,60%
	Gef. „ 62,29	„ 7,81%

Eine Oxysäure von dieser Zusammensetzung (Formel II) ist schon von *Grischke-witsch-Trochimowski*¹⁾ beschrieben worden (Nadeln aus Äther vom Smp. 103—106°). Bei der trockenen Destillation entstand Methyl-p-tolyläthylen vom Sdp. 186°. Die Bestimmung des Hydratwassers musste wegen der leicht eintretenden Zersetzung sehr vorsichtig ausgeführt werden. Nach 14-wöchentlichem Stehen im Calciumchlorid-exsiccator war der Smp. auf 73—74° gestiegen.

0,2125 gr Subst. gaben 0,5314 gr CO₂ und 0,1455 gr H₂O

0,1832 gr Subst. gaben 0,4569 gr CO₂ und 0,1229 gr H₂O

$C_{11}H_{14}O_3$	Ber. C 68,00	H 7,27%
	Gef. „ 68,20; 68,02	„ 7,66; 7,50%

Da es sich für uns darum handelte, p-Methyl-2-methylzimtsäure oder deren Ester in möglichst guter Ausbeute zu erhalten, wurde nach vielen Versuchen folgendes Verfahren eingeschlagen: 14 gr des Ester-gemisches vom Sdp. 152°—153° (10 mm) kochte man während 2 Stunden mit dem doppelten Volumen 85-proz. Ameisensäure. Nach dieser Zeit trübt sich der Kolbeninhalt und bildet nach dem Erkalten 2 Schichten. Man stumpft den grössten Teil der Ameisensäure mit Soda ab, extrahiert mit Äther und schüttelt die Ätherlösung fraktioniert mit Natriumcarbonat durch. Zuerst wird der Rest der Ameisensäure neutralisiert, die folgenden Portionen enthalten dann ca. 3 gr der schon verseiften Zimtsäure. Aus dem Äther wurden 13,5 gr des p-Methyl-2-methyl-zimtsäure-esters vom Sdp. 145°—156° unter 10 mm Druck erhalten; dies entspricht einer Ausbeute von 70% der Theorie. 26 gr dieses Esters wurden mit einer Lösung von 13 gr Kali in Alkohol während 15 Stunden gekocht. Man erhält auf diese Weise 20 gr einer schon sehr reinen Säure, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 135° zeigt²⁾.

p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure (Racemische Form der Curcuma-säure). (Formel IV). 42 gr der p-Methyl-2-methylzimtsäure, gelöst in 80-proz. Alkohol, wurden mit 85 gr Nickelkatalysator versetzt unter Schütteln mit Wasserstoff (ohne Überdruck und Temperaturerhöhung) in 2 Stunden vollkommen hydriert. Die Säure zeigt sofort den richtigen Smp. 91°. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem beträchtlich leichter. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig, genau so wie Curcuma-säure.

0,2222 gr Subst. gaben 0,6045 gr CO₂ und 0,1575 gr H₂O

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,26	H 7,86%
	Gef. „ 74,22	„ 7,93%

¹⁾ *Ж* 42, 1543 (1910); C. 1911, I. 1511.

²⁾ *Schroeter*, B. 40, 1589 (1907); *Tiffeneau*, C. R. 138, 986 (1904).

Chlorid der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure. Das mit Thionylchlorid auf gewöhnliche Weise dargestellte Chlorid siedet unter 9 mm Druck bei 125°, farbloses Öl.

p-Toluidinderivat der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure. Aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, farblose Blättchen. Smp. 112—113°.

0,1464 gr Subst. gaben 6,75 cm³ N₂ (10°, 738 mm)

C₁₈H₂₁ON Ber. N 5,24% Gef. 5,33%

Calciumsalz der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure. Es wurde genau so dargestellt wie das Calciumsalz der Curcumasäure und bildet, aus Wasser umkrystallisiert, weisse, zu warzenförmigen Aggregaten gruppierte Nadeln. Zur Bestimmung des Krystallwassers (4 Molekeln) wurde während mehrerer Tage über Calciumchlorid bei 50° evakuiert.

0,4261 gr Subst. verloren 0,06560 gr H₂O

C₂₂H₂₆O₄Ca · 4H₂O Ber. H₂O 15,45% Gef. 15,39%

Die Eigenschaften der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure und der Curcumasäure.

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Die Säuren wurden in Mengen von 2 gr gelöst in 30 cm³ gesättigter Sodalösung und mit 30 gr Wasser verdünnt, allmählich mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, unter Kühlung mit Eiswasser und unter häufigem Schütteln. Anfangs wurden je 2 cm³ Permanganatlösung zugefügt, später 5—10 cm³; nach Zugabe von ca. 450 cm³, wozu 50 Stunden notwendig waren, änderte sich die Farbe des Permanganats nicht mehr. Nun wurde, unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd, Wasserdampf eingeleitet, bis das Destillat 300 cm³ betrug, es besass den feinen, angenehmen, erdbeerartigen Geruch des p-Methyl-acetophenons. Man versetzte mit etwas Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat; da nach zweitägigem Stehen keine Ausscheidung erfolgte, wurde mit Äther gründlich extrahiert, der Äther mit Sodalösung durchgewaschen zur Entfernung der Essigsäure und abdestilliert. Es blieb nur ein sehr kleiner Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol feine, kreibeweisse Nadelchen bildet, welche den Smp. 204° des Semicarbazons des p-Methyl-acetophenons zeigten. Eine Mischprobe mit dem reinen Semicarbazon dieses Ketones gab keine Depression. Der Kolbenrückstand wurde nach dem Abfiltrieren von Braunstein etwas eingeeengt, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, wobei 2—3 gr der nichtoxydierten Säure übergingen. Der Rückstand von der Destillation wurde wieder etwas eingeeengt und mit Äther gründlich extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein Rückstand, der von 183—199° schmolz (Ausbeute ca. 2 gr) und zur Hauptsache aus einer hochschmelzenden Säure bestand, verunreinigt mit einer kleinen Menge p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure resp. Curcumasäure. Die beiden Säuren konnten über die Calciumsalze getrennt werden. Das Gemisch wurde mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert und mit Calciumchloridlösung versetzt. Dabei fällt das schwerlösliche Calciumsalz der hochschmelzenden Säure aus, währenddem das leichtlösliche Salz der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure in Lösung bleibt. Das schwerlösliche Calciumsalz wird abgesogen,

mit etwas Wasser gewaschen und durch verdünnte Salzsäure zersetzt. Die neue Säure krystallisiert aus heissem Wasser in derben, weissen Krystallen. Das Oxydationsprodukt der p-Methyl- β -methylhydrozimtsäure schmolz bei 226°, das aus der Curcumasäure bei 227°—229°. Eine Säure vom Smp. 226°—228° hatten früher schon *Rupe* und *Steinbach* in Händen, aber nicht in reinem Zustande. Auf Grund ihrer Analysen gaben sie ihr die Formel $C_{12}H_{14}O_4$. Die beiden Säuren wurden nun jede für sich genau analysiert.

1. Säure vom Smp. 226°.

0,4016 gr Subst. verbrauchten 38,50 cm³ 0,1-n. NaOH (Lackmus)
 $C_{11}H_{12}O_4$ Ber. NaOH 38,60 cm³ Gef. 38,84 cm³

Silbersalz:

0,2007 gr Subst. gaben 0,1025 gr Ag
 $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$ Ber. Ag 51,14% Gef. 51,07%

2. Säure vom Smp. 227—229°.

0,1489 gr Subst. verbrauchten 14,27 cm³ 0,1-n. NaOH (Lackmus)
 $C_{11}H_{12}O_4$ Ber. NaOH 14,31 cm³ Gef. 14,26 cm³

Silbersalz:

0,1542 gr Subst. gaben 0,0787 gr Ag
 0,1435 gr Subst. gaben 0,0731 gr Ag
 0,1155 gr Subst. gaben 0,1324 gr CO₂ und 0,0264 gr H₂O
 $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$ Ber. Ag 51,14 C 31,29 H 2,39%
 Gef. „ 51,04; 50,94 „ 31,26 „ 2,55%

Der Smp. eines Gemisches der beiden Säuren hängt sehr von der Art des Erhitzens ab, das eine Mal schmolz das Gemisch von 225°—227°, zeigte also keine Depression, ein anderes Mal wurde eine kleine Erniedrigung von ca. 1° erhalten. Es ergibt sich also folgendes: Die beiden Säuren besitzen beide die Formel $C_{11}H_{12}O_4$. Sie sind identisch, verhalten sich vollständig gleich bis auf den kleinen Unterschied in den Schmelzpunkten, der davon herrührt, dass wir es in der Säure Smp. 227°—229° mit der optisch aktiven Form, in der Säure Smp. 226° mit der racemischen Form zu tun haben. Wir haben eine Dicarbonsäure, die Phenyl- α -methylpropionsäure-1-carbonsäure-4 (Formel VI ¹⁾).

Polarisation: 1,522 gr Substanz in 36,20 cm³ Alkohol. $p = 5\%$ $d_4^{20} = 0.8093$.

	C	D	E(Hg)	F
α_{20}	+ 1,02°	+ 1,43°	+ 1,70°	+ 2,13°
$[\alpha]_{20}$	+ 25,21°	+ 35,34°	+ 42,01°	+ 52,04°

Vergleichende Destillation der p-Methyl- β -methylhydrozimtsäure, der Curcumasäure und ihrer Äthylester unter 10 mm Druck.

	Säure	Ester
Curcumasäure	164—165°	133—134°
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	165°	133—135°

¹⁾ Das ist die Bruttoformel der „Apoturmerinsäure“ von *Jackson* und *Mencke*.

Synthese des 2-Methyl-2-p-tolyl-methyläthylketons.
(Racemische Form des Curcumons.) (Formel V.)

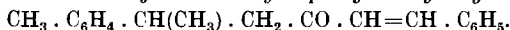
14,5 gr Zinkmethyl, dargestellt aus 50 gr Methyljodid und 30 gr Zink-Kupferpaar¹⁾ wurden in einem geeigneten Apparate in einer Kohlendioxydatmosphäre mit 20 gr reinem Benzol vermischt und, unter Kühlung mit Eiswasser, tropfenweise mit 23 gr p-Methyl- β -methylhydrozimtsäure-chlorid versetzt. Für das Gelingen der Operation ist es unbedingt notwendig, dass der erste Tropfen des Säurechlorids sofort mit dem Zinkmethyl reagiert, damit nicht später etwa die Umsetzung explosionsartig erfolgt. Man lässt noch 4 Stunden unter Kohlendioxydverschluss stehen, erwärmt dann einige Minuten auf dem Wasserbade, fügt Eiswasser hinzu, macht schwach sauer und schüttelt die abgehobene Benzollösung gründlich mit Natriumcarbonat durch, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert das Benzol im Ölbad ab. In theoretischer Ausbeute = 20 gr destilliert das Keton unter 13 mm Druck von 130°—131°.

	0,1291 gr Subst. gaben 0,3871 gr CO ₂ und 0,1079 gr H ₂ O	
	0,1792 gr Subst. gaben 0,5355 gr CO ₂ und 0,1461 gr H ₂ O	
	0,2510 gr Subst. gaben 0,7505 gr CO ₂ und 0,2102 gr H ₂ O	
C ₁₂ H ₁₆ O	Ber. C 81,76	H 9,158
	Gef. „ 81,81; 81,50; 81,55	„ 9,357; 9,123; 9,37%

Semicarbazon des synthetischen Ketons. 1,7 gr Keton in Alkohol, 2 gr Semicarbazid-chlorhydrat in etwas Wasser gelöst und 1,5 gr Kaliumacetat werden vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Semicarbazon als dicker Brei ab. Man lässt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Weisse Nadeln. Smp. 145—146°.

	0,2227 gr Subst. gaben 34,8 cm ³ N ₂ (15°; 747 mm)	
	0,2486 gr Subst. gaben 38,8 cm ³ N ₂ (14,5°; 749 mm)	
C ₁₃ H ₁₉ ON ₃	Ber. N 18,02%	
	Gef. „ 17,90; 17,97%	

Benzylidenverbindung des 2-Methyl-2-p-tolyl-methyläthylketons:



Zu einer Lösung von 2 gr des Ketons in wenig Alkohol fügt man die berechnete Menge Benzaldehyd und 3 Tropfen konzentrierter Natronlauge. Man lässt über Nacht stehen, saugt von dem entstandenen Krystallbrei ab und wäscht mit wenig verdünntem Alkohol nach. Man krystallisiert aus wässrigem Alkohol um und erhält kleine weisse Nadeln vom Smp. 88°. (Der Smp. der Benzalverbindung des natürlichen Curcumons liegt bei 106°²⁾).

	0,1731 gr Subst. gaben 0,5490 gr CO ₂ und 0,1221 gr H ₂ O	
C ₁₉ H ₂₀ O	Ber. C 86,31	H 7,63%
	Gef. „ 86,50	„ 7,89%

Oxim des 2-Methyl-2-p-tolyl-methyläthylketons. Es wird eine Lösung von 5 gr Keton in 50-proz. Alkohol mit 2 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 2 gr Soda versetzt; man lässt über Nacht stehen, erwärmt sodann 20 Minuten auf dem Wasserbad, fügt Wasser

¹⁾ Das Zinkmethyl wurde dargestellt nach den Angaben von *Rupe und Kloppenburg*, *Helv.* **2**, 363 (1919), durch 24-stündiges Erhitzen von Methyljodid mit Zinkkupferpaar in einer kleinen Stahlbombe auf 100°.

²⁾ *Rupe, Luksch und Steinbach*, *B.* **42**, 2515 (1909).

hinzu und äthert aus. Das Oxim, ein grünstichiges, viskoses Öl, destilliert unter 13 mm Druck bei 165–166°.

0,2162 gr Subst. gaben 13,85 cm³ N₂ (14,5°; 740 mm)
 C₁₂H₁₇ON Ber. N 7,33% Gef. 7,28%

Azin des 2-Methyl-2-p-tolyl-methyläthylketons (CH₃ · C₆H₄ · CH(CH₃) · CH₂ · C(CH₃)=)₂N₂.

Wie man auch die Mengenverhältnisse von Keton und Hydrazin wählt, man erhält stets nur das Azin und nicht das Hydrazon. Man erhitzt 7 gr Keton mit 4 gr Hydrazinhydrat im Kölbchen mit Luftkühler während 5 Stunden auf 180°. Das schwachgelbgefärbte Öl wird mit Äther aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren unter 10 mm Druck geht das Azin ausser einem kleinen Vorlauf vollständig von 243–244° über als dickes, gelbes Öl.

0,1858 gr Subst. gaben 0,5639 gr CO₂ und 0,1521 gr H₂O
 C₂₄H₃₂N₂ Ber. C 82,79 H 9,26%
 Gef. „ 82,68 „ 9,16%

Curcumon (optisch-aktive Form des 2-Methyl-2-p-tolyl-methyläthylketons). (Formel V).

Wie schon von *Rupe*, *Luksch* und *Steinbach* gezeigt worden ist, lässt sich ganz reines Curcumon nur aus dem reinen Semicarbazon darstellen, dessen Smp. seinerzeit bei 121° gefunden wurde. Wir haben nun aber festgestellt, dass ein mehrfach aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat nach längerem, sorgfältigem Trocknen im Exsiccator (nicht auf dem Wasserbad!) konstant bei 125° schmilzt.

0,1439 gr Subst. gaben 0,3526 gr CO₂ und 0,1081 gr H₂O
 0,1473 gr Subst. gaben 0,3624 gr CO₂ und 0,1119 gr H₂O
 0,1287 gr Subst. gaben 20,40 cm³ N₂ (15°; 741 mm)
 0,1950 gr Subst. gaben 30,90 cm³ N₂ (15,8°; 743 mm)
 C₁₃H₁₉ON₃ Ber. C 66,90 H 8,22 N 18,02%
 Gef. „ 66,82; 67,10 „ 8,40; 8,50 „ 18,00; 17,99%
 C₁₄H₂₁ON₃ verlangt C 67,96; H 8,56; N 17,03%.

Aus diesem ganz reinen Semicarbazon wurde dann durch Spaltung vermittels Wasserdampfdestillation bei Gegenwart von Oxalsäure das reine Curcumon erhalten. Farbloses Öl vom Sdp. 126° unter 13 mm Druck.

0,2237 gr Subst. gaben 0,6722 gr CO₂ und 0,1865 gr H₂O
 0,2156 gr Subst. gaben 0,6486 gr CO₂ und 0,1812 gr H₂O
 C₁₃H₁₆O Ber. C 82,04 H 9,54%
 C₁₂H₁₆O Ber. „ 81,75 „ 9,16%
 Gef. „ 81,95; 82,04 „ 9,33; 9,40%

Curcumon-oxim (optisch aktiv). Dickflüssiges, grünstichiges Öl vom Sdp. 165° bis 166° unter 13 mm Druck.

0,3422 gr Subst. gaben 21,3 cm³ N₂ (14,5°; 7,29 mm)
 C₁₃H₁₉ON Ber. N 6,83%
 C₁₂H₁₇ON Ber. „ 7,33% Gef. 6,97%

Curcumon-azin (optisch aktiv). Gelbliches, konsistentes Öl vom Sdp. 247–249° bei 12 mm.

0,3018 gr Subst. gaben 0,9164 gr CO₂ und 0,7474 gr H₂O
 C₂₅H₃₄N₂ Ber. C 82,81 H 9,46%
 C₂₄H₃₂N₂ Ber. „ 82,79 „ 9,26%
 Gef. „ 82,81 „ 9,17%

Vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften des Curcumons und des synthetischen 2-Methyl-2-p-tolyl-methyläthylketons sowie ihrer flüssigen Derivate.

	d_4^{20}	Sdp. (11 mm)	Oxim, Sdp. (13 mm)	Azin, Sdp. (11 mm)
Curcumon	0,9618	130°	165—166 °	245—246 °
synth.Keton	0,9598	130,5 °	165—166 °	245—246 °

Was den Geruch der beiden Ketone betrifft, so ist hierüber folgendes zu bemerken: Beide Ketone haben den eigentümlich starken Geruch des Curcuma-öls. Keines der andern homologen Ketone besitzt diesen eigentümlichen Geruch. Mit aller Sicherheit konnten wir hier feststellen, dass zwischen dem Geruch des optisch aktiven Körpers und seiner Racemverbindung ein deutlich wahrnehmbarer Unterschied besteht. Das synthetische Produkt riecht etwas schwächer und feiner (süsslicher) als das natürliche. Das letztere riecht deutlich stärker und etwas herber, weniger angenehm.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester

von H. Rupe und Fr. Becherer.

(2. V. 24.)

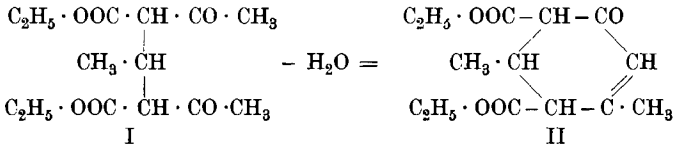
Die vorliegende Untersuchung sollte ein Teil jener grösseren Arbeit sein, welche *Rupe* und seine Mitarbeiter schon längere Zeit beschäftigt, nämlich die Darstellung eines genügend stark optisch aktiven primären Alkoholes mit bestimmten Eigenschaften. Dieser Zweck ist, um es gleich vorweg zu nehmen, nicht erreicht worden. Dafür kamen wir aber zu bemerkenswerten Ergebnissen, indem das Problem der Darstellung eines optisch aktiven Körpers mit 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen von einer ganz neuen Seite beleuchtet werden konnte.

In einer aussergewöhnlich schönen Arbeit hat der für die Wissenschaft leider viel zu früh verstorbene *Knoevenagel* gezeigt, dass sich β -Ketoester vom Typus des Acetessigesters mit aliphatischen Aldehyden unter dem Einfluss von Piperidin usw. bequem kondensieren lassen zu Körpern vom Typus des β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylester (Formel I, s. u.).

Wir gingen zu unserer Untersuchung vom Acetessigsäurementhylester aus, und erhielten aus ihm bei der Kondensation mit Acetaldehyd und Piperidin zwei Kondensationsprodukte, die sich durch Schmelzpunkt (200° und 152°) und Löslichkeit wesentlich voneinander unterschieden und ebenfalls verschiedene Semicarbazone gaben. Allerdings entstanden nicht immer beide Formen, sondern in der Mehrzahl der Fälle nur die eine hochschmelzende Form vom Smp. 200° .

Andrerseits gingen wir aber auch aus vom *Knoevenagel*'schen β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylester (Formel I) und konnten daraus durch Erhitzen mit Menthol einen Monomenthylester darstellen, von dem nur eine Form erhalten wurde. Aus ihm entstand beim Erhitzen mit einer weiteren Molekel Menthol ein Dimenthylester, und derselbe Körper bildete sich auch aus dem *Knoevenagel*'schen Diäthylester beim Erhitzen mit zwei Molekeln Menthol. Hierbei entstand aber ausschliesslich der niedrig schmelzende Körper vom Smp. 152° . Merkwürdigerweise geht der Körper vom Smp. 152° , der nach dem ersten Verfahren dargestellt wurde, beim Umkrystallisieren aus Benzol in den höher schmelzenden vom Smp. 200° über. Diese beiden Körper waren vollkommen identisch und gaben dieselben Semicarbazone.

Knoevenagel hat weiter gezeigt, dass seine Ester äusserst leicht — mit Spuren von Chlorwasserstoffgas — übergehen in Ringe, deren Konstitution von ihm genau festgestellt worden ist.



Genau ebenso geht auch jeder der beiden Menthylester unter denselben Bedingungen in einen Ring über. Beide Ringe unterscheiden sich ebenfalls wieder durch Schmelzpunkt und Löslichkeit. Ebenso geben sowohl die beiden ursprünglichen Ester, als auch die beiden Ringe verschiedene Semicarbazone.

Wir haben also folgende Umlagerungen:

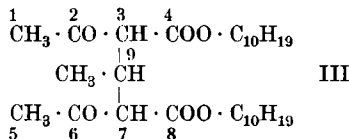
1. Bei der Synthese bei tiefer Temperatur entsteht hauptsächlich, in den meisten Fällen sogar ausschliesslich, der Körper vom Smp. 200° und nur wenig und ausnahmsweise der Körper vom Smp. 152°.

2. Der *Knoevenagel*'sche β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylester liefert bei der Umsetzung mit Menthol bei hoher Temperatur (150°) nur den Körper vom Smp. 152°.

3. Versucht man den bei der Synthese in der Kälte in kleiner Menge entstandenen Körper vom Smp. 152° aus heissem Benzol umzukristallisieren, so erhält man wieder den Körper vom Smp. 200°, dagegen zeigt der durch Umsetzung des *Knoevenagel*'schen Körpers mit Menthol erhaltene diese Eigenschaft nicht. Man sieht also, dass sich beide Körper ineinander umlagern lassen, und man kann nicht behaupten, dass der eine stabiler wäre als der andere. Unerklärlich bleibt vorläufig noch, dass der durch Umkristallisieren aus Benzol umgelagerte Körper vom Smp. 200° eine beträchtlich höhere Drehung aufweist als der bei der Synthese entstandene, und offenbar auch etwas anomale Rotationsdispersion besitzt.

Wie ist nun die Isomerie dieser verschiedenen Körper zu erklären?

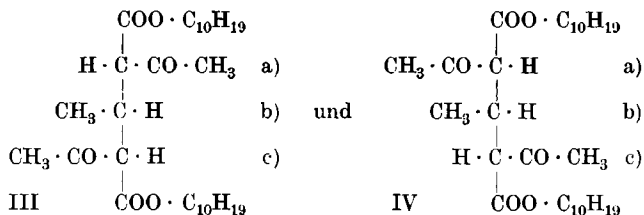
Dadurch, dass zwei Molekeln des symmetrischen Acetessigsäurementhylesters verbunden werden durch die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{H}}}$, werden die beiden Kohlenstoffatome bei 3 und bei 7 asymmetrisch,



und können deswegen in zwei Formen auftreten, die wir mit + A - A bezeichnen. Das mittelständige Kohlenstoffatom 9 kann dadurch ebenfalls asymmetrisch werden. Würde ein gewöhnlicher Diäthyl-

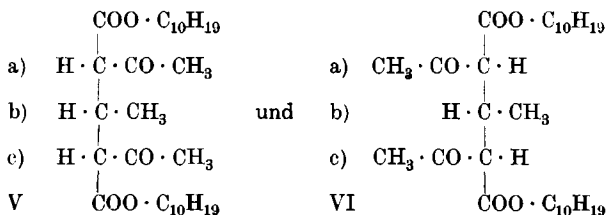
ester vorliegen, so müsste der Körper natürlich inaktiv sein und müsste erst gespalten werden. In unserm Falle ist er von vorneherein optisch aktiv (als Menthylester).

Es wäre nun zunächst an folgende beiden Formen zu denken:



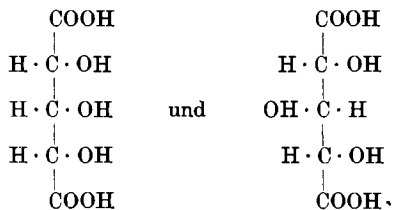
In diesem Falle würden die beiden Gruppen $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{H}$ (a und c) reine rechts- oder links-Formen sein. Nun kommt aber in Betracht, dass die beiden Körper so sehr leicht unter dem Einfluss von Spuren von Salzsäuregas in einen Ring übergehen. Das wäre bei der Konfiguration III und IV nicht möglich, sondern nur dann, wenn unter dem Einfluss der Säure die zur Ringbildung begünstigte Form entstünde.

Wir glauben deshalb einer anderen Auffassung den Vorzug geben zu müssen, nach der bei der Synthese von vorneherein die für die Ringbildung begünstigte Form entsteht:

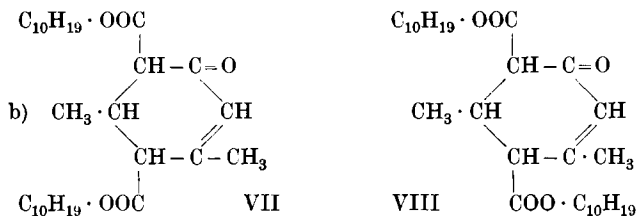


Die beiden Gruppen a) und c) hätten dann entgegengesetzte Vorzeichen, so dass die Gruppe b) ebenfalls asymmetrisch ist und in zwei Formen auftreten könnte¹⁾.

¹⁾ Die Verhältnisse liegen hier etwas anders, als beispielsweise bei den beiden inaktiven Pentiten (deren Konfigurationsformel zum Vergleiche herangezogen werden könnte) oder den beiden inaktiven Trioxy-glutarsäuren aus Ribose und aus Xylose vom Smp. 170–171° und 152°, weil in unseren Substanzen die Carboxyle mit dem optisch aktiven Komplex des Menthols besetzt sind, so dass die Körper optisch aktiv sein müssen.



Was besonders bemerkenswert erscheint, ist der Umstand, dass jeder der beiden Menthylester bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas einen vom andern verschiedenen Ring liefert.



Möglich ist, dass auch hier das mittelständige Kohlenstoffatom b als ein asymmetrisches beteiligt ist, doch kann man ruhig davon absehen, da bei der Synthese von Ringdicarbonsäuren stets die Entstehung von cis- und trans-Isomeren möglich ist. Aus dem hochschmelzenden β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimenthylester ist auch hier der hochschmelzende Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimenthylester-2,4 entstanden, und da dieser auch der schwerer lösliche ist, könnte man ihm die fumaroide Transform geben (VIII).

Die Untersuchung der Rotationsdispersion und die optische Aktivität kommt hier erst in zweiter Linie als wesentlich in Betracht. Leider sinkt das Drehungsvermögen bei mehreren dieser Körper unter diejenige Grenze, bei welcher sich die nie zu vermeidenden Ablesungsfehler bereits als sehr störend für die Berechnung der Konstanten bemerkbar machen¹⁾. Der β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimenthylester vom Smp. 200° dreht noch gerade stark genug ($\alpha_D = 4,39^\circ$) und seine Rotationsdispersion entspricht dem Typus eines normal dispergierenden Mentholesters (P.R.D. = 113); normal dürfte auch noch der zweite Ester Smp. 152° sein, mit ihm übereinstimmend der aus dem Diäthylester und Menthol entstandene Körper vom Smp. 152°. Dass die Konstanten nicht mehr genau stimmen, ist auf die äusserst geringe (abgelesene) Drehung zurückzuführen. Was nun die beiden Ringe betrifft, so zeigt der höher schmelzende fumaroide Ester Smp. 185° (aus dem Dimenthylester Smp. 200°) normale Rotationsdispersion, dagegen ist diese bei dem zweiten ringförmigen Körper zweifellos anomal.

¹⁾ Rinderknecht, Diss. Basel 1924.

	Lösungsmittel u. % der Lösg.	α	C	D	E(Hg)	F	d_4^{20}	$\frac{[F]}{[C]}$	λ_a	λ_D^2	P. R. D.
Dimethyl-ester Smp. 200° aus Methyl-acetessigsäure . . .	Benzol 10 %	α [α] ₂₀	3,52 39,30	4,39 49,01	5,18 57,83	6,80 75,91	0,8958	1,93	684,95	0,02766	113,9
Dimethyl-ester Smp. 152° aus Acetessigsäure-menthyl-ester	Benzol 5 %	α [α] ₂₀	0,93 21,05	1,17 26,48	1,39 31,46	1,93 43,79	0,8836	2,07	638,30	0,03590	120,90
Dimethyl-ester Smp. 152° aus Menthol + <i>Knemenagel</i> 'schem Diäthyl-ester	Benzol 5 %	α [α] ₂₀	1,01 22,47	1,23 27,37	1,46* 32,49	2,00 44,50	0,8988	1,99	680,44	0,03780	132,29
Menthyl-äthyl-ester Smp. 154° aus Menthol + <i>Knemenagel</i> '- schem Diäthyl-ester	Benzol 5 %	α [α] ₂₀	1,08 23,90	1,31 28,99	1,58 34,97	2,09 46,25	0,9037	1,93	714,69	0,02703	117,30
Ring (aus dem Dimethyl-ester vom Smp. 200°)	Benzol 10 %	α [α] ₂₀	2,01 22,52	2,49 27,90	2,97 33,28	3,90 43,70	0,8924	1,94	690,70	0,03387	127,10
Ring (aus dem Dimethyl-ester vom Smp. 152°)	Benzol 10 %	α [α] ₂₀	3,59 40,10	4,49 50,27	5,14 57,43	6,35 70,95	0,8951	1,77	726,90	0,01986	—
Umgelagerter Körper aus Körper vom Smp. 152, dar- gestellt aus Acetessigsäure- menthyl-ester	Benzol 10 %	α [α] ₂₀	4,84 54,05	6,09 68,01	7,14 79,73	9,24 103,18	0,8955	1,91	928,90	0,02087	134,00

Experimentelles.

1. β -Methyl- α , α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester (Formel III).

a) Darstellung aus Acetessigsäure-menthylester.

Die von *Knoevenagel*¹⁾ beschriebene Kondensation von Acetessigester mit Acetaldehyd unter Verwendung von einigen Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel lässt sich recht gut auch mit Acetessigsäure-menthylester ausführen²⁾.

Zur Darstellung der Kondensationsprodukte werden 3,4 gr (0,1 Mol.) frisch destillierter Acetaldehyd und 48 gr (0,1 Mol) reiner Acetessigsäure-menthylester (durch Umsetzung aus dem Äthylester und Menthol erhalten³⁾) gut gemischt, und unter sehr guter Kühlung 0,5 gr Piperidin, gelöst in etwas Alkohol, zugefügt. Das Einsetzen der Reaktion gibt sich sehr bald durch abgeschiedene Wassertröpfchen zu erkennen. Die Temperatur muss durch sehr gute Eiskühlung unter $+5^{\circ}$ gehalten werden. Da oft nach Stunden noch Erwärmung eintreten kann, lässt man ungefähr 6 Stunden in Eiswasser stehen. Das ursprünglich teigige Reaktionsprodukt wird nach ca. 10 Stunden dünnflüssig und erscheint durch ausgeschiedenes Wasser getrübt. Man überlässt die Masse an einem kühlen Ort ruhig sich selbst, bis sie zu einem festen Krystallkuchen erstarrt ist, wozu 2—3 Tage erforderlich sind. Nun wird der neu gebildete Körper in viel heissem Alkohol gelöst und diese Lösung ohne Wasserzusatz der Abkühlung überlassen. Es scheidet sich die eine Form des β -Methyl- α , α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylesters in zentimeterlangen seidenglänzenden Nadeln aus. Sie besitzen einen Smp. von 200° .

0,1668 gr Subst. gaben 0,1491 gr H₂O und 0,4352 gr CO₂

C₃₀H₅₀O₆ Ber. C 71,10 H 9,95%

Gef. „ 71,18 „ 10,00%

Polarisation: $p = 10,0\%$; $D_4^{20} = 0,8958$; $L = 1,0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	E _(Hg)	F
α^{20}	— 3,52	— 4,39	— 5,18	— 6,80
$[\alpha]^{20}$	— 39,30	— 49,01	— 57,83	— 75,91

Die 10-proz. Benzollösung ist als solche bei 20° eben noch existenzfähig. Sobald die Lösung unter 20° abgekühlt wird, erstarrt sie zu einer gelartigen, fluoreszierenden, von Krystallflimmern durchsetzten Masse.

Das Filtrat wird auf das halbe Volumen eingedampft und eine weitere Krystallisation dieses Körpers vom Smp. 200° in etwas unreinerer Form gewonnen.

In den Mutterlaugen befindet sich ein zweiter Körper von derselben prozentualen Zusammensetzung wie der oben beschriebene.

¹⁾ A. 281, 104 (1894).

²⁾ Vergl. Soc. 85, 46 (1904).

³⁾ A. 395, 87 (1913).

Der Unterschied der beiden zeigt sich nur im optischen Verhalten, in der Löslichkeit und im Schmelzpunkt.

Er zeigt nach vielmaliger fraktionierter Krystallisation einen konstanten Smp. von 152⁰—153⁰. Leider war er nur bei einer von sieben ausgeführten Synthesen isolierbar.

0,1720 gr Subst. gaben 0,4434 gr CO₂ und 0,1554 gr H₂O

C₃₀H₅₀O₆ Ber. C 71,10 H 9,05%
Gef. „ 71,13 „ 10,11%

In Benzol lässt sich von diesem Körper nur eine 5-proz. Lösung herstellen.

Polarisation: $p = 5,0\%$; $D_4^{20} = 0,8836$; $L = 1,0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	H _(Hg)	F
α^{20}	- 0,93	- 1,17	- 1,39	- 1,93
$[\alpha]^{20}$	- 21,05	- 26,48	- 31,46	- 43,79

Umlagerung des β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylesters Smp. 152⁰ in das Isomere vom Schmelzpunkt 200⁰.

Wird die Benzollösung des β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylesters vom Smp. 152⁰ verdunstet und der ausgeschiedene Körper bei 100⁰ getrocknet, dann zeigt er ganz verschiedene Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt ist jetzt 200⁰. Der Mischschmelzpunkt mit dem unter 1a erhaltenen β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester vom Smp. 200⁰ gibt keine Depression. Ebenso stimmt das Semicarbazon des umgelagerten Körpers mit demjenigen des Körpers, welcher unter 1a beschrieben ist, vollkommen überein; nur seine optische Aktivität hat sehr stark zugenommen (siehe Einleitung). Seine Löslichkeit in Benzol ist ebenfalls grösser geworden, so dass eine 10-proz. Lösung sehr gut hergestellt werden kann.

Polarisation: $p = 10,0\%$; $D_4^{20} = 0,8955$; $L = 1,0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	E _(Hg)	F
α^{20}	- 4,84	- 6,09	- 7,14	- 9,24
$[\alpha]^{20}$	- 54,05	- 68,01	- 79,73	- 113,18

b) Darstellung aus β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylester.

Dieser Ester wird erhalten, wenn man Acetessigester und Acetaldehyd mit Piperidin als Katalysator in Eiskühlung kondensiert. Smp. 79⁰—80⁰¹).

Um daraus den β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester darzustellen, werden 28,6 gr (0,1 Mol.) vom obigen mit 30,8 gr (0,1 Mol.) Menthol vermischt und in einem Destillierkolben im Ölbad 6 Stunden

¹⁾ A. 281, 104 (1894).

auf 150°—160° erhitzt. Der abgeschiedene Äthylalkohol wird aufgefangen und es kann an seiner Zunahme bequem das Fortschreiten der Reaktion beobachtet werden. Nach ca. 5 Stunden ist der umgesetzte Alkohol abdestilliert (ca. 1,5 gr). Der Kolbeninhalt erstarrt bald zu einer gelbgefärbten Krystallmasse. Man nimmt in heissem Alkohol auf, setzt ungefähr $\frac{1}{3}$ des Volumens Wasser zu und lässt dann erkalten. Der neue Körper schießt in feinen kugeligen Nadelbüscheln an und hat nach dem Trocknen schon den richtigen Schmelzpunkt 152°—153°, welcher sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr ändert.

Der Mischschmelzpunkt mit dem unter a) erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 152° zeigt keine Depression. Es entsteht bei dieser Reaktion nur dieser eine Körper.

Polarisation: $p = 5,0\%$; $D_4^{20} = 0,8988$; $L = 1,0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	E _(Hg)	F
α^{20}	— 1,01	— 1,23	— 1,46	— 2,00
$[\alpha]^{20}$	— 22,47	— 27,37	— 32,49	— 44,50

2. Semicarbazon des β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylesters.

2 gr Ester vom Smp. 200° wurden gelöst in 220 cm³ warmem Alkohol (er ist darin sehr schwer löslich) und zu der abgekühlten Lösung 2 gr Semicarbazid-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und 2 gr fein pulverisiertes Kaliumacetat gegeben. Nach 24 Stunden ist die Bildung des Semicarbazons beendet. Giesst man nun wie gewöhnlich die alkoholische Lösung in Wasser, so entsteht ein stärkekleisterartiger, nicht filtrierbarer Brei. Um diese unangenehme Erscheinung zu vermeiden, wird die heisse Lösung langsam mit so viel heissem Wasser versetzt, dass sie eben noch klar bleibt, und zur Abkühlung beiseite gestellt. Das Semicarbazon krystallisiert dann in winzigen, schneeweissen Nadelchen vom Smp. 196—197°.

0,1952 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N₂ (9°; 747 mm)

C₃₁H₅₃O₆N₃ Ber. N 7,46%

Gef. „ 7,36%

3. Semicarbazon der beiden Körper Smp. 152° synthetisch und durch Verdrängungsreaktion erhalten.

Die Semicarbazone dieser beiden chemisch identischen Körper wurden in genau gleicher Weise dargestellt, wie unter 2 beschrieben. Sie zeigen auch grosse Neigung, gelatinöse Niederschläge zu bilden und werden deshalb unter Beobachtung der bei 2 beschriebenen Vorsichtsmassregel umkrystallisiert. Weisse, verfilzte Nadeln. Sie besitzen ein und denselben Schmelzpunkt von 165—166°.

a) Semicarbazon des Körpers Smp. 152° durch Synthese erhalten.

0,1235 gr Subst. gaben 7,9 cm³ N₂ (10°; 751 mm)

C₃₁H₅₃O₆N₃ Ber. N 7,46%

Gef. „ 7,532%

b) Semicarbazon des Körpers Smp. 152° durch Verdrängungsreaktion erhalten.

0,1258 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N₂ (10°; 747 mm)

C₃₁H₅₃O₆N₃ Ber. N 7,46%

Gef. „ 7,541%

4. Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimethylester-2,4.
(Formeln VII und VIII.)

a) Aus dem β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester. Smp. 200°.

Leitet man in eine absolut ätherische Lösung von β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester einige wenige Blasen Chlorwasserstoffgas ein¹⁾, so beginnt diese Lösung sich nach kurzer Zeit durch abgeschiedenes Wasser zu trüben. Unter Wasserabspaltung hat sich ein neuer ringgeschlossener Körper gebildet.

Zur vollständigen Kondensation wird 24 Stunden stehen gelassen, dann die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird auf dem Wasserbad abgedampft und der weisse, schön krystallisierte Rückstand in wenig heissem Alkohol aufgenommen. Der neue Körper ist darin bedeutend leichter löslich als der ursprüngliche. Aus der mit etwas Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein dicker Brei von weissen feinen Nadeln aus. Smp. 185°—186°.

Auffallenderweise gelang diese Ringbildung unter Wasserabspaltung nur mit frisch umkrystallisierten Körpern, dagegen nicht mit älteren Präparaten.

0,1642 gr Subst. gaben 0,4427 gr CO₂ und 0,1460 gr H₂O

C₃₀H₄₈O₅ Ber. C 73,72 H 9,90%
Gef. „ 73,56 „ 9,95%

Polarisation: $p = 10,0\%$; $D_4^{20} = 0,8924$; $L = 1,0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	E _(Hg)	F
α^{20}	– 2,01	– 2,49	– 2,97	– 3,90
$[\alpha]^{20}$	– 22,52	– 27,90	– 33,28	– 43,70

Semicarbazon des Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimethylester-2,4. Smp. 185°.

Die Darstellung geschah in der üblichen Weise durch Zusammenbringen gleicher Mengen der Komponenten in Alkohol und Zusatz von Kaliumacetat.

Das Semicarbazon, aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, besitzt einen Smp. 179—180°.

0,2150 gr Subst. gaben 14,2 cm³ N₂ (10°; 740 mm)

C₃₁H₅₁O₅N₃ Ber. N 7,70%
Gef. „ 7,67%

b) Aus dem β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimethylester.
Smp. 152°.

Auch dieser Körper geht in absolut ätherischer Lösung unter der kondensierenden Wirkung einiger Blasen Chlorwasserstoffgas in ein

¹⁾ Knoerenagel, A. 281, 106 (1894).

Derivat des Cyclohexens über. Es kommt beim Verdunsten des Äthers als Öl heraus und wird erst durch längeres Stehen fest. Aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert bildet es äusserst feine, weisse Nadelchen vom Smp. 137°—138°.

0,2140 gr Subst. gaben 0,5776 gr CO₂ und 0,1911 gr H₂O
 C₃₀H₄₈O₅ Ber. C 73,72 H 9,90%
 Gef. „ 73,63 „ 10,00%

Polarisation: $p = 10,0\%$; $D_4^{20} = 0,8951$; $L = 1,0$ dm; in Benzollösung.

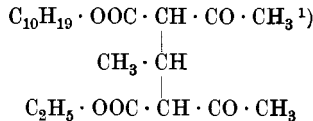
	C	D	E _(Hg)	F
α^{20}	— 3,59	— 4,49	— 5,14	— 6,53
$[\alpha]^{20}$	— 40,10	— 50,27	— 57,43	— 70,95

Semicarbazon des Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimethylester-2,4 Smp. 137°.

Die Darstellungsweise ist für alle Körper dieser Reihe dieselbe. Das Semicarbazon hat die unangenehme Eigenschaft, beim Pulverisieren sich elektrisch aufzuladen. Es spritzt dann in diesem Zustand bei der geringsten Berührung nach allen Richtungen weg und haftet fest an den Wänden des Wägeglasses. Es schmilzt konstant bei 104—105°.

0,1915 gr Subst. gaben 12,5 cm³ N₂ (11°; 742 mm)
 C₃₁H₅₁O₅N₃ Ber. N 7,70%
 Gef. „ 7,56%

5. *β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-menthyl-äthylester.*



Wird auf ein Mol. β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylester nur ein Mol. Menthol unter sonst gleichen Bedingungen wie bei 1b einwirken gelassen, so findet Verdrängung nur einer Äthylgruppe statt und es entsteht ein Menthyl-äthylester der β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure.

28,6 gr ($\frac{1}{10}$ Mol.) β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylester werden mit 14,5 gr ($\frac{1}{10}$ Mol.) Menthol in einem Destillierkölbchen im Ölbad auf 150°—160° erhitzt, nach ca. 6 Stunden hört die Alkoholabspaltung auf. Der feste, schwach braun gefärbte Kolbeninhalt wird in wenig heissem Alkohol gelöst und abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich weisse, seidendünne Nadeln aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. von 154°—155° besitzen.

0,1732 gr Subst. gaben 0,4226 gr CO₂ und 0,1396 gr H₂O
 C₂₂H₃₆O₈ Ber. C 66,63 H 9,15%
 Gef. „ 66,56 „ 9,02%

¹⁾ Die sterische Konfiguration soll durch diese Formel nicht wiedergegeben werden.

Polarisation: $p = 5,0\%$; $D_4^{20} = 0,9037$; $L = 1,0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	E(Hg)	F
α^{20}	— 1,08	— 1,31	— 1,58	— 2,09
$[\alpha]^{20}$	— 23,90	— 28,99	— 34,97	— 46,25

Eine Molekel dieses Esters mit einer Molekel Menthol erhitzt gibt denselben Dimenthylester, wie er durch direkte Einwirkung von zwei Mol. Menthol auf ein Mol. β -Menthyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylester schon früher erhalten wurde.

Semicarbazon des β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-menthyl-äthylesters.

Mit Semicarbazid-chlorhydrat reagiert der Menthyl-äthylester in derselben Weise wie die entsprechenden Dimenthylester unter Bildung eines Monosemicarbazons. Ringschliessung, wie sie *Knoevenagel*¹⁾ bei der Bildung seiner Oxime beobachtet hatte, konnte nicht erreicht werden.

Der Smp. des Semicarbazons liegt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 169–170°.

0,1486 gr Subst. gaben 11,75 cm³ N₂ (100°; 743 mm)

C₂₃H₃₇N₃O₅ Ber. N 9,26%

Gef. „ 9,20%

6. Versuch der Reduktion des β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-menthyl-äthylester nach Bouveault und Blanc.

10 gr Ester werden gelöst in 100 cm³ heissem, absolutem Alkohol und in dünnem Strahl, unter Rühren, auf 10 gr in Scheiben geschnittenes Natrium gegossen. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird noch so viel Alkohol zugegeben, als zur Lösung des überschüssigen Natriums nötig ist, hierauf vorsichtig Wasser, bis die erst fest werdende Masse wieder flüssig geworden ist. Dann unterwirft man den Kolbeninhalt der Wasserdampfdestillation.

Aus dem Destillat liessen sich 4,2 gr Menthol, Sdp. 11 mm 100–101°, isolieren. Der alkalische Rückstand wurde zur Entfernung des in überwiegender Menge entstandenen Harzes ausgeäthert, dann durch Ansäuern der wässrigen Lösung 1,4 gr einer Säure vom Sdp. 11 mm 195° gewonnen. Auf ihre nähere Untersuchung wurde verzichtet, da das Ziel die Gewinnung eines primären Alkohols war.

7. Verseifungsversuche mit dem β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimenthylester Smp 200°.

Es gelang *Knoevenagel* durch Verseifung des β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-diäthylesters mit 10-proz. Schwefelsäure zu einem Keton, dem 3,5-Dimethyl-cyclohexen-4-on-1 zu kommen. Leider glückte uns die Gewinnung eines, möglicherweise optisch aktiven, Ketons aus dem Dimenthylester nicht.

Folgende Verseifungsversuche wurden ausgeführt:

1. 40 gr β -Methyl- α, α' -diacetyl-glutarsäure-dimenthylester wurden mit 400 gr 10-proz. Schwefelsäure während 20 Stunden gekocht. Der ursprünglich in der Lösung suspendierte krystalline Körper hatte einem halbfesten Brei von Menthol und anderen Abbauprodukten Platz gemacht. Ein niedrigsiedender ketonartiger Körper konnte daraus nicht erhalten werden.

¹⁾ A. 281, 113 (1894).

2. 40 gr Ester wurden mit so viel heissem Alkohol übergossen, dass eine klare Lösung entstand, dann 24 Stunden am Rückflusskühler mit 400 cm³ 10-proz. Schwefelsäure gekocht. Auch hier resultieren harzige Klumpen, aus denen kein Keton befreit werden konnte.

3. Eine Lösung von 20 gr Ester in 250 cm³ Eisessig (zu seiner Lösung notwendig) wurden mit 20 gr 10-proz. Schwefelsäure während 20 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung etwas neutralisiert und dann ausgeäthert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers konnten bei der darauffolgenden Vakuumdestillation folgende Fraktionen erhalten werden:

Badtemp.	Vakuum	Sd.-temp.	Bemerkungen
80°	11 mm	55-- 80°	einige Tropfen
98°	10 mm	83— 85°	ca. 1 gr
120°	10 mm	100—105°	11,2 gr Menthol
140°	10 mm	112°	wenige Tropfen
200°	10 mm	fällt	—

Die Fraktion 83—85° konnte Keton enthalten. Es gelang uns aber weder die Darstellung des Oxims noch Semicarbazons oder Phenylhydrazons.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Contribution à l'analyse physico-chimique par conductibilités des cendres végétales.

I. Détermination de l'acide phosphorique

par Louis Deshusses et Jean Deshusses.

(7. V. 24.)

Les méthodes physico-chimiques ont donné lieu à toute une série de recherches analytiques très intéressantes. Entre les mains de MM. *Dutoit* et *Duboux*, en particulier, l'analyse des vins par conductibilités a conduit à de magnifiques résultats d'ensemble.

Dans d'autres directions, cette même méthode est susceptible de fournir également des données utiles. C'est ainsi qu'on l'a appliquée aux eaux, aux laits et aux bières.

Il nous a semblé que la chimie agricole avait quelque bénéfice à retirer de l'application d'une semblable méthode parce que, dans ce domaine, il est souvent plus intéressant de faire vite que d'opérer avec une grande précision.

En effet, les analyses agricoles, lorsqu'elles ne sont pas des analyses de contrôle, mais des analyses purement documentaires (analyses des fourrages, des terres, etc.), ne donnent jamais que des résultats incomplets où la part d'interprétation est très grande; les renseignements qu'on en tire ne sont valables souvent que dans des conditions trop

strictement déterminées. La grande précision n'est pas requise et il est beaucoup plus avantageux d'être à même de multiplier le nombre des analyses plutôt que d'augmenter la précision des dosages.

Ce qui limite l'emploi de la méthode physico-chimique en chimie agricole, c'est la grande complexité des milieux qui rend les études préliminaires très ardues, très lentes, et souvent fastidieuses.

Depuis quelques années, les laboratoires agricoles font porter les analyses des fourrages d'abord sur le produit brut afin d'en fixer la valeur alimentaire et établir les rations, puis sur les cendres de ces fourrages, afin d'obtenir des indications sur les besoins des sols en éléments fertilisants.

En Suisse, des expériences de grande envergure sur la fumure des prairies ont été faites par les Etablissements Fédéraux de chimie agricole et les renseignements qu'on a pu consigner permettent d'établir une relation entre la teneur des cendres en acide phosphorique et en potasse et les besoins du sol de la prairie en engrais phosphatés et potassiques.

Il est donc intéressant de chercher à simplifier les méthodes analytiques tout en les maintenant dans les limites d'une précision suffisante. Après d'assez longs tâtonnements, nous avons élaboré la technique qui permet d'appliquer la méthode conductométrique à la détermination des phosphates.

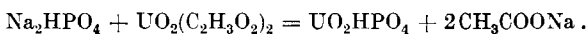
On connaît dans ses grandes lignes la marche de telles analyses et la théorie sur laquelle elle repose. Aussi bien, nous ne ferons que l'esquisser ici. Le lecteur pourra se reporter pour de plus amples détails tout d'abord à l'excellent traité de MM. *Dutoit et Duboux*¹⁾, ainsi qu'à celui de *Kolthoff*²⁾.

Appareils utilisés :

Les appareils électriques: boîte de résistances calibrées et pont de *Wheatstone* ont été acquis auprès de la *Maison Carpentier* à Paris. Ils offrent dans leur manipulation une sécurité satisfaisante et ils sont très bien calibrés. La cuve électrolytique où s'effectuent les réactions, est du type décrit par MM. *Dutoit et Duboux*. Elle a été construite par la *Maison Werthemann-Boltly*, à Bâle. Le montage des appareils est celui qu'on utilise ordinairement pour les mesures de conductibilité électrique. La bobine d'induction est actionnée par un accumulateur de 2 volts et nous utilisons le téléphone *Ericson* d'une très grande sensibilité.

Principe de la réaction :

Lorsqu'on précipite une solution de phosphate exempte de sels ammoniacaux par de l'acétate d'uranyle, il se forme le précipité de phosphate d'uranyle UO_2HPO_4 selon la réaction :



En présence de sels ammoniacaux, on obtient alors le précipité bien défini $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$. Ces deux précipités, solubles dans les acides minéraux, sont insolubles dans l'acide acétique.

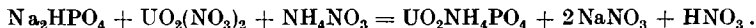
¹⁾ *Dutoit et Duboux*, L'analyse des vins par volumétrie phys.-chim. 1912.

²⁾ *Kolthoff*, Konduktometrische Titrationen. Steinkopff 1923.

Si l'on substitue à l'acétate, le nitrate d'uranyle, les réactions sont analogues : Sans sels ammoniacaux :



En présence d'un sel d'ammonium :



Si l'on opère en présence d'acétate d'ammonium, il y a vraisemblablement formation analogue d'acide nitrique.

Nos observations semblent militer en faveur de cette opinion.

Si nous nous plaçons au point de vue de la méthode de conductibilité, il est plus avantageux d'utiliser le nitrate que l'acétate d'uranyle, étant donné que le premier sel possède un degré d'hydrolyse plus faible que le second. Tous nos essais ont donc été effectués au moyen de la solution normale de nitrate, en présence d'acétate d'ammonium.

Solutions utilisées :

1^o Solution « cendres artificielles ».

Pour étudier rapidement quelques points spéciaux du dosage physico-chimique, nous avons établi une solution dont la concentration en acide phosphorique, potasse et chaux, est sensiblement celle de la moyenne des cendres de foin. Elle renferme par conséquent 2% de CaO, autant de potasse et 0,5% de P₂O₅, les autres éléments étant négligés. Elle a été préparée par saturation au moyen de 59 cm³ de HCl n. du mélange de sels puriss. suivants : phosphate tricalcique, chlorure de potassium, carbonate de calcium et en portant le volume au litre.

La réaction du liquide est acide.

Le titre en CaO, K₂O et P₂O₅ a été établi par gravimétrie.

2^o Solution de nitrate d'uranyle normale.

On dissout 25 gr. du sel puriss. dans 100 cm³ d'eau. Cette solution est titrée avec soin par volumétrie au moyen d'une solution titrée de P₂O₅. La moyenne de six déterminations a fourni le titre suivant :

1 cm³ sol. nitrate d'uranyle = 0,0365 gr. P₂O₅.

3^o Solution « d'acétate d'ammonium ».

Elle renferme dans 250 cm³ 5,64 gr. NH₃ et 100 cm³ d'acide acétique glacial.

La concentration de cette solution est donc tout à fait arbitraire et nous ne l'avons préparée ainsi que pour nous replacer dans les conditions favorables observées au cours d'un certain nombre de dosages préliminaires.

4^o Dissolution des cendres :

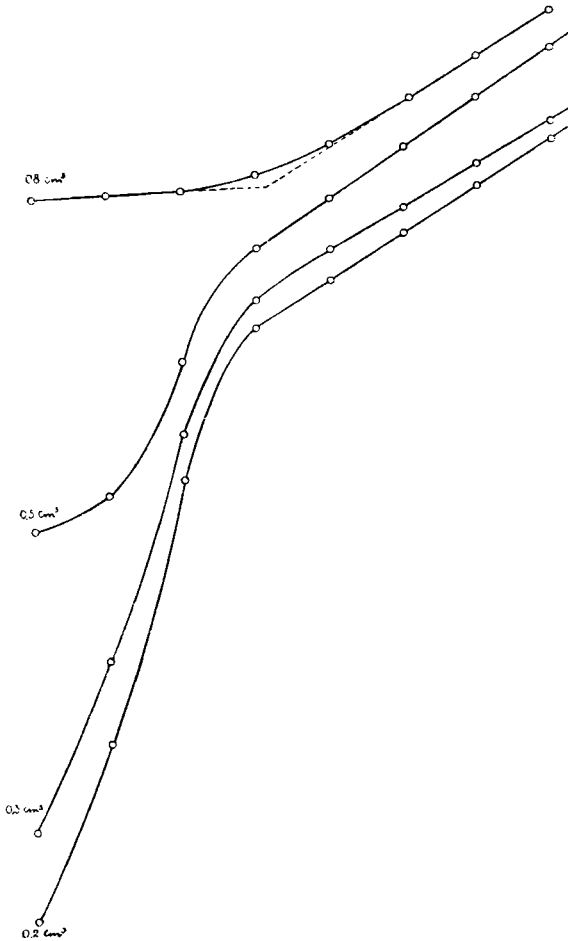
20 gr. de foin très finement moulu sont incinérés par un chauffage très faible. Les cendres de cette première calcination renferment encore beaucoup de charbon, elles sont additionnées d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique n. jusqu'à réaction nettement acide, puis chauffées quelque temps au bain-marie. On décante sur un filtre gravimétrique, dans un ballon jaugé de 200 cm³. Le filtre est lavé à l'eau distillée ; on le sèche, puis le calcine à nouveau en chauffant cette fois au moufle. Dans ces conditions, les pertes en acide phosphorique sont très réduites et les cendres blanchissent rapidement. On les traite à nouveau par 1 à 2 cm³ d'acide normal. On porte la solution filtrée dans le ballon jaugé. On pèse éventuellement le résidu insoluble et l'on peut modifier les opérations précédentes pour déterminer la dose exacte des cendres.

Titration : Suivant la richesse du fourrage on prélève de 30 à 50 cm³ de la solution des cendres. On les introduit dans la cuve à titration. On ajoute une quantité d'acétate d'ammonium que nous calculons d'après la quantité d'acide n. utilisée. La quantité de la solution ammoniacale qui paraît être la quantité minimum moyenne indispensable est de 0,4 cm³ de la solution d'acétate, soit environ 0,007 gr. NH₃ par cm³ d'acide n. utilisé. On additionne le tout de 50% d'alcool. Dans la majorité des cas, cette solution ne précipite pas.

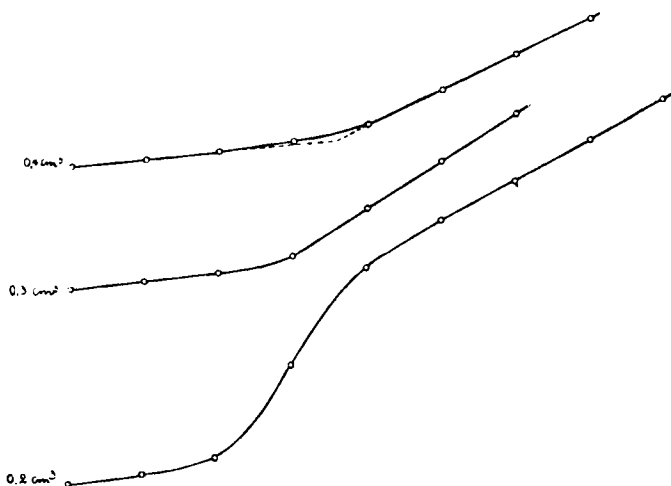
Dans tous nos essais et dans le but de comparer la conductibilité de nos solutions, nous avons porté le volume de la solution à titrer à 50 cm^3 .

Le réactif est alors ajouté par portion de $0,05$ à $0,1 \text{ cm}^3$ et l'on attend après chaque addition, ainsi que le recommandent MM. *Dutoit* et *Duboux*, environ 6 minutes avant de noter la position du minimum. Pour les titrations courantes, le réactif est versé dans la cuve par $0,1 \text{ cm}^3$ et un dosage est achevé en 1 heure ou $1 \text{ heure } \frac{1}{4}$. Il est même possible de réduire le nombre des pointés et de diminuer encore la durée de l'opération.

L'étude préliminaire de la précipitation nous a conduits à la construction de graphiques qui nous paraissent intéressants.



Graphique No. 1 (Confignon K).



Graphique No. 2 (Lausanne 1156).

Ces deux graphiques permettent de se rendre compte de la profonde modification que subit l'allure des courbes par l'addition de doses croissantes d'ammoniaque dans la solution à titrer. L'augmentation de la quantité de cette base amène un notable raccourcissement de la première branche de courbe, simultanément à une incurvation de plus en plus marquée. Pour une quantité suffisante d'ammoniaque, ce premier segment devient une droite qui tend à devenir parallèle à l'axe des abscisses.

L'interprétation de ce premier fragment de courbe ne présente pas de grandes difficultés. Les ions H^+ issus de la réaction présentent une vitesse de migration considérable et provoquent de ce fait une ascension très rapide de la conductibilité. L'apparition des ions H^+ masque d'ailleurs complètement la diminution de conductibilité, que l'on pourrait observer du fait de la précipitation de la phase solide $UO_2NH_4PO_4$ aux dépens de l'acide phosphorique du milieu. L'addition d'ammoniaque entraîne alors un état d'équilibre nouveau, caractérisé par la saturation de l'acide nitrique.

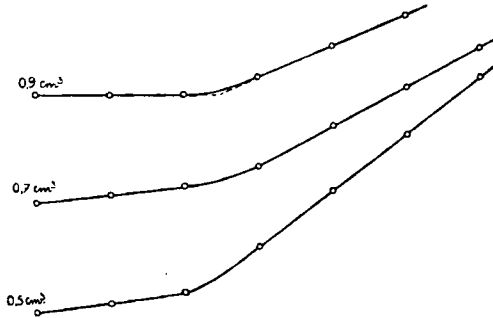
La production d'ions H^+ cesse avec la précipitation du phosphate d'uranyle, après l'addition de 0,83 cm³ de réactif.

A noter que le point caractéristique de la fin de la précipitation n'est obtenu que lorsque la quantité d'ammoniaque présente est suffisante pour empêcher toute dissolution du précipité par l'acide fort libéré par la réaction.

Lorsque la quantité minimum nécessaire d'ammoniaque est atteinte, la « droite de précipitation » présente une inclinaison légère par rapport aux abscisses et même, dans nombre de cas, elle demeure parallèle à l'axe des abscisses jusqu'aux alentours du point de rebroussement. Cette allure témoigne de la nature très particulière du milieu qui

fonctionne alors comme une véritable solution tampon. On sait en effet que le mélange d'un acétate avec de l'acide acétique exerce un effet tampon remarquable.

La marche de la conductibilité, dès après le point caractéristique de la fin de la réaction est sensiblement semblable dans tous les cas. La conductibilité se distribue alors sur une droite. L'addition d'ammoniaque, à partir du moment où l'on a dépassé la dose minimum indispensable, diminue notablement la pente de cette droite. Toutefois il faut des quantités assez considérables de la base pour que l'ouverture des deux droites caractéristiques augmente beaucoup. Le graphique 3 montre le sens général de la modification d'inclinaison de ces droites lorsqu'on augmente la dose d'ammoniaque présente. Les chiffres placés dans la partie gauche de chaque droite indiquent comme précédemment la fraction de cm^3 de notre solution d'acétate d'ammonium ajoutée au liquide à titrer.



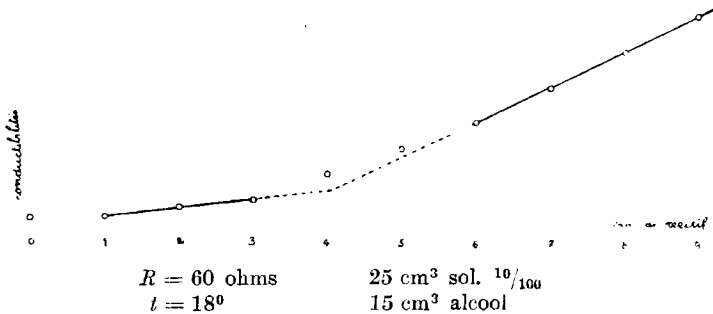
Graphique No. 3 (Narindal K).

Une neutralisation aussi exacte que possible des cendres, une addition juste suffisante d'ammoniaque a donc pour effet d'augmenter la précision des résultats.

Exposé des résultats.

Le graphique ci-dessous donne le type général d'une courbe de précipitation.

1. Provenance du foin: Lausanne 1232.



$^{1/10}$ cm ³ de réactif	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
a	33,9	39,9	34,0	34,1	34,4	34,7	35,0	35,4	35,8	36,2
a/b	0,5129	0,5129	0,5152	0,5175	0,5244	0,5314	0,5385	0,5480	0,5576	0,5674

Inflexion 0,405 cm³
 Correspond à 0,59% P₂O₅
 Dosage gravimétrique: 0,59%

Autres mesures:

2. Provenance du foin: Meiner PK.
R = 50 ohms 40 cm³ sol. $^{10/100}$
t = 20° 15 cm³ alcool

$^{1/10}$ cm ³ de réactif	0	1	2	3	4	5	6	7	8
a	37,3	37,3	37,4	37,5	37,9	38,3	38,7	39,25	39,8
a/b	0,5949	0,5949	0,5974	0,6000	0,6103	0,6208	0,6313	0,6461	0,6611

Inflexion à 0,41 cm³
 Correspond à 0,60% P₂O₅
 Dosage gravimétrique: 0,60%

3. Provenance du foin: Lausanne 1233.
R = 60 ohms 25 cm³ sol. $^{10/100}$
t = 20° 15 cm³ alcool

$^{1/10}$ cm ³ de réactif	0	1	2	3	4	5	6
a	38,5	38,5	38,5	38,7	38,9	39,15	39,4
a/b	0,6260	0,6260	0,6260	0,6313	0,6367	0,6433	0,6502

Inflexion à 0,243 cm³
 Correspond à 0,35% P₂O₅
 Dosage gravimétrique: 0,35%

Nous avons porté dans le tableau suivant les conditions dans lesquelles nous avons effectué quelques titrations et le résultat du dosage physico-chimique en regard du titre en P₂O₅ obtenu par gravimétrie.

L'erreur moyenne d'une détermination est donc d'environ 0,01% P₂O₅. Disons d'emblée que nos premières mesures ne comportent pas la précision relative de celles qui viennent d'être mentionnées. Cette méthode d'analyse exige en effet de la part du chimiste un tour de main qui ne s'acquiert qu'à la longue.

Il ressort du tableau ci-dessus que la méthode physico-chimique permet d'obtenir, pour la détermination de P₂O₅, une précision de 1 à 2% environ, plus que suffisante pour le but auquel nous visons. On pourrait d'ailleurs l'augmenter en prenant diverses précautions.

La méthode est applicable, à quelques modifications de détail près, à l'analyse de toutes les cendres végétales.

Fourrages	cm ³ solution 10 gr/100 cm ³	cm ³ acide n. présent	cm ³ sol. acétate	Alcool	R. en ohms	Dosage physico- chimique	Dosage gra- vimétrique	Ecart P ₂ O ₅
Lausanne								
1157 ₅	30	3 (HNO ₃)	1,0	15	50	0,44	0,45	0,01
1231	30	id.	1,0	15	50	0,51	0,53	0,02
1159	30	id.	1,0	15	50	0,44	0,42	0,02
1232 ₁	25	id.	1,0	15	50	0,58	0,59	0,01
1232 ₆	25	id.	1,0	15	60	0,59	0,59	0,00
1233	30	id.	1,0	10	50	0,35	0,35	0,00
1158 ₆	25	id.	1,0	20	60	0,55	0,53	0,02
1158	25	id.	1,0	15	50	0,54	0,53	0,01
Narindal								
S	30	2,1 (HCl)	0,6	15	60	0,41	0,40	0,01
K ₁	30	id.	0,5	15	60	0,28	0,28	0,00
K ₂	30	id.	0,7	15	60	0,29	0,28	0,01
K ₃	30	id.	0,9	15	60	0,28	0,28	0,00
T	40	3 (HCl)	0,9	20	60	0,28	0,28	0,00
SS	40	id.	0,9	20	60	0,42	0,41	0,01
2T	40	id.	0,9	20	60	0,27	0,28	0,01
Confignon								
K	30	2 (HCl)	0,7	20	50	0,32	0,35	0,03
PK	30	2,5 (HCl)	0,8	15	50	0,37	0,36	0,01
Meinier								
PK	40	2 (HCl)	0,7	15	50	0,60	0,60	0,00

Résumé et conclusions.

1. Nous appuyant particulièrement sur les travaux de MM. *Dutoit* et *Duboux* relatifs à l'analyse des vins, nous avons appliqué la méthode des conductibilités à l'analyse des cendres végétales.

2. En opérant dans les meilleures conditions (formation d'un précipité de phosphate d'uranyle et d'ammonium bien défini) on arrive à déterminer P₂O₅ à 1% près, la méthode gravimétrique au phosphomolybdate étant prise comme référence.

3. La méthode physico-chimique présente ici l'avantage de la rapidité.

Laboratoire Officiel d'Essais et d'Analyses Agricoles, Genève.

Über Oxyhydrochinon-derivate der Isatogenreihe.

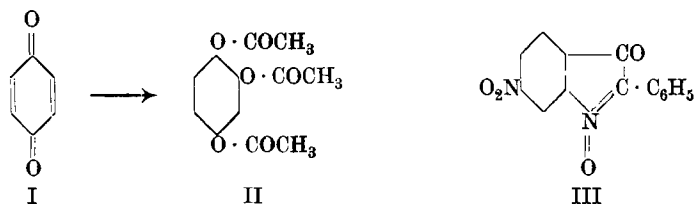
(V. Mitteilung¹⁾ über Isatogene)

von Paul Ruggli und Werner Leonhardt.

(15. V. 24.)

Lässt man auf Chinon (I) Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von etwas konzentrierter Schwefelsäure einwirken, so erhält man das Triacetat des Oxyhydrochinons²⁾ (Formel II); es wird also die Chinon-gruppe zur Hydrochinonstufe reduziert, während eine neue Oxygruppe auftritt.

Lässt man dasselbe Reagens auf Isatogene, die bekanntlich von P. Pfeiffer auch als chinoide Substanzen erwiesen wurden, einwirken, so tritt eine ganz analoge Reaktion ein. So wurde aus dem tiefroten 2-Phenyl-6-nitro-isatogen³⁾ (Formel III) eine gelbe, gut kristallisierte Substanz⁴⁾ erhalten, welcher nach ihrer Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_8N_2$ die Formel eines Triacetats eines Oxyhydrochinons der Isatogenreihe zukommt. Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Konstitution dieser vor drei Jahren von Ruggli und Bolliger⁵⁾ beobachteten Substanz aufzuklären.



Ein bisher nicht bekanntes Hydrochinon der Isatogenreihe (IV) bzw. sein Diacetat lässt sich leicht formulieren, eine dritte Hydroxyl- oder Acetoxygruppe kann aber mangels einer verfügbaren Stelle im Pyrrolkern keinen Platz mehr finden. Wir mussten daher annehmen, dass sie in den Benzolkern gewandert ist und konnten auf dem Wege des Abbaus schliesslich beweisen, dass sie die 5-Stellung eingenommen hat, dass mithin dem Oxyhydrochinon-triacetat des Nitro-phenylisatogens die Formel V eines 1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitroindols zukommt.

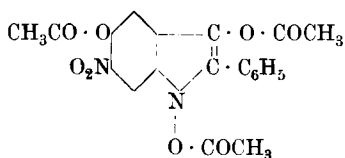
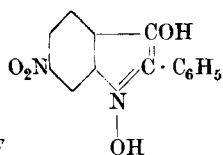
¹⁾ IV. Mitteilung Helv. **6**, 594 (1923).

²⁾ J. Thiele, B. **31**, 1247 (1898); A. **311**, 341 (1900).

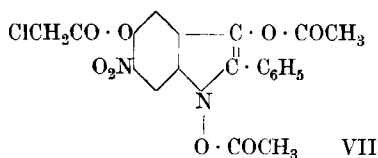
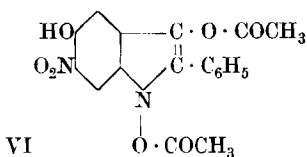
³⁾ Wir gebrauchen die in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen angewandte Bezifferung, welche mit N = 1-Stellung beginnt.

⁴⁾ Über die bei der Reaktion auftretenden Nebenprodukte werden wir demnächst berichten.

⁵⁾ Diss. A. Bolliger, Basel 1921, S. 18 u. 51.

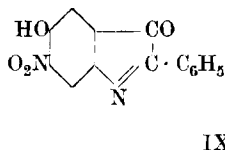
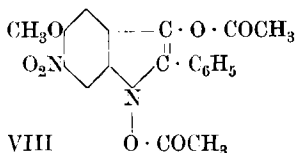


Um die Konstitution zu ermitteln, wurde zunächst eine stufenweise Verseifung vorgenommen. Kocht man das Triacetat (V) mit alkoholischer Salzsäure, so wird eine Acetylgruppe, und zwar die am Benzolkern stehende, abgespalten und man erhält ein Oxydiacetat (1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-oxy-6-nitroindol) der Formel VI. Das Hydroxyl dieser Verbindung lässt sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid glatt wieder acetylieren, und man erhält das Triacetat (V) zurück. Mit Chloressigsäure-anhydrid entsteht ein Chloracetoxydiacetat der Formel VII, welches aus analytischen Gründen dargestellt wurde.



A. Bolliger¹⁾ versuchte das 5-Oxy-diacetat (VI), welches als o-Nitrophenol in Alkali und Ammoniak tief violettrot löslich ist, mit letzterem Reagens weiter abzubauen und erhielt beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung orangefelbe Blättchen vom Smp. 153—156°, deren Analyse am besten auf eine Formel $C_{32}H_{26}O_{13}N_4$ stimmte. Da die Konstitution dieses Körpers aber unklar blieb und sich das von uns dargestellte methylierte Produkt (VIII) als relativ alkalibeständig erwies, vermuten wir, dass bei der Ammoniakbehandlung die Nitrophenolgruppe in Mitleidenschaft gezogen wurde, und blieben daher bei sauren resp. neutralen Verseifungsmitteln.

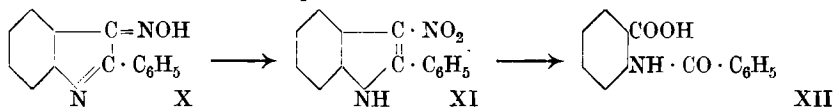
Schon durch kurzes Stehen in kalter, konzentrierter Schwefelsäure, weniger gut durch Schmelzen mit Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid werden auch die beiden Acetoxygruppen des Pyrrolkernes gespalten, doch erhält man hierbei nicht das freie Hydrochinon, sondern das um eine Molekel Wasser ärmere Keto-indolenin (IX).



Auch diese Verbindung (IX) ist alkalieempfindlich; ihre Carbonylgruppe liess sich durch quantitative Bildung eines Oxims (XIII) nachweisen.

¹⁾ Diss. S. 21 u. 53.

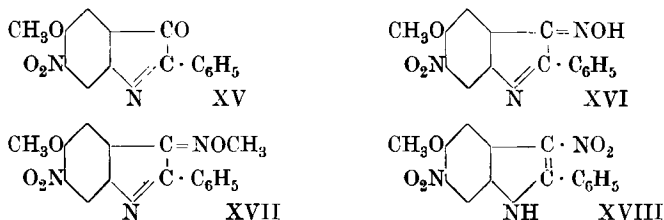
Über solche Oxime von Keto-indoleninen (Isonitroso-indolenine) liegen mehrere Untersuchungen¹⁾ vor. So gelang es *Angeli* und *Angelico*²⁾, das aus Phenylindol und Amylnitrit erhaltliche 3-Isonitroso-2-phenylindolenin (X) zu Phenyl-nitroindol (XI) und zu Benzoyl-anthranilsäure (XII) zu oxydieren, also den Pyrrolkern zwischen dem 2- und 3-Kohlenstoffatom aufzuspalten.



Analog versuchten wir, das Oxim (XIII) unseres 5-Oxy-6-nitro-keto-indolenins nach Methylierung der freien Phenolgruppe zu einer substituierten Benzoyl-anthranilsäure zu oxydieren. Doch wird mit alkalischem Dimethylsulfat nur die Oximgruppe methyliert (XIV), und bei der folgenden Oxydation lässt sich nur Benzoesäure fassen.



Wir sahen uns daher veranlasst, von vornherein die *in der Phenolgruppe methylierten* Körper zugrunde zu legen und gingen von dem Methoxy-diacetat (VIII) aus, welches aus dem Oxy-diacetat (VI) durch Einwirkung von Diazomethan erhältlich ist. Durch Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure erhielten wir das 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin (XV), welches beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure das Diacetat (VIII) zurückbildet. Dieses Keto-indolenin (XV) gibt mit Hydroxylamin ein Oxim (XVI), das mit XIV isomer ist. Mit Dimethylsulfat kann auch die Oximgruppe methyliert werden, und es entsteht der in Alkali unlösliche Doppeläther (XVII).

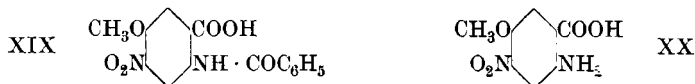


Das Oxim (XVI) wurde mit Chromtrioxyd in Eisessig zur entsprechenden Nitro-(oder Isonitro-)verbindung (XVIII) oxydiert und versucht, beide Verbindungen mit alkalischem Permanganat aufzuspalten, doch trat hierbei starke Verharzung auf. Schliesslich wurde gefunden, dass sich das freie Keto-indolenin (XV) ganz glatt mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydieren lässt und unter Aufspaltung zur

¹⁾ Lit. vergl. *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie, II, 3, S. 240, 326.

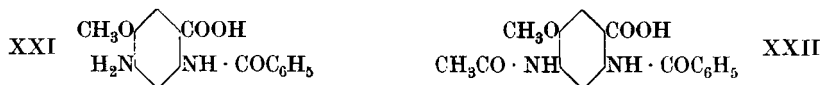
²⁾ G. 30, II, 268 (1900).

4-Nitro-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XIX) führt. Da diese Säure noch nicht bekannt war, musste ihre Struktur durch weiteren Abbau ermittelt werden. Durch Erhitzen mit sirupöser Phosphorsäure wurde die Benzoylaminogruppe verseift und Nitro-methoxy-anthranilsäure (XX) erhalten.

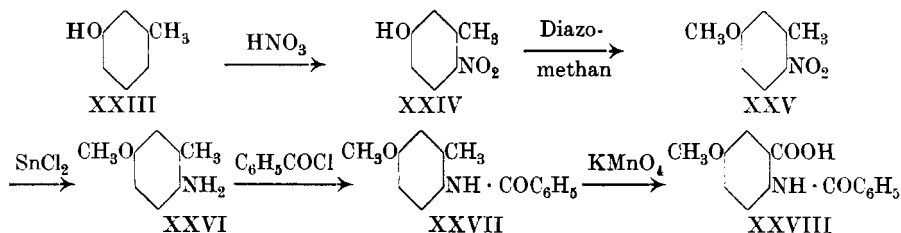


Da aber beim Wegdiazotieren der Aminogruppe Komplikationen eintraten, wurde ein anderer Weg bevorzugt.

Die Benzoylaminogruppe wurde intakt gelassen und die Nitrogruppe eliminiert. Durch katalytische Reduktion wurde in guter Ausbeute die 4-Amino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XXI) erhalten, welche durch ihre Acetylverbindung (XXII) näher charakterisiert wurde.



Die Aminosäure (XXI) wurde nach der Methode von *Ullmann* und *Engl*¹⁾ mit nitrosen Gasen diazotiert und die feste Diazoverbindung in Alkohol mit Cuprooxyd behandelt, wodurch die entamidierte 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure²⁾ (XXVIII) erhalten wurde. Da diese Säure noch nicht bekannt war, wurden zum Vergleich alle in Betracht kommenden Methoxy-benzoyl-anthranilsäuren synthetisch dargestellt. Als identisch mit der durch Abbau erhaltenen Säure erwies sich die 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XXVIII) welche auf folgendem Wege aufgebaut wurde:

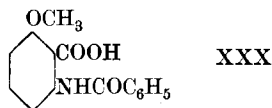
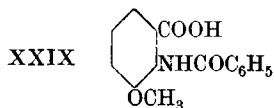


Durch diese Synthese und den Abbau ist also die Stellung des Methoxyls und damit die der dritten Acetoxygruppe im ursprünglichen „Oxyhydrochinon-triacetat“ bewiesen. Die etwas auffallende Tatsache, dass diese Gruppe die Orthostellung zur Nitrogruppe einnimmt, lässt wohl vermuten, dass zunächst durch Reduktion der Isatogengruppe ein dreiwertiger Stickstoff entsteht, welcher nunmehr nach Para dirigiert.

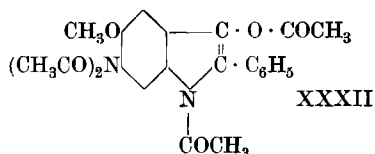
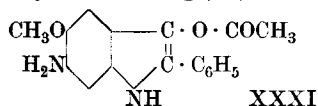
¹⁾ B. 37, 2373 (1904).

²⁾ Die Substituenten der Anthranilsäure werden auf der Grundlage COOH = 1, NH₂ = 2 numeriert.

Die Synthese der zu Vergleichszwecken synthetisierten 3- und 6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäuren (XXIX und XXX) soll nur im experimentellen Teil kurz beschrieben werden.



Anhangweise sei noch erwähnt, dass im Zusammenhang mit der Verseifung des 5-Methoxy-diacetates (VIII) auch eine reduzierende Verseifung ausgeführt wurde; so erhielten wir durch Einwirkung von Stannochlorid-Eisessig eine farblose Substanz, der wir auf Grund ihrer Eigenschaften die Formel XXXI eines 2-Phenyl-5-methoxy-6-aminoindoxylacetates zuschreiben; durch Acetylierung geht dieselbe in eine Tetracetylverbindung¹⁾ (XXXII) über.



Von andern Isatogenen wurde bisher der Isatogensäure-methylester mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure behandelt²⁾. Die Analyse der erhaltenen gelblichen Krystalle stimmt ebenfalls auf ein „Oxyhydrochinon-triacetat“ C₁₆H₁₅O₈N, doch wurde die Verbindung bisher nicht weiter untersucht.

Kurze Zusammenfassung.

In der vorstehenden Mitteilung wird gezeigt, dass die *Thiele'sche* Oxyhydrochinon-Reaktion des Chinons auf die ebenfalls chinoiden Isatogene übertragbar ist. Aus Nitrophenyl-isatogen z. B. entsteht ein „Oxyhydrochinon-triacetat“, dessen dritte Acetoxygruppe mangels eines Platzes im Pyrrolkern in den Benzolkern hinübergewandert ist. Ihre Stellung wurde auf dem Wege des Abbaues bewiesen.

Experimenteller Teil.

(Die beiden zuerst genannten Substanzen sind mit *A. Bolliger* dargestellt.)

1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitro-indol.

(Formel V.)

15 cm³ frisches Essigsäure-anhydrid werden mit 0,25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure (= ca. 3%) vermischt. In diese Lösung trägt man 3 gr reines 6-Nitro-2-phenyl-isatogen³⁾ ein und rührt zwei bis drei Minuten, bis der anfangs gelbe Niederschlag völlig in rot über-

¹⁾ Lit. über Diacetylierung von Aminogruppen vergl. bei *Ulfers* und *Janson*, B. 27, 93 (1894).

²⁾ *A. Bolliger*, Diss. Basel 1921, S. 51.

³⁾ *P. Pfeiffer*, B. 45, 1823 (1912).

gegangen ist, wobei die Temperatur auf etwa 45° steigt. Man stellt 15 Minuten in 50° warmes Wasser, lässt dann erkalten und drei bis vier Stunden in einer Kältemischung stehen, worauf das hellrote Gemisch der ausgefallenen Nebenprodukte¹⁾ (0,9 bis 1,0 gr) abgesaugt und dreimal mit Äther gewaschen wird. Das orangegelbe Filtrat wird in 200 cm³ Wasser gegossen und tüchtig geschüttelt, bis der Triacetoxykörper in krystalliner Form ausfällt. Am andern Tage wird abgesaugt und das Rohprodukt (lufttrocken 2,9 bis 3,1 gr) aus 45—50 cm³ Alkohol umkrystallisiert. Nach wiederholter Reinigung erhält man den Körper in hellgelben, klaren, gut ausgebildeten Krystallen vom Smp. 194—195°. Die Ausbeute an präparativ reiner Substanz beträgt 2,0 bis 2,1 gr = etwa 45% d. Th., einschliesslich der Nebenprodukte 80% des angewandten Nitro-phenyl-isatogens.

Wässrige Alkalien lösen den Körper mit tieferer Farbe; beim Ansäuern scheiden sich gelbe Flocken aus.

Konz. Schwefelsäure gibt bereits mit Spuren des Triacetoxykörpers die intensiv violette Lösung des 5-Oxy-6-nitro-3-keto-indolenins.

0,2007 gr Subst. gaben 0,4285 gr CO₂ und 0,0694 gr H₂O

0,1018 gr Subst. gaben 5,9 cm³ N₂ (13°; 740 mm)

C ₂₀ H ₁₆ O ₈ N ₂	Ber. C 58,27	H 3,92	N 6,80%
	Gef. „ 58,22	„ 3,88	„ 6,63%

1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-oxy-6-nitro-indol.

(Formel VI.)

2 gr Triacetoxykörper werden mit 20 cm³ Alkohol und 1,25 cm³ konz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht, bis die gelbe Lösung orangerot geworden ist, was nach etwa 30 Minuten der Fall ist. Bei mehrstündigem Stehen krystallisiert die Substanz aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sie in schönen orangegelben Krystallen vom Smp. 214—215°; die Ausbeute beträgt etwa 70%.

21,710 mgr Subst. gaben 48,410 mgr CO₂ und 7,910 mgr H₂O

11,180 mgr Subst. gaben 0,76 cm² N₂ (16°; 718 mm)

C ₁₈ H ₁₄ O ₇ N ₂	Ber. C 58,37	H 3,78	N 7,56%
	Gef. „ 58,18	„ 3,89	„ 7,40%

Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich der Körper analog dem Triacetoxykörper; gegen Alkali, schon in Spuren, ist er sehr empfindlich. Über das Verhalten der hierbei entstehenden violettroten Lösung sowie das Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig, vgl. Diss. A. Bolliger, Basel 1921.

1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-chloracetoxy-6-nitro-indol (Formel VII).

0,5 gr Diacetoxy-phenyl-oxy-nitro-indol wurden mit 5 gr Chloressigsäure-anhydrid und 1—2 gr geschmolzenem Natriumacetat auf dem Wasserbad erwärmt, bis die orange Schmelze hellgelb geworden war. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser verrieben und am andern Tag die gelben Flocken abgesaugt. Aus Äther-Petroläther mehrmals

¹⁾ Die Nebenprodukte werden in einer folgenden Mitteilung behandelt.

umkrystallisiert gab die Substanz gelbe Krystalle, die unscharf bei 156—158° unter Zersetzung schmolzen. Durch Erwärmen mit Alkohol tritt alsbald Spaltung ein.

21,000 mgr Subst. gaben 6,225 mgr AgCl
 $C_{20}H_{15}O_8N_2Cl$ Ber. Cl 7,94 Gef. 7,33%

1,3 Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol. (Formel VIII.)

Zur Methylierung des Diacetoxy-phenyl-oxy-nitro-indols bereitet man, ausgehend von 20 gr Hydrazin, eine ätherische Diazomethanolösung, welche auf etwa 500 cm³ verdünnt wird, und trägt 6 bis 8 gr feingepulverte Substanz ein. Der Kolben wird mit einem Calciumchloridrohr verschlossen unter öfterem Schütteln zwei bis drei Tage stehen gelassen; hierbei achte man darauf, dass kein Calciumchloridstaub oder keine Alkalispuren zur Substanz gelangen, da sonst teilweise Zersetzung stattfindet. Nach der angegebenen Zeit filtriert man von den an den Kolbenwandungen angesetzten gelben Krystallen ab und destilliert das Filtrat zur Trockne ab. Der Rückstand wird gemeinsam mit den genannten gelben Krystallen zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und gibt grünstichig-gelbe Blättchen vom Smp. 221—222°, leicht löslich in Aceton, Essigester und Eisessig, weniger in Alkohol und Äther.

3,763 mgr Subst. gaben 8,200 mgr CO₂ und 1,44 mgr H₂O
 0,1218 mgr Subst. gaben 7,83 cm³ N₂ (13°; 738 mm)
 $C_{19}H_{16}O_7N_2$ Ber. C 59,36 H 4,20 N 7,21%
 Gef. „ 59,45 „ 4,19 „ 7,34%

Alkalien wirken auf die methylierte Substanz in der Kälte nicht ein, bei längerem Kochen bewirken sie allmähliche Verharzung; ebenso wirkt alkoholische Salzsäure. Konz. Schwefelsäure löst unter Bildung von 5-Methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin. Chromtrioxyd in warmem Eisessig wirkt nicht nennenswert ein. Vorsichtige Reduktion mit Stannochlorid-Eisessig oder mit Zinkstaub und Säure führt zum 5-Methoxy-6-amino-2-phenyl-indoxyl-acetat (Formel XXXI).

2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenin. (Formel IX.)

4 bis 5 gr reines 1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitro-indol werden nach und nach in 20 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen und mit einem Glasstab bis zur völligen Lösung gerührt; durch zeitweises Einstellen in kaltes Wasser verhindert man ein Steigen der Temperatur. Nach etwa 15 Minuten wird die tief violettschwarze Lösung in viel kaltes Wasser gegossen, Natriumacetat hinzugesetzt und das flockig ausgeschiedene Produkt abgesaugt. Nach gründlichem Auswaschen wird die Substanz auf dem Wasserbad getrocknet. Für die Analyse wird sie aus Eisessig umkrystallisiert und gibt prächtige kirschrote Nadeln vom Smp. 188°, leicht löslich in den üblichen heißen Lösungsmitteln.

21,240 mgr Subst. gaben 48,510 mgr CO₂ und 5,980 mgr H₂O
 5,210 mgr Subst. gaben 0,505 cm³ N₂ (17°; 719 mm.)
 0,2821 gr Subst. gaben 25,05 cm³ N₂ (11°; 744 mm)
 $C_{14}H_8O_4N_2$ Ber. C 62,51 H 3,01 N 10,42%
 Gef. „ 62,31 „ 3,15 „ 10,62; 10,31%

Die Substanz ist empfindlich gegen alle Alkalien und organischen Basen; in grosser Verdünnung entsteht zuerst eine smaragdgrüne Lösung, die bald schwarze Flocken ausscheidet. Zinkstaub oder Stannochlorid in Eisessig ergeben farblose Lösungen, welche an der Luft rasch dunkel werden. Die Einwirkung von Diazomethan ist später beim 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin beschrieben.

Oxim des 2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenins.
(Formel XIII.)

Die Oximierung des Keto-indolenins mit freiem oder essigsauerm Hydroxylamin in alkoholischer Lösung führt zu teilweiser Verharzung, hingegen gelingt die Reaktion fast quantitativ mit einem grösseren Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin.

2,7 gr (0,01 Mol.) Keto-indolenin (voriges Präparat, Formel IX) werden mit 30 bis 40 cm³ Alkohol und 3,5 gr (0,05 Mol.) Hydroxylamin-chlorhydrat am Rückflusskühler erwärmt. Nach 1—2 Minuten langem Kochen beginnt die Ausscheidung des Oxims in feinen rost-roten Nadelchen. Nach 15 Minuten ist die Umsetzung beendet; man lässt erkalten, filtriert und wäscht den Niederschlag zunächst mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft, danach mit Wasser, um das Hydroxylaminsalz zu entfernen. Das Rohprodukt, welches in einer Ausbeute von 90—95% d. Th. erhalten wird, ist für weitere Umsetzungen genügend rein. Für die Analyse wird es in wenig kochendem Pyridin gelöst, heiss filtriert und allmählich mit der zehnfachen Menge Alkohol versetzt, wodurch das reine Oxim in feinen Kryställchen erhalten wird. Es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leicht jedoch in heissem Pyridin, Chinolin und Anilin. Auch in wässrigen Alkalien und Ammoniak ist das Oxim unter Salzbildung leicht löslich. Durch Oxydationsmittel tritt Zersetzung ein. Trocken erhitzt beginnt sich die Substanz von 280⁰ an zu zersetzen.

20,185 mgr Subst. gaben 43,775 mgr CO₂ und 6,240 mgr H₂O

0,0638 gr Subst. gaben 8,25 cm³ N₂ (13⁰; 742 mm)

C ₁₄ H ₉ O ₄ N ₃	Ber. C 59,35	H 3,25	N 14,84%
	Gef. „ 59,16	„ 3,46	„ 14,84%

2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim-methyläther (Formel XIV).

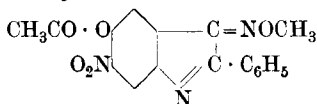
1 gr Oxim (voriges Präparat) werden in 20 cm³ n. Natronlauge gelöst und unter guter Kühlung und fortwährendem Schütteln allmählich eine Lösung von 0,4 gr Dimethylsulfat in 10 cm³ Aceton zugegeben, bis die dunkelrote Lösung bräunlich wird. Nach einigen Minuten versetzt man die Lösung, welche bereits dunkelrote Kryställchen ausgeschieden hat, mit verdünnter Salzsäure, saugt den Niederschlag ab und kocht ihn mit 50 cm³ Alkohol aus. Aus dem Alkohol erhält man durch Stehenlassen bei 35—40⁰ schöne dunkelrote Täfelchen, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren den Smp. 172⁰ zeigen; sie sind gut löslich in den meisten Lösungsmitteln, ebenso in wässrigem Alkali und Ammoniak.

20,005 mgr Subst. gaben 44,610 mgr CO₂ und 7,110 mgr H₂O

0,0793 gr Subst. gaben 9,72 cm³ N₂ (12⁰; 740,5 mm)

C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N ₃	Ber. C 60,60	H 3,73	N 14,15%
	Gef. „ 60,83	„ 3,97	„ 14,10%

2-Phenyl-5-acetoxy-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim-methyläther



0,5 gr Oxim-methyläther (voriges Präparat) werden zur Acetylierung mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und die abgekühlte Lösung in viel Wasser gegossen. Nach einigen Stunden wird der hellrote Niederschlag abgesaugt und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Ziegelrote Nadeln vom Smp. 152°.

20,830 mgr Subst. gaben 45,905 mgr CO₂ und 6,950 mgr H₂O

5,495 mgr Subst. gaben 0,655 cm³ N₂ (26°; 717 mm)

C ₁₇ H ₁₃ O ₅ N ₃	Ber. C 60,17	H 3,86	N 12,39%
	Gef. „ 60,12	„ 3,74	„ 12,60%

2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin. (Formel XV.)

4 gr reines 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol (Formel VIII) werden unter Rühren bei Vermeidung jeder Temperatursteigerung in 20 cm³ konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach etwa 15 Minuten wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisiert; das Rohprodukt ist nach gutem Auswaschen und Trocknen für die weiteren Umsetzungen verwendbar. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet die Substanz schwarzrote Nadeln vom Smp. 205°.

3,567 mgr Subst. gaben 8,340 mgr CO₂ und 1,23 mgr H₂O

0,2032 gr Subst. gaben 17,8 cm³ N₂ (16°; 750 mm)

C ₁₆ H ₁₀ O ₄ N ₂	Ber. C 63,81	H 3,57	N 9,93%
	Gef. „ 63,79	„ 3,85	„ 10,02%

Wässrige Alkalien greifen die Substanz in der Kälte nicht merklich an, in der Wärme bilden sich allmählich schwarzbraune amorphe Produkte. Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und einer Spur Schwefelsäure bildet sich das 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol (VIII) zurück. Phenylhydrazin in Alkohol scheint das Keto-indolenin zum entsprechenden Nitro-indoxyl, Zinkstaub und Eisessig zu einem leicht oxydablen farblosen Amino-indoxyl zu reduzieren. Durch Einwirkung von ätherischem Diazomethan wurden orangegelbe Kryställchen vom Zersetzungspunkt etwa 300° erhalten, deren Analyse auf ein Polymerisationsprodukt des Phenyl-methoxy-nitro-keto-indolenins hindeutet. Näheres hierüber vgl. Diss. *W. Leonhardt*, Basel 1924.

Oxim des 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenins (Formel XVI.)

Die Darstellung erfolgt analog der des Oxims des 2-Phenyl-5-oxy-6-nitro-3-keto-indolenins (Formel XIII). Man krystallisiert aus möglichst wenig Pyridin um und vervollständigt die Abscheidung durch Zusatz der drei- bis vierfachen Alkoholmenge. Orangerote Nadelchen vom Smp. 263—264°, schwerlöslich in kaltem Alkohol, besser in heissem Alkohol und Eisessig. Wässrige Alkalien lösen erst in der Wärme gut auf. Ausbeute 85—90% der Theorie.

19,915 mgr Subst. gaben 44,400 mgr CO₂ und 6,685 mgr H₂O

5,990 mgr Subst. gaben 0,815 cm³ N₂ (25°; 717 mm)

C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N ₃	Ber. C 60,60	H 3,73	N 14,15%
	Gef. „ 60,82	„ 3,76	„ 14,22%

2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim-methyläther (Formel XVII).

Zu einer Lösung von 1 gr Oxim (voriges Präparat, Formel XVI) in 100 cm³ 0,5-proz. wässriger Natronlauge gibt man unter starkem Rühren eine Lösung von 0,6 gr Dimethylsulfat in 10 cm³ Aceton. Die Flüssigkeit erwärmt sich auf etwa 50° und scheidet den Oximäther aus. Nach völliger Entfärbung wird abfiltriert und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Tiefrote Nadeln vom Smp. 157°, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in wässrigem Alkali.

Dieselbe Substanz entsteht auch durch mehrtägiges Stehen von 2-Phenyl-5-oxo-6-nitro-3-keto-indolenin-oxim (Formel XIII) in ätherischem Diazomethan, indem sowohl die Phenol- wie die Oximgruppe methyliert wird.

21,225 mgr Subst. gaben 48,195 mgr CO₂ und 8,405 mgr H₂O

5,180 mgr Subst. gaben 0,67 cm³ N₂ (26°; 717 mm)

C₁₆H₁₃O₄N₃ Ber. C 61,73 H 4,22 N 13,51%

Gef. „ 61,92 „ 4,43 „ 13,44%

2-Phenyl-3,6-dinitro-5-methoxy-indol.

(Formel XVIII.)

0,5 gr Oxim (Formel XVI) wurden mit 20 cm³ Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad allmählich Chromtrioxyd in kleinen Mengen zugegeben, bis alles Oxim verschwunden war. Nach 15 bis 20 Minuten wurde in Wasser gegossen und der gelbbraune Niederschlag abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle, welche bei 303—306° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 40—45%.

19,810 mgr Subst. gaben 41,540 mgr CO₂ und 6,425 mgr H₂O

5,305 mgr Subst. gaben 0,647 cm³ N₂ (19°; 719 mm)

0,0742 gr Subst. gaben 8,72 cm³ N₂ (13°; 746 mm)

C₁₅H₁₁O₅N₃ Ber. C 57,47 H 3,51 N 13,43%

Gef. „ 57,21 „ 3,63 „ 13,40; 13,57%

4-Nitro-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure.

(Formel XIX.)

Zu einer siedenden Lösung von 2 gr 2-Phenyl-5-methoxy-6-nitro-3-keto-indolenin (Formel XV) in etwa 50 cm³ Eisessig wird allmählich Chromtrioxyd in kleinen Portionen zugegeben, bis die anfangs tiefrote Lösung rein grün geworden ist. Beim Abkühlen beginnt die Nitro-methoxy-benzoyl-anthranilsäure in Form eines feinen hellgelben Krystallpulvers auszufallen. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und das Filtrat mit viel Wasser versetzt, wodurch der Rest der Säure in etwas unreinerer Form erhalten wird. Nach Waschen mit wenig kaltem Eisessig und Wasser wird die Säure aus Eisessig umkrystallisiert, wobei sie in goldgelben filzigen Nadeln vom Smp. 272° erhalten wird. Sie ist schwerlöslich in Alkohol und kaltem Eisessig; in wässrigem Alkali ist sie löslich, durch Säure wird sie wieder gefällt.

20,725 mgr Subst. gaben 43,280 mgr CO₂ und 7,380 mgr H₂O

0,1054 gr Subst. gaben 8,18 cm³ N₂ (13,5°; 743 mm)

C₁₅H₁₂O₆N₂ Ber. C 56,96 H 3,83 N 8,86%

Gef. „ 56,97 „ 3,99 „ 8,90%

2-Amino-4-nitro-5-methoxy-benzoesäure. (Formel XX.)

1 gr Nitro-methoxy-benzoyl-anthranilsäure wurde im Ölbad mit 20 cm³ sirupöser Phosphorsäure offen gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. In 20—30 Minuten stieg dabei die Temperatur von 130° auf 165°, während aus der dunkel violettrot werdenden Lösung ein Teil der abgespaltenen Benzoesäure absublimierte. Nach kurzem Erhitzen auf 170° wurde der Rest der Benzoesäure mit Wasserdampf abgeblasen und die wässrige Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand gab nach wiederholtem Umkrystallisieren aus viel Wasser violettschwarze Nadeln vom Smp. 217—218°. Die wässrige Lösung ist orange rot.

19,660 mgr Subst. gaben 32,630 mgr CO₂ und 6,775 mgr H₂O

3,995 mgr Subst. gaben 0,50 cm³ N₂ (19°; 709 mm)

C ₈ H ₅ O ₅ N ₂	Ber. C 45,27	H 3,80	N 13,21%
Gef. „	45,27	„ 3,94	„ 13,34%

4-Amino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure.

(Formel XXI.)

2 gr 4-Nitro-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure wurden in einem geringen Überschuss n. Natronlauge warm gelöst und nach Filtrieren auf etwa 100 cm³ verdünnt. Zur katalytischen Reduktion wurde in Gegenwart von 3—4 gr Nickelkatalysator¹⁾ mit Wasserstoff unter schwachem Überdruck geschüttelt. Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet; die fast farblose Lösung wurde filtriert, der Katalysator mit sehr verdünnter warmer Natronlauge ausgewaschen und das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert. Die in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Aminosäure ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln vom Zersetzungsp. 200° (Aufschäumen). In kalten Mineralsäuren ist die Aminosäure nur wenig löslich.

20,260 mgr Subst. gaben 46,625 mgr CO₂ und 8,480 mgr H₂O

0,1033 gr Subst. gaben 8,90 cm³ N₂ (11°; 747 mm)

C ₁₅ H ₁₄ O ₄ N ₂	Ber. C 62,91	H 4,93	N 9,79%
Gef. „	62,77	„ 4,69	„ 10,04%

4-Acetamino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure.

(Formel XXII.)

0,5 gr Aminosäure (XXI) wurden mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure etwa fünf Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei farbloser Blättchen, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Zersetzungspunkt 275° zeigten.

19,870 mgr Subst. gaben 45,125 mgr CO₂ und 8,925 mgr H₂O

0,1072 gr Subst. gaben 8,05 N₂ (11°; 747 mm)

C ₁₇ H ₁₆ O ₆ N ₂	Ber. C 62,16	H 4,91	N 8,57%
Gef. „	61,94	„ 5,03	„ 8,75%

¹⁾ Von Hrn. Prof. *Rupe* freundlichst zur Verfügung gestellt.

5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure. (Formel XXVIII.)

0,5 gr 4-Amino-5-methoxy-benzoyl-anthranilsäure (XXI) wurden mit 3 cm³ Eisessig und 0,2 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und bei Zimmertemperatur „gasförmiges Stickstofftrioxyd“ eingeleitet. Die Suspension färbte sich intensiv gelb; nach 15 Min. wurde mit 20—30 cm³ Äther versetzt, das gelbe Diazoniumsalz abgesaugt und mit Äther mehrmals nachgewaschen. Darauf wurde in 25 cm³ Alkohol suspendiert und in kleinen Portionen Cuprooxyd zugegeben, bis die jeweils lebhaftere Stickstoffentwicklung unterblieb. Während der Reaktion trat starker Geruch nach Acetaldehyd auf; gleichzeitig begann die entamidierte Säure in feinen farblosen Nadeln auszufallen. Der durch Wasserzusatz vervollständigte Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; so wurden gut ausgebildete Nadeln vom Smp. 200° erhalten, die mit der aus m-Kresol erhaltenen 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure in Schmelzpunkt und äusseren Eigenschaften völlig übereinstimmten. Die Mischprobe zeigte keine Depression. Die Mischprobe mit der synthetischen 3-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Smp. 205°) ergab hingegen eine Depression von über 25°. Eine Identität mit der 6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Smp. 120°) war schon nach der grossen Verschiedenheit der Schmelzpunkte ausgeschlossen.

20,995 mgr Subst. gaben 51,075 mgr CO₂ und 9,476 mgr H₂O

5,515 mgr Subst. gaben 0,256 cm³ N₂ (18°; 712 mm)

C ₁₅ H ₁₃ O ₄ N	Ber. C 66,39	H 4,83	N 5,17%
	Gef. „ 66,35	„ 5,05	„ 5,39%

Synthese der 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure.

a) *2-Nitro-5-methoxy-toluol* (Formel XXV).

Reines, aus Thymol hergestelltes m-Kresol wurde nach *Stüdel* und *Kolb*¹⁾ nitriert. Aus dem durch Trennung der beiden Isomeren gewonnenen 2-Nitro-5-oxytoluol wurde mittels Diazomethan in ätherischer Lösung der Methyläther in quantitativer Ausbeute erhalten. Aus verdünntem Alkohol hellgelbliche Nadeln vom Smp. 50°, sehr flüchtig mit Wasserdämpfen.

0,1065 gr Subst. gaben 7,90 cm N₂ (11°; 746 mm)

C₉H₉O₃N Ber. N 8,37; Gef. 8,60%

b) *2-Benzoylamino-5-methoxy-toluol* (Formel XXVII).

Der erhaltene Nitrokresoläther wurde mit Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden Aminokresoläther reduziert und dieser aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat schied beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid die Benzoylaminoverbindung aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Smp. 200° ergab.

0,2910 gr Subst. gaben 15,1 cm³ N₂ (14°; 740 mm)

C₁₅H₁₅O₂N Ber. N 5,80; Gef. 5,85%

¹⁾ A. 259, 210, 223 (1890).

c) 5-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Formel XXVIII).

Zu einer Suspension von 2 gr 2-Benzoylamino-5-methoxy-toluol (XXVII) in 200 cm³ Wasser wird bei 70—80° allmählich eine Lösung von 4 gr Kaliumpermanganat in 100 cm³ Wasser hinzugegeben. Nach völliger Entfärbung wird filtriert, die Lösung auf ein kleines Volum eingedampft und erkalten gelassen. Nach Absaugen des ausgefallenen, nicht oxydierten Anteils wird durch Ansäuern die gebildete Carbon-säure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bildet sie lange Säulen vom Smp. 200°.

0,1054 gr Subst. gaben 4,82 cm³ N₂ (10°; 746 mm)
C₁₅H₁₃O₄N Ber. N 5,17; Gef. 5,35%

Synthese der 3-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Formel XXIX).

10 gr 2-Nitro-3-methoxy-benzoësäure, dargestellt aus m-Methoxybenzoësäure nach der Vorschrift von Ewins¹⁾, wurden in einer Lösung von 90 gr kryst. Ferrosulfat in 500 cm³ Wasser erwärmt und mit der nötigen Menge Ammoniak versetzt. Die Reduktion war in einigen Minuten beendet, worauf die Flüssigkeit vom Ferrihydroxydschlamm abfiltriert und auf etwa 150 cm³ eingedampft wurde. Beim Ansäuern schied sich die Aminosäure in 80% Ausbeute ab; sie wurde in Alkali gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Aus dem durch Ansäuern erhaltenen Rohprodukt wurde die Benzoësäure durch Auskochen mit Äther entfernt und der ungelöste Rückstand zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Rhombenförmige, treppenartig geschichtete Tafeln vom Smp. 204,5°.

0,1414 gr Subst. gaben 6,60 cm³ N₂ (11°; 747 mm)
C₁₅H₁₃O₄N Ber. N 5,17; Gef. 5,45%

Synthese der 6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Formel XXX).

a) 2-Nitro-6-methoxy-toluol.

Aus reinem 2,6-Dinitrotoluol (*Kahlbaum*) wurde 2-Nitro-6-aminotoluol²⁾ hergestellt und dieses durch Diazotieren und Verkochen in 2-Nitro-6-oxytoluol³⁾ übergeführt. 20 gr dieser letzteren Verbindung wurden in 100 cm³ 10-proz. Natronlauge gelöst und unter Rühren allmählich 20 gr Dimethylsulfat zugegeben. Das abgesaugte Methylierungsprodukt ergab, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Smp. 52°, sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf.

0,1833 gr Subst. gaben 13,3 cm³ N₂ (11°; 746 mm)
C₉H₉O₂N Ber. N 8,37; Gef. 8,44%

b) 2-Benzoylamino-6-methoxy-toluol.

Die Reduktion des 2-Nitro-6-methoxy-toluols und Benzylierung der entstandenen Aminogruppe wurden ebenso wie beim 2-Nitro-5-methoxy-toluol ausgeführt; aus Alkohol krystallisierte das Benzoylderivat in farblosen Nadeln vom Smp. 177°.

0,2563 gr Subst. gaben 12,63 cm³ N₂ (9°; 751 mm)
C₁₅H₁₅O₂N Ber. N 5,80; Gef. 5,85%

c) 6-Methoxy-benzoyl-anthranilsäure (Formel XXX)

wurde analog der 5-Methoxyverbindung durch Oxydation des 2-Benzoylamino-6-methoxy-toluols erhalten. Sie ist leicht löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in watteartigen, äusserst feinen Nadelbüscheln. Durch langsames Verdunsten einer Äther-Petrolätherlösung erhält man hingegen gut ausgebildete Säulen vom Smp. 120°.

0,0493 gr Subst. gaben 2,25 cm³ N₂ (12°; 747 mm)
C₁₅H₁₃O₄N Ber. N 5,17; Gef. 5,31%

¹⁾ Soc. 101, 546 (1912).

²⁾ B. 15, 3017 (1882); A. 172, 223 (1874).

³⁾ B. 37, 1020 (1904).

2-Phenyl-3-acetoxy-5-methoxy-6-amino-indol (Formel XXXI).

0,5 gr 1,3-Diacetoxy-2-phenyl-5-methoxy-6-nitro-indol (VIII) werden mit einer Lösung von 1,5 gr Stannochlorid in 25 cm³ chlorwasserstoff-gesättigtem Eisessig langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz löst sich bald auf, wobei die Farbe zunächst hellgelb, bei stärkerem Erwärmen nach 5—10 Minuten schwach rotbraun wird. Die Lösung wird mit Wasser und Natronlauge versetzt und mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Das nach Abdestillieren des Benzols erhaltene Rohprodukt (0,2 gr) zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 212⁰; es ist leicht löslich in Eisessig und heissem Benzol, weniger in Alkohol und Äther. Von verdünntem, heissem Alkali wird der Körper nicht merklich verändert, löst sich aber leicht in Mineralsäuren.

20,88⁰ mgr Subst. gaben 52,600 mgr CO₂ und 10,125 mgr H₂O
 $C_{17}H_{16}O_3N_2$ Ber. C 68,88 H 5,45%
 Gef. „ 68,99 „ 5,44%

1-Acetyl-2-phenyl-3-acetoxy-5-methoxy-6-diacetamino-indol
 (Formel XXXII.)

0,1 gr des vorgenannten Körpers (XXXI) wurden mit 2 cm³ Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 15—20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, nach Erkalten in Wasser gegossen und nach einer Stunde der gelbliche Niederschlag abgesaugt. Zweimal aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Smp. 220⁰.

20,855 mgr Subst. gaben 50,010 mgr CO₂ und 9,920 mgr H₂O
 5,870 mgr Subst. gaben 0,354 cm³ N₂ (17⁰, 719 mm)
 $C_{23}H_{22}O_6N_2$ Ber. C 65,37 H 5,25 N 6,63%
 Gef. „ 65,42 „ 5,32 „ 6,72%

„Oxyhydrochinontriacetat“ (?) aus Isatogensäure-methylester.
 (Mit A. Bolliger.)

2 gr Isatogensäure-methylester¹⁾ wurden in 10 cm³ Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit 0,5 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt, wobei Dunkelfärbung und allmähliche Lösung eintrat. Nach der spontanen Erwärmung auf etwa 90⁰ liess man die Lösung erkalten und goss in Wasser. Die ausgeschiedene Substanz ergab, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbliche Krystalle vom Smp. 193—195⁰.

20,510 mgr Subst. gaben 41,295 mgr CO₂ und 8,335 mgr H₂O
 8,380 mgr Subst. gaben 0,32 cm³ N₂ (22⁰; 711 mm)
 $C_{16}H_{15}O_8N$ Ber. C 55,01 H 4,29 N 4,01%
 Gef. „ 54,93 „ 4,54 „ 4,01%

Basel, Anstalt für Organische Chemie, im Mai 1924.

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 148 (1916).

De l'action de la chaleur sur le saccharose

par Amé Pletet et N. Andrianoff.

(15. V. 24.)

Il y a fort longtemps que l'on sait que le sucre de canne, chauffé au-dessus de son point de fusion, perd une partie de son poids, en brunissant et en se transformant en *caramel*. Pélégot¹⁾ et Völckel²⁾ semblent avoir été les premiers à examiner ce produit au point de vue de sa composition et à constater qu'il diffère du sucre par une certaine quantité d'eau en moins. Mais c'est à Gélis³⁾ que l'on doit la première étude un peu approfondie du caramel. Il trouva qu'il ne constitue point un corps homogène, mais qu'il est un mélange de plusieurs composés, dont la proportion varie suivant la température à laquelle le sucre a été porté et le temps pendant lequel il y a été exposé. En épuisant par l'alcool à 84% un caramel préparé à la température de 190°, il put en isoler trois substances, de solubilités différentes, auxquelles il donna les noms de *caramélane*, *caramélène* et *caraméline*, et dont il établit les formules.

Gélis reconnut de plus que ces trois corps se forment successivement lorsqu'on chauffe le sucre, de sorte que l'on peut obtenir à volonté l'un ou l'autre, en arrêtant l'opération lorsque la perte de poids a atteint le degré voulu. C'est ainsi qu'en chauffant le sucre à 190° jusqu'à diminution de poids de 10%, on obtient, à l'état de pureté presque parfaite, la *caramélane*, $C_{12}H_{18}O_9$, substance amorphe, brune, déliquescente, amère, fusible vers 100°, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, mais presque insoluble dans l'alcool absolu.

Une perte de poids de 14—15% conduit au *caramélène*, $C_{36}H_{50}O_{25}$, corps brun foncé, amorphe, non hygroscopique, soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool à 84%.

Quant à la *caraméline* qui contient 25% d'eau de moins que le saccharose, Gélis la décrit comme un corps noir, insipide, formant avec l'eau une solution colloïdale, et se rapprochant par ses propriétés des matières humiques. C'est évidemment un produit de décomposition très avancé du sucre, et tout en lui attribuant la formule $C_{96}H_{102}O_{51}$, Gélis ne semble pas la considérer comme un composé bien défini.

De ces trois constituants du caramel, la caramélane seule a été l'objet d'études ultérieures. F. Stolle⁴⁾ a confirmé pour ce corps la formule établie par Gélis. Il lui a reconnu les mêmes propriétés, sauf un point de fusion plus élevé (134—136°), et il en a préparé un tétracétate et un monobenzoate. Plus récemment Mary Cunningham et Charles

¹⁾ A. Ch. [2] 67, 172 (1838).

²⁾ A. 85, 59 (1852).

³⁾ A. Ch. [3] 52, 352 (1858).

⁴⁾ C. 1899, II, 1021.

*Dorée*¹⁾, après avoir préparé la caramélane en chauffant le saccharose pendant 4 heures à 170—180° jusqu'à une perte de poids de 12%, l'ont transformée en quelques nouveaux dérivés (tétranitrate, tétrabenzotate etc.) et l'ont soumise à diverses réactions dans le but de déterminer sa constitution, ainsi que ses rapports avec les matières humiques et la cellulose, mais sans arriver sur ces derniers points à des résultats décisifs.

Quelque soit l'intérêt que présentent ces trois études, elles ne donnent pas, à la lecture, l'impression que leurs auteurs aient eu entre les mains des substances absolument pures. La couleur foncée de ces substances, les résultats peu concordants de leurs analyses, les divergences dans leurs points de fusion, font soupçonner qu'elles étaient plus ou moins souillées de produits de décomposition ou d'oxydation, dus à l'action de l'air, à un chauffage trop prolongé, ou peut-être à une impureté de la matière première.

Il nous a semblé que le procédé de déshydratation dans le vide, qui a donné de bons résultats avec d'autres sucres, pourrait, ici aussi, conduire à des produits plus purs. Nous avons pensé de plus que ce même procédé nous permettrait de compléter la série des anhydrides du saccharose en préparant, par départ d'une seule molécule d'eau, le premier terme de cette série, celui qui posséderait la formule $C_{12}H_{20}O_{10}$ et qui serait l'analogue de la maltosane et de la lactosane²⁾.

Nous avons tenu, d'autre part, à nous servir, pour ces expériences, de saccharose absolument pur. Or le sucre du commerce est fort loin de présenter toujours ce caractère. Nous avons constaté que la plupart des échantillons réduisent fortement la liqueur de *Fehling*, et fondent déjà à 160°. Il est curieux, ainsi que l'a déjà fait remarquer *Burne*³⁾, que ce point de fusion, qui est celui qu'ont observé en premier lieu *Berzelius*, *Gélis* et d'autres auteurs anciens, soit celui qui figure encore dans presque tous les traités de chimie modernes, bien que *Péligot* ait déjà donné en 1838 le chiffre de 180° et plus tard *Brune* celui de 185° pour le point de fusion du saccharose très pur. Le sucre le plus pur que nous ayons trouvé dans le commerce (sucre de betterave en pain ou en petits cristaux) fondait à 183° et ne réduisait la liqueur de *Fehling* qu'après une longue ébullition. C'est celui que nous avons employé.

Nous l'avons chauffé, par portions de 20 gr., à 185—190° sous une pression de 10—15 mm. de mercure. Aussitôt après sa fusion, il dégage d'abondantes bulles de vapeur d'eau. Nous avons poursuivi l'opération jusqu'à ce que la perte de poids eût atteint 5%, ce qui a lieu au bout de 20 minutes environ, puis nous avons laissé refroidir

¹⁾ Soc. III, 589 (1917).

²⁾ Helv. 6, 129 (1923); 7, 295 (1924).

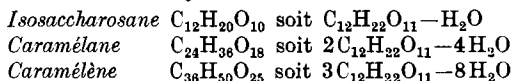
³⁾ Ch. N. 110, 47 (1914).

dans le vide. Le produit forme une masse vitreuse, cassante et à peine colorée qui, par pulvérisation, se convertit en une poudre parfaitement blanche. L'analyse et la cryoscopie conduisent à la formule $C_{12}H_{20}O_{10}$, différant de celle du saccharose par une molécule d'eau en moins. Il sera démontré dans l'article suivant que ce corps n'est cependant pas un anhydride du saccharose lui-même, mais bien celui d'un disaccharide isomérique. Nous le désignons donc dès à présent sous le nom d'*isosaccharosane*.

En continuant à chauffer le sucre jusqu'à ce qu'il ait perdu 10% d'eau (2 mol.), nous avons facilement obtenu un second anhydride, qui s'est montré, dans toutes ses propriétés, identique à la *caramélane* de *Gélis*. Toutefois la détermination de son poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau nous a convaincus que la formule donnée par cet auteur doit être doublée et remplacée par l'expression $C_{24}H_{36}O_{18}$.

Enfin, en chauffant plus longtemps encore le saccharose, toujours dans le vide et à la même température de 185—190°, jusqu'à ce qu'il ait perdu 20% de son poids, nous avons obtenu un produit possédant toutes les propriétés du *caramélène*, et dont l'analyse nous a conduits très exactement à la formule $C_{36}H_{50}O_{25}$ fixée par *Gélis*.

Nos expériences ont donc confirmé sur tous les points essentiels celles de *Gélis*, et elles les ont complétées en ajoutant un premier terme à la série des produits de déshydratation du saccharose. Il en ressort que ce sucre, chauffé dans le vide un peu au-dessus de son point de fusion, perd successivement les éléments de 1, 2 et 3 molécules d'eau, et se convertit dans les anhydrides suivants :



La perte de la première molécule d'eau se fait dans l'intérieur d'une même molécule de saccharose et conduit à un anhydride qui est tout-à-fait comparable à ceux des autres disaccharides. Mais l'élimination des molécules d'eau suivantes a lieu entre des molécules différentes d'*isosaccharosane* et donne naissance à des produits de condensation dont on ne connaît pas encore d'analogues chez d'autres sucres en C_{12} .

Isosaccharosane, $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Préparée comme il vient d'être dit, l'*isosaccharosane* peut être purifiée, soit en soumettant sa solution aqueuse à la fermentation par la levure de bière, qui détruit les restes de saccharose sans l'attaquer elle-même, soit plus rapidement en la dissolvant dans de l'alcool méthylique et en ajoutant de l'acétone; elle se précipite alors à l'état de pureté, sous la forme d'une poudre très blanche, mais amorphe; on filtre rapidement et on fait sécher à froid dans le vide.

0,2290 gr. subst. ont donné 0,3729 gr. CO_2 et 0,1312 gr H_2O			
Calculé pour $C_{12}H_{20}O_{10}$	C	44,42	H 6,22%
Trouvé	„	44,41	„ 6,41%

Cryoscopie: 1,6586 gr. subst. — 20 gr. H₂O — abaiss. 0,471°
 1,2026 gr. subst. — 20 gr. H₂O — abaiss. 0,339°
 0,9270 gr. subst. — 19,85 gr. H₂O — abaiss. 0,269°
 1,5254 gr. subst. — 12,5 gr. H₂O — abaiss. 0,702°

Poids moléculaire calculé pour C₁₂H₂₀O₁₀: 324
 Trouvé: 326, 328, 321, 323

L'isosccharosane fond à 94—94,5°. Elle est très soluble dans l'eau et extrêmement hygroscopique. Elle se dissout facilement dans l'alcool méthylique et dans la pyridine, assez facilement dans l'acide acétique et dans l'alcool éthylique bouillants. Elle est très peu soluble dans l'acétone, et insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène. Elle possède une saveur amère.

Pouvoir rotatoire:

$c = 2,5$ $l = 0,25$ dm. $t = 22^\circ$ $\alpha = +0,40^\circ$ $[\alpha]_D = +64,00^\circ$
 $c = 3,75$ $l = 0,25$ dm. $t = 23^\circ$ $\alpha = +0,60^\circ$ $[\alpha]_D = +64,01^\circ$

L'isosccharosane est un composé très peu stable. Tous les essais que nous avons faits pour la faire cristalliser dans différents dissolvants ont amené sa décomposition. En solution aqueuse elle est rapidement hydrolysée, même à froid, et transformée en sucre interverti. Le pouvoir rotatoire de la solution s'abaisse peu à peu jusqu'à devenir négatif; elle fournit alors avec la phénylhydrazine un abondant précipité de glucosazone, et la présence du lévulose y est décelée par les réactions de *Seliwanoff* et de *Pinoff*.

Hexacétate. 10 gr d'isosccharosane sont dissous dans 40 cm³ de pyridine; on refroidit dans de l'eau glacée et on ajoute par petites portions 40 cm³ d'anhydride acétique. On laisse reposer pendant une nuit, puis on chauffe pendant 10 minutes à 70—80° et on coule dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool. Le précipité est redissous dans de l'éther, la solution étherée est séchée sur du chlorure de calcium, puis évaporée à sec; le résidu est recristallisé dans l'alcool. Petits prismes incolores et transparents, fusibles à 79—80°.

0,1790 gr. subst. ont donné 0,3260 gr. CO₂ et 0,0923 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₁₄O₁₀(C₂H₃O)₆ C 49,98 H 5,60%

Trouvé „ 49,67 „ 5,77%

Cryoscopie: 0,5756 gr. subst. — 16,36 gr. benzène — abaiss. 0,314°

Poids moléculaire calculé pour C₂₄H₃₂O₁₆ 576

Trouvé 572

Pouvoir rotatoire en solution dans l'alcool méthylique

$c = 0,56$ $l = 1$ dm. $\alpha = +0,29^\circ$ $[\alpha]_D = +51,8^\circ$

L'hexacétate d'isosccharosane est très soluble dans l'alcool méthylique, l'acide acétique, l'acétone, le benzène, la pyridine, l'éther, le chloroforme et l'éther acétique; il est peu soluble dans l'alcool éthylique, le tétrachlorure de carbone et l'éther de pétrole, et insoluble dans l'eau. Il ne réduit pas la liqueur de *Fehling* et ne décolore pas la solution neutre de permanganate de potasse.

Caramélane, C₂₄H₃₆O₁₈.

Le corps qui prend naissance lorsqu'on chauffe le saccharose dans le vide jusqu'à ce qu'il ait perdu 10% de son poids, possède la même

composition que la caramélane $C_{12}H_{18}O_9$ découverte par *Gélis* et étudiée après lui par *Stolle* et par *Cunningham* et *Dorée*; il lui est sans aucun doute identique.

0,1670 gr. subst. ont donné	0,2885 gr. CO_2	et	0,0905 gr. H_2O
0,1371 gr. subst. ont donné	0,2360 gr. CO_2	et	0,0733 gr. H_2O
Calculé pour $C_{12}H_{18}O_9$	C 47,04		H 5,92%
Trouvé	„ 47,12; 46,95		„ 6,06; 5,98%

La détermination de son poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau nous a toutefois montré que sa formule doit être doublée:

Cryoscopie: 0,9266 gr. subst. —	14,26 gr. H_2O —	abais. 0,192°
Poids moléculaire calculé pour $C_{24}H_{36}O_{18}$	612	
Trouvé	626	

La grandeur moléculaire de la caramélane avait été déduite par *Gélis* de l'analyse de ses sels de plomb et de baryte, ce qui ne pouvait évidemment lui donner qu'une valeur minimum. *Cunningham* et *Dorée* avaient trouvé par cryoscopie des chiffres intermédiaires (385, 509, 539, 546) qui les avaient laissés dans le doute sur le véritable poids moléculaire.

De plus, ces mêmes auteurs décrivent la caramélane comme un corps brun, fusible à 100° (*Gélis*), 134—136° (*Stolle*), 136° (*Cunningham* et *Dorée*). En opérant dans le vide, nous avons obtenu un produit plus pur; sa couleur est en effet jaune clair et son point de fusion est situé à 144—145°. Les autres propriétés sont les mêmes: poudre amorphe, moins hygroscopique que l'isosaccharosane, très soluble dans l'eau, assez soluble à froid dans l'alcool méthylique et à chaud dans la pyridine et l'acide acétique, insoluble dans l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, le chloroforme et le benzène. Saveur amère prononcée.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse			
$c = 1,3$	$l = 0,25$ dm.	$t = 22^\circ$	$\alpha = +0,26^\circ$ $[\alpha]_D = +80,0^\circ$

Caramélène, $C_{36}H_{50}O_{25}$.

Préparé dans le vide, ce troisième terme de la déshydratation du saccharose possède la même couleur brune que *Gélis* lui avait reconnue après l'avoir préparé en vase ouvert. Les analyses que nous en avons faites confirment aussi très exactement la formule $C_{36}H_{50}O_{25}$ qu'il lui avait attribuée.

0,1724 gr. subst. ont donné	0,3098 gr. CO_2	et	0,0903 gr. H_2O
0,1730 gr. subst. ont donné	0,3105 gr. CO_2	et	0,0905 gr. H_2O
Calculé pour $C_{36}H_{50}O_{25}$	C 48,96		H 5,71%
Trouvé	„ 49,01; 48,95		„ 5,86; 5,85%

Ce composé diffère des deux précédents en ce qu'il n'est pas hygroscopique. Sa saveur est plus amère encore. Son point de fusion est situé à 204—205°. Il est très soluble dans l'eau, mais insoluble dans tous les autres dissolvants usuels.

Pouvoir rotatoire en solution aqueuse.			
$c = 0,208$	$l = 0,25$ dm.	$t = 23^\circ$	$\alpha = +0,34^\circ$ $[\alpha]_D = +65,4^\circ$

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Constitution et synthèse de l'isosaccharosane

par Amé Pictet et Paul Stricker.

(15. V. 24.)

Tous les sucres qui jusqu'à présent ont fourni des anhydrides internes par chauffage dans le vide (glucoses α et β , lévulose, galactose, lactose, maltose), étaient des sucres réducteurs, et leur étude a montré que le départ d'eau avait eu lieu, dans leurs molécules, entre le groupe —O—C—OH , qui est le siège de la fonction réductrice, et l'un des groupes alcooliques H—C—OH . Aussi avons-nous été surpris en voyant que le saccharose, qui ne possède pas le premier de ces groupes, se comporte exactement de même et fournit un anhydride interne de la formule $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$. En effet, s'il est compréhensible que l'action de la chaleur suffise à opérer une anhydrisation entre un groupe aldéhydique et un groupe alcoolique (formation d'acétal), il est moins concevable qu'elle puisse provoquer une réaction semblable entre deux hydroxyles alcooliques (formation d'éther-oxyde). Or le saccharose ne contient que des hydroxyles de cette nature.

Notre surprise n'a point diminué lorsque nous avons constaté que cet anhydride, à l'encontre du saccharose lui-même, réduit énergiquement la liqueur de *Fehling* dès 40° et fournit une osazone.

En mesurant, au moyen du réactif cupropotassique, le pouvoir réducteur de notre anhydride, nous avons trouvé qu'il est exactement le 50% de celui du glucose :

2 cm³ de liqueur de *Fehling* sont réduits par 1,2 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0,6266 gr d'anhydride dans 100 cm³, et par 0,6 cm³ d'une solution de glucose de même concentration.

On pourrait penser, à première vue, que l'anhydride qui, ainsi qu'il a été dit dans l'article précédent, est facilement converti en un mélange équimoléculaire de glucose et de lévulose lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, subit cette même transformation dès 40° en présence de la liqueur de *Fehling*. Mais dans ce cas, le pouvoir réducteur serait celui du sucre interverti, lequel est presque égal (97%) à celui du glucose, tandis qu'en réalité il est deux fois plus faible. C'est donc bien la molécule entière de l'anhydride qui possède la propriété réductrice.

Quant à l'osazone que donne ce même anhydride, nous devons reconnaître qu'elle ne se forme qu'en petite quantité. Lorsqu'on chauffe au bain-marie, pendant une demi-heure, 5 gr. de l'anhydride, dissous dans 20 cm³ d'eau, avec 2,7 gr. de phénylhydrazine et 1,7 gr. d'acide acétique glacial, il se forme presque immédiatement un abondant précipité de glucosazone. Mais si l'on filtre le liquide encore chaud et qu'on le laisse se refroidir, on voit se déposer lentement une autre

osazone, d'aspect très différent. En répétant plusieurs fois ce traitement par l'eau chaude et en faisant enfin cristalliser dans l'éther acétique l'osazone soluble, on obtient un corps jaune-orangé, fusible à 124—125°. Le dosage de l'azote montre qu'il s'agit bien de l'osazone d'un disaccharide :

5,39 mgr. subst. ont donné 0,509 cm³ N₂ (17°; 750 mm.)

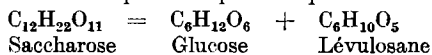
Calculé pour C₂₄H₃₂N₄O₆ N 10,77%

Trouvé „ 10,97%

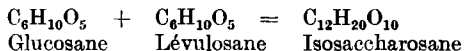
La formation de la glucosazone comme produit principal indique que la plus grande partie de l'anhydride est hydrolysée par l'eau chaude avant de réagir avec la phénylhydrazine; mais une certaine quantité de la substance échappe cependant à cette décomposition, et fournit une osazone particulière.

Comme on ne peut concevoir qu'un anhydride réducteur prenne naissance par simple déshydratation d'un sucre qui ne l'est pas, il faut admettre que, lorsqu'on chauffe le saccharose au-dessus de son point de fusion, il subit, à côté de la perte d'une molécule d'eau, une autre transformation. L'anhydride ne dérive donc pas du saccharose lui-même, mais d'un autre disaccharide qui lui est isomère. D'où le nom d'*isosaccharosane* que nous avons donné à cet anhydride.

Quelle explication peut-on donner de cette isomérisation? Une observation faite en 1859 par *Gélis*¹⁾ nous a mis sur la voie. Ce savant a trouvé que lorsqu'on maintient le sucre de canne, en vase ouvert, pendant quelques instants un peu au-dessus de son point de fusion, il change d'état sans perdre de poids. Sa faculté de fermenter est diminuée de 50% et il réduit la moitié moins de liqueur cupropotassique que ne le fait le glucose ou le sucre interverti. *Gélis* en conclut que, sous l'influence de la chaleur, le saccharose se dédouble; une moitié perd de l'eau, mais cette eau, au lieu de se dégager, se porte sur l'autre moitié et la convertit en glucose. On peut ensuite, par fermentation, détruire le glucose. Le résidu est un anhydride du lévulose, qu'il appela *saccharide*, nom qui fut changé plus tard en celui de *lévulosane*. La réaction peut donc être exprimée par l'équation suivante:



Il nous semble légitime d'admettre que lorsque, pour préparer l'isosaccharosane, on chauffe graduellement le saccharose dans le vide, le dédoublement observé par *Gélis* s'effectue en premier lieu. Lorsqu'on élève ensuite la température, on voit se dégager des bulles de vapeur d'eau; c'est le glucose qui se déshydrate en se convertissant en glucosane. Lors donc que l'on arrive à la température de 185—190°, c'est un mélange de glucosane et de lévulosane qui se trouve dans le vase où l'on opère. Ces deux corps réagissent alors l'un sur l'autre et s'unissent pour donner l'isosaccharosane:



¹⁾ A. Ch. [3] 57, 234 (1859).

Il y a là un phénomène de polymérisation tout-à-fait comparable à celui qui transforme, dans les mêmes conditions de pression et de température, la glucosane en diglucosane et la lévoglucosane en di-lévoglucosane. Seulement ici les deux molécules qui s'unissent sont différentes, et l'on obtient un polymère mixte. Nous avons du reste observé que, dans ce cas comme dans les deux précédents, l'addition d'une trace de chlorure de zinc favorise la réaction.

On comprend facilement que, dans cette nouvelle union, les deux groupements glucosique et lévulosique puissent se combiner autrement qu'ils ne l'étaient dans la molécule du saccharose primitif, et que ce ne soit pas un anhydride de ce dernier, mais bien celui d'un isomère, doué de propriétés réductrices, qui prenne naissance.

Cette interprétation du mécanisme de la formation de l'isosaccharose a trouvé un premier appui dans une observation qu'ont publiée, il y a trois mois à peine, *Johannes Kerb* et *Elisabeth Kerb-Etzdorf*¹⁾. Ces auteurs, ayant chauffé pendant plusieurs heures du sucre de canne à 150° dans le vide, disent avoir obtenu un produit qui n'est plus fermentescible et que son examen polarimétrique permet de considérer comme un mélange équimoléculaire de glucosane et de lévulosane. Son pouvoir rotatoire est en effet de +41,21°, c'est-à-dire de presque exactement la moyenne entre celui de la glucosane (+69,79°) et celui de la lévulosane (+19,0°). Cette observation est en parfait accord avec notre manière de voir: à 150° les deux premières phases de la réaction, dédoublement du saccharose et anhydrisation du glucose, ont pu seules se passer; ce n'est qu'à une température supérieure que la formation de la saccharosane a lieu.

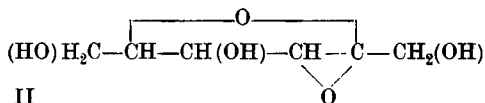
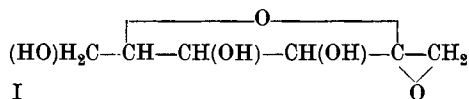
Mais il existait un moyen plus décisif de vérifier notre interprétation; c'était de prendre un mélange équimoléculaire de glucose et de lévulosane, ou de glucosane et de lévulosane, préparées séparément par d'autres procédés, de soumettre ce mélange au même traitement que le saccharose, et de voir si le produit serait le même. Nous nous sommes empressés de faire ces deux expériences. Elles nous ont toutes deux donné le résultat que nous attendions. Dans l'un et l'autre cas nous avons obtenu un corps que nous avons pu identifier à l'isosaccharosane provenant du saccharose.

Nous croyons que cette synthèse de l'isosaccharosane est de nature à lever toute espèce de doute sur le mécanisme de sa formation à partir du saccharose.

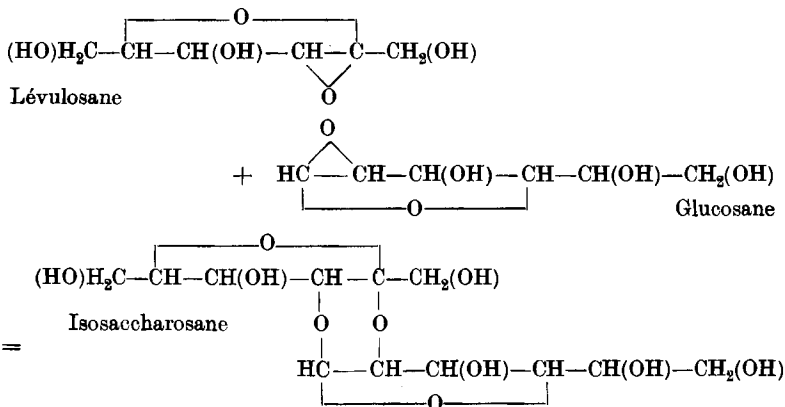
Restait une dernière question à résoudre. Pouvait-on, à la lumière de ces faits, se former une idée de la constitution de l'isosaccharosane et du mode de liaison des deux groupements qui la constituent? Nous croyons pouvoir présenter à ce sujet les considérations suivantes:

¹⁾ Bio. Z. 144, 60 (1924).

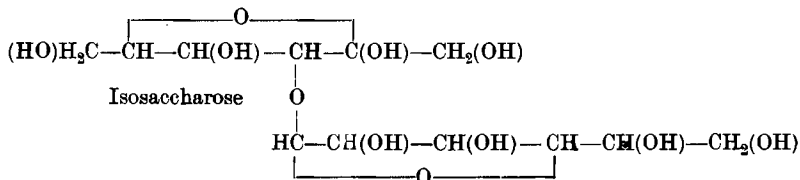
La constitution de la glucosane est aujourd'hui définitivement établie¹). Celle de la lévulosane ne l'est pas entièrement; cependant, étant donné l'ensemble de ses propriétés, il paraît certain que sa molécule contient, comme celle de la glucosane, un noyau d'oxyde d'éthylène. On ne peut donc attribuer à la lévulosane que l'une des deux formules suivantes:



Si l'on adopte la formule I, on n'arrive pas à expliquer comment, par condensation avec la glucosane, ce corps peut donner naissance à l'anhydride d'un disaccharide réducteur et capable de fournir une osazone. Il en est autrement si l'on adopte la formule II. On peut alors représenter de la manière suivante le mode de condensation des deux hexosanes et la constitution de l'isosaccharosane:



Ce dernier composé, dont la constitution est tout-à-fait semblable à celle de la diglucosane²), est l'anhydride interne d'un disaccharide, l'*isosaccharose*, possédant la formule suivante:



Or, cette formule est celle d'un *3-glucosyl-lévulose*, lequel doit, comme le lévulose lui-même, réduire la liqueur de *Fehling* et donner une osazone.

¹) *Cramer et Cox, Helv. 5, 884 (1922).*

²) *Helv. 6, 617 (1923).*

Il va de soi que nous avons cherché à obtenir cet isosaccharose par hydrolyse partielle de l'isosaccharosane. Nous n'y avons réussi jusqu'ici que très imparfaitement. Le traitement successif par l'acide chlorhydrique et le carbonate d'argent, qui avait donné de bons résultats avec la diglucosane¹⁾, ne nous a fourni ici qu'un mélange de glucose et de lévulose. Il en est de même de l'action de l'eau ou des acides faibles à diverses températures. Il semble donc que les deux attaches qui relient les deux moitiés de la molécule de l'isosaccharosane soient de solidité presque égale, ce qui rend très difficile de rompre l'une en laissant subsister l'autre. Toutefois la chose ne doit pas être impossible, puisqu'elle se réalise dans la formation de l'osazone.

De tous les essais que nous avons faits pour obtenir l'isosaccharose, un seul nous a donné un résultat un peu encourageant, et nous nous permettons de le relater ici, bien qu'il soit resté incomplet. Nous avons dissous la saccharosane dans de l'ammoniaque à 5%, nous avons abandonné la solution à elle-même pendant 48 heures à la température du laboratoire, puis nous l'avons évaporée à froid dans le vide. Le résidu, qui est solide, réduit toujours la liqueur de *Fehling*, mais il se distingue de la saccharosane en ce qu'il ne possède plus sa saveur amère et qu'il ne décolore que très lentement le permanganate. Une analyse de ce produit brut nous a donné les chiffres suivants:

0,1522 gr. subst. ont donné	0,2377 gr. CO ₂	et	0,0915 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₁₂ H ₂₀ O ₁₀	C 44,42	H	6,22%
Calculé pour C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	„ 42,08	„	6,48%
Trouvé	„ 42,59	„	6,73%

Il nous paraît possible, d'après cette analyse, que nous ayons eu entre les mains de l'isosaccharose encore souillé d'un peu de son anhydride. Nous poursuivons l'étude de ce corps.

Synthèse de l'isosaccharosane.

1. 9 gr. de *lévulosane*, préparée en chauffant le lévulose à 120° sous une pression de 15 mm.²⁾, ont été mélangés à 10 gr. de *glucose* et chauffés à 185° jusqu'à perte de 5% du poids total. Le produit présente l'aspect de l'isosaccharosane préparée à l'aide du saccharose; il possède la même saveur et les mêmes solubilités dans les différents dissolvants. Etant donnée l'extrême hygroscopicité des deux substances, nous avons préféré ne pas les soumettre elles-mêmes à une comparaison plus approfondie, mais les identifier au moyen de leurs dérivés. Les acétates et les osazones, dont la purification est facile et les points de fusion très nets, se prêtaient à cet examen.

Nous avons préparé l'acétate de notre produit de synthèse en dissolvant celui-ci dans 4 fois son poids de pyridine, en ajoutant de l'anhydride acétique en excès et en laissant le tout reposer 12 heures à la température ordinaire. Si l'on verse ensuite cette solution dans l'eau

¹⁾ Helv. 6, 617 (1923).

²⁾ Helv. 4, 613 (1921).

froide, il se forme un précipité qui est entièrement soluble dans l'éther. En faisant cristalliser ce précipité dans l'alcool, nous avons obtenu de petits prismes incolores, fusibles à 78—80°. Ce point de fusion est celui de l'hexacétate d'isosaccharosane (voir l'article précédent). Le mélange des deux acétates nous a donné comme point de fusion 79—80°.

Notre produit de synthèse s'est comporté vis-à-vis de la phénylhydrazine absolument comme l'isosaccharosane retirée du saccharose: abondant précipité de glucosazone dans le liquide encore chaud, dépôt lent d'une autre osazone par refroidissement de la liqueur filtrée. Nous avons recueilli ce dernier dépôt et nous l'avons fait recristalliser dans l'éther acétique. Point de fusion 124—125°, identique à celui de l'osazone de l'isosaccharosane. Point de fusion du mélange: 124°.

2. Poids égaux de *glucosane* et de *lévulosane*, préparées à l'aide des deux hexoses, ont été chauffés pendant 20 minutes dans le vide à 180—185°. Dégagement de vapeurs d'eau insignifiant. Le produit paraît absolument identique aux deux précédents. Nous nous sommes bornés à en préparer l'osazone. Celle-ci s'est formée en quantité un peu plus forte par rapport à la glucosazone; mais, après recristallisation dans l'éther acétique, son point de fusion est resté le même, 124—125°, ainsi que celui de son mélange avec l'osazone de l'isosaccharosane.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Synthèse de l'hétéroxanthine à partir d'un dérivé de l'imidazol

par J. Sarasin et E. Wegmann.

(15. V. 24.)

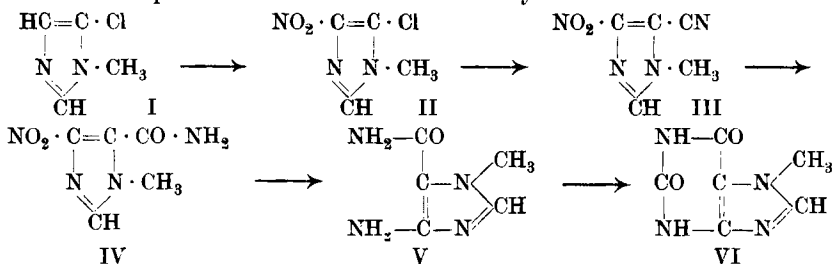
Nous avons pu réaliser la synthèse d'une base du groupe de la purine, la 7-méthyl-xanthine ou hétéroxanthine, à partir d'un dérivé de l'imidazol, en fermant le cycle de la pyrimidine, ce qui, sauf erreur, n'avait jamais encore été effectué. Les synthèses bien connues de la xanthine et de ses dérivés ont toutes lieu en effet à partir de dérivés pyrimidiques avec fermeture du cycle de l'imidazol.

Le point de départ de notre synthèse a été le 1-méthyl-5-chloroimidazol (I), bouillant à 200°, obtenu par *Wallach*¹⁾ en traitant la diméthylloxamide sym. par le pentachlorure de phosphore, et qui a été étudié l'an dernier par l'un d'entre nous²⁾.

¹⁾ A. 184, 51 (1877) et A. 214, 257 (1882).

²⁾ J. Sarasin, Helv. 6, 370 (1923).

Voici les phases successives de cette synthèse :



Nitration du 1-méthyl-5-chloro-imidazol (I) par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Réaction du dérivé nitré obtenu (II) avec du cyanure de potassium dans l'alcool absolu au bain-marie; formation d'un nitrile (III), qui, saponifié par l'acide sulfurique concentré chaud, se convertit en amide (IV). Par réduction de ce dernier composé avec l'étain et l'acide chlorhydrique, nous avons obtenu une amine (V) qui, chauffée à 160—170° avec de l'éther diéthylcarbonique, s'est transformée en 7-méthylxanthine (VI). Toutes ces réactions, sauf la dernière, donnent des rendements presque quantitatifs.

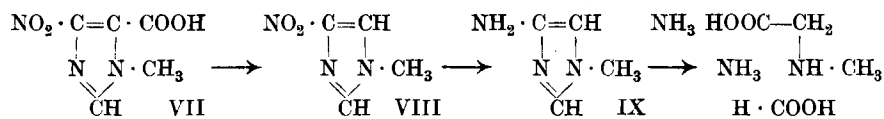
L'hétéroxanthine obtenue a été identifiée par des analyses, par son point de fusion situé à 380° et par son mélange, fondant à la même température, avec de l'hétéroxanthine, préparée d'après *Emil Fischer*¹⁾, à partir de la théobromine. Elle donne en outre avec le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique la réaction du murexide, se dissout à chaud dans une solution de soude caustique diluée pour cristalliser à froid sous la forme de sel de sodium très peu soluble. Son mélange avec le composé isomérique, la 9-méthyl-xanthine, fond vers 350°.

Cette synthèse a l'avantage de prouver de façon indubitable la constitution de son produit de départ (I), le méthyl-chloro-imidazol de *Wallach*, bouillant à 200°; celui-ci est donc le 1-méthyl-5-chloro-imidazol; son iodométhylate se décompose dans le vide, comme cela a été décrit dans un précédent travail²⁾, pour donner par conséquent le 1-méthyl-4-chloro-imidazol (P. E. 250—252°).

Nous arrivons de la sorte à attribuer à ces dérivés chlorés des constitutions inverses de celles proposées antérieurement.

La constitution du 1-méthyl-5-chloro-imidazol se trouve du reste confirmée par le fait suivant :

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'amide (IV) est transformée, soit dans l'acide correspondant (VII), soit, par départ du carboxyle, en 1-méthyl-4-nitro-imidazol (VIII).



¹⁾ B. 30, 2400 (1897).

²⁾ *J. Sarasin*, Helv. 6, 370 (1923).

Ce dernier composé (VIII), réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, donne un chlorhydrate qui n'a pas été purifié (probablement celui du 1-méthyl-4-amino-imidazol (IX)) mais qui, chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré à 150°, fournit du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate de N-méthyl-glycocolle (sarcosine). Cette rupture du cycle d'amino-imidazols à l'aide d'un acide fort a déjà été employée par *Pyman*¹⁾ pour déterminer la constitution des 1,4- et 1,5-diméthyl-imidazols et à maintes reprises aussi pour établir la position des substituants dans les dérivés de la xanthine. Comme le 1-méthyl-4-amino-imidazol, l'hétéroxanthine, hydrolysée par l'acide chlorhydrique concentré, est décomposée en ammoniacque et sarcosine²⁾.

Nous avons l'intention d'opérer la synthèse de la 9-méthyl-xanthine à partir du 1-méthyl-4-chloro-imidazol (P. E. 250—252°), par l'intermédiaire de son dérivé nitré, que nous décrivons du reste déjà dans la suite de cet exposé, et de poursuivre en général ces synthèses de dérivés de la purine à l'aide des imidazols halogénés.

1-Méthyl-4-nitro-5-chloro-imidazol (II).

Le 1-méthyl-5-chloro-imidazol (P. E. 200°) est dissous dans l'acide nitrique dilué, la solution obtenue est évaporée à sec, et le nitrate ainsi préparé, composé incolore et bien cristallisé, est ajouté en refroidissant à trois fois son poids d'acide sulfurique concentré. Le mélange est ensuite chauffé deux heures au bain-marie, puis versé froid sur de la glace. Le dérivé nitré, qui cristallise, est essoré à la trompe et lavé avec peu d'eau glacée. Le rendement est presque quantitatif.

Il peut être recristallisé dans l'alcool ou le benzène, et fond alors à 147—148°. Peu soluble dans l'eau, l'alcool et le benzène froids, plus soluble à chaud dans les mêmes dissolvants, insoluble dans l'éther, les acides et les alcalis dilués.

0,1600 gr. subst. ont donné 0,1753 gr. CO₂ et 0,0373 gr. H₂O

0,1434 gr. subst. ont donné 32,4 cm³ N₂ (18°; 751 mm.)

0,1860 gr. subst. ont donné 0,1651 gr. AgCl

Calculé pour C ₄ H ₄ O ₂ N ₃ Cl	C 29,72	H 2,50	N 26,02	Cl 21,95%
Trouvé	„ 29,88	„ 2,61	„ 25,88	„ 21,96%

1-Méthyl-5-nitro-4-chloro-imidazol.

Ce composé s'obtient dans les mêmes conditions que le dérivé nitré précédent et avec un bon rendement, en traitant le nitrate cristallisé du 1-méthyl-4-chloro-imidazol (P. E. 250—252°) par l'acide sulfurique concentré.

Il fond à 77—78° après cristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole. Peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther

¹⁾ Soc. **121**, 2616 (1922).

²⁾ *M. Krüger* et *G. Salomon*, H. **21**, 172 (1895).

et le benzène, insoluble dans l'éther de pétrole, les acides et les alcalis dilués.

0,1949 gr. subst. ont donné 42,6 cm³ N₂ (18°; 770 mm.)

0,1720 gr. subst. ont donné 0,1504 gr. AgCl

Calculé pour C₄H₄O₂N₃Cl N 26,02 Cl 21,95%

Trouvé „ 25,65 „ 21,63%

Réduction des méthyl-nitro-chloro-imidazols et hydrolyse des produits de réduction.

Traité à 0° par l'étain en feuilles et l'acide chlorhydrique dilué, le 1-méthyl-4-nitro-5-chloro-imidazol passe en solution avec disparition de l'étain et donne, après saturation par l'hydrogène sulfuré et évaporation du filtrat à sec, un résidu cristallin formé d'un mélange de chlorhydrates. En traitant ce mélange par une solution aqueuse concentrée de carbonate de potassium, nous avons isolé, à côté d'ammoniaque et de méthylamine, une base solide, très peu stable, impossible à purifier, et qui est probablement le 1-méthyl-4-amino-5-chloro-imidazol. Le traitement par l'étain et l'acide chlorhydrique semble donc opérer, à côté de la réduction, une dissociation partielle du dérivé aminé.

Le 1-méthyl-5-nitro-4-chloro-imidazol se comporte dans les mêmes conditions de façon identique. Le dérivé aminé formé n'a pas pu non plus être purifié.

Nous avons cherché en outre, dans le but d'établir la constitution des deux dérivés nitrés précédents, à hydrolyser par l'acide chlorhydrique concentré à 150° les chlorhydrates de leurs produits de réduction, pour obtenir, si possible, à partir de chacun d'entre eux, des produits différents, lesquels pourraient être, soit le glyco-colle, soit la sarcosine. Avec la méthode d'hydrolyse et de séparation que nous décrivons dans la suite à propos du 1-méthyl-4-nitro-imidazol, nous avons obtenu séparément, à partir des deux dérivés nitrés isomériques, les mêmes produits, soit les mêmes quantités d'ammoniaque, de méthylamine et de glyco-colle. Nous n'avons pu déceler aucune trace de sarcosine.

La réduction et l'hydrolyse ultérieure ne permettent donc pas d'établir les constitutions des deux dérivés nitrés isomériques.

1-Méthyl-4-nitro-5-cyano-imidazol (III).

On chauffe plusieurs heures au bain-marie, dans un ballon avec réfrigérant ascendant, 1 mol. de 1-méthyl-4-nitro-5-chloro-imidazol, dissous dans l'alcool absolu, avec 2 mol. de cyanure de potassium finement pulvérisé et 0,1 mol. d'iodure de potassium. Il se forme peu à peu un abondant précipité de chlorure de potassium¹⁾. La réaction ne doit pas être effectuée en milieu aqueux, l'eau donnant naissance à un fort dégagement d'ammoniaque.

¹⁾ Il est intéressant de remarquer que la réactivité du chlore, presque nulle chez le 1-méthyl-5-chloro-imidazol (voir Helv. 6, 378) devient grande après l'introduction du groupe nitro.

L'alcool est ensuite chassé au bain-marie et le résidu traité par l'eau froide qui dissout les sels minéraux. Le nitrile, resté insoluble, est filtré et recristallisé dans l'eau chaude. Rendement 85% de la théorie.

P. F. 141—142°. Très peu soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène et l'éther; plus soluble à chaud dans les mêmes dissolvants; insoluble dans les acides et les alcalis dilués. Ne contient pas de chlore.

0,1604 gr. subst. ont donné 0,2325 gr CO₂ et 0,0414 gr H₂O

0,0880 gr. subst. ont donné 29,3 cm³ N₂ (17°; 726 mm.)

Calculé pour C₅H₄O₂N₄ C 39,44 H 2,67 N 36,85%

Trouvé „ 39,53 „ 2,88 „ 37,02%

Amide de l'acide 1-méthyl-4-nitro-imidazol-5-carbonique (IV).

Le nitrile précédent est mélangé à huit fois son poids d'acide sulfurique concentré. La solution obtenue est chauffée deux heures au bain-marie, puis versée froide sur de la glace. L'amide formée cristallise peu à peu à l'état pur. Elle peut être recristallisée dans l'eau. Rendement 90% de la théorie.

P. F. 257—258° (avec décomposition). Très peu soluble à froid, plus soluble à chaud dans l'eau et l'alcool. Insoluble dans l'éther, le benzène, les acides et les alcalis dilués.

0,1582 gr. subst. ont donné 0,2046 gr CO₂ et 0,1512 gr H₂O

0,0944 gr. subst. ont donné 28,3 cm³ N₂ (18,5°; 726 mm.)

Calculé pour C₅H₆O₃N₄ C 35,27 H 3,55 N 32,94%

Trouvé „ 35,28 „ 3,62 „ 32,98%

Acide 1-méthyl-4-nitro-imidazol-5-carbonique (VII).

L'amide correspondante est très difficilement saponifiable. Par ébullition de plusieurs heures avec l'acide chlorhydrique concentré, évaporation à sec et extraction du résidu par une solution très diluée de carbonate de sodium, elle reste en majeure partie insoluble et non transformée. De la solution alcaline, on peut retirer en acidulant de très faibles quantités d'acide 1-méthyl-4-nitro-imidazol-5-carbonique, sous forme de cristaux incolores, assez solubles dans l'eau, fondant à 160° avec dégagement d'acide carbonique. Aucune analyse de ce composé n'a été effectuée.

1-Méthyl-4-nitro-imidazol (VIII).

Ce composé se forme, soit à partir de l'acide précédent par départ du carboxyle à 160°, soit directement à partir de l'amide (IV) lorsqu'on la chauffe quelques heures en tube scellé à 120° avec cinq fois sa quantité d'acide chlorhydrique concentré. Après évaporation à sec du produit de la réaction, et addition au résidu de peu d'eau froide, le 1-méthyl-4-nitro-imidazol, resté insoluble, est filtré, séché et recristallisé dans du benzène. Rendement à partir de l'amide presque quantitatif.

P. F. 133—134°. Se dissout assez facilement dans l'eau froide et le benzène chaud, très facilement dans l'eau chaude et l'alcool, presque pas dans le benzène froid et l'éther.

0,1942 gr. subst. ont donné	0,2704 gr. CO ₂	et	0,0693 gr. H ₂ O
0,0816 gr. subst. ont donné	24,45 cm ³ N ₂	(17°; 724 mm.)	
Calculé pour C ₄ H ₅ O ₂ N ₃	C 37,77	H 3,97	N 33,08%
Trouvé	„ 37,97	„ 3,99	„ 33,18%

Réduction du 1-méthyl-4-nitro-imidazol et hydrolyse du produit de réduction.

Le 1-méthyl-4-nitro-imidazol est réduit à 0° par la quantité calculée d'étain en feuilles et d'acide chlorhydrique dilué. Après la dissolution de l'étain et sa précipitation par l'hydrogène sulfuré, la solution filtrée est évaporée à sec dans le vide.

Le chlorhydrate cristallin obtenu (probablement celui du 1-méthyl-4-amino-imidazol) est directement soumis à l'hydrolyse par chauffage de 4 heures en tube scellé à 150° avec cinq fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. Le produit de la réaction est évaporé à sec, dissous dans l'eau, additionné d'un excès d'hydrate de baryum et soumis à la distillation à la vapeur d'eau.

Le distillat, recueilli dans l'acide chlorhydrique dilué, est ensuite évaporé à sec. On obtient de la sorte du chlorure d'ammonium, à côté de traces de chlorhydrate de méthylamine soluble dans l'alcool absolu.

Au résidu barytique de la distillation à la vapeur d'eau, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à précipitation complète du baryum à l'état de sulfate, puis on précipite l'excès possible d'acide sulfurique en ajoutant goutte à goutte une solution très diluée de chlorure de baryum et on évapore le liquide à sec dans le vide. Le résidu cristallin est dissous à chaud dans peu d'acide acétique glacial. Par refroidissement il se dépose du chlorhydrate de sarcosine, que nous avons identifié par son point de fusion situé à 168—169°, et par son mélange, fondant à la même température, avec du chlorhydrate de sarcosine préparé d'après la méthode de G. W. Heimrod¹⁾.

3,6 gr. de 1-méthyl-4-nitro-imidazol ont donné de la sorte 2,4 gr. de chlorure d'ammonium et 1,5 gr. de chlorhydrate de sarcosine.

Amide de l'acide 1-méthyl-4-amino-imidazol-5-carbonique (V).

Le dérivé nitré correspondant (IV) est réduit comme d'habitude à 0° par trois molécules d'étain en feuilles et sept molécules d'acide chlorhydrique dilué. On obtient après précipitation de l'étain par l'hydrogène sulfuré et évaporation de la solution à sec dans le vide un résidu cristallin, formé du chlorhydrate de l'amino-amide cherchée et qui peut être cristallisé dans l'alcool. Rendement presque quantitatif.

Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'acide acétique, assez soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid et dans l'acétone. P. F. 214—215°. C'est un mono-chlorhydrate.

0,1908 gr. subst. ont donné	0,1538 gr. AgCl
Calculé pour C ₃ H ₅ ON ₄ Cl	Cl 20,08%
Trouvé	„ 19,94%

¹⁾ B. 47, 346 (1914).

La base peut être mise en liberté par dissolution de son chlorhydrate dans peu d'eau, addition d'un excès de carbonate de potassium solide et extraction de la masse pâteuse obtenue à l'alcool tiède. La base passe en solution dans l'alcool avec peu de sels minéraux, dont on peut la séparer par évaporation à sec et redissolution dans l'alcool absolu à chaud. Par refroidissement la base pure cristallise alors à l'état incolore; elle est fusible à 184—185° avec légère décomposition.

Elle est très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid et les dissolvants organiques. Chauffée avec de l'eau ou des alcalis dilués, elle est décomposée avec dégagement d'ammoniaque.

0,1769 gr. subst. ont donné	0,2786 gr. CO ₂	et	0,0916 gr. H ₂ O
0,0632 gr. subst. ont donné	22,6 cm ³ N ₂	(16; 729 mm.)	
Calculé pour C ₅ H ₈ ON ₄	C 42,83	H 5,76	N 40,00%
Trouvé	„ 42,95	„ 5,79	„ 40,05%

7-Méthyl-xanthine ou hétéroxanthine (VI).

0,4 gr. de la base précédente (V) sont chauffés huit heures en tube scellé à 160—170° avec le même poids d'éther diéthylocarbonique. Le produit de la réaction est ensuite traité par de l'acide acétique très dilué. La 7-méthyl-xanthine insoluble est filtrée, lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther. On en obtient de la sorte 0,18 gr. avec un rendement de 38% de la théorie.

Elle peut être purifiée par recristallisation dans l'eau, ou mieux par l'intermédiaire de son sel de sodium, très peu soluble dans l'eau, dont on peut la régénérer par l'acide acétique dilué.

L'hétéroxanthine ainsi obtenue fond, avec coloration brun-foncé et violent dégagement gazeux, à 380°, à la même température que l'hétéroxanthine préparée à partir de la théobromine. Le mélange des deux présente en outre le même point de fusion. Elle est très peu soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'ammoniaque. Elle donne avec le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique la réaction du murexide.

Ses propriétés physiques et chimiques correspondent exactement à celles de l'hétéroxanthine synthétique et naturelle.

0,0692 gr. subst. ont donné	0,1098 gr. CO ₂	et	0,0237 gr. H ₂ O
0,0708 gr. subst. ont donné	21,2 cm ³ N ₂	(15°; 734 mm.)	
Calculé pour C ₈ H ₈ O ₂ N ₄	C 43,35	H 3,64	N 33,74%
Trouvé	„ 43,27	„ 3,83	„ 33,90%

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Sur les sels quaternaires des imidazols (II¹)

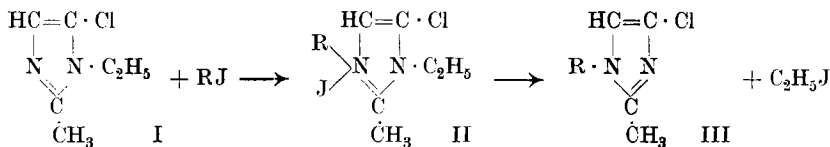
par J. Sarasin et E. Wegmann.

(15. V. 24.)

La synthèse de l'hétéroxanthine et la formation de sarcosine à partir du 1-méthyl-5-chloro-imidazol de *Wallach* nous obligent à donner à ce dernier composé et par conséquent à son isomère des constitutions inverses de celles proposées l'an dernier par l'un d'entre nous. De même nous devons considérer dorénavant les alcoyl-chloro-imidazols, obtenus par décomposition dans le vide des sels quaternaires du composé de *Wallach*, comme des dérivés 1-alcoyl-4-chlorés.

Nous avons poursuivi l'étude des chloro-imidazols, devenus intéressants par leur transformation possible en bases du groupe de la purine; et nous avons constaté en particulier que les sels quaternaires (II) du 1-éthyl-2-méthyl-5-chloro-imidazol²) (I), obtenu par *Wallach* en traitant la diéthylloxamide sym. par le pentachlorure de phosphore³), subissent par distillation dans le vide la même décomposition que les sels correspondants du 1-méthyl-5-chloro-imidazol.

Nous avons obtenu de la sorte un certain nombre de 1-alcoyl-2-méthyl-4-chloro-imidazols (III) encore inconnus, dont la formation peut être exprimée comme suit:



(R = radical alcoyle aliphatique)

L'iodométhylate du composé (I), chauffé dans le vide vers 240°, est décomposé en iodure d'éthyle et 1,2-diméthyl-4-chloro-imidazol, bouillant à 258—260° et pouvant être réduit quantitativement en 1,2-diméthyl-imidazol.

L'iodo-éthylate du composé (I) est transformé dans les mêmes conditions en iodure d'éthyle et 1-éthyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol, dont le point d'ébullition est situé à 263—265°.

L'iodopropylate, l'iodo-isobutylate, et l'iodo-isoamylate se comportent de façon analogue et se transforment respectivement en 1-propyl-, 1-isobutyl-, 1-isoamyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol.

¹) Première communication: *Helv.* **6**, 370 (1923).

²) La constitution de ce composé est établie par analogie avec celle du 1-méthyl-5-chloro-imidazol, obtenu à partir de la diméthylloxamide sym.

³) *A.* **184**, 33 (1832).

Par addition d'iodure d'éthyle à ces composés 4-chlorés, il y a régénération du sel quaternaire qui a servi à les préparer.

Par réduction des dérivés chlorés par le sodium dans l'éther humide, nous avons préparé, en remplaçant l'atome de chlore par l'hydrogène, un certain nombre de 1-alcyl-2-méthyl-imidazols nouveaux.

En outre, nous avons obtenu les dérivés nitrés des deux 1-éthyl-2-méthyl-4-(5)-chloro-imidazols isomériques.

Sels quaternaires du 1-éthyl-2-méthyl-5-chloro-imidazol.

Nous les avons préparés en chauffant quelques heures au bain-marie des quantités équimoléculaires de ce composé et de l'iodure d'alcyle correspondant, dans 2 à 3 fois leur poids de benzène sec. Ils cristallisent par refroidissement du mélange. Ils sont stables à l'air, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther et le benzène. Ils ont été recristallisés dans un mélange d'alcool et d'éther.

Iodométhylate	P. F. 202—203°
Iodo-éthylate	P. F. 142—143°
Iodopropylate	P. F. 108—109°
Iodo-isoamylate	P. F. 133—134°

Chauffés sous pression réduite (12 mm) vers 240° dans un appareil à distiller, tous ces sels sont décomposés intégralement en iodure d'éthyle, qui passe dans la trompe, et alcyl-imidazol qui distillé. Le distillat, débarrassé par dissolution dans l'éther d'un peu de sel quaternaire reformé pendant la distillation, est soumis au fractionnement.

Voici les composés ainsi obtenus:

1,2-Diméthyl-4-chloro-imidazol.

Se forme par distillation dans le vide de l'iodométhylate de (I), à côté d'un peu de ce dernier composé régénéré. Il est solide et fond, après cristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole, à 93—94°; son point d'ébullition est situé à 258—260°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, un peu dans l'éther de pétrole.

Son picrate fond à 167—168°, cristallisé dans l'alcool.

0,1388 gr. subst. ont donné	22,9 cm ³ N ₂ (20°; 758 mm.)
0,1894 gr. subst. ont donné	0,0742 gr. AgCl
Calculé pour C ₅ H ₇ N ₂ Cl . C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	N 19,48 Cl 9,86%
Trouvé	„ 19,33 „ 9,69%

Son iodo-éthylate est le même que l'iodométhylate du 1-éthyl-2-méthyl-5-chloro-imidazol, et fond à 203—204°.

Réduit en solution étherée par du sodium en fils et très peu d'alcool, il est transformé en 1,2-diméthyl-imidazol (P. E. 205—206°), dont le picrate fond à 179—180° (alcool)¹⁾.

¹⁾ Jowett et Potter, Soc. 83, 469 (1903).

1-Ethyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol.

Est obtenu avec un bon rendement par décomposition de l'iodo-éthylate de (I). Il bout à 263—265°. Peu soluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques.

Son picrate fond à 154—155° (alcool).

0,2560 gr. subst. ont donné 44,1 cm³ N₂ (17°; 736 mm.)

0,2124 gr. subst. ont donné 0,2103 gr. AgCl

Calculé pour C₆H₉N₂Cl N 19,38 Cl 24,54%

Trouvé „ 19,40 „ 24,48%

Il donne par réduction avec le sodium le 1-éthyl-2-méthyl-imidazol (P. E. 212—213°), dont le picrate fond à 168—169°. Ce dernier composé a déjà été mentionné par Wallach¹⁾.

1-Propyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol.

Par distillation dans le vide de l'iodopropylate de (I). Il bout à 135—137° (12 mm), est peu soluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques. Son picrate fond à 152—153° (alcool).

0,0817 gr. subst. ont donné 12,6 cm³ N₂ (16,5°; 731 mm)

0,1642 gr. subst. ont donné 0,1483 gr. AgCl

Calculé pour C₇H₁₁N₂Cl N 17,67 Cl 22,36%

Trouvé „ 17,32 „ 22,33%

1-Propyl-2-méthyl-imidazol.

Par réduction du composé précédent par le sodium et l'alcool dans l'éther. Son point d'ébullition est situé à 222—223°; son picrate fond à 142—143° (alcool).

0,1504 gr. subst. ont donné 0,3700 gr. CO₂ et 0,1345 gr. H₂O

Calculé pour C₇H₁₂N₂ C 67,71 H 9,75%

Trouvé „ 67,12 „ 10,00%

1-Isobutyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol.

S'obtient, comme les composés précédents, par distillation dans le vide de l'iodo-isobutylate de (I). Il bout à 144—146° (12 mm). Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Il cristallise par refroidissement dans la glace. Son picrate fond à 141—142° (alcool).

6,94 mgr subst. ont donné 9,65 cm³ N₂ (22°; 754 mm.)

13,55 mgr. subst. ont donné 11,03 mgr. AgCl

Calculé pour C₈H₁₃N₂Cl N 16,23 Cl 20,54%

Trouvé „ 15,96 „ 20,14%

1-Isobutyl-2-méthyl-imidazol.

Obtenu en réduisant le composé précédent par la méthode habituelle. P. E. 225—226°. Picrate P. F. 151—152° (alcool).

0,1454 gr. subst. ont donné 0,3676 gr. CO₂ et 0,1336 gr. H₂O

Calculé pour C₈H₁₄N₂ C 69,46 H 10,21%

Trouvé „ 68,97 „ 10,28%

¹⁾ A. 214, 299 (1882).

1-Isoamyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol.

A partir de l'iodo-isoamylate de (I). P. E. 153—155° (12 mm). Picrate P. F. 120—121° (alcool). Insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques.

0,1328 gr. subst. ont donné	17,8 cm ³ N ₂ (20°; 759 mm.)
0,1967 gr. subst. ont donné	0,1540 gr. AgCl
Calculé pour C ₉ H ₁₅ N ₂ Cl	N 15,02 Cl 19,01%
Trouvé	„ 15,30 „ 19,36%

1-Isoamyl-2-méthyl-imidazol.

Par réduction du composé précédent. P. E. 242—243°. Picrate fondant à 148—149° (alcool). Insoluble dans l'eau, soluble dans les dissolvants organiques.

0,1552 gr. subst. ont donné	0,3981 gr. CO ₂ et 0,1450 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₉ H ₁₆ N ₂	C 71,09 H 10,59%
Trouvé	„ 71,60 „ 10,45%

1-Ethyl-2-méthyl-4-nitro-5-chloro-imidazol.

On transforme tout d'abord le 1-éthyl-2-méthyl-5-chloro-imidazol en son nitrate par dissolution dans l'acide nitrique dilué et évaporation à sec. On obtient de la sorte un composé pâteux, impossible à faire cristalliser; celui-ci est ajouté directement, sans purification ultérieure, et en refroidissant à trois fois son poids d'acide sulfurique concentré. Le mélange est ensuite chauffé deux heures au bain-marie, puis versé froid sur de la glace. Le dérivé nitré cherché cristallise peu à peu à l'état pur sous la forme d'aiguilles blanches. Le rendement est presque quantitatif. Il peut être recristallisé dans l'eau ou mieux dans le benzène et l'éther de pétrole, et fond alors à 88°. Soluble dans l'alcool et le benzène; peu soluble dans l'eau froide et l'éther; insoluble dans l'éther de pétrole.

0,1505 gr. subst. ont donné	27,9 cm ³ N ₂ (17°; 761 mm.)
0,2023 gr. subst. ont donné	0,1529 gr. AgCl
Calculé pour C ₈ H ₈ O ₂ N ₃ Cl	N 22,17 Cl 18,70%
Trouvé	„ 21,59 „ 18,69%

Ajoutons que la réduction de ce dérivé nitré à 0° par l'étain en feuilles et l'acide chlorhydrique dilué ne permet pas d'obtenir un produit homogène. A côté de peu de chlorhydrate d'amino-imidazol, il se forme du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate d'éthylamine.

1-Ethyl-2-méthyl-5-nitro-4-chloro-imidazol.

Est obtenu dans les mêmes conditions que le composé précédent et avec un bon rendement en traitant le nitrate cristallisé du 1-éthyl-2-méthyl-4-chloro-imidazol par l'acide sulfurique concentré.

Il fond à 67°, après cristallisation dans le benzène et l'éther de pétrole. Peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther; très soluble dans l'eau chaude, l'alcool et le benzène.

0,1415 gr. subst. ont donné	26,1 cm ³ N ₂ (18°; 774 mm.)
0,1931 gr. subst. ont donné	0,1461 gr. AgCl
Calculé pour C ₈ H ₈ O ₂ N ₃ Cl	N 22,17 Cl 18,70%
Trouvé	„ 21,75 „ 18,71%

Über Kobaltiake der Schwefelstickstoffsäuren und über Sulfatokobaltiake

von Fritz Ephraim und Walther Flügel.

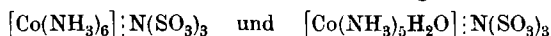
(21. V. 24.)

Im folgenden werden Kobaltiake beschrieben, deren sauren Bestandteil die sogenannten Schwefelstickstoffsäuren,

$N : (SO_3H)_3$	$HN : (SO_3H)_2$	$H_2N \cdot SO_3H$
Nitrilosulfonsäure	Imidosulfonsäure	Amidosulfonsäure
$HO \cdot N : (SO_3H)_2$	$HO \cdot NH \cdot SO_3H$	$HO_3S \cdot O \cdot NH_2$
Hydroxylamin- disulfonsäure	Hydroxylamin- monosulfonsäure	Hydroxylamin- iso-monosulfonsäure
$HO_3S \cdot O \cdot NH \cdot SO_3H$	$HO_3S \cdot O \cdot N(SO_3H)_2$	
Hydroxylamin-iso-disulfonsäure	Hydroxylamin-trisulfonsäure	

bilden. Der Zweck der Untersuchung war, mit Hilfe dieser, ein grosses Vergleichsmaterial bietenden Körperklasse festzustellen, ob die Löslichkeit der Verbindungen mit den von *Ephraim*¹⁾ kürzlich geäusserten Anschauungen in Einklang zu bringen ist. Danach sollten diejenigen Salze, die sich z. B. von einem dreiwertigen Kobaltiak-kation und einer dreiwertigen Säure, also Nitrilo- oder Hydroxylamin-trisulfonsäure, ableiten, sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, weil hier eine kompakte Molekel entsteht, die für Wasseranlagerung wenig Anhaltspunkte bildet. Dagegen sollten Salze, in denen das Anion und das Kation eine verschiedenartige Wertigkeit aufweisen, leichtere Löslichkeit besitzen. Ferner sollten die Hydroxylaminverbindungen leichter löslich sein, als die der sauerstofffreien Schwefelstickstoffsäuren, weil der Hydroxylsauerstoff einen Anwachspunkt für einen „Wasserschwanz“ bildet.

In der Tat zeichnen sich die Verbindungen



durch sehr bedeutende Schwerlöslichkeit aus, während die aus dreibasischen Säuren und ein- oder zweibasischen Kobaltiakten so leicht löslich sind, dass sie durch doppelte Umsetzung nicht zum Ausfallen gebracht werden können. Zwischen der Löslichkeit der Hexammin- und der Aquopentamminverbindung besteht hier übrigens nur eine geringe Differenz. Ähnliche Verhältnisse zeigten sich bei Anwendung der Hydroxylamin-trisulfonsäure: Auch hier fallen die Hexammin- und die Aquopentamminverbindungen sofort aus, und zwar letztere offenbar ein wenig langsamer, denn sie ist viel besser kristallisiert, als die erstere. Dagegen kristallisieren die Verbindungen mit einwertigen

¹⁾ B. 56, 1530 (1923).

Kobaltiakten erst nach längerer Zeit, sind also, in Übereinstimmung mit obigen Anschauungen leichter löslich: dreibasische Säure und ein- oder zweibasischer Kobaltiak geben eine zerklüftete Molekel, deren Teile nicht „aufeinanderpassen“.

Auch bei den Amidosulfonaten findet sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Theorie: von dieser einbasischen Säure sind die Croceosalze am schwersten löslich, also diejenigen eines einbasischen Kobaltiaktes, dagegen ist das Hexamminsalz hier leichter löslich, das Salz mit dem zweiwertigen Xanthorest noch leichter. Es sind also nicht etwa immer die Hexamminsalze die schwerstlöslichen, sondern sie sind es dreibasischen Säuren gegenüber, während einbasischen Säuren gegenüber die einwertigen Kobaltiakte die schwerstlöslichen Salze bilden.

Bei den zweibasischen Schwefelstickstoffsäuren trat die Wirkung des „Aufeinanderpassens“ am wenigsten hervor. Bei der Imido-disulfonsäure war unerwarteterweise das Luteosalz schwerer löslich als das Xanthosalz. Dagegen war von der Hydroxylamin-iso-disulfonsäure wirklich das Xanthosalz der schwerstlösliche Kobaltiak und das gleiche scheint bei der Hydroxylamin-disulfonsäure der Fall zu sein.

So findet sich also die anfangs angeführte Löslichkeitshypothese nicht in allen, aber doch in sehr vielen Punkten bestätigt. Die Löslichkeitsvergleiche werden dadurch erschwert, dass die verschiedenen Säureradikale an sich einen so erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit ausüben, dass dadurch die Wirkung ihrer Kombination mit den Kationen stark verdunkelt wird. Auch die Alkalisalze der beiden Trisulfonsäuren besitzen nur geringe Löslichkeit, verglichen mit denen der Monosulfonsäuren. So kann denn ein Trisulfonat, das durch Kombination mit einem „nicht passenden“ Kation eine relativ hohe Löslichkeit haben sollte, immer noch schwerer löslich sein als das Monosulfonat eines „passenden“ Kations. Rein empirisch kann über die Wirksamkeit der Säurereste gesagt werden, dass die Löslichkeit mit Abnahme der Zahl der SO_3 -Reste in der Säure zunimmt. Die Salze der Säuren mit drei SO_3 -Resten sind sehr schwer löslich, die der Monosulfonsäuren sehr leicht löslich, die der Disulfonsäuren stehen in der Mitte, doch finden sich auch bei ihnen recht schwerlösliche Salze. Die Zahl der SO_3 -Gruppen ist wichtiger als deren Stellung in der Molekel. Die früher bemerkte Löslichkeitszunahme in der Reihe

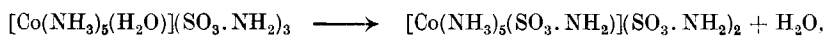


wurde auch hier wieder durchweg beobachtet (vgl. im Versuchsteil die Amidosulfonate).

Viele Salze mit „nicht kompakter“ Molekel haben einen Krystallwassergehalt, und zwar durchgängig zwei Mol. H_2O . Ein so langgestrecktes Radikal wie z. B. das der Amidosulfonsäure, verbunden mit einem so voluminösen Kation, wie einem Kobaltiak, lässt im Krystallbau Lücken, die mit Wassermolekeln ausgefüllt werden können. Dagegen sind die Salze mit kompakter Molekel wasserfrei. —

Die Herstellung der Salze ist nicht immer ganz leicht, weil mit der Hydrolyse der Sulfonsäuregruppen in wässriger Lösung gerechnet werden muss, besonders bei den Polysulfonaten. Sie lässt sich aber überall durchführen. Dagegen scheiterten zahlreiche, nach verschiedenen Methoden unternommene Versuche, den Sulfonsäurerest auch in den Kobaltiakern einzuführen.

Bei Versuchen zur Einführung der $\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2$ -Gruppe durch Erhitzen von Roseo-amidosulfonat im Sinne von:

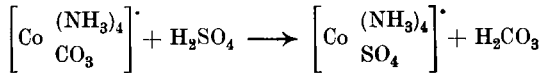


einer Methode, die bei anderen Säureresten fast stets zum Ziele führt, wurde zwar ein Gewichtsverlust beobachtet, der einer Wassermolekel entsprach. Der violett gefärbte Rückstand erwies sich aber zum grossen Teil als aus Hexamminsalz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, bestehend. Der durch Wasseraustritt freiwerdende Platz im Kern war also zunächst durch die Amidogruppe der Amidosulfonsäure in Anspruch genommen worden, etwa unter Bildung von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{NSO}_3]^{2+}$, und gleichzeitig oder später war dann dieser im Kern befindliche Amidosulfonsäurerest hydrolysiert worden, so dass $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Luteosalz) hinterblieb.

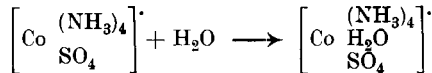
Die Isolierung des Luteosalzes von der begleitenden roten Verbindungen wurde durch Ausfällung des Jodids ausgeführt. Bemerkenswerterweise wurde aber dabei nicht das so schwerlösliche Trijodid erhalten, sondern ein Sulfatjodid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}(\text{SO}_4)$. Dies Sulfatjodid entsteht ebensowohl bei einigem Überschuss von Kaliumjodid, wie auch bei solchem des Luteosalzes. Das Auftreten solcher Salze mit zwei verschiedenen sauren Radikalen ist bei den Kobaltiakern nicht selten. Es scheint darauf hinzuweisen, dass die gewöhnliche Schreibweise dieser Salze, z. B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, dem wahren Bau derselben nicht entspricht, sondern dass ihr Bau noch differenzierter ist, als diese Formel es angibt. Salze einer mehrwertigen Base, die gleichzeitig verschiedene Säurereste enthalten, entstehen im allgemeinen aus Lösungen nicht. Aus Mischungen, die ein Salz MXY enthalten, krystallisieren sonst MX_2 und MY_2 gesondert. Ausnahmen finden sich besonders bei dreiwertigen Metallen, z. B. $\text{CrClSO}_4 \cdot \text{aq}$; doch wurden diese Verbindungen bisher immer so erklärt, dass die Bindung des einen Säurerestes im Kern, die des anderen in der äusseren Sphäre angenommen wurde. Diese Erklärung ist bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2\text{Y}$ nicht zulässig, denn hier ist der Kern sicher bereits durch die sechs Ammoniakmolekeln derart besetzt, dass sich kein Säurerest in der inneren Sphäre befinden kann. Dennoch sitzt recht häufig in diesen Kobaltiakern der eine Säurerest merklich fester als die anderen und er bleibt bei doppelten Umsetzungen mit dem Kern verbunden, so dass man schematisch die Formulierung $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X})\text{Y}_2$ annehmen muss, womit aber nicht ausgedrückt zu werden braucht, dass die Entfernung des Y vom Kern weiter ist als die des X. Solche Verbindungen mit verschiedenen Säureresten findet man besonders bei dreiwertigen Kobaltiakern (Luteo-, Roseoreihe). Obgleich z. B. bei diesen die Chloroplatinate äusserst schwer, die Chloride aber sehr leicht löslich sind, fällt beim Vermischen der Lösungen von H_2PtCl_6 und $[\text{R}]\text{Cl}_3$ leicht ein Salz aus, das der Formel $[\text{R}]\text{Cl}(\text{PtCl}_6)$ entspricht, und zwar genau dieser, so dass man nicht etwa das Auftreten isomorpher Mischungen annehmen kann. Die Erscheinung bedeutet nichts anderes, als dass der eine Säurerest erheblich schwerer abdissoziiert als die beiden anderen. Die Annahme der Stellung gewisser Molekelteile im Kern, im Gegensatz zu solchen in der äusseren Sphäre, wird aber bisher nur auf Grund des verschiedenartigen Abspaltungsvermögens gemacht. Hier nun braucht man zwar für die Stellung der Säurereste nicht mehrere Sphären in Anspruch zu nehmen, muss jedoch eine verschiedenartige Bindung trotzdem voraussetzen.

Sulfato-aquo-kobaltiake.

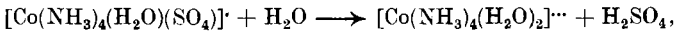
Als Vorstudie für die Einführung der Schwefelstickstoffsäure-Reste in den Kern wurde diejenige der Schwefelsäure selbst untersucht. Dieselbe geschah durch Umsetzung von Carbonato-tetramminsalzen mit konzentrierter Schwefelsäure, in der Hoffnung, die Carbonatogruppe durch die Sulfatogruppe zu ersetzen:



Kobalti-sulfato-tetramminsalze sind bisher nicht beschrieben worden. In der Tat vollzieht sich die Umsetzung bei Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf das Carbonato-tetramminsalz wohl in der gewünschten Weise. Sucht man dann aber die Verbindung zu isolieren, was ohne vorherige Verdünnung mit Wasser nicht möglich ist, so tritt eine weitere Reaktion ein: die Schwefelsäure bleibt zwar im Kern, löst sich aber mit einer ihrer Valenzen vom Kobaltatom los und macht den Platz für den Eintritt einer Wassermolekel frei:



Diese Sulfato-aquo-tetrammin-kobaltisalze sind leidlich beständig. Sie zerfallen zwar in wässriger Lösung in der Hitze sehr schnell, in der Kälte im Laufe einiger Stunden weitgehend in Diaquosalze:



sind jedoch genügend stabil, selbst gegen konzentrierte Säuren, um Umsetzungen zu geben, mit Hilfe deren eine ganze Reihe von Salzen dieser neuen Base gewonnen werden konnte.

Von mehreren Salzen dieser Reihe wurde die Löslichkeit bestimmt, um Vergleiche mit derjenigen anderer Kobaltiakreihen¹⁾ anstellen zu können. Dem Augenschein nach ist das Jodid leichter löslich als das Bromid, was für die Beurteilung der Konstitution von Bedeutung sein dürfte¹⁾. Leider ist das Jodid zu unbeständig (vergl. Versuchsteil), um zu genauen Löslichkeitsbestimmungen verwendet werden zu können.

Zum Vergleich wurde schliesslich noch die Löslichkeit einer grösseren Reihe von Sulfato-pentamminsalzen bestimmt. Hier nimmt die Löslichkeit im Sinne von Chlorid \rightarrow Bromid \rightarrow Jodid ab; die Salze verhalten sich also wie diejenigen der früher studierten Kobaltiake mit ungerader Wertigkeit, im Sinne der Formel $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+$. Bemerkenswert ist die Leichtlöslichkeit des Sulfates. Im übrigen soll die Diskussion dieser Löslichkeitswerte noch aufgeschoben werden.

Versuche.

Nitrilosulfonate.

Als schwerlöslich erwiesen sich das Nitrilosulfonat des Kobaltihexammin-(Luteo-)kations und des Kobalti-aquopentammin-(Roseo-)kations. Auch das Kobalti-diaquotetrammin-nitrilosulfonat ist möglicherweise schwer löslich, doch wurde die erhaltene Fällung nicht untersucht.

¹⁾ Vergl. B. 56, 1530 (1923).

Diese Nitrilosulfonate entstehen, wenn man eine Lösung von nitrilosulfonsaurem Kalium zu berechneten Mengen einer solchen eines Luteo- oder Roseosalzes gibt. Die Niederschläge fallen sofort aus. Das Luteosalz ist hellgelb, im auffallenden Licht schön seidenglänzend, unter dem Mikroskop zeigt es rhombische Plättchen, die zum Teil miteinander verwachsen sind. Das Roseosalz ist hellrot, unter dem Mikroskop erkennt man kleine, verfilzte Nadelchen. Beide Salze sind in Wasser sehr schwer löslich, das Roseosalz etwas leichter als das Luteosalz, letzteres so schwer, dass die Lösung, aus der es gefällt wird, völlig farblos erscheint. Schüttelt man jedoch das getrocknete Salz zum Zwecke einer Löslichkeitsbestimmung mit Wasser, so färbt sich die Lösung merklich gelb. Diese Färbung ist aber der bei der Digestion mit Wasser auftretenden freien Schwefelsäure zu verdanken, denn das Salz erleidet bei längerer Berührung mit Wasser Verseifung. In konzentrierter Schwefelsäure sind beide Salze leicht löslich, in konzentrierter Salzsäure nur das Roseosalz.

Luteosalz. 0,2532 gr Subst.: 0,3415 gr BaSO₄. — 0,3204 gr Subst.: 0,0457 gr Co. — 0,2024 gr Subst.: 43,85 cm³ N₂ (15°; 715,2 mm).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{N}(\text{SO}_3)_3]$	Ber. S 23,13	Co 14,20	N 23,61%
Gef. „ 23,32	„ 14,27	„ 23,82%	

Roseosalz. 0,2625 gr Subst.: 0,4061 gr BaSO₄. — 0,3204 gr Subst.: 0,0424 gr Co. — 0,1502 gr Subst.: 25,58 cm³ N₂ (15°; 715,2 mm). — 0,4734 gr Subst.: 0,0220 gr H₂O.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{N}(\text{SO}_3)_3$	Ber. S 22,12	Co 13,59	N 19,35	H ₂ O 4,15%
Gef. „ 21,25	„ 13,26	„ 18,73	„ 4,65%	

Keine Niederschläge mit nitrilosulfonsaurem Kalium gaben die folgenden Kobaltiake:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_3)_2$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (trans)	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$ (cis)	

Die Wasserbestimmung im Roseosalz erfolgte bei 80°. Bei 100° tritt weitergehende Veränderung ein, indem sich das Salz violett färbt. Auch das Luteosalz wird bei dieser Temperatur rötlich, verliert jedoch nicht an Gewicht und nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Bei 120° zersetzt es sich unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und von Ammoniak weitgehend.

Imidosulfonate.

Die Gewinnung von Imidosulfonaten durch Hydrolyse der Nitrilosulfonate ist nicht empfehlenswert. Ebenso führt die Umsetzung der Kobaltiaksulfate mit imidosulfonsaurem Barium schwer zu reinen Verbindungen. Es ist vorzuziehen, dieselben durch Umsetzung der Alkali-amidosulfonate mit Lösungen der Kobaltiakverbindungen vorzunehmen. Dabei konnte jedoch mit Hilfe neutralen Imidosulfonats einzig das sehr schwer lösliche Luteosalz direkt ausgefällt werden. Die anderen Kobaltiake ergaben keine Niederschläge. Solche erhält man jedoch, wenn man die sogenannten basischen (tertiären) Imidosulfonate, z. B. $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, mit der Kobaltiaklösung umsetzt. Bemerkenswerterweise war das erhaltene Kobaltiak niemals das tertiäre, sondern stets das sekundäre. Ausser dem Luteosalz ist auch das Roseosalz recht schwer löslich, das Xanthosalz etwas leichter. Mit Chloro-

purpureo- und mit Nitratopentamminsalz wurden zwar auch Niederschläge erhalten, dieselben scheinen aber nicht die gewünschten Verbindungen zu sein.

Die Grösse der Löslichkeit wurde für das Luteosalz ermittelt.

Ein Liter durch Schütteln bei 18° hergestellter Lösung enthielt 0,0232 gr Co, entsprechend einer Normalität von 0,000376 Co-Atomen. Die Löslichkeit ist also sehr klein, die Lösung fast völlig farblos. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit zeigte selbst nach 6 Wochen noch keine irgend wesentliche Reaktion auf Schwefelsäure; das Salz ist also gegen Wasser sehr beständig.

Luteosalz. Fällt beim Vermischen berechneter Mengen der Lösungen von $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sofort als Pulver aus, das unter dem Mikroskop rhombische Plättchen erkennen lässt. Dieselben sind etwas heller als die des Nitrilosulfonates und ihre Kanten sind weniger scharf ausgebildet. Beim trockenen Erhitzen verhält sich das Salz wie das Nitrilosulfonat.

0,2603 gr Subst.: 0,4229 gr BaSO_4 . — 0,2424 gr Subst.: 0,0390 gr Co. — 0,1821 gr Subst.: 45,75 cm^3 N_2 (15°, 714,2 mm).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]_3$	Ber. S 22,60	Co 13,90	N 24,75%
	Gef. „ 22,26	„ 13,72	„ 24,81%

Roseosalz. Eine Lösung von basischem imidosulfonsaurem Natrium wurde mit soviel einer solchen von Roseonitrat versetzt, dass die Bildung von basischem Roseo-imidosulfonat hätte erwartet werden können. Das sofort ausfallende, hellrote Salz ist jedoch das sekundäre. Es besteht aus äusserst kleinen Prismen und seine Lösung reagiert neutral; in Wasser ist es gleichfalls sehr schwer löslich.

0,3262 gr Subst.: 0,5416 gr BaSO_4 . — 0,4202 gr Subst.: 0,0578 gr Co.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]_3$	Ber. S 22,66	Co 13,90%
	Gef. „ 22,80	„ 13,75%

Xanthosalz. Wird wie das Roseosalz gewonnen. Krystallisiert erst nach einiger Zeit in schön zitronengelben, mikroskopischen Prismen von starkem Glanz. Ist viel leichter löslich, als die vorigen, jedoch schwerer, als das Amidosulfonat. Verliert sein Wasser bei 80°.

0,3218 gr Subst.: 0,3910 gr BaSO_4 . — 0,1382 gr Subst.: 0,0202 gr Co. — 0,4052 gr Subst.: 0,0358 gr H_2O .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{NH}(\text{SO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. S 16,26	Co 14,71	H_2O 8,97%
	Gef. „ 16,68	„ 14,62	„ 8,82%

Amidosulfonate.

Alle Versuche, Amidosulfonate von Kobaltiaken durch Hydrolyse der Imido- oder Nitrilosulfonate zu erhalten, gaben ungünstige Resultate. Ebenso gelang es nicht, durch Umsetzung von amidosulfonsaurem Kalium mit der Lösung der Kobaltiaksalze deren Amidosulfonate zu gewinnen, da dieselben sehr leicht löslich sind. Dagegen erhält man das Luteo-, Roseo- und Xanthosalz durch Umsetzung von amidosulfonsaurem Barium mit der konzentrierten Lösung des Kobaltiak-sulfates, Abfiltrieren des ausfallenden Bariumsulfates und Versetzen des Filtrates mit soviel Alkohol, dass gerade eine Krystallisation beginnt. Dieselbe

setzt sich dann bei längerem, eventuell mehrtägigem Stehen im Eisschrank fort. Eindampfen der Amidosulfonatlösungen in der Wärme ist nicht ratsam, denn wenn auch die Hydrolyse der Amidosulfonate nur langsam verläuft, so werden doch nicht unbedeutende Mengen von Sulfat gebildet und es kann kein reines Reaktionsprodukt gewonnen werden.

Zur Gewinnung der Diaquotetrammin- und der Carbonatotetramminverbindung wurde gleich eine grössere Menge Alkohol verwendet, so dass das Salz sofort ausfiel. Das Diaquotetrammin-amidosulfonat erscheint dabei als rotes Öl, das sich bei längerem Durchkneten mit neuen Mengen Alkohol in eine bald zerfallende Krystallmasse überführen lässt.

Für das Croceo- und das Flavo-amidosulfonat erwies sich die angegebene Darstellungsmethode deshalb als wenig geeignet, weil die betreffenden Sulfate recht schwer löslich sind, also erhebliche Wassermengen hätten angewandt werden müssen. Umsetzung von Silberamidosulfonat mit den Chloriden führte ebenfalls zu keinem guten Resultat. Dagegen können diese Salze erhalten werden, wenn eine konzentrierte lauwarmlösung der Kobaltiakchloride mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung freier Amidosulfonsäure in geringem Überschuss versetzt und einige Tage im Eisschrank aufbewahrt wird. Es tritt erst nach einiger Zeit Krystallisation ein, die durch Zusatz geringer Alkoholmengen beschleunigt werden kann, doch sind dieselben so klein zu wählen, dass keine sofortige Fällung erfolgt. Man kann die Salze, falls sie etwas Chlorid enthalten, aus lauwarmem Wasser, dem man etwas Amidosulfonsäure zugesetzt hat, umkrystallisieren.

Luteosalz. Unter dem Mikroskop sind schöne, gelbe Nadelchen von prismatischer Form erkennbar.

0,1924 gr Subst.: 0,2751 gr BaSO₄. — 0,0852 gr Subst.: 0,0080 gr Co. — 0,5224 gr Subst.: 0,0377 gr H₂O (100°).

[Co(NH ₃) ₆](NH ₂ SO ₃) ₃ , 2H ₂ O	Ber. S 19,79	Co 12,16	H ₂ O 7,42%
	Gef. „ 20,09	„ 11,85	„ 7,22%

Roseosalz. Hellrote, kurzsäulige Krystalle des rhombischen Systems. Dieselben zersetzen sich oberhalb 90°.

0,2074 gr Subst.: 0,3042 gr BaSO₄. — 0,1762 gr Subst.: 0,0216 gr Co. — 0,4628 gr Subst.: 0,0341 gr H₂O (80°).

[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O](NH ₂ SO ₃) ₃ , 2H ₂ O	Ber. S 19,79	Co 12,16	H ₂ O 7,41%
	Gef. „ 20,14	„ 12,26	„ 7,36%

Diaquo-tetramminsalz. Ziegelrotes Pulver, unter dem Mikroskop kristallinische Aggregate ohne erkennbare Krystallform.

0,1769 gr Subst.: 0,2578 gr BaSO₄. — 0,1996 gr Subst.: 0,0238 gr Co. — 0,2538 gr Subst.: 0,0323 gr H₂O.

[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂](NH ₂ SO ₃) ₃ , 2H ₂ O	Ber. S 19,75	Co 12,11	H ₂ O 7,39%
	Gef. „ 20,02	„ 11,95	„ 8,20%

Xanthosalz. Kleine, gelbe Prismen.

0,4385 gr Subst.: 0,4978 gr BaSO₄. — 0,2682 gr Subst.: 0,0373 gr Co. — 0,5616 gr Subst.: 0,0463 gr H₂O.

[Co(NH ₃) ₅ NO ₂](NH ₂ SO ₃) ₂ , 2H ₂ O	Ber. S 15,34	Co 14,10	H ₂ O 8,61%
	Gef. „ 15,59	„ 13,90	„ 8,26%

Croceosalz. Schöne, gelbe Prismen.

0,1592 gr Subst.: 0,1176 gr BaSO₄. — 0,2842 gr Subst.: 0,0525 gr Co.

trans-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]NH₂SO₃ Ber. S 10,28 Co 18,72%
Gef. „ 10,15 „ 18,48%

Flavosalz. Lichtgelbe, prismatische Nadeln, ohne scharfe Begrenzung.

0,2356 gr Subst.: 0,1564 gr BaSO₄. — 0,0810 gr Subst.: 0,0152 gr Co.

cis-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]NH₂SO₃ Ber. S 10,17 Co 18,72%
Gef. „ 10,28 „ 18,56%

Carbonatotetramminsalz. Violettbräunliche Flitter von starkem Glanz, jedoch ohne ausgeprägte Krystallform. Die Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen, schnell bei 100°.

0,2684 gr Subst.: 0,0286 gr H₂O(80°). — 0,1829 gr entwäss. Subst.: 0,1396 gr BaSO₄. — 0,2196 gr entwäss. Subst.: 0,0410 gr Co. — 0,2102 gr entwäss. Subst.: 0,0292 gr CO₂.

[Co(NH₃)₄CO₃]NH₂SO₃, 2H₂O Ber. S 9,99 Co 18,37 CO₂ 13,70 H₂O 11,21%
Gef. „ 10,48 „ 18,69 „ 13,92 „ 10,66%

Bemerkenswert ist, dass alle Salze, ausser den Dinitroverbindungen, zwei Molekeln Krystallwasser enthalten. Sämtliche Amidosulfonate sind wenig löslich in Alkohol, aber sehr leicht löslich in Wasser. Die Löslichkeit wurde bestimmt, indem das feinst gepulverte Material fünf Minuten lang mit Wasser von 20° energisch geschüttelt und dann filtriert wurde. Versuche hatten gezeigt, dass bei genügend feiner Pulverung die angegebene Zeit zur Sättigung bereits ausreichte. Von längerem Schütteln wurde abgesehen, um Hydrolyse des Amidosulfonsäurerestes möglichst zu vermeiden. Jedoch ist die Lösung der Salze ziemlich haltbar und ergibt erst nach längerer Zeit einen Niederschlag mit Bariumchlorid. In je 1 cm³ der Lösungen wurde dann das Kobalt elektrolytisch bestimmt. Es ergab:

Luteosalz	0,0146 gr Co	Normalität für Atome Co: 0,2470
Roseosalz	0,0427 gr Co	Normalität für Atome Co: 0,723
Diaquosalz	0,0591 gr Co	Normalität für Atome Co: 1,002
Xanthosalz	0,0300 gr Co	Normalität für Atome Co: 0,5076
Croceosalz	0,0073 gr Co	Normalität für Atome Co: 0,123
Flavosalz	0,00936 gr Co	Normalität für Atome Co: 0,158

Die Löslichkeit ist also beträchtlich; für das leichtestlösliche, das Diaquosalz, beträgt dieselbe 488 gr im Liter. Bemerkenswert ist die Zunahme der Löslichkeit mit zunehmendem Wassergehalt des Kernes¹⁾.

Hydroxylamin-trisulfonate.

Die Hydroxylamin-trisulfonate werden leicht durch Umsetzung des hydroxylamin-trisulfonsauren Kaliums²⁾ mit der Lösung eines Salzes der Kobaltiake erhalten. Da sie schwer löslich sind, so fallen sie aus, wenn die Lösungen der beiden Komponenten miteinander vermischt werden, oder wenn man diese Mischung einige Zeit stehen lässt. Sie sind nicht sehr leicht hydrolysierbar und zerfallen sogar in warmer Lösung nicht sofort. Die Hydrolyse führt nicht zur Abscheidung von

¹⁾ Vgl. *Ephraim*, B. 56, 1530 (1923).

²⁾ Darstellung nach *Raschig*, B. 56, 237 (1923).

Hydroxylamin-iso-disulfonaten oder -iso-monosulfonaten, sondern zur Krystallisation von Sulfat. Die völlige Hydrolyse ist schwierig.

Luteosalz. Das Salz ist so schwer löslich, dass die Mutterlauge für das Auge ungefärbt erscheint. In konzentrierten Lösungen erhält man keine gut ausgebildeten Krystalle, in verdünnten sehr kleine Tafeln von quadratischem Habitus, grossenteils in einander verwachsen.

0,2426 gr Subst.: 0,2766 gr BaSO₄. — 0,2294 gr Subst.: 0,0300 gr Co.
 [Co(NH₃)₆]SO₃·ON:(SO₃)₂ Ber. S 15,40 Co 13,50%
 Gef. „ 15,66 „ 13,16%

Roseosalz. Hellroter, sofort auftretender Niederschlag, wie das Luteosalz aussehend, doch von besserer Ausbildung.

0,1423 gr Subst.: 0,2254 gr BaSO₄. — 0,2493 gr Subst.: 0,0329 gr Co
 [Co(NH₃)₅H₂O]SO₃·ON:(SO₃)₂ Ber. S 22,15 Co 13,58%
 Gef. „ 21,75 „ 13,22%

Flavosalz. Die Krystallisation lässt hier einige Zeit auf sich warten. Man löst in 30 cm³ Wasser 1,5 gr Flavochlorid und alsdann 2 gr Kalium-trisulfonat. Nach zwölfstündigem Stehen an einem dunklen Orte (die Flavo- und Croceosalze zersetzen sich im Sonnenlicht) ist das Flavo-trisulfonat nahezu quantitativ auskrystallisiert und nunmehr in Wasser ziemlich schwer löslich. Es bildet grosse Plättchen von gelbbrauner Farbe, die buchförmig aneinandergewachsen sind.

0,2733 gr Subst.: 0,2077 gr BaSO₄. — 0,3482 gr Subst.: 0,0670 gr Co
 cis-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]₃[SO₃·ON:(SO₃)₂]₂ Ber. S 10,38 Co 19,09%
 Gef. „ 10,44 „ 19,26%

Croceosalz. 2 gr Croceochlorid werden in 120 cm³ heissem Wasser gelöst und darauf 2 gr festes Kalium-trisulfonat darin ebenfalls in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten krystallisiert ein schön hellgelbes Salz aus, das aus heissem Wasser umkrystallisiert werden kann. Zu langes Erwärmen ist natürlich zu vermeiden. Das recht schwer lösliche Salz besteht aus spießigen Krystallen ohne scharfe Begrenzungsflächen.

0,3256 gr Subst.: 0,2432 gr BaSO₄. — 0,2852 gr Subst.: 0,0428 gr Co
 trans-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]₃[SO₃·ON:(SO₃)₂]₂ Ber. S 10,38 Co 19,09%
 Gef. „ 10,26 „ 18,92%

Ein Xanthosalz konnte ebenfalls erhalten werden. Auf seine Analyse wurde verzichtet.

Hydroxylamin-disulfonate.

Hier wurde einzig das Xanthosalz dargestellt, welches nach Vermischen konzentrierter Lösungen von Xanthonitrat und hydroxylamin-disulfosaurem Kalium nach einiger Zeit als schöner, gelber Körper krystallisiert. Es ist ziemlich schwer löslich. Selbst in festem Zustande ist es jedoch nicht völlig haltbar, sondern erscheint nach einem Monat deutlich zersetzt, ist nunmehr leicht löslich und offenbar unter Mitwirkung des Krystallwassers hydrolysiert. Bemerkenswert ist, dass das Salz, wie dasjenige der Iso-säure, zwei Molekeln Krystallwasser enthält.

0,2510 gr Subst.: 0,2858 gr BaSO₄. — 0,1012 gr Subst.: 0,0143 gr Co
 [Co(NH₃)₅(NO₂)]N(OH)(SO₃)₂·2H₂O Ber. S 15,34 Co 14,11%
 Gef. „ 15,64 „ 14,15%

Hydroxylamin-iso-disulfonate.

Vermischt man konzentrierte Lösungen von hydroxylamin-iso-disulfosaurem Kalium mit solchen der Kobaltiak-salze, so erhält man augenblickliche Fällung mit Luteo-, Chloropurpureo-, Flavo- und Croceosalz, nach kurzer Zeit auch eine solche mit Xanthosalz, jedoch keine mit Roseosalz. Arbeitet man in warmer Lösung, so erhält man die Verbindungen schön krystallisiert. Auch diese Salze enthielten, ausser dem Luteosalz, alle zwei Molekeln Krystallwasser.

Luteosalz. Vermischt man die warmen Lösungen von Luteochlorid und hydroxylamin-iso-disulfosaurem Kalium, so krystallisiert beim Erkalten ein Gemisch eines Chlorides mit dem gewünschten Salz. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man letzteres allein in sehr schönen, seidenglänzenden, hellgelben Nadelchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Eine glatte Verseifung zur monosulfosauren Verbindung gelang nicht.

0,2458 gr Subst.: 0,3794 gr BaSO₄. — 0,2630 gr Subst.: 0,0365 gr Co
 [Co(NH₃)₆]₂[HN:(OSO₃)SO₃]₃ Ber. S 21,35 C 13,12%
 Gef. „ 21,23 „ 13,56%

Das Roseosalz scheint viel leichter löslich zu sein. Bei den Versuchen, es zu isolieren, wurde nur Roseosulfat erhalten.

Xanthosalz. Aus kalten, konzentrierten Lösungen von berechneten Mengen Xanthochlorid und hydroxylamin-iso-disulfosaurem Kalium krystallisiert nach kurzem Stehen ein schön hellgelber Niederschlag, der unter dem Mikroskop schöne Nadelchen zeigt. Er ist recht schwer in Wasser löslich.

0,1512 gr Subst.: 0,1702 gr BaSO₄. — 0,1660 gr Subst.: 0,0248 gr Co. — 0,2884 gr Subst.: 0,0166 gr H₂O (80°).

[Co(NH₃)₅NO₂][HN:(OSO₃)SO₃, 2H₂O Ber. S 15,34 Co 14,11 H₂O 6,7%
 Gef. „ 15,46 „ 14,24 „ 6,1%

Chloropurpureosalz. Da das Purpureochlorid sehr schwer löslich ist, so wird seine wässrige Suspension mit der berechneten Menge hydroxylamin-iso-disulfosaurem Kalium versetzt und dann auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erhitzt. Das beim Erkalten ausfallende Produkt wird nach dem Filtrieren nochmals unter Zugabe von ein wenig Kaliumsalz aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es fällt dann als wunderschöner, violetter, stark glänzender Körper aus, der unter dem Mikroskop schöne prismatische Tafeln zeigt.

0,1566 gr Subst.: 0,1714 gr BaSO₄. — 0,2507 gr Subst.: 0,0386 gr Co. — 0,0904 gr Subst.: 17,5 cm³ N₂ (17°; 722 mm). — 0,3236 gr Subst.: 0,0276 gr H₂O (100°).

[Co(NH₃)₅Cl][HN:(O.SO₃)SO₃, 2H₂O Ber. S 15,76 Co 14,52 N 20,65 H₂O 8,87%
 Gef. „ 15,03 „ 14,00 „ 20,84 „ 8,54%

Croceosalz. Warme Lösungen von Croceochlorid und hydroxylamin-iso-disulfosaurem Kalium geben nach dem Mischen und Abkühlen einen reichlichen Niederschlag, der unter dem Mikroskop oktaederähnliche, teilweise verzerrte Krystalle erkennen lässt. Dieselben sind in Wasser recht schwer löslich.

0,3242 gr Subst.: 0,2224 gr BaSO₄. — 0,2816 gr Subst.: 0,0496 gr Co. — 0,2438 gr Subst.: 0,0141 gr H₂O
 trans-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]HN:(O.SO₃)SO₃, 2H₂O Ber. S 9,64 Co 17,74 H₂O 5,4%
 Gef. „ 9,42 „ 17,62 „ 5,8%

Flavosalz. Zu einer Lösung von 2 gr Flavochlorid in 30 cm³ Wasser wird ein wenig mehr als die berechnete Menge hydroxylamin-iso-disulfosaures Kalium in festem Zustande gegeben und gelöst. Nach einigen Stunden krystallisieren schöne, dunkelgelbe, recht schwer lösliche Oktaeder mit scharfen Begrenzungsflächen aus. Aus heissem Wasser unverändert umkrystallisierbar.

0,2262 gr Subst.: 0,1905 gr BaSO₄. — 0,2074 gr Subst.: 0,0364 gr Co. — 0,3612 gr Subst.: 0,0188 gr H₂O (80°).
 cis-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂]HN:(O.SO₃)SO₃, 2H₂O Ber. S 9,64 Co 17,74 H₂O 5,4%
 Gef. „ 9,72 „ 17,56 „ 5,2%

Hydroxylamin-monosulfonate.

Da die Salze sehr leicht löslich sind, so gelingt es nicht oder nur mangelhaft, sie durch doppelte Umsetzung mit Alkali-hydroxylamid-sulfonat zu fällen. Dagegen kann man ihre Lösung durch Umsetzung von Barium-amidosulfonat mit dem Kobaltiak-sulfat erhalten und nach Filtration des Bariumsulfates das Kobaltiak-amidosulfonat mittels Alkohol ausfällen. Wir beschränkten uns auf die Herstellung des Luteosalzes, das hellgelbe Prismen bildet. Die anderen Kobaltiake sind in ihren Löslichkeitseigenschaften hiervon nicht wesentlich verschieden.

0,1358 gr Subst.: 0,1920 gr BaSO₄. — 0,1205 gr Subst.: 0,0142 gr Co.
 [Co(NH₃)₆][NH(OH)SO₃]₃ Ber. S 19,32 Co 11,88%
 Gef. „ 19,42 „ 11,78%

Salze der Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure konnten bisher in reinem Zustande nicht erhalten werden. Es scheint, dass sie in ihrer Löslichkeit denen der Amidosulfonsäure ähneln.

Sulfato-aquo-tetrammin-kobaltiake.

Sulfat. 5 gr Carbonato-tetrammin-nitrat werden mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure übergossen und bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung durchgeführt. Darauf wird noch einige Stunden auf dem siedenden Wasserbade digeriert. Die so erhaltene violette Flüssigkeit wird darauf unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit 20 cm³ Wasser versetzt, wobei sie einen roteren Ton annimmt. Nunmehr wird unter gutem Umrühren das gleiche Volumen Alkohol von 96% zugesetzt, wobei gleichfalls kalt zu halten ist, da das ausfallende Produkt sonst als Öl erscheint, das allerdings später, besonders nach Durchkneten mit neuem Alkohol, ebenfalls erhärtet. Das Ausgefallene wird dann nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, da sich bei der ersten Fällung leicht ein saures Salz beimischt. Der in sehr guter Ausbeute ausfallende Körper bildet kleine, flimmernde Nadeln von dunkelkirschroter Farbe. Er ist, wie auch die folgenden Salze,

in Wasser sehr leicht löslich. Als Sulfat gibt das Salz natürlich sofort einen Niederschlag mit Bariumchlorid, doch vermehrt sich dieser später noch, besonders schnell beim Erhitzen. Es ist daraus zu schliessen, dass ein Teil des SO_4'' fester gebunden ist, als der andere. Zur genaueren Ermittlung wurde die bei Zimmertemperatur mit Bariumchlorid gefällte Lösung sofort durch ein Ultrafilter filtriert, was allerdings eine halbe Stunde in Anspruch nahm, und darauf im Filtrat durch Erhitzen der Rest des Bariumsulfates ausgefällt.

0,4470 gr Subst.: 0,4765 gr Gesamt- BaSO_4 . — 0,3971 gr Subst.: 0,2706 gr nicht sofort fällbares SO_4'' . — 0,4753 gr Subst.: 0,0788 gr Co. — 0,4372 gr Subst.: 0,0488 gr H_2O (110°).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Ber. Co	18,08	SO_4 (gesamt)	44,31	SO_4 (Kern)	29,51	H_2O	11,08%
Gef. „	18,02	„ (gesamt)	43,87	„ (Kern)	28,04	„	11,16%

Der berechnete Wassergehalt bezieht sich auf 4 Molekeln. Erhitzt man das Salz höher als auf 110° , so zersetzt es sich. Das krystallwasserfreie Salz ist dunkelblauviolett und hat den Glanz der ursprünglichen Krystalle beibehalten. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, und zwar zuerst mit blauvioletter Farbe, die aber in ganz kurzer Zeit in das Kirschrot der ursprünglichen Substanz umschlägt. Diese Erscheinung könnte dahin gedeutet werden, dass beim Erhitzen eine Veränderung des Kerns erfolgt, die nachher in wässriger Lösung wieder rückgängig gemacht wird. Dass die Substanz wirklich im Kern noch eine Wassermolekel enthält, geht ausser aus dieser Analyse daraus hervor, dass alle Umsetzungsprodukte derselben gleichfalls Analysen ergaben, die auf Gegenwart einer nicht ohne Zersetzung austreibbaren Wassermolekel deuten.

Chlorid. 3 gr des Sulfates werden in einem Gemisch von 40 cm^3 konz. Salzsäure und 75 cm^3 Wasser ohne Erwärmen gelöst und sogleich mit Alkohol gefällt. Es tritt sofort ein krystallinischer Niederschlag ein, der jedoch keine bestimmte Form erkennen lässt. Seine Farbe ist rosa, mit einem Stich ins Violette. Ausbeute 50%. Das abgesaugte und mit Alkohol gewaschene Salz gibt nach dem Auflösen in Wasser zunächst mit Bariumchlorid keine Fällung. In der Kälte erscheint erst nach einigen Minuten eine leichte Trübung, beim Erhitzen tritt aber sofort starke Fällung von Bariumsulfat ein. Ebenso verhalten sich die unten aufgeführten Salze. Das Salz erleidet bei 110° noch keinen Gewichtsverlust, bei 120° wird seine Farbe blauviolett.

0,2038 gr Subst.: 0,0433 gr Co. — 0,1138 gr Subst.: 0,0964 gr BaSO_4

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]\text{Cl}$	Ber. Co	21,36	SO_4	34,80%
	Gef. „	21,27	„	34,92%

Bromid. Eine konz. Lösung des Chlorides wird durch Zusatz von festem Kaliumbromid gefällt. Der sofort ausfallende, schön rotviolette Niederschlag besteht aus feinen, prismatischen Nadelchen, die zum Teil ineinander verwachsen sind. Eine Umwandlung, wie sie das

Jodid erleidet, erfolgt hier nicht so leicht. Auch hier, wie bei den folgenden Salzen, ist der SO_4 -Rest erst beim Erhitzen oder nach längerem Stehen der Lösung mit Bariumchlorid fällbar.

0,1044 gr Subst.: 0,0178 gr Co. — 0,1384 gr Subst.: 0,0784 gr AgBr. — 0,2846 gr Subst.: 0,1954 gr BaSO_4 .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]\text{Br}$	Ber. Co 17,29	Br 23,44	SO_4 28,17%
	Gef. „ 17,05	„ 23,97	„ 28,25%

Jodid. Versucht man das Jodid in gleicher Weise wie das Bromid unter Anwendung von Kaliumjodid darzustellen, so erhält man in sehr konzentrierter Lösung zunächst sofort einen Niederschlag, der dem Bromid ähnelt und von roter Farbe ist. Derselbe beginnt jedoch sehr bald sich umzuwandeln und ergibt, vielleicht unter Zwischenbildung roter, hexagonaler Plättchen, einen sehr schönen Niederschlag von breit sternförmigen, stark glänzenden, braunvioletten Krystallen, die schön flimmern und nach dem Abfiltrieren dem festen Alkalipermananat ähneln, jedoch etwas bräunlicher sind. Versucht man, die Bildung des Jodides in verdünnterer Lösung zu vollziehen, so erhält man den anfänglichen roten Niederschlag überhaupt nicht, sondern es erfolgt erst nach einiger Zeit die Bildung der prächtigen, dunkleren Kryställchen. Dieser Niederschlag erwies sich nach Aussehen und Verhalten als ein Salz der Base $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{J}]^+$, deren Jodid kürzlich *Ephraim*¹⁾ auf anderem Wege erhalten hat. Die rasche Umwandlung des ursprünglich ausfallenden Jodides machte die Ausführung der Analyse und die Löslichkeitsbestimmung unmöglich.

Nitrat. Durch Fällung der konzentrierten Lösung des Chlorids mit festem Ammoniumnitrat. Es fallen sofort schöne, prismatische Säulen aus, die drusenartig miteinander verwachsen sind. Aus der Mutterlauge fällt Zusatz von wenig Alkohol weitere Mengen des Salzes. Heller rosa als Chlorid und Bromid, mit einem Stich ins Blauviolette.

0,2184 gr Subst.: 0,1095 gr CoSO_4 . — 0,2246 gr Subst.: 0,1724 gr BaSO_4 .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{NO}_3$	Ber. Co 19,45	SO_4 31,70%
	Gef. „ 19,05	„ 31,58%

Perchlorat. Fällt aus der konzentrierten Chloridlösung auf Zusatz stärkster Perchlorsäure als krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop rhomboederförmige Krystalle zeigt. Nach dem Filtrieren mit Alkohol von 90% zu waschen. Hellrosa, mit violettem Stich.

0,1856 gr Subst.: 0,0337 gr Co. — 0,2256 gr Subst.: 0,2602 gr BaSO_4

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4]\text{ClO}_4$	Ber. Co 17,34	SO_4 28,25%
	Gef. „ 17,25	„ 28,02%

Das Chlorat konnte nicht erhalten werden, da es offenbar sehr leicht löslich ist.

Pikrat. Die Chloridlösung wird mit wässriger Pikrinsäure gefällt und der aus haarfeinen Nadelchen bestehende Niederschlag sofort abfiltriert. Lässt man ihn nämlich einige Zeit stehen, so erleidet er eine

¹⁾ B. 56, 1538 (1923).

Umwandlung, die, ähnlich wie beim Jodid, hier wohl zu einem Pikratosalz führt. Diese Umwandlung ist etwa nach einer halben Stunde beendet. Der zuerst erhaltene Niederschlag bildet getrocknet ein schön hellgelbes Pulver. In diesem Salz als einzigem der Reihe konnte das Wasser bei 110° ausgetrieben werden, jedenfalls in Zusammenhang mit der erwähnten Umwandlung.

0,2032 gr Subst.: 0,0642 gr Co. — 0,3582 gr Subst.: 0,1552 gr BaSO₄. — 0,2136 gr Subst.: 0,0076 gr H₂O (110°).

[Co(NH₃)₄(H₂O)SO₄]C₆H₂N₃O₇ Ber. Co 12,57 SO₄ 17,94 H₂O 3,82%
 Gef. „ 12,58 „ 17,82 „ 3,62%

Löslichkeitsbestimmung (20°).

		gr-At. Co im Lit.
Chlorid	2 cm ³ Lösung: 0,0322 gr Co	0,2726
Perchlorat	3 cm ³ Lösung: 0,0270 gr Co	0,1508
Sulfat	2 cm ³ Lösung: 0,0148 gr Co	0,1254
Nitrat	2 cm ³ Lösung: 0,0084 gr Co	0,0712
Bromid	2 cm ³ Lösung: 0,0080 gr Co	0,0677
Pikrat	4 cm ³ Lösung: 0,0093 gr Co	0,0093

Sulfato-pentammin-salze.

Es werden hier nur diejenigen Verbindungen beschrieben, die nach der Literatur noch nicht erhalten worden sind. Die Darstellung der für die Löslichkeitsbestimmungen benötigten anderen Salze erfolgte nach den Angaben der Literatur, die vollständig bestätigt werden konnten.

Chlorid. 7,5 gr saures Sulfat wurden in einer Mischung von 50 cm³ Salzsäure, D. 1,19 und 75 gr Wasser gelöst und mit 50 cm³ Alkohol versetzt. Es fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus. Rosa, mit bläulichem Stich. Nach dem Absaugen mit Alkohol zu waschen, worin er unlöslich ist. Ausbeute 4 gr. Bei diesem wie bei allen folgenden Salzen tritt die Fällung mit Bariumchlorid erst beim Erhitzen ein.

0,5890 gr Subst. gaben 0,5018 gr BaSO₄ und 0,3210 gr AgJ

[Co(NH₃)₅SO₄]Cl Ber. Cl 12,88 SO₄ 34,85%
 Gef. „ 13,48 „ 35,06%

Jodid. 4 gr Chlorid werden in 30 cm³ Wasser von 50° gelöst und 12 gr festes Kaliumjodid zugesetzt. Es fällt sofort ein Niederschlag kleiner, roter Prismen aus, die mit Alkohol von 50% zu waschen sind, darauf mit reinem Alkohol. Ausbeute 5 gr.

0,5308 gr Subst. gaben 0,3382 gr AgJ und 0,3441 gr BaSO₄

[Co(NH₃)₅SO₄]J Ber. SO₄ 26,16 J 35,60%
 Gef. „ 26,67 „ 34,44%

Pikrat. Aus der Lösung des Chlorids durch Fällung mit überschüssiger, wässriger Pikrinsäure. Nach einigen Sekunden beginnt reichliche Krystallisation langer, glänzender Haare, abgesaugt braungoldglänzend.

0,2162 gr Subst.: 0,1018 gr BaSO₄. — 0,1619 gr Subst.: 0,0115 gr H₂O (100°)

[Co(NH₃)₅SO₄]C₆H₂N₃O₇, 2H₂O Ber. SO₄ 19,67 H₂O 7,38%
 Gef. „ 19,38 „ 7,10%

Chromat. Die konz. Lösung des Chlorides wird mit einem kleinen Überschuss von Kaliumchromat versetzt. Sofort entsteht eine Fällung kleiner Prismen, getrocknet hell kakaofarben; Mutterlauge dunkelbraun, doch entspricht die Ausbeute etwa dem Gewicht des angewandten Chlorides. Auf die Analyse wurde, als kaum notwendig, verzichtet.

Bichromat. Wie das Chromat, unter Anwendung von Natriumbichromat. Würfelartige Pakete, aus mehreren Krystallen bestehend.

0,3507 gr Subst. gaben 0,2302 gr BaSO₄

[Co(NH₃)₅SO₄]₂Cr₂O₇ Ber. SO₄ 27,54 Gef. 27,01%

Chromat wie Bichromat erleiden bei 100° keinen Gewichtsverlust.

Chlorat. Beim Versetzen der konzentrierten Lösung des Chlorids mit gleichfalls konzentrierter Natriumchloratlösung. Die Krystallisation feiner Nadeln beginnt sehr bald.

Perchlorat. Wie das vorige, unter Verwendung konzentriertester Perchlorsäure als Fällungsmittel. Sofort sehr reichlicher Niederschlag körniger Krystalle. Aus der Mutterlauge ist der Rest durch Alkohol fällbar.

Silicofluorid. Das Chlorid löst sich leicht in konzentrierter Kieselfluorwasserstoffsäure. Bei Zusatz von Alkohol fällt sofort eine steife Gallerte, die bald etwas dünner wird, doch bleibt der Niederschlag immer noch gelatinös.

Ein Oxalat konnte durch Umsetzung des Chlorids mit Ammoniumoxalat nicht erhalten werden; es ist offenbar sehr leicht löslich. Erst nach Tagen erscheint eine Krystallisation, die aber gewiss nicht mehr das unveränderte Oxalat darstellt. Auch das Naphtalin-β-sulfonat konnte nicht erhalten werden. In den ausfallenden Niederschlägen war der Sulfatrest nicht mehr enthalten.

Löslichkeitsbestimmungen (20°).

	In cm ³	gefunden	d. h. gr Co/Lit.	gr-At. Co/Lit.
Sulfat	10	0,2044 gr Co	20,44	0,3464
Chlorid	10	0,1777 gr Co	17,77	0,2881
Silicofluorid	5	0,0431 gr Co	8,62	0,1461
Chlorat	9	0,1388 gr BaSO ₄	3,90	0,0661
Bromid	10	0,0295 gr Co	2,95	0,0500
Jodid	20	0,0438 gr Co	2,19	0,0371
Perchlorat	10	0,0852 gr BaSO ₄	2,15	0,0364
Nitrat	20,8	0,1327 gr BaSO ₄	1,61	0,0273 ¹⁾
Chromat	100	0,2409 gr BaSO ₄	0,609	0,0103
Bichromat	100	0,1247 gr BaSO ₄	0,315	0,00534
Pikrat	85	0,0335 gr BaSO ₄	0,100	0,00169

¹⁾ *Brönsted* und *Petersen* (Am. Soc. **43**, 2265 (1921)) fanden 0,026. Diese Autoren haben auch einige Löslichkeitsbestimmungen von Salzen ausgeführt, von denen *Ephraim* (B. **56**, 1530 (1923)) später gleichfalls Bestimmungen gemacht hat. Die Angaben stimmen leidlich gut überein; beim [Co(NH₃)₅H₂O]₂SO₄ findet sich eine grosse Differenz, indem *Brönsted* und *Petersen* die Löslichkeit um zwei Drittel niedriger finden als *Ephraim*.

Salze mit gemischten Anionen.

Luteo-jodidsulfat. Das durch thermische Zersetzung von Roseo-amidosulfonat entstandene Luteosulfat löst sich besonders leicht in Wasser. Versuche zeigten, dass die Löslichkeit des Luteosulfates bedeutend erhöht wird, wenn gleichzeitig Ammoniumsulfat zugegen ist. Die Isolierung einer Doppelverbindung gelang jedoch vorläufig nicht. Tropft man zu dieser Lösung eine solche von Kaliumjodid hinzu, so fällt sofort ein schwer löslicher, gelber Niederschlag von Sulfat-jodid aus.

0,0917 gr Subst.: 0,0611 gr BaSO₄. — 0,0967 gr Subst.: 0,0602 gr AgJ. — 0,2024 gr Subst.: 40,20 cm³ N₂ (15^o; 715,2 mm)

[Co(NH ₃) ₆]JSO ₄	Ber. S 8,69	J 33,15	N 21,76%
	Gef. „ 8,69	„ 33,66	„ 21,82%

Die Verbindung wurde bereits von *Krok*¹⁾ erhalten, als er eine ammoniakalische Kobaltsulfatlösung mit Ammoniumsulfat und Jod kochte.

Roseo-nitratsulfat. Dies bereits von *Jørgensen* erhaltene Salz entsteht sowohl aus einer Mol. des reinen Nitrats mit reichlich zwei Mol. Schwefelsäure, als auch aus einer Mol. des Sulfats und sechs Mol. Salpetersäure, also ist es gleichgültig, ob die eine oder die andere Komponente im Überschuss ist. Wir überzeugten uns durch Analyse, dass in beiden Fällen der Niederschlag wirklich der gleichen Formel [Co(NH₃)₅H₂O](SO₄)(NO₃) entspricht. Es ist nun von Interesse, dass die Lösung dieser Verbindung in der Kälte die Ringreaktion auf Salpetersäure nicht zeigt. Erst beim Erwärmen tritt Bräunung ein und bei stärkerem Erhitzen Entwicklung von Stickoxyd. Das NO₃ ist also komplex gebunden. Dass jedoch kein Nitratosalz vorliegt, wie wir zuerst vermuteten, ergibt der Vergleich der Löslichkeiten dieser Verbindung und der des Nitratosulfats. — Bei Anwendung grösserer Mengen Salpetersäure, als oben angegeben, wird allerdings der SO₄-Gehalt der Fällung vermindert.

Löslichkeitsbestimmung: 20 cm³ der bei 19^o gesättigten Lösung enthielten 0,0574 gr Co, entsprechen 2,870 gr/Lit., das ist 0,0486-n. Die *Normalität* der Nitratosulfat-Lösung beträgt nur 0,0050. Dagegen ist die des Roseosulfates 0,047²⁾, also fast identisch mit der des Nitratsulfates.

Roseo-nitratjodid. Diese bisher nicht beschriebene Verbindung wird erhalten, wenn eine konzentrierte Lösung von Roseojodid mit dem vierfachen Volumen 2-n. Salpetersäure gefällt wird. Die Verbindung ist dem Augenschein nach nicht schwerer löslich als die Komponenten. Sie bildet kleine, oktaederähnliche Krystallkörner. Die Ausbeute beträgt nur etwa 20% des angewandten Jodides, der Rest bleibt in Lösung. Die Formel lässt auf das Vorliegen einer isomorphen Mischung schliessen; es ist nun bemerkenswert, dass überhaupt beide Säurereste sich in dem Niederschlag befinden, obwohl doch nur ein kleiner Teil des Körpers zum Ausfallen kam.

¹⁾ Acta Univ. Lund 1870.

²⁾ B. 56, 1531 (1923).

0,4899 gr Subst. gaben 0,1359 gr AgJ und 0,0755 gr Co

[Co(NH₃)₅H₂O]J_{0,5}(NO₃)_{2,5} Ber. Co 15,5 J 16,7%

Gef. „ 15,4 „ 17,7%

Ein Roseo-jodidoxalat konnte nicht erhalten werden. Das Oxalat war stets fast jodfrei.

Roseo-jodidsulfat. Die Verbindung [Co(NH₃)₆]JSO₄ wurde bereits von *Gibbs* bei Fällung des Sulfats mit Kaliumjodidlösung erhalten¹⁾. Wir gewannen sie auch bei Zutropfeln von 2-n. Schwefelsäure zur Lösung des Jodids, wo sie sofort in kleinen Oktaedern so reichlich ausfällt, dass die Mutterlauge kaum noch gefärbt ist. Dass die Formel nach beiden Darstellungsmethoden die gleiche ist, ist bemerkenswert.

0,4681 gr Subst. gaben 0,2856 gr AgJ, 0,2770 gr BaSO₄ und 0,0715 gr Co

[Co(NH₃)₅H₂O]JSO₄ Ber. Co 15,32 J 32,99 SO₄ 24,95%

Gef. „ 15,28 „ 32,98 „ 24,35%

Löslichkeit: 40 cm³ Lösung (17°): 0,0345 gr Co, entspr. 0,9625 gr Co/Lit., das ist 0,0163-n.

Das Salz ist also viel schwerer löslich als das reine Jodid (0,155-n) oder Sulfat (0,047-n.).

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe V.

Hydrierung des Tyrosins

von E. Waser und E. Brauchli.

(28. V. 24.)

In einer früheren Arbeit²⁾ haben wir schon über das gleiche Thema berichtet und in Aussicht gestellt, dass wir die Arbeit fortzusetzen und die Hydrierungsmethode auf andere Aminosäuren und Amine des gleichen Typus zu übertragen gedenken. Wir berichten im folgenden über die genauere Untersuchung der bei der Hydrierung des Tyrosins entstandenen Produkte, sowie über die Hydrierung des Tyrosin-äthylesters, des d- und des d,l-Phenylalanins, des Tyramins, des p-Methoxyphenyläthylamins und des Phenols. Anschliessend daran teilen wir eine neue, äusserst spezifische Reaktion auf α -Aminocarbonsäuren mit.

Es hat sich herausgestellt, dass wir bei unsern ersten Versuchen über die Hydrierung des Tyrosins einem Irrtum zum Opfer gefallen sind, den wir sehr bedauern, der aber nicht ohne weiteres zu erkennen

¹⁾ Proc. Am. Acad. 11, 13 (1876).

²⁾ E. Waser und E. Brauchli, Helv. 6, 199 (1923). Auch die jetzige Arbeit wurde zum grössem Teil mit Mitteln gefördert, welche die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich und die Eidgenössische Volkswirtschafts-Stiftung in dankenswertester Weise zur Verfügung gestellt hatten. W.

war und der durch die recht schwere Verbrennbarkeit, durch die sehr nahe zusammen liegenden Analysenwerte, durch die merkliche Hygroskopizität der Aminosäuren und die beträchtliche Hydrolyse ihrer Chlorhydrate wenigstens teilweise entschuldbar ist.

Das Tyrosin verhält sich nämlich bei der Hydrierung mit Wasserstoff und Platinschwarz gleich wie das Phenol¹⁾. Es liefert je nach den Bedingungen, unter denen es der Hydrierung unterworfen wird, einen mehr oder weniger grossen Anteil an Hexahydro-phenylalanin und es gelang bisher auf keine Weise, die Abspaltung der phenolischen Hydroxylgruppe des Tyrosins völlig hintanzuhalten und die Bildung von Hexahydro-tyrosin quantitativ zu gestalten.

Die früher mitgeteilten Beobachtungen über den Verlauf der Hydrierung in saurem, alkalischem und neutralem Medium wurden bestätigt und durch neue Versuche ergänzt, durch welche es jetzt möglich ist, das Tyrosin in $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ der früher gebrauchten Zeit zu hydrieren. Die allgemeinen Angaben über das verwendete Platinschwarz, den Wasserstoff und die der Hydrierung vorgängige Reinigung des Tyrosins bedürfen keiner Ergänzung. Wir haben uns inzwischen auch für quantitative Versuche eingerichtet und geben einige derselben im folgenden wieder.

Die Angaben, welche wir in der ersten Veröffentlichung über die Eigenschaften des Hexahydro-tyrosins und seines Chlorhydrats machten, müssen gestrichen werden, da sie sich nicht auf einheitliche Körper, sondern auf Gemische von Hexahydro-tyrosin und Hexahydro-phenylalanin beziehen. Zu den übrigen, früher beschriebenen Derivaten (Platinat, Pikrat, Monobenzoyl-, Phenylisocyanat- und Phenylhydantoinverbindung) geben wir im folgenden noch einige ergänzende Beobachtungen und Analysen und bemerken, dass es sich dabei nicht um Derivate des Hexahydro-tyrosins, sondern, wie wir jetzt erkannt haben, um Derivate des Hexahydro-phenylalanins handelt. In diesem Sinne sind deshalb die früher gebrauchten Bezeichnungen²⁾ abzuändern.

Die Trennung des bei der Wasserstoffanlagerung an Tyrosin entstandenen Gemisches der beiden Hexahydro-aminosäuren bot anfänglich nicht geringe Schwierigkeiten. Es wurde die fraktionierte Krystallisation des Gemisches der beiden freien Aminosäuren, ihrer Chlorhydrate, ihrer Kupfersalze, ihrer Benzoylverbindungen, ihrer Esterchlorhydrate und die fraktionierte Lösung und Destillation des Gemisches der freien Äthylester durchzuführen versucht. Die meisten dieser Versuche waren nur von recht geringem Erfolge begleitet. Die überaus grosse Löslichkeit des Hexahydro-tyrosins und seiner Derivate, als einer Oxyaminosäure von durchaus aliphatischem Charakter, erschwerte die Aufgabe, krystallisierte und reine Präparate zu gewinnen, ganz beträchtlich. Beim Hexahydro-phenylalanin gelang die Lösung dieser Aufgabe

¹⁾ R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1475 (1912).

²⁾ l. c. S. 204 und 205.

viel leichter, da sich namentlich sein Chlorhydrat aus wässriger Lösung leicht abscheidet.

Die klassische Methode von *E. Fischer*¹⁾, die bei der Entwirrung des Eiweiss-Hydrolysegemisches so ausgezeichnete Dienste geleistet hat, erwies auch hier wieder ihre Brauchbarkeit. Nach der Veresterung des bei der Hydrierung von Tyrosin entstandenen Gemisches der beiden Hexahydro-aminosäuren kann man einerseits das Hexahydro-phenylalanin in Form seines ziemlich schwer löslichen Esterchlorhydrates zur Abscheidung bringen. Andererseits kann man das Gemisch der freien Ester der fraktionierten Destillation im Vakuum unterwerfen und besonders leicht gelingt die Abscheidung des Hexahydro-tyrosinesters, dessen Unlöslichkeit in Petroläther durchaus dem Verhalten des Serinesters²⁾ entspricht.

Versuche, diesen Hexahydro-tyrosinester durch direkte Hydrierung von Tyrosin-äthylester zu gewinnen, scheiterten insofern, als sich in salzsaurer Lösung fast ausschliesslich Hexahydro-phenylalaninester bildete, während die Wasserstoffanlagerung an den freien Ester in alkoholischer Lösung oder in wässriger Suspension nicht gelingen wollte.

Das Hexahydro-tyrosin, dessen Eigenschaften unten näher beschrieben werden, zeigt insofern ein merkwürdiges Verhalten, als es uns trotz zahlreicher Bemühungen nicht gelang, die alkoholische Hydroxylgruppe irgendwie in Reaktion zu bringen. Viele Versuche, eine Di-p-nitrobenzoylverbindung herzustellen, lieferten entweder nur die N-monoacylierte Verbindung oder dann wurde, bei energischerer Einwirkung der Agentien, die ganze Molekel zertrümmert. Die Benzoylierung mit Benzoylchlorid und die Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid verliefen deswegen resultatlos, weil die erhaltenen Reaktionsprodukte nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Mehrtägiges Kochen des Hexahydro-tyrosins mit konzentrierter Bromwasserstofflösung lieferte schliesslich nur eine dunkelgefärbte, sirupöse Masse, die nicht krystallisierte.

Es wäre recht interessant gewesen, durch Abspaltung der alkoholischen Hydroxylgruppe in Form von Wasser zu einem Tetrahydro-phenylalanin zu gelangen. Die schöne Methode von *Zelinsky* und *Zelikow*³⁾ versagte hier vollständig: Beim Erhitzen von Hexahydro-tyrosin mit wasserfreier Oxalsäure auf 140° wurde nur Kohlendioxyd-abspaltung beobachtet, während sich das Endprodukt gegen Bromlösung vollständig gesättigt verhielt. Auch das neuerdings wieder von *J. B. Senderens*⁴⁾ aufgegriffene und auf Cyclohexanol übertragene Verfahren, die Wasserabspaltung mit Hilfe von Schwefelsäure durchzuführen, misslang in unserem Falle vollständig.

¹⁾ *E. Fischer*, B. **34**, 433 (1901) und folgende Arbeiten.

²⁾ *E. Fischer*, H. **33**, 177 (1901); B. **39**, 530 (1906).

³⁾ *Zelinsky* und *Zelikow*, B. **34**, 3249 (1901).

⁴⁾ *J. B. Senderens*, C. R. **177**, 1183 (1923).

Die Hydrierung von Tyramin (p-Oxy-phenyläthylamin) in Form der freien Base konnte weder in alkoholischer Lösung noch in wässriger Suspension erzwungen werden. In beiden Fällen stockte die Wasserstoffaufnahme schon sehr bald nach dem Beginn und konnte weder durch häufiges Aktivieren des Katalysators (Schütteln mit Luft oder Sauerstoff) noch durch vermehrte Zugabe von Platin wieder in Gang gebracht werden. Dagegen konnte die Reduktion in salzsaurer Lösung zu Ende geführt werden, wenn auch nur nach sehr häufigem Aktivieren und in relativ sehr langer Zeit. Zu über 75% entstand dabei das sauerstofffreie Cyclohexyläthylamin, das schon von *O. Wallach*¹⁾ und von *A. Weinhausen*²⁾ beschrieben worden ist. Das nebenbei entstandene Hexahydro-tyramin konnte auf diesem Wege nicht rein erhalten werden³⁾.

Auch die Hydrierung des Tyramin-methyläthers gelang weder im unverdünnten Zustand noch in alkoholischer Lösung. Wasserstoffaufnahme konnte erst in salzsaurer Lösung erzielt werden und der Parallelismus mit dem Verhalten des Tyramins ging sogar noch weiter, denn auch in diesem Falle wurde der Sauerstoff zu ungefähr 80% vom Ring losgelöst und konnte in Form von Methylalkohol leicht nachgewiesen werden⁴⁾.

In einer früheren Mitteilung⁵⁾ wurde die eigentümliche Erscheinung, dass sich das Vorzeichen der Rotationskonstante beim Übergang des Tyrosins vom aromatischen in den alicyclischen Zustand ändert, hervorgehoben. Wie wir jetzt erkannt haben, wurden die damals publizierten Werte durch Messung an einem Gemisch gewonnen und sind deshalb zu streichen. Die Beobachtung an sich wurde aber jetzt bei der Nachprüfung an den beiden reinen hydrierten Aminosäuren bestätigt: das aus natürlichem, linksdrehendem l-Tyrosin durch Kernhydrierung und ohne Änderung am Asymmetriezentrum gewonnene l-Hexahydro-tyrosin dreht wie das l-Hexahydro-phenylalanin stark nach rechts.

Wir unterwarfen schliesslich auch noch das d-Phenylalanin der erschöpfenden Hydrierung und erhielten ein Produkt, das in seinen Eigenschaften bis auf das Vorzeichen des spezifischen Drehwertes mit dem aus l-Tyrosin erhaltenen l-Hexahydro-phenylalanin übereinstimmte. Da bei der Hydrierung des d,l-Phenylalanins das racemische d,l-Hexahydro-phenylalanin entsteht, wie wir ebenfalls zeigen konnten, so ist anzunehmen, dass das natürliche, linksdrehende l-Phenylalanin bei der Reduktion das gleiche, rechtsdrehende l-Hexahydro-phenylalanin liefert, wie es bei der Hydrierung von l-Tyrosin entsteht. Wir glauben, auf diese,

¹⁾ *O. Wallach*, C. 1907, II. 53.

²⁾ *A. Weinhausen*, Biochem. Journ. 11, 273 (1917).

³⁾ Über eine andere Darstellungsweise dieser interessanten Base werde ich in nächster Zeit berichten. *W.*

⁴⁾ Diese merkwürdige Erscheinung gab mir Anlass, die Hydrierung von Anisol und homologen Phenoläthern einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, wovon ich in Bälde zu berichten hoffe. *W.*

⁵⁾ *E. Waser*, Helv. 6, 206 (1923).

allerdings indirekte Art den Beweis dafür geliefert zu haben, dass das natürliche l-Phenylalanin die gleiche Konfiguration besitzt, wie das natürliche l-Tyrosin und das l-Dioxy-phenylalanin¹⁾.

Experimenteller Teil.

Hydrierung von Tyrosin in neutraler Suspension.

Den früheren Angaben möchten wir noch die folgenden über einen quantitativen Hydrierungsversuch hinzufügen:

9,05 gr Tyrosin ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 2,0 gr Platinschwarz wurden in 250 cm³ Wasser suspendiert und in Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt. Bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde das Platin viermal durch kurzes Schütteln mit Luft aktiviert. Es wurden absorbiert:

	cm ³ H ₂ (0°, 760 mm)
1. Tag	965
2. Tag	1655
3. Tag	1230

Nach 72 Stunden Schütteln waren 3850 cm³ H₂ = 3,44 Mol. absorbiert, worauf die Flüssigkeit gegen Kaliumpermanganat gesättigt reagierte.

Es zeigte sich somit, dass ca. 44% des Tyrosins in Hexahydro-phenylalanin verwandelt worden waren.

Die relativ schnellste Hydrierung in diesem Medium wurde erzielt, als 90 gr sehr reines Tyrosin in ca. 1500 cm³ Wasser mit anfänglich 3 gr, später 20 gr sorgfältigst vorbereitetem Platinschwarz in Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt wurden. Die Hydrierung war nach 12-tägigem, ununterbrochenem Schütteln und mehrfachem Aktivieren des Katalysators beendet. Beim Aufarbeiten des Gemisches zeigte sich, dass wieder ungefähr 40% sauerstofffreie Aminosäure entstanden war.

Hydrierung von Tyrosin in saurer Lösung.

Quantitativer Hydrierungsversuch: 9,05 gr Tyrosin wurden in 150 cm³ verdünnter Salzsäure mit einem Gehalt von 10,0 gr Chlorwasserstoff gelöst und mit 2,08 gr Platinschwarz in Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt:

	cm ³ H ₂ (0°, 760 mm)
1. Tag	2200
2. Tag	1480
3. Tag	640

Nach 72 Stunden Schütteln waren 4320 cm³ H₂ = 3,86 Mol. absorbiert.

Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wurde nicht mehr entfärbt. Durch fraktionierte Krystallisation konnten bei diesem Versuch 75% reines Hexahydro-phenylalanin-chlorhydrat abgetrennt werden; der Rückstand bildete ein nicht krystallisierendes Gemisch dieses Chlorhydrats mit Hexahydro-tyrosinchlorhydrat.

¹⁾ S. a. E. Waser und M. Lewandowski, Helv. 4, 659 (1921).

Hydrierung von Tyrosin in alkalischer Lösung.

Verwendet man zur Lösung des Tyrosins die äquivalente Menge Natronlauge, so bleibt die Absorption von Wasserstoff schon bald nach Aufnahme der ersten Molekel Wasserstoff stehen und kann auf keine Weise weiter gefördert werden, auch wenn man mehr als die gleiche Gewichtsmenge Katalysator zufügt.

Ganz anders gestaltet sich die Hydrierung, wenn man in sehr verdünnt alkalischer Suspension arbeitet und beispielsweise auf 50 gr Tyrosin nur 10 cm³ n. KOH zufügt, was ungefähr $\frac{1}{25}$ Mol. entspricht. Die Wasserstoffaufnahme war unter diesen Umständen schon nach 24-stündigem Schütteln vollständig und die Flüssigkeit gegen Kaliumpermanganat gesättigt. Es zeigte sich weiter, dass die Wasserabspaltung wesentlich geringer war als bei Versuchen in neutralem und saurem Medium, denn es wurden z. B. aus 48 gr Hydrierungsgemisch bei der Aufarbeitung über die Ester auf 7,8 gr Hexahydro-phenylalaninester 20 gr Hexahydro-tyrosinester erhalten. Die Hydroxylgruppe erscheint durch die Anwesenheit geringer Mengen Alkali ganz beträchtlich an Stabilität gewonnen zu haben.

Es lag nahe, sich durch eine kleine Versuchsreihe über die Verhältnisse beim Phenol zu informieren. Zu diesem Zwecke wurden 9,41 gr reines Phenol zu 200 cm³ Wasser gelöst und je 10 cm³ dieser Lösung mit wechselnden Mengen Lauge und Säure versetzt und mit Platinschwarz in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wurde für alle Versuche dasselbe Platin verwendet und so lange geschüttelt, bis Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt wurde.

Zusatz zur Lösung	Wasserstoff-Aufnahme	
	n cm ³ (0°, 760 mm)	in Mol.
$\frac{1}{10}$ Mol. NaOH	365	3,26
$\frac{1}{20}$ Mol. NaOH	373	3,33
Kein Zusatz	383	3,42
$\frac{1}{20}$ Mol. HCl	385	3,44
$\frac{1}{10}$ Mol. HCl	408	3,64

Bei Zusatz grösserer Mengen Lauge, als $\frac{1}{10}$ Mol. entspricht, wurde die Hydrierungsgeschwindigkeit so stark herabgesetzt, dass die Hydrierung praktisch unmöglich wurde. Es gelang deshalb auch nicht, zu zeigen, dass die Abspaltung der Hydroxylgruppe bei Zusatz äquivalenter Mengen Lauge vermieden werden kann, aber im allgemeinen zeigte sich die oben ausgesprochene Vermutung bestätigt, dass die Hydroxylgruppe bei fallender Wasserstoffionenkonzentration bedeutend resistenter gegen die Einwirkung aktiven Wasserstoffs wird.

Trennung des Gemisches von Hexahydro-tyrosin und -phenylalanin.

Will man Hexahydro-phenylalanin gewinnen, so trennt man diese Aminosäure am besten in Form ihres Chlorhydrates aus der verdünnt salzsauren Hydrierungslösung durch fraktionierte Krystallisation ab. Die Mutterlaugen enthalten ein nicht krystallisierendes Gemisch der Restanteile dieses Chlorhydrats und von Hexahydro-tyrosin-chlorhydrat, das immerhin nach der folgenden Methode aufgearbeitet werden kann.

Zur Gewinnung von reinem Hexahydro-tyrosin ist es nötig, das Gemisch zu verestern. Dies geschieht so, dass man einen Teil des Gemisches¹⁾ mit ungefähr 7 Teilen absolutem Alkohol übergiesst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Es werden hierauf noch ungefähr 6 Teile abs. Alkohol zugegeben, zwei Stunden am Rückfluss erhitzt, im Vakuum zur Trockne verdampft und der ganze Prozess noch ein- bis zweimal wiederholt. Der sodann verbleibende Rückstand wird in ungefähr der doppelten Menge Wasser aufgenommen, mit Petroläther überschichtet und bei Eiskälte soviel Pottasche zugegeben, dass ein dicker Brei entsteht. Nach dem Abheben der Petrolätherschicht wird noch einigemal mit dem gleichen Lösungsmittel extrahiert, um den Hexahydro-phenylalaninester vollständig zu entfernen. Dann schüttelt man mit Äther oder Essigester häufig aus, um den in Petroläther unlöslichen, aber auch in diesen Lösungsmitteln nicht gerade leicht löslichen Hexahydro-tyrosinester aus dem Pottaschebrei zu isolieren. Es ist angebracht, sehr rasch zu arbeiten, da beide Ester sehr leicht und schon durch die Einwirkung der eiskalten Pottaschelösung verseift werden. Es scheint aus diesem Grunde fast noch ratsamer, den Brei direkt mit Äther oder Essigester zu erschöpfen und nach dem Abdampfen dieser Lösungsmittel den Hexahydro-phenylalaninester mit Petroläther aus dem Gemisch der beiden Ester zu isolieren.

Da sich der Hexahydro-phenylalaninester sehr rasch unter intramolekularer Alkoholabspaltung in das zugehörige zyklische Anhydrid verwandelt, muss man ihn entweder unmittelbar weiter verarbeiten, oder durch Überführung in sein Chlorhydrat stabilisieren.

Der Hexahydro-tyrosinester kann durch Umkrystallisieren aus Äther leicht rein und in schönen Krystallen erhalten werden. Er zeichnet sich, einmal isoliert und gereinigt, durch grosse Beständigkeit aus.

l-Hexahydro-tyrosin.

Die einzige Möglichkeit, diese Aminosäure rein zu erhalten, besteht in ihrer Isolierung über den Ester (s. o.). Die Verseifung des Esters bietet keine Schwierigkeiten, sie gelingt ohne weiteres durch Kochen mit Wasser. Z. B. wurden 10 gr Äthylester in 60 cm³ Wasser gelöst und 4 Stunden am Rückfluss gekocht, worauf die Flüssigkeit neutral

¹⁾ Am besten natürlich Aminosäuregemisch, das durch Hydrierung von Tyrosin in ganz schwach alkalischer Suspension gewonnen wurde.

reagierte. Beim Abkühlen schied sich die Aminosäure nicht sofort, sondern erst nach Reiben mit einem Glasstabe aus, da sie sehr leicht übersättigte Lösungen bildet.

Die Aminosäure löst sich in etwa 3 Teilen siedendem Wasser und in etwa 12 Teilen Wasser von 18°. Sie scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in Form kleinkugeligter Aggregate ab, die sich bei Betrachtung unter dem Mikroskop als kleine, spitze und kugelig angeordnete Nadelchen erweisen. Die Löslichkeit in Alkohol ist gering. Beim Eintauchen in das auf 260° vorgewärmte Bad und schnellem Erhitzen schmilzt die reine Aminosäure im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen nach vorhergehendem Sintern unter Aufschäumen bei 285° (korr.).

Sodaalkalische Permanganatlösung wird nicht entfärbt, Brom-Chloroformlösung erst nach längerer Zeit. Die *Millon'sche* und die Tyrosinase-Reaktion verlaufen negativ. Durch Phosphorwolframsäure wird die Aminosäure erst in sehr konzentrierter Lösung gefällt. Das Hexahydro-tyrosin schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack.

Die neue Bestimmung der Rotationsdispersion in 4-proz. Salzsäure ergab folgende Werte¹⁾:

1,000 gr Hexahydro-tyrosin gelöst in 25,0 cm³ 4-proz. Salzsäure.
Gesamtgewicht = 26,4096 gr $D_{4}^{20} = 1,028$

$\alpha_{C=656,3}^{20} = + 0,412$	$[\alpha]_{C=656,3}^{20} = + 10,58^{\circ}$
$\alpha_{626,0}^{20} = + 0,502$	$[\alpha]_{626,0}^{20} = + 12,90^{\circ}$
$\alpha_{D=589,3}^{20} = + 0,570$	$[\alpha]_{D=589,3}^{20} = + 14,65^{\circ}$
$\alpha_{567,5}^{20} = + 0,606$	$[\alpha]_{567,5}^{20} = + 15,57^{\circ}$
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 0,693$	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 17,80^{\circ}$
$\alpha_{E=527,0}^{20} = + 0,779$	$[\alpha]_{E=527,0}^{20} = + 20,01^{\circ}$

Zur Analyse muss die Substanz sehr sorgfältig getrocknet werden, da sie sehr leicht Wasser zurückhält oder in trockenem Zustand leicht Wasser anzieht. Das Trocknen geschah durch zweistündiges Erhitzen auf 105—110° in Vakuum über Phosphorpentoxyd.

0,00880 gr Subst. gaben 0,01859 gr CO₂ und 0,00725 gr H₂O

0,01183 gr Subst. gaben 0,02508 gr CO₂ und 0,00968 gr H₂O

0,00910 gr Subst. gaben 0,612 cm³ N₂ (18°, 720 mm)

C₉H₁₇O₃N Ber. C 57,75 H 9,10 N 7,49 %

Gef. „ 57,63; 57,84 „ 9,22; 9,16 „ 7,47 %

Das Hexahydro-tyrosin-chlorhydrat ist in heissem und kaltem Wasser sehr leicht löslich. In kaltem Alkohol ist es bedeutend

¹⁾ Die Angaben in meiner Arbeit (Helv. 6, 212, Ziffer 8 (1922)) über die Rotationsdispersion des Tyrosins und einiger seiner Derivate beziehen sich nach dem oben Gesagten auf ein Gemisch von Hexahydro-tyrosin und Hexahydro-phenylalanin und sind durch die hier mitgeteilten Werte zu ersetzen. W.

weniger leicht löslich, so dass man es aus diesem Lösungsmittel umkrystallisieren kann, wobei man vorteilhaft noch Äther oder Essigester zusetzt. Man erhält das Salz in Form von feinen, farblosen Nadelchen, die bei 238° (korr.) unter starkem Aufschäumen schmelzen. In Propylalkohol löst sich das Chlorhydrat schwer, in Chloroform, Äther und Essigester gar nicht. Da das Salz namentlich in wässriger Lösung sehr leicht dissoziiert, muss es zur Analyse aus absolutem Alkohol und Äther umkrystallisiert werden.

0,01374 gr Subst. gaben 0,00881 gr AgCl
 $C_9H_{18}O_3NCl$ Ber. Cl 15,85 % Gef. Cl 15,86 %

Das Hexahydro-tyrosin-chloroplatinat ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich und konnte trotz zahlreicher Bemühungen nicht krystallin erhalten werden.

l-Hexahydro-tyrosin-äthylester. Es wurde vergeblich versucht, diesen Ester durch direkte Hydrierung aus l-Tyrosin-äthylester zu erhalten. 1,25 gr des nach *E. Fischer*¹⁾ dargestellten und sorgfältig gereinigten Präparates absorbierten in alkoholischer Lösung nur etwa 30 cm³ H₂, worauf die Absorption völlig stillstand. In wässriger Suspension war das Resultat ebenfalls negativ und in salzsaurer Lösung bildeten sich rund 90% Hexahydro-phenylalaninester (s. d.).

Der freie Ester wird am besten folgendermassen erhalten: man verestert das bei der Hydrierung von Tyrosin entstandene Aminosäurengemisch wie oben angegeben, setzt aus den Chlorhydraten die Ester in Freiheit, entfernt mit Petroläther den Hexahydro-phenylalaninester, nimmt den Hexahydro-tyrosinester mit Äther auf und kühlt die ätherische Lösung stark ab. Man erhält so den Ester in Form von farblosen Nadelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 99—100° (korr.) schmelzen und sich dabei zersetzen. Sdp. unter 11 mm Druck scharf bei 184,5°. In heissem Wasser und Alkohol ist der Ester sehr leicht löslich, in kaltem Wasser und Alkohol bedeutend schwerer. Man erhält ihn auch aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Nadeln. In siedendem Äther löst sich der Ester ziemlich leicht auf, in kaltem dagegen sehr schwer.

1,000 gr Ester gelöst in 25,0 cm³ 4-proz. Salzsäure.

Gesamtgewicht = 26,3400 gr $D_{40}^{20} = 1,037$

$\alpha_{C=656,3}^{20} = + 0,463$	$[\alpha]_{C=656,3}^{20} = + 11,76^\circ$
$\alpha_{526,0}^{20} = + 0,502$	$[\alpha]_{626,0}^{20} = + 13,10^\circ$
$\alpha_{D=589,3}^{20} = + 0,598$	$[\alpha]_{D=589,3}^{20} = + 15,19^\circ$
$\alpha_{567,5}^{20} = + 0,675$	$[\alpha]_{567,5}^{20} = + 17,14^\circ$
$\alpha_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 0,724$	$[\alpha]_{gr\ Hg=546,3}^{20} = + 18,39^\circ$
$\alpha_{E=527,0}^{20} = + 0,780$	$[\alpha]_{E=527,0}^{20} = + 19,81^\circ$

¹⁾ *E. Fischer*, B. 34, 451 (1901).

0,008615	gr Subst. gaben	0,01943	gr CO ₂ und	0,00773	gr H ₂ O
0,007465	gr Subst. gaben	0,01682	gr CO ₂ und	0,00678	gr H ₂ O
0,01270	gr Subst. gaben	0,747	cm ³ N ₂ (18 ^o ,	726	mm)
0,01212	gr Subst. gaben	0,720	cm ³ N ₂ (18 ^o ,	725	mm)
C ₁₁ H ₂₁ O ₃ N	Ber. C	61,36	H	9,84	N 6,51 %
	Gef. „	61,53; 6147	„	10,04; 10,15	„ 6,56; 6,64 %

Das 1-Hexahydro-tyrosin-äthylester-chlorhydrat wurde durch Auflösen des freien Esters in überschüssiger Salzsäure, Verdampfen zur Trockene und mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus heissem Alkohol unter Zusatz von Äther in Form feiner, farbloser Nadelchen erhalten, die bei 201^o (korr.) unter Zersetzung schmelzen. In Wasser und Alkohol ist das Salz auch in der Kälte spielend löslich, in Äther und Essigester dagegen unlöslich.

0,01565	gr Subst. gaben	0,00891	gr AgCl
C ₁₁ H ₂₂ O ₃ NCl	Ber. Cl	14,08 %	Gef. Cl 14,09 %

Das Chloroplatinat des Äthylesters ist wie das Pikrat ausserordentlich leicht löslich. Keines der beiden Salze konnte krystallisiert erhalten werden.

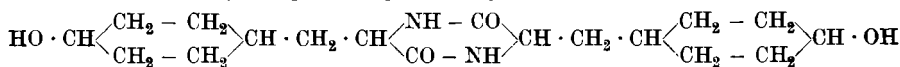
Ebenso erfolglos waren Versuche, eine Mono- oder Di-Benzoylverbindung krystallisiert und analysenrein zu erhalten.

N-p-Nitrobenzoyl-1-hexahydro-tyrosin. 0,5 gr Hexahydro-tyrosin wurden mit 2 gr Kaliumbicarbonat in 20 cm³ Wasser gelöst und unter kräftigem Schütteln 1,5 gr p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben. Zur Vollendung der Reaktion musste erwärmt werden, wobei der Verbrauch des Säurechlorids am besten am Verschwinden einer dunkelweinroten Färbung erkannt wurde, die jedesmal beim erneuten Zusatz von p-Nitrobenzoylchlorid auftrat. (Über diese Farbenreaktion vgl. den Anhang.) Von einer kleinen Trübung wurde abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert, die gebildete p-Nitrobenzoesäure durch Behandlung mit Petroläther im Soxhletapparat entfernt und die schwach gelbliche, pulverförmige Nitrobenzoylverbindung mehrmals aus siedendem Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser umkrystallisiert.

Sie bildet schwach gelbliche, kleine, stark verfilzte Nadelchen, die bei 225—226^o (korr.) unter Zersetzung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und löst sich mit schwach saurer Reaktion ziemlich wenig in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

0,00802	gr Subst. gaben	0,01690	gr CO ₂ und	0,00450	gr H ₂ O
0,00800	gr Subst. gaben	0,01677	gr CO ₂ und	0,00436	gr H ₂ O
0,007885	gr Subst. gaben	0,583	cm ³ N ₂ (17 ^o ,	731	mm)
0,00745	gr Subst. gaben	0,545	cm ³ N ₂ (17 ^o ,	729	mm)
C ₁₆ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. C	57,12	H	6,00	N 8,33 %
	Gef. „	57,48; 57,19	„	6,24; 6,10	„ 8,33; 8,26 %

3,6-Di-(4-oxy-hexahydrobenzyl)-2,5-dioxo-piperazin.



Das Diketopiperazinderivat des Hexahydro-tyrosins bleibt bei der Destillation des Estergemisches als brauner, harter Rückstand im

Kolben. Durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig wurde es in Form eines weissen Pulvers ohne deutliche Krystallform erhalten. Es schmolz unter Zersetzung bei 332° (korr.) und erwies sich als unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig. Die unscharfe Analyse der allerdings sehr schwer verbrennbaren Substanz deutet darauf hin, dass noch ca. 10% des Diketopiperazinderivates von Hexahydro-phenylalanin beigemischt sind:

0,00655 gr Subst. gaben 0,01557 gr CO₂ und 0,00533 gr H₂O
 $C_{18}H_{30}O_4N_2$ Ber. C 63,87 H 8,94 %
 Gef. „ 64,85 „ 9,44 %

Mono-phenylisocyanatverbindung des Hexahydro-tyrosins.

1,0 gr Hexahydro-tyrosin und 0,5 gr Ätznatron wurden in 5 cm³ Wasser gelöst und unter Schütteln 1,5 gr Phenylisocyanat (= 2 Mol + 20%) zugegeben. Dabei trat nur ungefähr die Hälfte des Phenylisocyanats in Reaktion, der grössere Teil schied sich als Diphenylharnstoff aus und wurde durch Filtration abgetrennt. Die aus dem Filtrat mit Schwefelsäure ausgeschiedene Phenylisocyanatverbindung wurde nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser in schönen, derben, farblosen Prismen erhalten. Sie erwies sich als ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol und als schwer löslich in kaltem Wasser. Da sie gegen Lakmus deutlich sauer reagiert, ist zu schliessen, dass die Aminogruppe substituiert, die Hydroxylgruppe dagegen frei geblieben ist, was auch aus der Bildung einer Phenylhydantoinverbindung hervorgeht (s. u.).

Die Phenylisocyanatverbindung krystallisiert mit 1 Mol Krystallwasser, das sie bei 100° im Vakuum abgibt. Im wasserhaltigen Zustande schmilzt sie bei 112° (korr.). Die Krystallform bleibt nach Abgabe des Wassers erhalten, die Nadeln sehen zwar etwas matter aus, schmelzen ziemlich höher, nämlich bei 141° (korr.) und zersetzen sich bei 145°.

0,2853 gr Subst. gaben beim Trocknen bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd 0,0157 gr H₂O.

0,00610 gr Subst. gaben 0,481 cm³ N₂ (19,5°, 724 mm)
 $C_{16}H_{22}O_4N_2 \cdot 1 H_2O$ Ber. H₂O 5,55 N 8,63 %
 Gef. „ 5,50 „ 8,77 %

0,00898 gr Subst. gaben 0,02073 gr CO₂ und 0,00566 gr H₂O

0,00848 gr Subst. gaben 0,703 cm³ N₂ (16,5°, 716 mm)

0,00717 gr Subst. gaben 0,600 cm³ N₂ (19°, 717 mm)

$C_{16}H_{22}O_4N_2$ Ber. C 62,71 H 7,24 N 9,15 %
 Gef. „ 62,90 „ 7,06 „ 9,20; 9,23 %

Phenylhydantoinderivat des Hexahydro-tyrosins.

Merkwürdigerweise gelingt die Wasserabspaltung aus der Phenylisocyanatverbindung nur, wenn man das oben erwähnte schwefelsaure Filtrat direkt auf dem Wasserbad eindampft, nicht aber, wenn die trockene Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird. Die

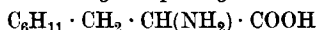
Phenylhydantoinverbindung krystallisiert aus schwefelsäurehaltigem Wasser in derben Prismen, die bei 206,5° (korr.) schmelzen.

0,006825 gr Subst. gaben 0,01666 gr CO₂ und 0,00460 gr H₂O

0,00515 gr Subst. gaben 0,461 cm³ N₂ (19°, 714 mm)

C₁₆H₂₀O₃N₂ Ber. C 66,63 H 7,16 N 9,72 %
 Gef. „ 66,55 „ 7,54 „ 9,83%

l-Hexahydro-phenylalanin.



Die freie Aminosäure kann in reinem Zustand nur in relativ kleinen Mengen durch direkte Krystallisation aus dem Hydrierungsgemisch erhalten werden, da nur die allerersten Krystallfraktionen einheitlich und nicht mit Hexahydro-tyrosin vermengt sind. Besser lässt sie sich aus dem leicht rein darstellbaren Chlorhydrat durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge oder durch Bleioxyd gewinnen, während die Verwendung von Silberoxyd nicht zu empfehlen ist¹⁾. Auch aus dem Ester lässt sich die Verbindung durch Verseifen mit kochendem Wasser leicht erhalten.

Gewöhnlich scheidet sich das Hexahydro-phenylalanin in der gleichen Krystallform aus, wie das Hexahydro-tyrosin, nämlich in kleinen, kugeligen Aggregaten von mikroskopischen Nadelchen. Einigemale konnten wir indessen einen interessanten Dimorphismus beobachten: Beim raschen Abkühlen einer ziemlich konzentrierten, wässrigen Lösung krystallisierte die Verbindung hin und wieder in prachtvollen, langen, dünnen Nadeln aus, die sich beim weitem Verweilen in der Mutterlauge langsam, aber restlos in die vorher erwähnten, kleinkugeligen Aggregate umwandelten.

Der Schmelzpunkt des Hexahydro-phenylalanins wird nicht immer gleich hoch gefunden. Ein Präparat, das bei der Hydrierung in neutraler Suspension durch direkte Krystallisation erhalten worden war, schmolz unter den früher erwähnten Bedingungen bei 324° (korr.) unter Zersetzung, wobei allerdings schon von 306° an Sintern zu beobachten war. Ein durch Verseifung des Äthylesters gewonnenes Präparat schmolz erheblich tiefer, nämlich schon bei 282° (korr.) unter starker Zersetzung.

Das Hexahydro-phenylalanin ist in kaltem Wasser etwa doppelt so schwer löslich wie das entsprechende Hydroprodukt des Tyrosins, denn es braucht zur Lösung etwas weniger als 25 Teile Wasser von Zimmertemperatur. Aus Alkohol, in dem es ebenfalls etwas löslich ist, lässt sich die neue Aminosäure in Form kugelliger Aggregate von derben Nadelchen gewinnen, die allerdings nur unter dem Mikroskop sichtbar werden. In Äther ist das Hexahydro-phenylalanin völlig unlöslich. Seine wässrige, heisse Lösung riecht eigentümlich grasartig, der Geschmack ist äusserst bitter.

¹⁾ s. a. E. Fischer, B. 32, 2451 (1899).

Das l-Hexahydro-phenylalanin-chloroplatinat wurde schon in der früheren Arbeit beschrieben. Wir haben den dortigen Angaben nur hinzuzufügen, dass die Bezeichnung Hexahydro-tyrosin-chloroplatinat entsprechend abzuändern ist.

Der l-Hexahydro-phenylalanin-äthylester wurde einerseits aus der zugehörigen Aminosäure durch direkte Veresterung mit Äthylalkohol, andererseits aber auch durch Hydrierung von l-Tyrosin-äthylester in salzsaurer Lösung gewonnen. Z. B. wurden 1,000 gr l-Tyrosinester in 25 cm³ 4-proz. Salzsäure gelöst

(Gesamtgewicht 26,4216 gr $D_{40}^{20} = 1,030$ $\alpha_D^{20} = -0,276$ $[\alpha]_D^{20} = -14,12^\circ$)

und mit 0,3 gr Platinschwarz in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme war nach 24 Stunden beendet und betrug 410 cm³ (0°, 760 mm) = 3,86 Mol. Aus der Lösung krystallisierte schon beim Schütteln und beim nachherigen, vorsichtigen Einengen ein grosser Teil des Hexahydro-phenylalaninester-chlorhydrats aus, während der Rückstand, der noch ungefähr 10% des entsprechenden Tyrosinderivates hätte enthalten müssen, nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats wurde etwas zu tief, nämlich bei 188° gefunden, doch zeigte die Analyse befriedigende Übereinstimmung mit dem berechneten Werte:

0,01337 gr Subst. gaben 0,00803 gr AgCl
 $C_{11}H_{22}O_2NCl$ Ber. Cl 15,04 % Gef. Cl 14,86 %

Aus dem auf die eine oder andere Weise gewonnenen Esterchlorhydrat gewinnt man den freien Ester als ein dickes, farbloses, basisch riechendes Öl, das zwischen 149 und 150° unter 11 mm Druck siedet, an der Luft begierig Kohlendioxyd anzieht und dabei in das krystallinische Carbonat übergeht. Beim Stehen in geschlossenem Gefäss geht er schon nach kurzer Zeit unter Alkoholabspaltung in das Diketopiperazinderivat über, während er sich in etwa 5-proz. ätherischer Lösung einige Wochen unverändert hält.

Der Ester ist in Wasser wenig, in Petroläther ziemlich leicht, in Alkohol und Äther sehr leicht löslich. Da der freie Ester sehr unbeständig ist, haben wir darauf verzichtet, ihn zur Analyse zu bringen.

0,5900 gr Esterchlorhydrat, entsprechend 0,500 gr freiem Ester wurden in 4-proz. Salzsäure und 2,25 cm³ Wasser gelöst. Gesamtgewicht 28,8980 gr $D_{40}^{20} = 1,030$

$\alpha_C^{20} = 656,3$	$= + 0,153$	$[\alpha]_C^{20} = 656,3$	$= + 8,59^\circ$
$\alpha_{626,0}^{20}$	$= + 0,171$	$[\alpha]_{626,0}^{20}$	$= + 9,60^\circ$
$\alpha_D^{20} = 589,3$	$= + 0,204$	$[\alpha]_D^{20} = 589,3$	$= + 11,45^\circ$
$\alpha_{567,5}^{20}$	$= + 0,229$	$[\alpha]_{567,5}^{20}$	$= + 12,85^\circ$
$\alpha_{gr\ Hg}^{20} = 546,3$	$= + 0,268$	$[\alpha]_{gr\ Hg}^{20} = 546,3$	$= + 15,04^\circ$
$\alpha_E^{20} = 527,0$	$= + 0,285$	$[\alpha]_E^{20} = 527,0$	$= + 16,00^\circ$

Das Chlorhydrat des Hexahydro-phenylalanin-äthylesters wird durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Äther oder Essigester in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 195—196° (korr.) und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich. In Äther ist es natürlich unlöslich. Es ist durchweg in allen Lösungsmitteln merklich schwerer löslich als das entsprechende Derivat des Tyrosins.

0,00773	gr Subst. gaben	0,01602	gr CO ₂ und	0,00664	gr H ₂ O
0,00766	gr Subst. gaben	0,015775	gr CO ₂ und	0,00646	gr H ₂ O
0,01478	gr Subst. gaben	0,00903	gr AgCl		
0,014255	gr Subst. gaben	0,00869	gr AgCl		
C ₁₁ H ₂₂ O ₂ NCl	Ber. C	56,03	H	9,41	Cl 15,04 %
	Gef. „	56,54; 56,19	„	9,61; 9,44;	„ 15,12; 15,08 %

Das N-Benzoyl-1-hexahydro-phenylalanin wurde schon in der früheren Arbeit unter der Bezeichnung Monobenzoylverbindung des Hexahydro-tyrosins beschrieben. Wir geben hier noch einige Analysenwerte mit neuen Präparaten:

0,1218	gr Subst. gaben	0,3109	gr CO ₂ und	0,0810	gr H ₂ O
0,1170	gr Subst. gaben	0,2989	gr CO ₂ und	0,0802	gr H ₂ O
0,01552	gr Subst. gaben	0,704	cm ³ N ₂	(18°, 726 mm)	
C ₁₆ H ₂₁ O ₃ N	Ber. C	69,77	H	7,69	N 5,09 %
	Gef. „	69,62; 69,67	„	7,45; 7,67	„ 5,08 %

Für die Phenylisocyanat- und die Phenylhydantoinverbindung des Hexahydro-phenylalanins gilt das für die Benzoylverbindung soeben Gesagte. Auch hier ergänzen wir unsere früheren Angaben durch Mitteilung neuer Analysenzahlen der Phenylhydantoinverbindung:

0,00896	gr Subst. gaben	0,02331	gr CO ₂ und	0,006015	gr H ₂ O
0,00930	gr Subst. gaben	0,02402	gr CO ₂ und	0,00635	gr H ₂ O
0,00845	gr Subst. gaben	0,761	cm ³ N ₂	(17°, 726 mm)	
C ₁₆ H ₂₀ O ₂ N ₂	Ber. C	70,55	H	7,40	N 10,29 %
	Gef. „	70,97; 70,46	„	7,51; 7,64	„ 10,13 %

Hydrierung von d-Phenylalanin.

Das d-Phenylalanin wurde gewonnen durch Spaltung des Brucin-salzes des d, l-Benzoyl-phenylalanins nach der Vorschrift von E. Fischer und Mouneyrat¹⁾. Die Hydrierung von 0,5203 gr der optisch aktiven Verbindung mit 0,5 gr Platinschwarz in salzsaurer Lösung war nach 4 Stunden beendet. Die Wasserstoffaufnahme betrug 215 cm³ (0°, 760 mm) statt 210 cm³ (berechnet für 3 Mol). Die Eigenschaften des d-Hexahydro-phenylalanins entsprechen bis auf das Vorzeichen des Drehwertes denen des optischen Antipoden aus l-Tyrosin; wir brachten deshalb nur das direkt erhaltene Chlorhydrat vom Smp. 246° zur Analyse:

¹⁾ E. Fischer und Mouneyrat, B. 33, 2383 (1900).

0,01502 gr Subst. gaben 0,01053 gr AgCl

$C_9H_{18}O_2NCl$ Ber. Cl 17,07 % Gef. Cl 17,34 %

0,5203 gr d-Phenylalanin gelöst in 14,0 cm³ 4-proz. Salzsäure.

Gesamtgewicht 14,8370 gr $D_4^{20} = 1,030$ $\alpha_D^{20} = + 0,344$ $[\alpha]_D^{20} = + 10,50^\circ$

0,2945 gr d-Hexahydro-phenylalanin-chlorhydrat gelöst in 10,0 cm³ 4-proz. Salzsäure + 1,5 cm³ Wasser (entsprechend einer Lösung von 0,2317 gr freier Aminosäure in 11,5 cm³ 4-proz. Salzsäure). Gesamtgewicht 13,5004 gr. $D_4^{20} = 1,032$

$\alpha_C^{20} = 656,3$	$= - 0,183$	$[\alpha]_C^{20} = 656,3$	$= - 10,66^\circ$
$\alpha_{626,0}^{20}$	$= - 0,202$	$[\alpha]_{626,0}^{20}$	$= - 11,77^\circ$
$\alpha_D^{20} = 589,3$	$= - 0,229$	$[\alpha]_D^{20} = 589,3$	$= - 13,32^\circ$
$\alpha_{567,5}^{20}$	$= - 0,239$	$[\alpha]_{567,5}^{20}$	$= - 13,92^\circ$
$\alpha_{gr\ Hg = 546,3}^{20}$	$= - 0,257$	$[\alpha]_{gr\ Hg = 546,3}^{20}$	$= - 15,56^\circ$
$\alpha_E^{20} = 527,0$	$= - 0,301$	$[\alpha]_E^{20} = 527,0$	$= - 17,54^\circ$

Die Bedeutung dieses Befundes für den konfigurativen Zusammenhang von Phenylalanin und Tyrosin wurde schon in der Einleitung hervorgehoben.

Hydrierung von d, l-Phenylalanin.

Wir unterwarfen auch das racemische Phenylalanin der Einwirkung von aktiviertem Wasserstoff, ohne indessen das Auftreten von optisch aktiven Endprodukten nachweisen zu können. Das erhaltene d, l-Hexahydro-phenylalanin zeigte keinerlei Drehung. Es besass den gleichen Schmelzpunkt, dieselbe Krystallform und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die beiden optisch aktiven Komponenten. Smp. des Chlorhydrats 246° (korr.).

Die Hydrierung von Tyramin, die schon *A. Weinhausen*¹⁾ vergeblich durchzuführen versucht hatte, bereitete auch uns grosse Schwierigkeiten und gelang erst in salzsaurer Lösung. Wir mussten dabei aber in Kauf nehmen, dass das gesuchte Hexahydro-tyramin nur zu 25% der erwarteten Menge entstand, während die Hauptmenge (75%) des Hydrierungsproduktes sauerstofffrei war.

13,7 gr p-Oxy-phenyläthylamin ($\frac{1}{10}$ Mol) wurden in 50 cm³ 2-n.HCl gelöst und mit 2 gr Platinschwarz und Wasserstoff geschüttelt. Nach 14-tägigem, ununterbrochenem Schütteln und täglichem Aktivieren hatte die Lösung 8430 cm³ H₂ (0°, 760 mm) aufgenommen, was 3,76 Mol H₂ entspricht. Die Flüssigkeit reagierte gesättigt gegen schwefelsaure Permanganatlösung und die *Millon'sche* Reaktion blieb völlig aus.

¹⁾ *A. Weinhausen, Biochem. Journ. 11, 273 (1917).*

Die Lösung wurde vorsichtig eingeeengt und lieferte über 60% der erwarteten Menge an reinem Hexahydro-phenyläthylamin-chlorhydrat (s. u.). Es gelang leider nicht, das überaus leicht lösliche Hexahydro-tyramin-chlorhydrat zum Krystallisieren zu bringen und rein darzustellen, da es sich von dem hartnäckig anhaftenden, sauerstofffreien Chlorhydrat nicht trennen liess. Auch durch fraktionierte Destillation des aus den Chlorhydraten durch Alkali in Freiheit gesetzten Basengemisches gelang es nicht, das höher siedende Hexahydro-tyramin rein zu gewinnen, da seine Menge zu klein und die Verluste bei der Destillation zu gross waren.

Hydrierung von p-Methoxy-phenyläthylamin.

15,1 gr p-Methoxy-phenyläthylamin ($\frac{1}{10}$ Mol) verbrauchten in verdünnt salzsaurer Lösung bis zur vollständigen Sättigung 8540 cm³ H₂ (0°, 760 mm), was einer Aufnahme von 3,81 Mol entspricht. Die Hydrierung ging sehr langsam von statten: es musste 16 volle Tage geschüttelt werden. Die Hydrierungsflüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft und die zurückbleibenden Chlorhydrate der fraktionierten Krystallisation unterworfen, wobei aber wieder nur das sauerstofffreie Chlorhydrat rein isoliert werden konnte. Auch die fraktionierte Destillation des freien Basengemisches lieferte keine reine Ätherbase. In dem durch starke Kühlung der Vorlage restlos aufgefangenen Destillat von der Lösung der hydrierten Chlorhydrate liess sich der abgespaltene Methylalkohol ohne Schwierigkeit nachweisen. Das Destillat wurde mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure behandelt und mit Wasserdampf destilliert. In dem neuen Destillat traten die Formaldehydreaktionen mit fuchsinschweflicher Säure, nach *Rimini* und nach *Jean*¹⁾ stark positiv auf und der Rest des Destillates lieferte, mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbad eingedampft, die bekannten Krystalle von Hexamethylenetetramin.

Cyclohexyläthylamin.

Die durch Hydrierung von Tyramin und von p-Methoxy-phenyläthylamin in salzsaurer Lösung in der Hauptsache entstandenen Verbindungen erwiesen sich als identisch mit der von *O. Wallach* (l. c.) beschriebenen Base. Der Siedepunkt unserer freien Base lag unter gewöhnlichem Druck bei 188—189°, der Schmelzpunkt unserer Chlorhydrate bei 252°.

0,0974 gr Subst. gaben 0,2702 gr CO₂ und 0,1178 gr H₂O

C₈H₁₇N Ber. C 75,51 H 13,48 %

Gef. „ 75,66 „ 13,53 %

0,01494 gr Subst. gaben 0,013145 gr AgCl

C₈H₁₃NCl Ber. Cl 21,67 % Gef. Cl 21,76 %

¹⁾ Apotheker-Zeitung 1912, 159.

Anhang.

Über eine neue, spezifische Farbenreaktion auf α -Aminosäuren.

Die dunkelweinrote bis blaviolette Färbung, die bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Hexahydrotyrosin in bicarbonat- oder soda-alkalischer Lösung beim Erhitzen vorübergehend beobachtet werden konnte, erwies sich bei näherer Untersuchung unter den gleichen oder ähnlichen Bedingungen als überaus charakteristisch für alle Verbindungen mit der α -Amino-carbonsäuregruppierung R. $\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$.

Glykokoll und Cystin bilden die einzigen Ausnahmefälle unter zahlreichen α -Aminosäuren, welche wir bisher untersucht haben. Das erstere zeigt als Anfangsglied der Reihe ja auch sonst häufig ein abweichendes Verhalten, und beim Cystin beruht das Versagen der Reaktion wohl auf der Gegenwart von Sulfidschwefel (s. u.).

Zur Ausführung der Reaktion geht man zweckmässig so vor, dass man wenige Milligramm der Aminosäure in 3—4 cm^3 etwa 10-proz. oder 2-n. Sodalösung zum Sieden erhitzt und ungefähr eine kleine Messerspitze gepulvertes p-Nitrobenzoylchlorid in die siedende Lösung einträgt. Die dunkelweinrote bis violettblaue Färbung tritt entweder sofort oder beim weiteren Kochen ein und verschwindet in der Regel recht bald wieder. Beim sofortigen Abkühlen der Lösung verblasst die Farbe etwas, hält sich aber dann gewöhnlich viel länger.

Positive Reaktion sahen wir bisher bei den folgenden α -Aminosäuren: Alanin, α -Aminobuttersäure, Valin, Leucin, Asparagin, Asparaginsäure, Glutamin, Glutaminsäure, Diaminobornsteinsäure, Serin (stark braun nuanciert), Phenylalanin, Tyrosin, Dioxyphenylalanin, 2,3,4-Trioxy-phenylalanin, 3,4,5-Trioxy-phenylalanin, p-Methoxy-phenylalanin, Methylen-3,4-dioxy-phenylalanin, Tyrosin-isopropyläther, Amino-tyrosin, Hexahydro-phenylalanin, Hexahydro-tyrosin, Furylalanin, Histidin.

Mit folgenden Substanzen fiel die Reaktion negativ aus: Glykokoll, Cystin, Prolin, Pyrrolidincarbonsäure, Glukosaminsäure (undeutlich), Isoserin, ϵ -Amino-n-capronsäure, Anthranilsäure, Sulfanilsäure, Taurin, Sarkosin, Kreatin, Kreatinin, Formyl-leucin, Acetyl-asparagin, Benzoyl-aminozimtsäure, Benzoyl-phenylalanin, Benzoyl-hexahydro-phenylalanin, N-p-Toluolsulfo-tyrosin, N-p-Toluolsulfo-tyrosinester, Methylen-leucin, Methylen-phenylalanin, Sarkosin, Glycyl-d-glutaminsäure, Glykokollester, Leucinester, Tyrosinester, Leucinimid, Gemisch der Diacipiperazine aus Glykokoll und Alanin aus Gelatine und aus Sericin, Reis-eiweiss, Weizen-eiweiss, Acidalbumin aus Blut, Glukosamin, Tyramin, Cyclohexyläthylamin, Hexahydro-tyramin, α -Chlorinisocapronsäure, α -Brombuttersäure, α -Bromisovaleriansäure, Milchsäure, Weinsäure.

Gegenwart von Natriumbisulfit, Natriumhydrosulfit und Natriumsulfid verhindert die Reaktion, während die Anwesenheit von Sulfat, Thiosulfat und kolloidem Schwefel nichts schadet.

Aus dem oben Dargelegten geht hervor, dass die Reaktion nicht eintritt, sobald die dipolare Struktur der Aminosäuren auf irgendeine Weise gestört wird, sei es durch Verschliessung oder Ersatz der Aminogruppe (N-Acylierung, N-Alkylierung, Methylenierung, Bildung von Dipeptiden, Ersatz durch Halogen oder Hydroxyl), sei es durch Umwandlung der Carboxylgruppe (Veresterung) oder endlich durch gleichzeitige Verschliessung beider Gruppen (Bildung von Diacipiperazinen).

Die Reaktion versagt auch, soweit wir bisher feststellen konnten, sobald die Aminogruppe um mehr als ein Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe entfernt ist.

Durch gleichzeitige Anwesenheit von Hydroxylgruppen in Nachbarstellung wird die Reaktion weniger charakteristisch (Serin) und verschwindet bei Anwesenheit mehrerer Hydroxylgruppen ganz (Glukosaminsäure).

Die Reaktion ist merkwürdigerweise auch spezifisch für das p-Nitrobenzoylchlorid, denn man kann dieses Säurechlorid nicht durch andere, isomere oder ähnlich gebaute Chloride oder durch ähnliche Verbindungen ersetzen. Die Reaktion verläuft völlig negativ bei Verwendung von o- oder m-Nitrobenzoylchlorid, Benzoylchlorid, p-Nitrophenol, p-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzaldehyd, etc.

Das zur Reaktion nötige Alkali kann mehr oder weniger beliebig gewählt werden; sie tritt sogar bei Gegenwart von etwas Pyridin noch ein, während der Ausfall bei Gegenwart von Natriumacetat oder Chinolin negativ ist.

Über das Zustandekommen dieser unter Umständen sehr intensiven Farbenreaktion kann man verschiedene Vermutungen hegen und vor allem die vorübergehende Bildung von chinoiden oder chinhydrontartigen, labilen Additionsverbindungen vor dem Eintreten der eigentlichen Acylierungsreaktion ins Auge fassen. Wir möchten uns indessen noch nicht auf eine der uns vorschwebenden Deutungen festlegen, sondern begnügen uns, schliesslich noch einige Angaben über die Empfindlichkeit der Reaktion zu geben.

Die Reaktion ist nicht allzu empfindlich und es gelingt z. B. gerade noch 0,5 mgr Hexahydro-tyrosin, 1 mgr Leucin oder 2 mgr Tyrosin in etwa 2 cm³ Flüssigkeit nachzuweisen, wobei ausserdem zu beachten ist, dass die Farbe in diesen verdünnten Lösungen recht schwach wird und sehr rasch verschwindet, weil eben die Acylierung dieser kleinen Mengen sehr schnell beendet ist.

Die folgende Tabelle gibt ein Bild über die Intensität der Reaktion bei abnehmenden Mengen Aminosäure und Säurechlorid. Die Aminosäure (z. B. Leucin) wurde in 2 cm³ 2-n. Sodalösung gelöst, zum Sieden erhitzt und das p-Nitrobenzoylchlorid in Toluollösung (2 cm³) unter nochmaligem Erhitzen zugesetzt.

Leucin gelöst in 2-n. Soda		+ Säurechlorid in Toluol		Konzentration des Leucins	Färbung
gr	cm ³	gr	cm ³		
0,1	2,0	0,2	2,0	1 : 20	sehr intensiv
0,01	2,0	0,2	2,0	1 : 200	sehr stark
0,005	2,0	0,2	2,0	1 : 400	stark
0,0025	2,0	0,2	2,0	1 : 800	schwach
0,0010	2,0	0,2	2,0	1 : 2000	sehr schwach
0,01	2,0	0,2	2,0	1 : 200	sehr stark
0,01	2,0	0,1	2,0	1 : 200	stark
0,01	2,0	0,05	2,0	1 : 200	schwach
0,01	2,0	0,025	2,0	1 : 200	kaum sichtbar

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über Anomalien der Rotationsdispersion

(IV. Mitteilung über Rotationsdispersion¹⁾)

von Friedrich Bürkl.

(30. V. 24.)

Nach *H. Rupe*²⁾ unterscheiden wir bei optisch aktiven Verbindungen vier Klassen von anomaler Rotationsdispersion, und zwar

1. Totale Anomalie eines Gemisches zweier Substanzen mit entgegengesetzter Drehrichtung. Extramolekulare Dispersionsanomalie nach *Tschugaeff*.

2. Totale Anomalie einer Verbindung, die zwei verschiedene asymmetrische Komplexe enthält, von denen das eine rechts-, das andere links-drehend ist. Intramolekulare Dispersionsanomalie nach *Tschugaeff*.

3. Komplexe Rotationsdispersion nach *Lowry* und *Dixon*³⁾. Die Kurve der Rotationsdispersion verläuft weder über ein Maximum noch über ein Minimum, aber beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 entsteht keine Gerade, sondern ein gebrochener Kurvenzug.

4. Relative Anomalie nach *H. Rupe*. Trotz anscheinend normalem Verlauf der Dispersionskurve weichen die charakteristischen Konstanten λ_α und λ_0^2 stark ab von den für die betreffende Körperklasse geltenden Normalzahlen.

Die vorliegende Arbeit soll sich hauptsächlich mit den beiden letzten Klassen der Anomalien befassen⁴⁾.

Vor allen Dingen soll es unsere Aufgabe sein, den von *H. Rupe* geprägten Begriff der „Relativen Anomalie“ etwas näher zu beleuchten und seine Fruchtbarkeit für die weitere Forschung darzulegen.

Betrachten wir zunächst die beiden Ester des Menthols mit der α -Phenylzimtsäure und der β -Phenylzimtsäure⁵⁾. Beim Auftragen von $\frac{1}{[\alpha]}$ über λ^2 erhalten wir in beiden Fällen ganz gerade Linien. Beide Verbindungen wären also nach *Lowry* und *Dixon* normal dispergierend (Figur 1), obgleich schon früher von *Rupe* darauf hingewiesen wurde, dass β -Phenylzimtsäure-menthylester wegen seines von der normalen Grösse abweichenden λ_α und seines aussergewöhnlich kleinen Dispersions-

¹⁾ I. Mitt. Helv. 7, 163 (1924); II. Mitt. Helv. 7, 328 (1924); III. Mitt. Helv. 7, 537, (1924).

²⁾ A. 420, 57 (1919).

³⁾ Soc. 107, 1174 (1915).

⁴⁾ Betreffend die beiden ersten Klassen vergl. die Monographie von *H. Grossmann* und *M. Wreschner*, Stuttgart 1921, *Ferdinand Enke*.

⁵⁾ A. 409, 341 (1915), VIII. Abhandl. von *H. Rupe*.

quotienten wenigstens eine „relative“ Anomalie der Rotationsdispersion besitzen müsse.

Anders wird dagegen das Bild, wenn man nach meinem Vorschlage¹⁾ den Logarithmus des Produktes $\lambda^2 \cdot [\alpha]$ als Funktion des Quadrates der Schwingungszahl ν aufträgt; normale Verbindungen ergeben dann eine Gerade. In unserem Fall erhalten wir für den Ester der α -Phenylzimtsäure nahezu normale Dispersion, während der Ester der β -Phenylzimtsäure ein deutlich anomales Verhalten zeigt. (Figur 2.)

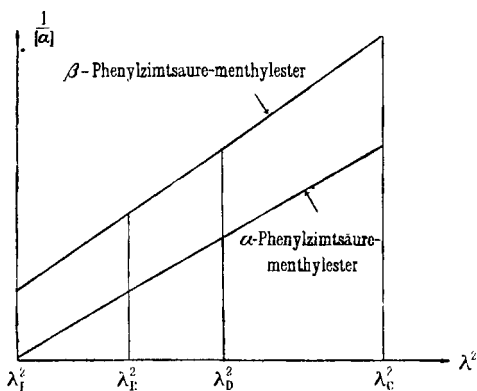


Fig. 1.

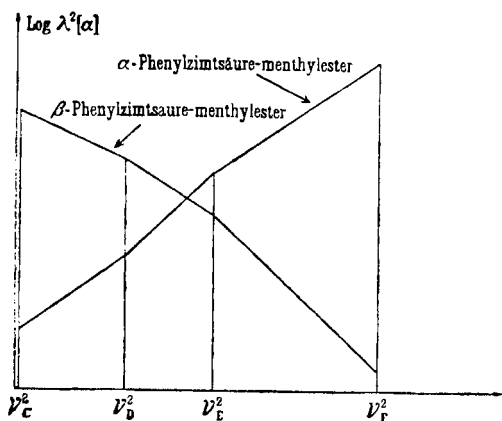


Fig. 2.

Die Anomalie gibt sich schon daran zu erkennen, dass das Produkt $\lambda^2 \cdot [\alpha]$ abnimmt mit wachsender Schwingungszahl, während bei allen von mir bisher untersuchten normalen Verbindungen dieses Produkt zunimmt. Dass dieses Verhalten das normale sein muss, ergibt sich auch ohne weiteres aus einer Betrachtung des Wertes von λ_0^2 . Es ist nämlich²⁾

$$\lambda_0^2 = \frac{\lambda_E^2 [\alpha]_E + \lambda_F^2 [\alpha]_F - \{ \lambda_C^2 [\alpha]_C + \lambda_D^2 [\alpha]_D \}}{[\alpha]_E + [\alpha]_F - \{ [\alpha]_C + [\alpha]_D \}}$$

Der Nenner dieses Bruches ist bei normaler Dispersion stets positiv, denn die Drehung nimmt mit abnehmender Wellenlänge zu, der Zähler aber ist sicher negativ, wenn mit abnehmender Wellenlänge auch das Produkt $\lambda^2 \cdot [\alpha]$ abnimmt. Dann wird nämlich stets

$$\lambda_E^2 [\alpha]_E + \lambda_F^2 [\alpha]_F < \lambda_C^2 [\alpha]_C + \lambda_D^2 [\alpha]_D$$

und der negative Term überwiegt.

Da nun für die grosse Mehrzahl aller bisher untersuchten Verbindungen von normalem optischen Verhalten λ_0^2 eine positive Grösse darstellt³⁾, so ist das optische Verhalten des β -Phenylzimtsäure-menthyl-

¹⁾ Helv. 7, 166 (1924).

²⁾ Rupe und Akermann, A. 420, 8 (1919).

³⁾ Rupe und Akermann, loc. cit. S. 26—31.

esters, für den λ_0^2 negativ ist, sicher kein normales, aber diese Anomalie wird nicht erfasst von dem obenerwähnten Kriterium von *Lowry* und *Dixon*. Wir haben hier also eine Anomalie, die nicht als „komplexe Rotationsdispersion“ im Sinne der eben genannten Autoren zu bezeichnen ist. Der von *H. Rupe* geprägte Begriff der „relativen Anomalie“ erhält dadurch seine volle Berechtigung. Denn im Mentylester der β -Phenylzimtsäure haben wir einen typischen Fall von einer Häufung ungesättigter Reste¹⁾, und es müsste uns direkt überraschen, wenn diese Verbindung in optischer Hinsicht völlig normal wäre.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt das von *H. Rupe* und *A. Jäggi* untersuchte 1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-phenäthylketon²⁾; dasselbe hat nach *Lowry* und *Dixon*, in Substanz untersucht, normale Dispersion, $\frac{1}{[\alpha]}$ aufgetragen als Funktion von λ^2 ergibt eine Gerade, wie Figur 3 zeigt. Wird dagegen $\text{Log} \{ \lambda^2 \cdot [\alpha] \}$ als Funktion von ν^2 dargestellt, so erkennt man deutlich eine kleine relative Anomalie. (Figur 4.) Nun besitzt die Substanz, in Benzollösung polarisiert, komplexe Rotationsdispersion³⁾. Es wäre also schwer verständlich, wenn sie bei der Untersuchung in Substanz völlig normales Verhalten zeigte, wenn auch betont sei, dass benzolische Lösungen im allgemeinen stärkere Anomalien aufweisen, als reine, ungelöste Substanzen. Auch Campher verhält sich ähnlich⁴⁾.

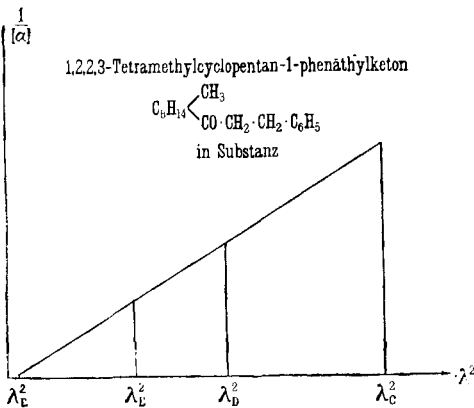


Fig. 3.

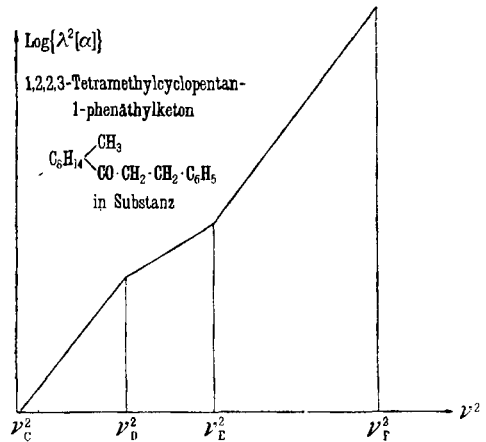


Fig. 4.

Einige weitere Beispiele beziehen sich auf Ester des Menthols, die ja von *H. Rupe* und seinen Schülern sehr eingehend erforscht worden sind. Menthol zeigt völlig normale Rotationsdispersion. Dasselbe darf gesagt werden vom Buttersäure-ester des Menthols. (Figur 5.)

¹⁾ *H. Rupe*, A. **409**, 342 (1915).

²⁾ A. **428**, 170 (1922).

³⁾ loc. cit. S. 181.

⁴⁾ *F. Bürki*, Helv. **7**, 540 (1924).

Das ändert sich nun aber sofort, wenn das Menthol verestert wird mit Ketosäuren¹⁾. Der Acetessigsäure-menthylester lässt schon eine deutliche relative Anomalie erkennen. (Figur 6.)

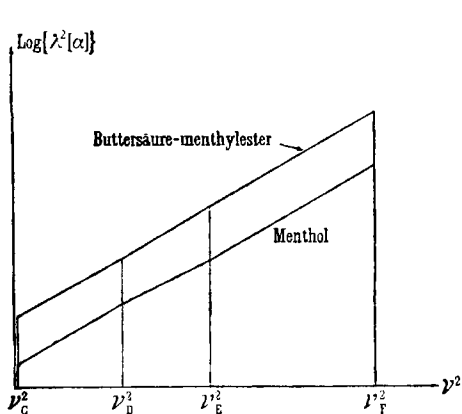


Fig. 5.

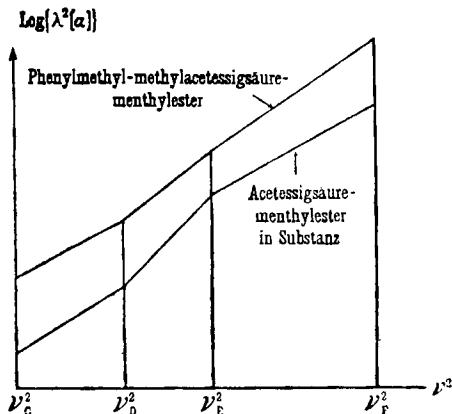


Fig. 6.

Auch hier beim Acetessigsäure-menthylester haben wir wiederum eine beträchtliche Beeinflussung der Dispersion in benzolischer Lösung²⁾. Unsere Kurve bezieht sich auf die Polarisation in Substanz.

Endlich zeigt unsere Figur 6 noch das Kurvenbild des ebenfalls von *Rupe* und *Wild*³⁾ untersuchten (Phenylmethyl)-methylacetessigsäure-menthylesters. Auch hier lässt unsere Darstellung die von *H. Rupe*⁴⁾ vorausgesehene relative Anomalie deutlich in Erscheinung treten.

Wenn ich in meinen vorstehenden Ausführungen versucht habe, den Begriff der „relativen Anomalie“ klarzustellen und ein einfaches Mittel zu seiner Erkennung anzugeben, so geschah es nicht zum mindesten aus Rücksicht auf eine Bemerkung von *M. Lowry* und *H. H. Abraham*⁵⁾, die diese Art von Anomalie als „unnötig und missverständlich“ ablehnen. Demgegenüber glaube ich doch an vorstehenden Beispielen, die sich noch beliebig vermehren liessen, unzweideutig dargetan zu haben, dass ein Grad von Anomalie existiert, der nicht erfasst wird von dem Kriterium von *Lowry* und *Dixon*, nach dem $\frac{1}{[\alpha]}$ in linearer Abhängigkeit steht von λ^2 . Dagegen schliesse ich mich völlig der Meinung von *H. Rupe* an, der betont⁶⁾, dass „gerade diese Fälle der subtilsten Anomalie die interessantesten zu sein scheinen“. Weitere Beiträge zur Klärung dieser Frage hoffe ich in meiner nächsten Mitteilung bringen zu können.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

¹⁾ *H. Rupe* und *H. Kägi*, A. **420**, 33 (1919).

²⁾ *H. Rupe* und *S. Wild*, A. **414**, 123 (1916).

³⁾ loc. cit. S. 124.

⁴⁾ *H. Rupe* und *H. Kägi*, A. **420**, 46 (1919).

⁵⁾ Soc. **115**, 300 (1919).

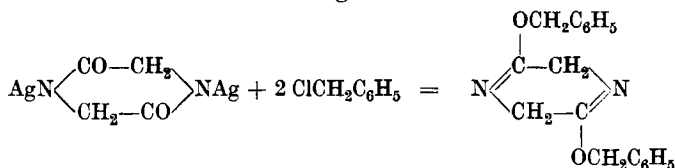
⁶⁾ A. **420**, 60 (1919).

Über Anhydride von Aminosäuren und Aminosäurederivaten

von P. Karrer und Ch. Gränacher.

(31. V. 24.)

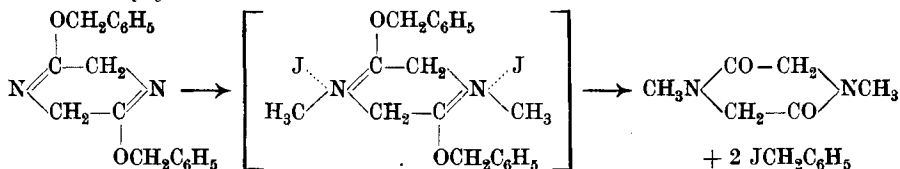
Wie wir vor einiger Zeit mitteilten¹⁾, reagiert das Silbersalz des Glykokoll-anhydrids mit Benzylchlorid unter Bildung des O,O'-Dibenzyl-äthers, des 2,5-Dibenzyl-dioxy-dihydro-pyrazins, das einem neuen Typus von Aminosäurederivaten angehört:



Es zeichnet sich namentlich durch seine Empfindlichkeit selbst gegen sehr verdünnte Säuren aus, unter deren Wirkung es in Benzylalkohol (ev. Benzylchlorid) und Glykokoll zerfällt.

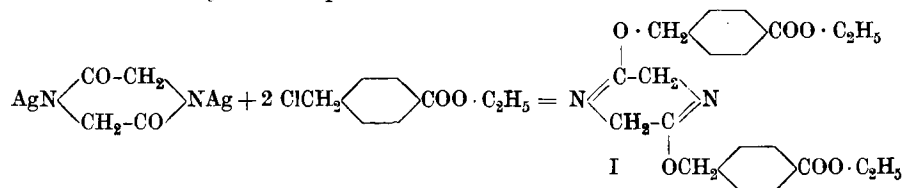
Da Dioxy-dihydro-pyrazine möglicherweise zum Eiweiss Beziehungen haben können, haben wir versucht, ihre Kenntnis zu erweitern.

Das O,O'-Dibenzyl-dioxy-dihydro-pyrazin reagiert bei längerem Erhitzen im Rohr mit Methyljodid und geht hierbei in Sarcosin-anhydrid und Benzyljodid über:



Die eingeklammerte Verbindung dürfte wahrscheinlich als unbeständiges Zwischenprodukt auftreten. Die Reaktion nimmt denselben Verlauf, wie er an O-Äthern anderer cyclischer Säureamide schon wiederholt festgestellt worden ist.

Einen zweiten Repräsentanten der Dioxy-dihydro-pyrazinäther fanden wir in dem Produkt, das durch Umsatz von Glykokoll-anhydrid-silber mit Benzylchlorid-p-carbonsäure-ester entsteht:

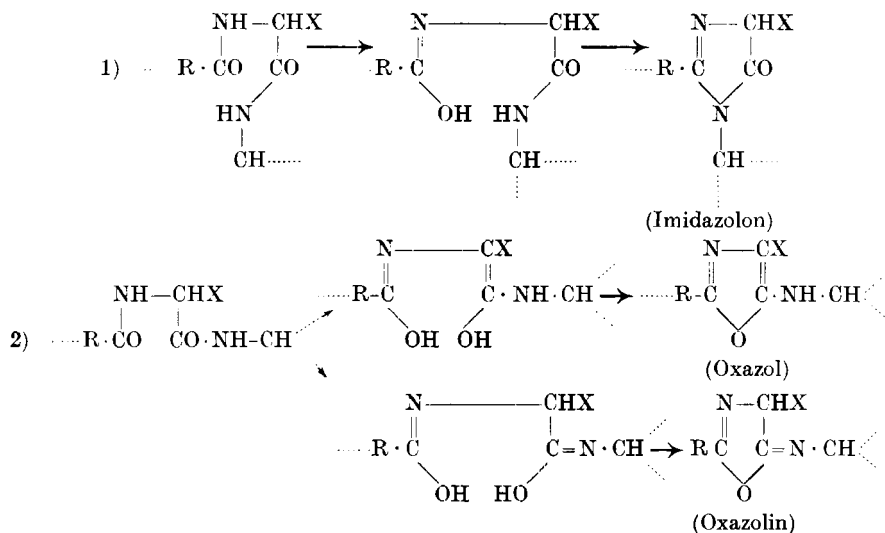


¹⁾ Helv. 6, 1108 (1923).

Auch diese Substanz, die aus Amylalkohol in glänzenden Blättchen krystallisiert, zeigt gegen Säuren dieselbe Empfindlichkeit wie ihre carboxylfreie Muttersubstanz. Salzsäure spaltet sie zu Glykokoll und p-Chlormethylbenzoësäure auf. Dagegen ist der Dihydro-pyrazinring gegen Alkalien wieder recht stabil. Im O,O'-Di(p-carbäthoxybenzyl)-dioxy-dihydro-pyrazin wurden durch Laugen nur die veresterten Carboxylgruppen verseift, wobei man zu der entsprechenden Dicarbonsäure, einer in Alkalien leicht löslichen Verbindung gelangt. Sie zersetzt sich zwischen 230 bis 235° unter Verkohlung.

Nach P. Brigl und E. Klenk¹⁾ spaltet schmelzendes Phtalsäureanhydrid Eiweiss auf, wobei u. a. Phtalylpeptide gebildet werden, dagegen scheinen sowohl Peptide wie Diketopiperazine der Phtalsäureanhydridzerlegung nicht fähig zu sein. Wohl aber sind es unsere Dioxydihydro-pyrazinäther, die damit einen neuen Beweis ihrer grossen Reaktionsfähigkeit geben. Der Dibenzyläther zerfällt in der Phtalsäureanhydridschmelze in Glykokoll-anhydrid und Benzyl-phtalestersäure.

Die Möglichkeiten von Polypeptidanhydrisierungen sind damit nicht erschöpft. Durch die folgenden Formelbilder werden zwei weitere Wege skizziert, auf denen cyclische Anhydride von Polypeptiden entstehen können.

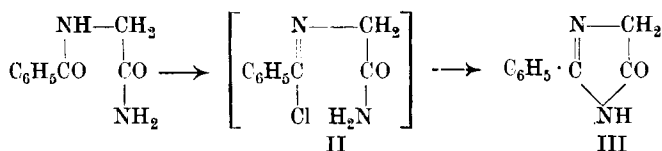


Die erste Reaktion sollte zu Imidazolonen, die zweite zu Oxazolen oder in der Variante zu Oxazolinen führen.

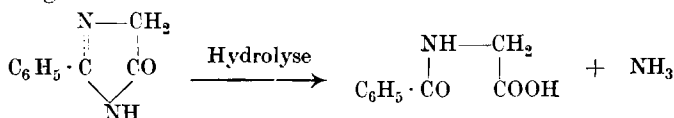
Es schien uns von Interesse, Verbindungen dieser Art synthetisch herzustellen, um ihre Eigenschaften kennen zu lernen und sie mit jenen des nativen Eiweisses zu vergleichen. Dabei mussten wir natürlich mit der Synthese einfacher Repräsentanten beginnen; die Verlängerung der Peptidkette ist unser nächstes Ziel.

¹⁾ H. 131, 66 (1923).

Für den Imidazolringschluss haben wir vorläufig ein Beispiel. Das Hippursäure-amid geht unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid wahrscheinlich über das chlorhaltige Zwischenprodukt II in das 2-Phenyl-glyoxalon-5 (Formel III) über,



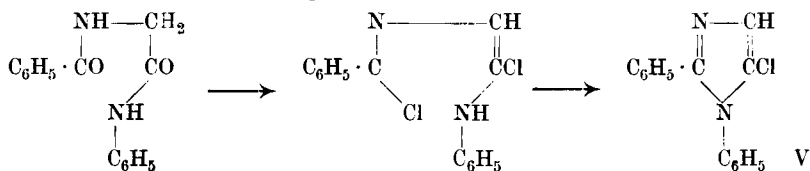
Durch Erhitzen mit Säuren wird die Verbindung in Hippursäure rückläufig zerlegt:



Das 2-Phenyl-glyoxalon-5 ist ein weisser, in Blättchen krystallisierender Körper, der ziemlich leicht in verdünntem Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich ist. Seine basischen Eigenschaften sind ausserordentlich schwach. Smp. 141—143°. Mol.-Gew. Ber. 161, Gef. in Naphtalin 180. Mit Diazoniumsalzen kuppelt er in alkalischer Lösung nicht.

In der referierenden Literatur sind mehrere Glyoxalon-4-derivate beschrieben; so das 5-(Amino-methyl)-glyoxalon-4 von *Tafel*¹⁾ und mehrere andere von *Finger*²⁾ und dessen Schülern. Von Glyoxalon-5-derivaten, die sich von den Glyoxalon-4-Verbindungen durch geringere Basizität, Fehlen des Kupplungsvermögens u. a. charakteristisch unterscheiden, kennt man dagegen unseres Wissens nur das 2-Benzyl-glyoxalon-5³⁾; nach einer privaten Mitteilung von *H. Finger* ist bei ihm auch das 2-Phenylglyoxalon-5 („Isophenyl-glyoxalidon“) erhalten worden.

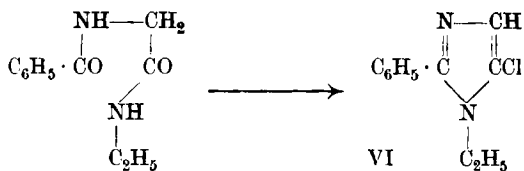
Etwas anders vollzieht sich der Ringschluss, wenn man statt Hippursäure-amid das Hippursäure-anilid oder Hippursäure-äthylamid der Einwirkung von Phosphorpentachlorid aussetzt. Es bilden sich zwar auch hier Imidazolderivate, doch sind sie chlorhaltig; sie dürften auf Grund der Analysen und ihrer Entstehungsgeschichte wohl die Formeln V und VI besitzen, in denen allerdings die Stellung der sehr fest gebundenen Chloratome noch nicht streng bewiesen ist.



¹⁾ B. 41, 2546 (1908).

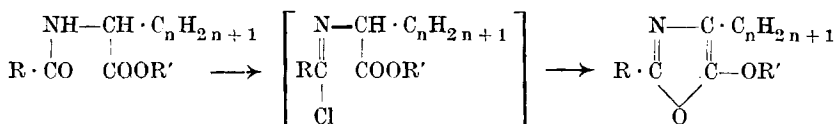
²⁾ J. pr. [2] 74, 153 (1906); [2] 76, 94 (1907); 82, 50 (1910).

³⁾ J. pr. [2] 82, 50 (1910).

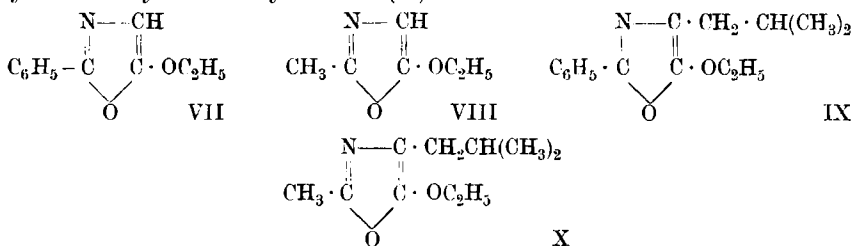


Diese chlorierten Imidazolderivate sind viel stärkere Basen als das vorerwähnte Imidazolon. Sie sind auch gegen Säuren sehr stabil und vertragen beispielsweise das Kochen mit konz. Salzsäure ohne Veränderung. Durch alkalische Reduktion lässt sich das Chlor herausreduzieren.

Die zweite Art der Anhydrisierung acylierter Aminosäuren, von der oben die Rede war, konnten wir an zahlreichen, einfacheren acylierten Aminosäure-estern verwirklichen¹⁾. Sie verlief in allen bisher untersuchten Fällen nach der Variante I, d. h. es entstanden Oxazolderivate:



So wurden u. a. dargestellt: 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol (VII), 2-Methyl-5-äthoxy-oxazol VIII, 2-Phenyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol (IX), 2-Methyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol (X).



Wir sind nicht die ersten, die acylierte Aminosäure-ester mit Phosphorhaloiden zur Reaktion bringen. Bereits vor 30 Jahren hat *Franz Weiss*²⁾ von einer Beobachtung der *F. Bayer & Co.* in Elberfeld Mitteilung gemacht, dass durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Benzoylamido-phenylessigsäure-phenylester ein neuer, um 1 Mol. H₂O ärmerer Körper gebildet wird. *Weiss* hat diese Substanz, sowie ein aus Hippursäure-phenylester analog entstehendes Anhydrid genauer untersucht, ohne aber ihre Natur zu erkennen. Er zog die beiden Formulierungen:



¹⁾ An Stelle von Phosphorpentachlorid kann bei diesen Anhydrisierungen auch Phosphorpentoxyd dienen, wofür Beispiele in einer späteren Abhandlung mitgeteilt werden sollen.

²⁾ B. 26, 1699, 2641 (1893).

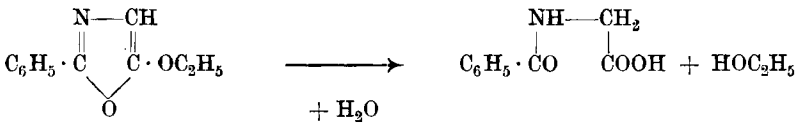
in Erwägung. Nach der Entstehungsweise und den Eigenschaften der von *Weiss* isolierten Anhydride besteht für uns kein Zweifel, dass seine Verbindungen in die Reihe unserer Oxazole gehören und ihre Formeln demnach lauten:



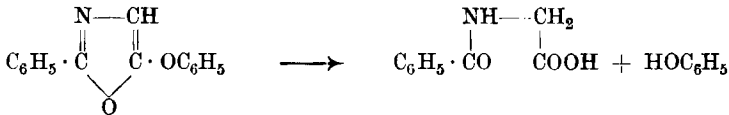
2-Phenyl-4-phenyl-5-phenoxy-oxazol.

2-Phenyl-5-phenoxy-oxazol.

Sie sind nämlich, wie die von uns hergestellten Oxazole VII bis X ziemlich leicht flüchtig, gegen Alkalien beständig, aber gegen Säuren sehr empfindlich. Von letzteren wird z. B. das 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol VII in Hippursäure und Alkohol zerlegt:



Die Verbindung von *Weiss* erleidet nach seinen Angaben analoge Spaltung in Hippursäure und Phenol.



F. Weiss hat auch bereits festgestellt, „dass Ester der Hippursäure mit Alkoholen unter den gleichen Bedingungen wie die Phenylester durch Phosphoroxychlorid kondensiert werden, wobei ziemlich leicht flüchtige und sehr unbeständige Kondensationsprodukte gebildet werden, deren Gewinnung allerdings viel schwieriger ist, als die Darstellung der Kondensationsprodukte aus den Phenylestern.“ Er hat also solche Verbindungen, wie wir sie heute beschreiben, schon in den Händen gehabt, sie aber wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht studieren können, und ihre Natur nicht erkannt.

Eine Verbindung offenbar ganz anderer Art, das sog. „Hippurflavin“ ($\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$?), erhielt *Rügheimer*¹⁾ aus Hippursäure-ester und Phosphorpentachlorid bei längerem Erhitzen auf 140°. Die Konstitution ist unbekannt.

Die Einwirkung von Phosphorchloriden auf freie Hippursäure haben *Schwanert*²⁾ und *Rügheimer*³⁾ studiert. Die von ihnen isolierten chlorhaltigen Körper $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClNO}$, $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ und $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_6\text{N}$ sind auch ungeklärt geblieben.

In Untersuchungen, welche ebenfalls die Auffindung wenig stabiler Ringsysteme im Eiweiss zum Zweck haben, wurden Oxazolin-derivate der γ -Amino- β -oxybuttersäure kürzlich von *M. Bergmann*,

¹⁾ B. 21, 3321 (1888).

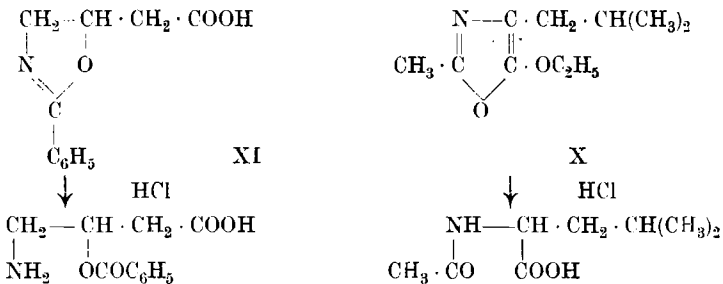
²⁾ A. 112, 59 (1859).

³⁾ B. 19, 1171 (1886).

E. Brand und F. Weinmann eingehend bearbeitet¹⁾. Hier ist der Oxazolring, der mit Thionylchlorid aufgerichtet wird, zwischen den Amino- und Hydroxylgruppen der Amino-oxybuttersäure geschlossen (XI), während an der Oxazolringbildung unserer Typen Aminogruppen und Carboxyl beteiligt sind.

Bergmann und seine Mitarbeiter haben aber auch bereits beobachtet, dass beim Übergang von der Benzoyl-amino-oxybuttersäure zu deren Ester oder Amid, die Ester-, bzw. Amidgruppen in einer im einzelnen noch nicht genau aufgeklärten Art und Weise an der Reaktion teilnehmen.

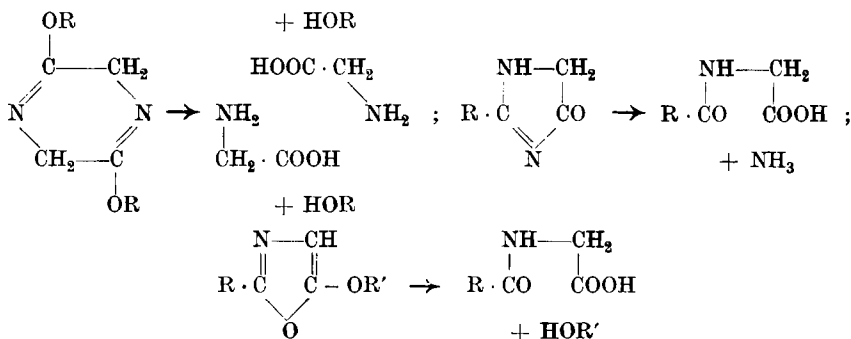
Bei der sauren Verseifung verhalten sich die Bergmann'schen Oxazoline und unsere Oxazole verschieden: die ersteren geben, wie aus den Formeln ersichtlich, O-Acylverbindungen, unsere Oxazole die N-Acyl-aminosäuren, von denen man bei der Synthese ausgegangen war.



Wir möchten uns heute jeder Mutmassung enthalten, ob die eine oder die andere der drei, in dieser Arbeit beschriebenen Arten von Amino-säuren- bzw. Peptidanhidriden im nativen Eiweiss eine Rolle spielen. Es handelt sich für uns zunächst darum, die Eigenschaften solcher Verbindungen kennen zu lernen, um darnach die Methoden auswählen zu können, die bei der Suche nach solchen Ringsystemen im Eiweiss Aussicht auf Erfolg versprechen. Dass cyclische Gruppierungen im Eiweiss eine grössere Rolle spielen, als man bisher annahm, scheinen die Arbeiten von Troensegaard wahrscheinlich zu machen.

Nur ein Punkt sei kurz berührt. Sowohl die Sauerstoffäther der Dioxy-dihydro-pyrazine wie die beschriebenen Oxazole und Imidazolone sind äusserst säureempfindlich; namentlich gewisse Repräsentanten der ersten beiden Körperklassen werden schon von Säure in einer Konzentration schnell gespalten, wie sie z. B. zur Aktivierung des Pepsins nötig ist. Wie bei der Pepsin-Salzsäure-Zerlegung des Eiweiss, werden auch die Imidazolone und Oxazole durch verd. Säuren in acylierte Aminosäuren (bzw. also „Peptide“) übergeführt, wobei gleichzeitig ein Zerfall in kleinere Bruchstücke stattfindet. Dies mag nochmals durch die folgenden Schemata dargestellt werden:

¹⁾ B. 56, 1280 (1923); H. 131, 1 (1923).



Bei dieser Untersuchung hatten wir uns der geschickten Mithilfe von Frl. Dr. R. Widmer, Herrn Dr. P. J. Meyer und Herrn P. J. van Slooten zu erfreuen, denen wir dafür bestens danken.

Experimentelles.

O,O'-Di-*p*-carbäthoxybenzyl-2,5-dioxy-dihydro-pyrazin (Formel I).

10 gr Glykokollsilber wurden mit überschüssigem *p*-Chlormethylbenzoësäure-äthylester¹⁾ auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt. Der Kolbeninhalt wird allmählich breiig, und erstarrt schliesslich ganz, was ca. 8 bis 10 Stunden dauert. Das Reaktionsprodukt wird nun in wenig kaltem Alkohol aufgenommen, das unlösliche Produkt scharf abgesaugt, und mit Alkohol gewaschen.

Aus dem Filtrat kann durch Abdampfen und Destillation der überschüssige Ester zurückgewonnen werden.

Der Rückstand wird mit 300—400 cm³ Amylalkohol zweimal ausgekocht und möglichst heiss rasch abgesaugt, wobei die Verbindung beim Erkalten der Lösung in glänzenden Blättchen auskrystallisiert. Ausbeute 2—3 gr.

Nach dem Auskochen mit Wasser, das zur Entfernung stets beigemengten Glykokoll-anhydrids ausgeführt wird, und nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig Amylalkohol erhält man den Körper in schneeweissen Blättchen, die bei 196—198° schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Amylalkohol.

7,715 mgr Subst.	gaben 18,51 mgr CO ₂ und 4,26 mgr H ₂ O
10,97 mgr Subst.	gaben 0,674 cm ³ N ₂ (720 mm; 22°)
C ₂₄ H ₂₆ O ₆ N ₂	Ber. C 65,75 H 5,94 N 6,39 %
	Gef. „ 65,47 „ 6,18 „ 6,73 %

O,O'-Di-*p*-carboxybenzyl-2,5-dioxy-dihydro-pyrazin
(freie Säure entspr. Formel I).

Die Verseifung des entsprechenden Esters geschieht am besten in amyalkoholischer Lösung mit Natriumamat.

¹⁾ A. 310, 205 (1900).

2 gr Di-p-carbäthoxybenzyl-2,5-dihydro-pyrazin wurden in der nötigen Menge (ca. 150 cm³) siedendem Amylalkohol gelöst, und dazu überschüssige Natriumamylatlösung gefügt. Nach wenigen Sekunden beginnt die Abscheidung des Natriumsalzes der bezeichneten Säure in Form eines feinen amorphen Niederschlages. Die Verseifung wird durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad zu Ende geführt, und das Gemisch mit demselben Volumen Wasser geschüttelt, wobei das Alkalisalz in die wässrige Schicht übergeht. Nach dem Trennen und Ausäthern der wässrigen Lösung, das der vollständigen Entfernung des Amylalkohols dient, wird diese gut abgekühlt, und vorsichtig mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei das freie O,O'-Di-p-carboxybenzyl-2,5-dihydro-pyrazin als weisses amorphes Pulver ausfällt, das durch schwaches Erwärmen des Gemisches sich zusammenballt, und dann leichter abgesaugt werden kann. Nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird es mit Äther ausgekocht, um die geringen Mengen p-Chlormethyl-benzoësäure, die durch die Wirkung der Salzsäure sich stets bilden, zu entfernen.

So hergestellt, bildet das O,O'-Di-p-carboxybenzyl-2,5-dihydro-pyrazin ein amorphes, weisses Pulver, das in allen organ. Lösungsmitteln und Wasser schwer löslich ist. Als Säure löst sich die Verbindung aber leicht in wässrigen Alkalien auf, und kann aus diesen Lösungen wieder gefällt werden.

Die Säure schmilzt unscharf bei 230—235^o unter Verkohlung.

10.165 mgr Subst. gaben 23,23 mgr CO₂ und 4,51 mgr H₂O

10.165 mgr Subst. gaben 0,691 cm³ N₂ (25^o; 713 mm)

C ₂₀ H ₁₈ O ₆ N ₂	Ber. C 62,82	H 4,71	N 7,33%
	Gef. „ 62,35	„ 4,91	„ 7,32%

Spaltung des O,O'-Di-p-carboxybenzyl-2,5-dioxy-dihydro-pyrazins.

2 gr der Säure wurden in der ca. 20-fachen Menge Salzsäure (5%) suspendiert, und das Gemenge wird zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten ist alles in Lösung gegangen. Sobald dies der Fall ist, wird das Erhitzen unterbrochen, die Lösung abgekühlt, und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers bleibt die p-Chlormethyl-benzoësäure in Form einer Krystallkruste zurück.

Nach dem Umkrystallisieren erhält man die Verbindung in schneeweissen Blättchen, die den Schmelzpunkt 199^o besitzen, und in allen Eigenschaften mit der von *Mellinghoff*¹⁾ hergestellten p-Chlormethyl-benzoësäure übereinstimmen.

46.710 mgr Subst. gaben 38.48 mgr AgCl
C ₈ H ₈ O ₂ Cl Ber. Cl 20,70 Gef. Cl 20,38%

¹⁾ B. 22, 3208 (1889).

Spaltung des O,O'-Dibenzyl-2,5-dioxy-dihydro-pyrazins mit Phtalsäure-anhydrid.

Die Spaltung wurde in derselben Weise durchgeführt wie sie *Brigl* bei den Polypeptiden und den Proteinen untersucht hat.

1,4 gr O,O'-Dibenzyl-2,5-dioxy-pyrazin wurden bei ca. 150—160° in 5 gr geschmolzenes Phtalsäure-anhydrid eingetragen. Die Substanz geht dabei zuerst klar in Lösung, nach wenigen Augenblicken beginnt aber die Abscheidung eines flockigen Niederschlages, der sich rasch vermehrt, während die Lösung eine hellbraune Farbe annimmt. Die Temperatur der Schmelze wird innerhalb 10 Min. auf 200° gesteigert, und dann noch 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten, wonach die Spaltung vollendet ist.

Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird die erstarrte Masse mit 50 cm³ Essigäther ausgekocht, wobei sich das Phtalsäure-anhydrid vollständig löst und nur ein geringer sandiger Rückstand (I) bleibt. Dieser wird abgesaugt, mit Essigester sorgfältig nachgewaschen, und aus wenig siedendem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert.

Man erhält auf diese Weise die Verbindung in derben farblosen Nadeln, die bei 273° schmelzen und sich in allen Eigenschaften als Glykokoll-anhydrid erweisen.

Die Analyse ergab:

6,38 mgr Subst. gaben 1,400 cm³ N₂ (19°; 720 mm)
 C₄H₆O₂N₂ Ber. N 24,56 Gef. N 24,31%

Die vom Rückstand I abgesaugte Essigesterlösung wird so stark verdünnt, dass in der Kälte kein Phtalsäure-anhydrid mehr auskrystallisiert, und dann mit demselben Volumen gesättigter Natriumbicarbonatlösung kräftig durchgeschüttelt. Die vom Essigester getrennte wässrige Schicht wird noch zur Entfernung der letzten Anteile desselben mit Äther ausgeschüttelt, dann angesäuert, und nochmals mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten dieser Ätherlösung hinterbleibt eine geringe Menge einer krystallinischen Masse, die aus Phtalsäure und Benzyl-phtalestersäure besteht.

Nach dem vollständigen Trocknen wird letztere mit Benzol ausgekocht, wobei die Phtalsäure ungelöst bleibt, und nur die Estersäure in Lösung geht. Nach dem starken Einengen der abfiltrierten Benzollösung hinterbleibt die Benzyl-phtalestersäure in Form nur schwach gelblich gefärbter derber Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den richtigen Smp. 106—107° besitzen.

Die Analyse ergab:

8,96 mgr Subst. gaben 23,00 mgr CO₂ und 3,88 mgr H₂O
 C₁₅H₁₂O₄ Ber. C 70,31 H 4,68%
 Gef. „ 70,01 „ 4,85%

Spaltung des O,O'-2,5-Dibenzyl-dioxy-dihydro-pyrazins mit Methyljodid.

Der genannte Dibenzyläther wurde mit grossem Überschuss an sorgfältig getrocknetem, frisch destilliertem Methyljodid während 20 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100—120° erhitzt. Hierauf destillierte man das überschüssige Methyljodid ab, wonach der Rückstand beim Erkalten zu einer orangegelben Krystallmasse erstarrte, die stark nach Benzyljodid roch. Sie wurde dreimal mit Äther ausgezogen, der einen Teil davon in Lösung nahm. Der nicht gelöste Rückstand krystallisierte aus absolutem Alkohol und erwies sich nach einer Rekrystallisation aus demselben Lösungsmittel als reines Sarcosin-anhydrid. Smp. 147°. Mischschmelzpunkt mit einem auf andere Weise hergestellten Sarcosin-anhydrid vom Smp. 148° auch 147°.

0,00801 gr Subst. gaben 1,450 cm³ N₂ (15,5°, 718 mm)
Ber. N 19,70 Gef. N 20,2%

Der etwas trübe, ätherische Auszug wurde nach Zusatz einiger cm³ Alkohol klar; in eine Krystallisierschale gegossen, erstarrte nach dem Verdunsten des Äthers der Rückstand zu einem Krystallbrei, der sehr stark nach Benzyljodid roch. Um das Benzyljodid weiter zu charakterisieren, wurde versucht, die Additionsverbindung mit Dimethylanilin zu bereiten, die nach den Angaben der Literatur bei 165° schmelzen soll. Es gelang unschwer, eine solche, gut krystallisierende Verbindung zu fassen; sie schmolz aber schon bei +147°, und der Smp. sank bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol auf +138°. Wir haben diese Differenz bisher nicht weiter verfolgt, da kein Zweifel besteht, dass die erhaltene, zu Tränen reizende Krystallmasse zur Hauptsache Benzyljodid war.

2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol (Formel VII).

50 gr Hippursäure-äthylester (1 Mol.) wurden in einem Rundkolben mit aufgesetztem Calciumchloridrohr mit 55 gr (1 Mol.) Phosphor-pentachlorid versetzt, und das Ganze wurde vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt. Die Masse schmilzt rasch zusammen, und es setzt eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach 10 bis 15 Min. hat die Gasentwicklung vollständig aufgehört, und das Reaktionsprodukt bildet eine klare, hellgelb gefärbte Flüssigkeit.

Nun wird sofort im Vakuum das Phosphoroxychlorid abdestilliert, und zur vollständigeren Entfernung der letzten Anteile desselben bei Wasserbadtemperatur ein trockener Luftstrom hindurch gesaugt. Es hinterbleibt im Kolben eine citronengelb gefärbte krystallinische Masse, die, mit 250—300 cm³ Benzol übergossen, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wird. Es tritt bald klare Lösung ein. Diese Benzollösung versetzt man mit etwas mehr als 1 Mol. Natriumäthylat in konz. absolut-alkoholischer Lösung, wobei man gut kühlt.

Nachdem man alles eingetragen hat, lässt man das Gemisch 15 Min. stehen, schüttelt es dann tüchtig mit dem doppelten Volumen Wasser und trennt die Benzolschicht vom Wasser ab.

Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum hinterbleibt ein braun gefärbtes Öl, das basisch und nach Benzoësäure-ester riecht. Zur Reinigung der Oxazolverbindung vom Benzoësäure-ester wird das Öl in wenig alkoholischer Natronlauge gelöst, die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit viel Wasser verdünnt, und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Oxazolderivat als farbloses Öl, das im Vakuum bei 12 mm destilliert wird. Die Fraktion, die bei 150—152° übergeht, besteht aus reinem 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol.

Das 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazol bildet ein farbloses schwach basisch riechendes Öl, das in Wasser fast unlöslich, in organischen Flüssigkeiten aber leicht löslich ist. Während die Base gegen Alkalien recht beständig ist, wird sie durch wässrige Mineralsäuren leicht gespalten. Die Verbindung ist eine schwache Base. Beim Verreiben mit wenig konz. Salzsäure in der Kälte bildet sich unter teilweiser Zersetzung das feste Hydrochlorid, das beim Verdünnen mit Wasser hydrolytisch gespalten wird.

9,180 mgr Subst.	gaben	23,38 mgr CO ₂	und	5,065 mgr H ₂ O
8,588 mgr Subst.	gaben	0,564 cm ³ N ₂	(21°; 726 mm)	
11,340 mgr Subst.	gaben	0,728 cm ³ N ₂	(19°; 719 mm)	
C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N	Ber.	C 69,84	H 5,83	N 7,40%
	Gef. „	69,47	„ 6,17	„ 7,28; 7,10%

Besondere Versuche haben gezeigt, dass der Ringschluss zur Oxazolverbindung schon durch das Phosphorpentachlorid bewirkt wird und dass nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorides der zurückbleibende krystallinische Rückstand aus dem Phenyläthoxy-oxazolhydrochlorid besteht.

Das wie oben beschrieben hergestellte Reaktionsprodukt aus Hippursäure-ester und Phosphorpentachlorid, das nach dem Abdestillieren der Phosphorchloride eine gelbgefärbte krystallinische Masse bildet, kann daher auch direkt in Eiswasser eingetragen, und das wässrige Gemisch unter sorgfältiger Kühlung mit Natronlauge neutralisiert werden. Das abgeschiedene Öl besitzt alle Eigenschaften des oben beschriebenen Oxazols, insbesondere gibt es auch das charakteristische Pikrat vom Smp. 123°, dessen Mischprobe mit dem auf dem anderen Wege hergestellten Basenpikrat gleich bleibt.

Hydrochlorid des 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazols. Das Hydrochlorid der Base wird sehr leicht erhalten, wenn man in die absolut ätherische Lösung derselben Chlorwasserstoffgas einleitet.

4 gr der Base wurden in 10 cm³ absolutem Äther gelöst und in diese Lösung unter Kühlung ein gut getrockneter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Es ist darauf zu achten, dass das Einleitungsrohr nicht zu eng ist, da sonst leicht Verstopfung desselben eintritt.

Es fällt sofort das Hydrochlorid als weisses krystallinisches Pulver aus, das möglichst rasch abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen wird. An feuchter Luft

zersetzt sich das Salz ziemlich rasch, durch Wasser wird es momentan hydrolytisch gespalten, wobei sich die Base als Öl wieder abscheidet.

Das Hydrochlorid schmilzt unscharf zwischen 115° und 120°.

8,425 mgr Subst. gaben 18,200 mgr CO₂ und 3,86 mgr H₂O.

10,441 mgr Subst. gaben 0,588 cm³ N₂ (20°; 720 mm)

C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N · HCl	Ber. C 58,66	H 4,88	N 6,21%
Gef. „	58,92	„ 5,12	„ 6,21%

Pikrat des 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazols. Das Pikrat der Base wird hergestellt, indem man die alkoholische Lösung der beiden Komponenten vermischt, wobei das Pikrat sofort in hellgelb gefärbten Blättchen auskrystallisiert.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus nicht zuviel Alkohol erhält man es in prachtvollen, zitronengelb gefärbten langen Nadeln, die bei 122—123° schmelzen.

8,190 mgr Subst. gaben 14,56 mgr CO₂ und 2,700 mgr H₂O

6,390 mgr Subst. gaben 0,784 cm³ N₂ (22°; 723 mm).

C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N · C ₆ H ₅ O ₇ N ₃	Ber. C 48,80	H 3,35	N 13,40%
Gef. „	48,50	„ 3,68	„ 13,50%

Spaltung des 2-Phenyl-5-äthoxy-oxazols mit Salzsäure.

2 gr der Base wurden mit 50 cm³ 10-proz. Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit war das Öl vollständig verschwunden, indem klare Lösung desselben stattgefunden hatte. Nach einstündigem Erhitzen erstarrte nach dem Erkalten der ganze Kolbeninhalt zu einer weissen Krystallmasse.

Das Ganze wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Hauptmenge der Krystallmasse sich nicht löste.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine geringe Menge einer Verbindung, die sich nach dem Umkrystallisieren nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Benzoëssäure (Smp. 120°) erwies.

Die in kaltem Wasser und Äther schwerlösliche Krystallmasse (Hauptmenge) erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser als Hippursäure (Smp. 189°).

8,928 mgr Subst. gaben 0,613 cm³ N₂ (19°; 724 mm)

C ₉ H ₉ O ₃ N	Ber. N 7,82	Gef. N 7,64%
--	-------------	--------------

Die von Hippursäure und Benzoëssäure befreite wässrige Spaltungsflüssigkeit wurde bis zur Trockene verdampft. Es hinterblieb eine in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse, die mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Sie hatte alle Eigenschaften des Glykokoll-hydrochlorids.

9,645 mgr Subst. gaben 1,115 cm³ N₂ (20°; 718 mm)

C ₂ H ₆ O ₂ NCl	Ber. N 12,56	Gef. N 12,70%
--	--------------	---------------

2-Methyl-5-äthoxy-oxazol (Formel VIII).

10 gr Acetyl-glykokoll-ester wurden in einem kleinen Rundkolben mit 15 bis 20 cm³ absolut trockenem Chloroform übergossen, zu dem Gemisch 14,5 gr Phosphorpentachlorid zugefügt, und der Kolben sofort mit einem Calciumchloridrohr verschlossen.

Unter schwacher Erwärmung beginnt bald die Chlorwasserstoffentwicklung, die man durch Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbad befördert. Das Phosphorpentachlorid geht allmählich fast vollständig in Lösung, wobei diese sich gelb bis orange färbt. Das Erhitzen wird unterbrochen, sobald die Lösung eine goldgelbe Farbe angenommen hat, was nach 5 bis 10 Minuten der Fall ist. Längeres Erhitzen hat zur Folge, dass sich die Masse immer dunkler färbt und sukzessive verharzt.

Nun wird sogleich mit einer Eis-Kochsalzmischung abgekühlt, die Reaktionsmasse mit der zwei- bis dreifachen Menge absoluten Äthers, dann unter guter Kühlung in kleinen Portionen mit Natriumalkoholat versetzt, bis die Reaktionsflüssigkeit auf Lackmus intensiv alkalisch reagiert. Diese wird jetzt mehrere Male mit wenig Wasser ausgeschüttelt, um Alkohol und Kochsalz zu entfernen, wobei schliesslich die gelb bis hellbraun gefärbte ätherische Lösung, die die Base enthält, zurückbleibt.

Da die freie Base recht flüchtig ist, und in der Ätherlösung noch andere Verbindungen vorkommen, kann dieselbe nicht direkt durch Destillation rein gewonnen werden. Man isoliert sie am besten zunächst als Pikrat folgendermassen:

Die ätherische Lösung wird unter Umrühren mit 2 gr fester Pikrinsäure versetzt, die sich rasch darin auflösen. Nach wenigen Augenblicken beginnt dann die Krystallisation eines hellgelb gefärbten Pikrates in Form eines derben krystallinischen Pulvers oder in blättrigen Nadeln (I). Nach einigem Stehen werden diese abgesaugt, und die ätherische Lösung nun mit soviel pulverisierter Pikrinsäure unter Umschwenken versetzt, als sich darin auflöst (ca. 5 gr), wobei sofort oder nach dem Reiben mit einem Glasstabe das tiefer gelb gefärbte nadelige Pikrat (II) der Oxazolbase auskrystallisiert. Nach dem Absaugen desselben kann oft aus der Ätherlösung durch erneutes Lösen von Pikrinsäure noch mehr Pikrat erhalten werden. Ausbeute an Rohpikrat 5—7 gr.

Das hellgelb gefärbte Pikrat (I) krystallisiert aus Methylalkohol in derben dicken Tafeln vom Smp. 156°. Es erwies sich als Pikrat des Glykokoll-esters.

9,405 mgr Subst.	gaben 12,520 mgr CO ₂ und 3,385 mgr H ₂ O			
5,600 mgr Subst.	gaben 0,859 cm ³ N ₂ (19°; 721 mm)			
C ₄ H ₉ O ₂ NC ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. C	36,15	H 3,61	N 16,87%
	Gef. „	36,32	„ 4,01	„ 17,01%

Eine Mischprobe mit aus Glykokollester hergestelltem Pikrat ergab denselben Schmelzpunkt.

Je 15 gr des Rohpikrates (II) wurden in 150 bis 200 cm³ Wasser suspendiert, und dann mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Durch Zufügen der eben nötigen Menge Wasser wird das Natriumpikrat in Lösung gebracht, und die Base zwei Mal mit viel Äther ausgeschüttelt, der Äther mehrere Male mit wenig Wasser gewaschen, bis er farblos geworden ist, mit Pottasche getrocknet, und abdestilliert. Um die Base völlig wasserfrei zu bekommen, ist es nötig, sie vor der Destillation ein bis zwei Tage mit Bariumoxyd stehen zu lassen.

Das 2-Methyl-5-äthoxy-oxazol besitzt einen Sdp. von 60° bis 62° unter 10 bis 12 mm Druck. Es bildet ein farbloses, nicht unangenehm aromatisch riechendes Öl, das recht flüchtig ist. In Wasser ist die

Base ziemlich leicht löslich, kann aber mit Kaliumcarbonat ausgesalzen werden.

6,095 mgr Subst. gaben 12,61 mgr CO₂ und 3,653 mgr H₂O

7,565 mgr Subst. gaben 0,759 cm³ N₂ (19°; 723 mm)

2,990 mgr Subst. gaben 0,309 cm³ N₂ (20°; 712 mm)

C₆H₉O₂N Ber. C 56,70 H 7,08 N 11,02%

Gef. „ 56,45 „ 6,71 „ 11,16; 11,28%

Spaltung der Base mit Salzsäure. Einige Tropfen der Base wurden in absol. Äther gelöst und in die Lösung ein trockener Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es fällt sofort das Hydrochlorid der Base in öligen Tropfen aus, die nach einigem Reiben erstarren. Dieses Hydrochlorid wurde nach mehrmaligem Waschen mit absolutem Äther in wenig Wasser gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dreitägigem Stehen konnte nach dem Versetzen dieser Lösung mit Alkali die Base durch Ausäthern und Versetzen mit Pikrinsäure nicht mehr nachgewiesen werden. Der Geruch der Base war nur noch spurenhaf wahrzunehmen. Die Base ist somit fast vollständig gespalten worden.

2-Methyl-5-äthoxy-oxazol-pikrat. 1 gr der reinen Base wurde in 10 cm³ Äther gelöst, und die Lösung mit pulverisierter Pikrinsäure versetzt, solange davon aufgenommen wurde. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die ganze Lösung zu einem gelben Krystallbrei des Pikrats, das aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert, in zentimeterlangen, tiefgelb gefärbten Nadeln erhalten wird, die bei 98° schmelzen.

Die Verbindung ist in Äther ganz beträchtlich löslich. Beim Versuch, das Pikrat aus heissem wässrigen Alkohol umzukrystallisieren, findet schon durch die hydrolytisch abgespaltene Pikrinsäure Zerlegung der Base statt.

5,940 mgr Subst. gaben 8,585 mgr CO₂ und 1,645 mgr H₂O

5,795 mgr Subst. gaben 8,443 mgr CO₂ und 1,513 mgr H₂O

5,370 mgr Subst. gaben 0,774 cm³ N₂ (22°; 722 mm)

6,160 mgr Subst. gaben 0,882 cm³ N₂ (19°; 721 mm)

C₆H₉O₂N · C₆H₃O₇N₃ Ber. C 39,52 H 3,37 N 15,73%

Gef. „ 39,43; 39,75 „ 3,10; 2,92 „ 15,85; 15,88%

2-Phenyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol (Formel IX).

Benzoyl-*l*-leucin wird zur Veresterung mit der fünffachen Menge absoluten Alkohols versetzt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dann wird die Lösung 1½ Stunden gekocht und hernach im Vakuum der Alkohol abdestilliert. Nach dem Überschichten mit Äther macht man sodaalkalisch; der Ester wird vom Äther aufgenommen. Nachdem letzterer abdestilliert ist, fraktioniert man im Vakuum der Quecksilberpumpe. Zwischen 200—220° ging der Benzoyl-*l*-leucin-äthylester als dickes Öl über, das in der Vorlage bald krystallisiert erstarrte. Gef. N 5.30% Ber. N 5.32%.

Wie in anderen analogen Beispielen beschrieben, wurde auch dieser Ester (26 gr) zur Durchführung des Oxazolringschlusses in Chloroform (20 cm³) gelöst, die Lösung mit 20 gr Phosphorpentachlorid versetzt und bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung (etwa 4 Minuten) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Äther setzten wir konz. Natriumalkoholatlösung bis zur alkalischen Reaktion hinzu, verdünnten mit Wasser, hebten die Chloroform-Ätherschicht ab, wuschen sie mehrmals mit wenig Wasser und verdampften das Lösungsmittel vollkommen.

Vorversuche zeigten, dass dieses Oxazol ein in Äther leicht lösliches Pikrat liefert. Darum wurde der erhaltene, ölige Rückstand in nur wenig Äther gelöst und darin feste Pikrinsäure eingetragen, so lange sich diese leicht löste. Nach einigem Stehen in Eis krystallisierte dann das 2-Phenyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol-pikrat, vermisch mit etwas Pikrinsäure, aus. Um es von letzterer zu trennen, benutzte man erst die verschiedenen Löslichkeiten in Äther, worin Pikrinsäure viel weniger löslich ist als das Oxazolpikrat. Es wurde also die Mischung mit wenig heissem Äther ausgezogen, wobei die Hauptmenge der Pikrinsäure ungelöst blieb. Aus dem Äther krystallisierte beim Kühlen das Oxazolpikrat aus. Es war noch nicht rein und wurde jetzt noch zweimal, und zwar aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dabei erhält man es in grossen, dicken Polyedern, die häufig den Typus von Rhomboedern und Prismen zeigen. Smp. 81°.

0,005016 gr Subst. gaben 0,545 cm³ N₂ (15°; 723 mm)

C₁₅H₁₉O₂N₁ · C₆H₃O₇N Ber. N 11,82 Gef. N 12,00%

Um aus dem Pikrat des 2-Phenyl-4-isobutyl-oxazols die freie Oxazolbase zu erhalten, zerlegten wir jenes in gewohnter Weise mit Nartonlauge und ätherten aus. Die Rektifikation ergab eine wasserklare Verbindung, die unter 2 mm bei 133—134° überging und sich in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Säuren und Beständigkeit gegen Alkalien von den andern, schon besprochenen Oxazolen nicht unterschied.

0,00833 gr Subst. gaben 0,02245 gr CO₂ und 0,006105 gr H₂O

0,007180 gr Subst. gaben 0,385 cm³ N₂ (15,5°; 723,5 mm)

C₁₅H₁₉O₂N Ber. C 73,44 H 7,81 N 5,71%
Gef. „ 73,50 „ 8,19 „ 5,92%

2-Methyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol (Formel X).

(Aus Acetyl-leucinester).

10,2 gr Acetyl-leucinester werden in 10 cm³ über Phosphorpentoxyd destilliertem Chloroform gelöst, dazu 10,6 gr Phosphorpentachlorid gefügt; die Masse wird während etwa 3 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit hat die anfangs sehr reichliche Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen.

Jetzt verdünnten wir mit dem gleichen Volumen absoluten Äthers und fügten unter sehr guter Kühlung konz. Natriumalkoholatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu. Hierauf wird im Scheidetrichter mit Wasser verdünnt und gut geschüttelt. Die Chloroform-Ätherschicht, der man zur Vermeidung von Emulsionen noch etwas Äther zufügt, wuschen wir solange mit kleinen Mengen Wasser aus, als dieses noch alkalisch reagierte. Dann trägt man in die filtrierte Chloroform-Äther-flüssigkeit feste Pikrinsäure portionsweise ein und zwar so viel, als davon glatt in Lösung geht. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt das Pikrat des Oxazolderivates auszufallen; man nutsch es ab und trägt in die Mutterlauge eine weitere Menge Pikrinsäure ein, was zu einer zweiten Pikratkrystallisation führt.

Die vereinigten Pikratniederschläge krystallisiert man zwei bis drei Mal aus wenig absolutem Methylalkohol um und erhält sie so leicht rein und frei von Pikrinsäure. Ausbeute 9 gr; Smp. 80—81° (im Vakuum bei 60° getrocknet).

0,006440 gr Subst. gaben 0,805 cm³ N₂ (20°; 718 mm)
 C₁₀ H₁₇O₂N · C₆H₅O₇N₃ Ber. N 13,60 Gef. N 13,75%

8 gr 2-Methyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol-pikrat werden in wenig heissem Methylalkohol gelöst, so viel Kalilauge zugesetzt, dass sich Curcuma bräunt, und dann die Masse mit Äther extrahiert. Die Ätherschicht wäscht man zur Entfernung etwa gelösten Kaliumpikrats mehrmals mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser aus. Ist sie vollkommen farblos geworden, wird der Äther verdampft und die zurückbleibende Oxazolbase im Vakuum destilliert. Bei 20 mm Druck ging das 2-Methyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazol bei 87—89° als farbloses Öl über. Es ist in Wasser wenig, in Salzsäure leicht löslich. Von organischen Lösungsmitteln wird es gut aufgenommen. Die Verbindung ist, wie vorauszusehen, optisch inaktiv.

0,00709 gr Subst. gaben 0,016955 gr CO₂ und 0,005910 gr H₂O
 0,005660 gr Subst. gaben 0,402 cm³ N₂ (20°; 727 mm)
 C₁₀ H₁₇O₂N Ber. C 65,57 H 9,28 N 7,65%
 Gef. „ 65,24 „ 9,32 „ 7,91%

Das Chlorhydrat des 2-Methyl-4-isobutyl-5-äthoxy-oxazols entsteht in fettglänzenden, sehr hygroskopischen, an der Luft zerfliesslichen Blättchen, wenn man in die absolut-ätherische Lösung der Base trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Wird das Chlorhydrat mit Wasser übergossen, so wird es momentan hydrolysiert, die Base fällt ölig aus. Bei längerem Erwärmen dieser sauren Aufschlammung der Base auf dem Wasserbad wird sie gespalten. Beim Erkalten krystallisiert *dl*-Acetyl-leucin aus, das durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert werden konnte. Smp. 162°.

0,007350 gr Subst. gaben 0,538 cm³ N₂ (20°; 723 mm)
 C₈H₁₅O₃N Ber. N 8,09 Gef. N 8,1%

1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol (Formel V).

6 gr Hippursäure-anilid (1 Mol.) werden mit 9,7 gr Phosphor-pentachlorid (2 Mol.) und 10 cm³ absolutem Chloroform in einem mit Calciumchloridrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis unter Chlorwasserstoff-Abspaltung und Dunkelfärbung des Gemisches das Phosphor-pentachlorid in Lösung gegangen ist. Hierauf wird langsam und in kleinen Portionen Äther zugefügt, so dass eine ölige Fällung entsteht, die beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt. Der Zusatz von zu viel Äther bewirkt, dass auch andere schmierige Stoffe ausfallen, so dass dann kein festes Produkt erhalten wird.

Die Äther-Chloroformlösung wird von der gefällten Masse abgegossen, letztere mit reinem Äther durchgeschüttelt, und nach dem nochmaligen Abgessen des Äthers in Wasser aufgenommen.

Die stark saure wässrige Lösung wird durch Filtration von beigemengten Harzprodukten befreit, mit Tierkohle gekocht, und dann mit Lauge alkalisch gemacht, wobei die Base als weisser, flockiger Niederschlag ausfällt. Aus wenig Wasser enthaltendem Methylalkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, erhält man die Verbindung rein. Ausbeute 1,5 bis 2 gr.

Das 1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol bildet weisse, glänzende lange Nadeln, die bei 133° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, ziemlich löslich in kaltem Methylalkohol. Sie ist sehr beständig. Stundenlanges Erhitzen mit 15-proz. Salzsäure bewirkt keine Veränderung derselben, ebenso bleibt die Verbindung beim Reduktionsversuch nach *Clemmensen* unverändert. Das Chlor haftet sehr fest in der Molekel, kann aber durch Einwirkung von Natrium und Alkohol abgespalten werden. Das 1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol ist eine ziemlich starke Base, die in Wasser beständige Salze liefert.

7,683 mgr Subst. gaben	19,920 mgr	CO ₂ und	2,79 mgr	H ₂ O
11,420 mgr Subst. gaben	1,117 cm ³	N ₂ (18°;	720 mm)	
7,948 mgr Subst. gaben	0,770 cm ³	N ₂ (20°;	716 mm)	
34,955 mgr Subst. gaben	19,700 mgr	AgCl		
C ₁₅ H ₁₁ N ₂ Cl Ber.	C 70,72	H 4,28	N 11,00	Cl 13,75%
Gef. „	70,73	„ 4,16	„ 10,87;	10,63
				„ 13,95%

Pikrat. Das Pikrat der Base wird leicht erhalten, wenn ihre ätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt wird, wobei das Salz als hellgelb gefärbtes krystallinisches Pulver ausfällt, das aus Benzol oder Methylalkohol umkrystallisiert, in derben würfelförmigen Kryställchen erhalten wird, die bei 157—158° schmelzen.

5,348 mgr Subst. gaben	0,690 cm ³	N ₂ (18°;	718 mm)
C ₂₁ H ₁₄ O ₇ N ₅ Cl Ber.	N 14,46	Gef. N	14,30%

1-Äthyl-2-phenyl-5-chlorimidazol (Formel VI).

Es wurde in derselben Weise wie das 1,2-Diphenyl-5-chlorimidazol hergestellt, indem an Stelle des Hippursäure-anilides Hippursäure-äthylamid verwendet wurde.

Das Hippursäure-äthylamid wurde durch 24-stündiges Stehen einer Lösung von 20 gr Hippursäure-ester in 25 cm³ 33-proz. alkoholischer Äthylaminlösung gewonnen, wobei das Äthylamid als feiner Krystallbrei ausfällt. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, wird das Amid in derben Krystallen erhalten, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 147° bis 148° schmelzen.

6,268 mgr Subst. gaben	0,760 cm ³	N ₂ (21°;	728 mm)
C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N ₂ Ber.	N 13,60	Gef. N	13,49%

2 gr Hippursäure-äthylamid, 10 cm³ Chloroform und 4 gr Phosphorpentachlorid werden auf dem Wasserbad erhitzt. Es findet glatte Reaktion statt, indem sich leicht und ohne Dunkelfärbung Chlorwasserstoff abspaltet. Durch Versetzen des Reaktionsgemisches mit absol. Äther wird das Hydrochlorid der Base gefällt, das man nach dem Waschen mit Äther in Wasser aufnimmt. Die freie Base fällt beim Versetzen

der Lösung mit Alkali als Öl aus, und erstarrt erst bei Eiskühlung nach längerer Zeit. Ausbeute 1 gr.

Durch Umkrystallisieren aus viel wässrigem Methylalkohol erhält man das 1-Äthyl-2-phenyl-5-chlorimidazol als feine weisse Nadelchen, die bei 65°—67° schmelzen. Die Verbindung ist eine ziemlich starke Base und löst sich in verdünnten Säuren leicht auf.

In Wasser ist sie sehr schwer löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Äther. Mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad bewirkt keine Veränderung, indem beim Zusatz von Alkali die unveränderte Base wieder ausfällt.

8,770 mgr Subst.	gaben	20,64 mgr CO ₂	und	4,35 mgr H ₂ O
6,317 mgr Subst.	gaben	0,765 cm ³ N ₂	(25°; 726 mm)	
51,768 mgr Subst.	gaben	36,72 mgr AgCl		
C ₁₁ H ₁₁ N ₂ Cl	Ber.	C 64,08	H 5,34	N 13,60
	Gef. „	64,21	„ 5,54	„ 13,25
				Cl 17,24%
				„ 17,55%

Pikrat. Erhalten durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäurelösung und Umkrystallisieren des Salzes aus Methylalkohol. Bildet hellgelb gefärbte, blätterige Nadeln, die bei 160—161° schmelzen.

6,875 mgr Subst.	gaben	0,950 cm ³ N ₂	(25°; 725 mm)
C ₁₇ H ₁₄ O ₇ N ₅ Cl	Ber.	N 15,85	Gef. N 15,82%

2-Phenyl-glyoxalon-5 (Formel III).

2 gr Hippursäure-amid werden mit 10 cm³ absol. Äther und 4 gr Phosphorpentachlorid vermischt, und auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt. Es tritt rasch unter Chlorwasserstoff-Abspaltung lebhaftere Reaktion ein. Sobald eine klare gelbe Lösung entstanden ist, lässt man erkalten, giesst das ganze Reaktionsgemisch in Eiswasser, und neutralisiert die stark saure Flüssigkeit unter steter Kühlung mit Ammoniak, wobei das Imidazon ausfällt.

Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bildet das 2-Phenyl-glyoxalon-5 weisse Blättchen, die bei 141—143° schmelzen. Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich dagegen in heissem Wasser und in Alkohol. Sie ist eine sehr schwache Base, sie löst sich in verdünnten Säuren nicht auf, leicht dagegen in konz. kalter Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen mit viel Wasser wieder aus. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden.

Nach einstündigem Erhitzen mit Salzsäure 1:1 auf dem Wasserbade war die Verbindung vollständig gespalten worden, und in der Hauptmenge Hippursäure (Smp. 189°) und wenig Benzoesäure (Smp. 120°) entstanden.

8,340 mgr Subst.	gaben	20,630 mgr CO ₂	und	3,915 mgr H ₂ O
7,633 mgr Subst.	gaben	18,80 mgr CO ₂	und	3,573 mgr H ₂ O
8,300 mgr Subst.	gaben	20,495 mgr CO ₂	und	3,775 mgr H ₂ O
4,673 mgr Subst.	gaben	0,721 cm ³ N ₂	(19°; 727 mm)	
C ₉ H ₈ O ₁ N ₂	Ber.	C 67,50	H 5,00	N 17,50%
	Gef. „	67,48; 67,21; 67,36	„ 5,23; 5,25; 5,09	„ 17,50%

Saponine I.

Über das Sapogenin der weissen Seifenwurzel (*Gypsophila-sapogenin*)

von P. Karrer, W. Fioroni, Rose Widmer und H. Lier.

(31. V. 24.)

Über das Saponin und das Sapogenin der weissen Seifenwurzel haben besonders *Zimmermann*¹⁾ und *L. Rosenthaler*²⁾ gearbeitet. In den Abhandlungen des letzteren ist auch die spärliche ältere Literatur referiert.

Wir haben uns zunächst mit dem Sapogenin, dem zuckerfreien Spaltstück beschäftigt, das wir nach einer nur wenig modifizierten *Rosenthaler*'schen Vorschrift durch milde Hydrolyse des Seifenwurzel-extraktes gewannen.

Dieses Sapogenin, für welches wir neben „*Gypsophila-sapogenin*“ den kürzeren Namen „*Albsapogenin*“ vorschlagen, krystallisiert aus Alkohol in langen, oft rosettenförmig vereinigten Nadeln, die von etwa 250° stark sintern und etwa bei 273° schmelzen; bei rascherer Temperatursteigerung kann der Schmelzpunkt noch etwas höher liegen.

Die Formel von *Rosenthaler*, $C_{24}H_{34}O_5$, können wir nicht bestätigen. Unsere Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{28}H_{44}O_4$, und auch alle Derivate des *Albsapogenins* lassen sich zwanglos davon ableiten³⁾. (Ber. C 75,62; Gef. 75,51, 75,81, 75,43; Ber. H 9,98; Gef. 9,81, 9,99, 9,87.)

Die Titration in Alkohol führte zum Molekulargewicht 445, während sich 444,5 für die Formel $C_{28}H_{44}O_4$ berechnen.

Albsapogenin ist, wie die Titration beweist, und wie auch bereits *Rosenthaler* erkannt hatte, eine Carbonsäure. Zwei von den vier vorhandenen Sauerstoffatomen sind damit festgelegt. Aus dem Natriumsalz des *Albsapogenins* lässt sich ein schön krystallisierter Methylester $C_{29}H_{46}O_4$ herstellen. Dessen Analyse (C 75,69, H 9,83, OCH_3 6,99) stimmt befriedigend mit dem von der Formel verlangten Werte überein (C 75,9, H 10,11 OCH_3 6,76).

Das dritte Sauerstoffatom des *Albsapogenins* gehört einer Keto-gruppe an. Es gelingt leicht, ein schön krystallisierendes Oxim $C_{28}H_{43}O(C=NOH)COOH$ und ein ebensogut krystallisiertes, schon von *Rosenthaler* dargestelltes Semicarbazon $C_{28}H_{43}O(C=N \cdot NHCONH_2)COOH$ zu bereiten. Ersteres wird bei ca. 250° braun und zersetzt sich um

¹⁾ Diss. Strassburg 1909.

²⁾ Arch. **243**, 503 (1905); **250**, 290 (1912).

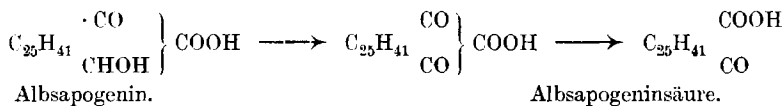
³⁾ Auch die Werte für die Formel $C_{27}H_{42}O_4$ würden nicht weit von den durch Analyse gefundenen abliegen. Doch sprechen besonders die Titrations- und die Analysen der letzteren ziemlich eindeutig für die Formel $C_{28}H_{44}O_4$.

264°—265° unter Aufblähen; für letzteres fanden wir den Schmelzpunkt bei nicht zu langsamer Temperatursteigerung gegen 272°.

Das vierte und letzte Sauerstoffatom des Albsapogenins befindet sich in einer alkoholischen Hydroxylgruppe. Es lässt sich ein in Nadeln krystallisierendes Monoacetyl-sapogenin darstellen, das bei ca. 178° sintert und bei 192—194° zusammenschmilzt. Die Analyse ergab 74,38% C, 9,43% H und 9,3% CH₃CO, während die Formel C₂₆H₄₂(CO)COOH(O · COCH₃) 74,02% C, 9,53% H und 8,85% CH₃CO verlangt.

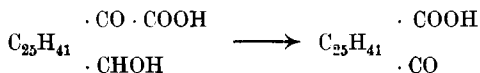
Die Ketogruppe des Albsapogenins kann weiter durch Hydrierung nachgewiesen werden. Unter der Einwirkung von Platin und Wasserstoff nimmt die Verbindung 2 Wasserstoffatome auf und geht in Dihydroalbsapogenin C₂₆H₄₂(CHOH)COOH(OH) über, Smp. ca. 320°. Letzteres liefert bei der Acetylierung ein Diacetylderivat, dessen Existenz zum Beweis für das Vorhandensein zweier Hydroxyle im Dihydroalbsapogenin wird. (Gef. C 72,73, 72,64, H 9,3, 9,43. Ber. C 72,41, H. 9,50). Das Diacetylprodukt krystallisiert in haarfeinen, biegsamen, oft strahlig geordneten Nadeln, sintert um 150°, erweicht bei ca. 155° und verflüssigt sich bei 169°.

Einen weiteren Einblick in die Konstitution des Albsapogenins gestattete die Oxydation mit Chromsäure in der Kälte. Dabei entstand in einer Ausbeute von 15—20% (analysenreines Produkt) eine neue, einbasische Säure, die als Mittel sehr vieler Analysen 78,3% C und 10,1% H ergab, also sauerstoffärmer war als das Albsapogenin selbst. Das ist nur dann möglich, wenn während der Oxydation die Carboxylgruppe des Albsapogenins abgespalten und aus einer Keto-Gruppe ein neues Carboxyl erzeugt wird. Die Analyse spricht dafür, dass die neu entstandene Säure, für die wir den Namen Albsapogeninsäure wählen, eine CO-Gruppe und 2 H-Atome weniger besitzt, als das Albsapogenin. Die Hydroxylgruppe des letzteren wird bei der Oxydation zunächst zu einer neuen, zweiten Ketogruppe oxydiert; an einer der nunmehr vorhandenen zwei Ketogruppen, nämlich an jener, die das Carboxyl trägt, schreitet dann die Oxydation weiter, wie es folgendes Bild veranschaulicht:



Dabei bleibt noch die Frage offen, ob das Carboxyl im Albsapogenin in direkter Bindung mit dem Carbonyl oder mit dem die Alkoholgruppe tragenden Kohlenstoffatom stand, mit andern Worten, ob Albsapogenin eine α -Keto- oder α -Oxycarbonsäure ist. Die Entscheidung brachte die Zersetzung des Albsapogenins mit starker Schwefelsäure, wobei fast genau 1 Mol. Kohlenoxyd abgespalten wird. Damit ist das Sapogenin der weissen Seifenwurzel als α -Ketosäure charakterisiert und seine

Oxydation zu Albsapogeninsäure lässt sich durch folgende Formeln darstellen:



Die Albsapogeninsäure krystallisiert in Prismen und Nadeln, die nach vorgängigem Sintern bei ca. 256° schmelzen. In Alkohol liess sie sich glatt titrieren und gab dabei in zwei Versuchen die Äquivalentgewichte 404 und 418, während die obige Formel das Molekulargewicht 414 verlangt. Die von der Theorie geforderten Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte (C 78,20, H 10,2) stimmen mit den Mittelwerten der Analysen ebenfalls gut überein.

Zahlreiche Versuche sind unternommen worden, um in dem noch unaufgeklärten Rest $\text{C}_{25}\text{H}_{41}$ des Albsapogenins eine Doppelbindung nachzuweisen. Dies ist aber weder durch die Permanganatreaktion, noch durch katalytische Hydrierung, noch durch Bromaddition möglich gewesen. Der Albsapogenin-methyl-ester reagiert zwar leicht mit Brom; dabei entsteht aber ein Substitutionsprodukt, über das wir später berichten werden.

Wenn das Albsapogenin keine Lückenbindung enthält, so verlangt seine Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{41} \cdot (\text{CHOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, dass die Molekel 5 hydrierte Kohlenstoffringe besitzt; wir würden hier somit einen Ring mehr wie in den Cholesterinen, Gallensäuren oder im Digitonin antreffen. Es ist aber natürlich immer noch möglich, dass trotz dem negativen Ausfall der einschlägigen, Reaktionen im Sapogenin eine reaktionslose Doppelbindung verborgen liegt, dann würde sich die Zahl der Kohlenstoffringe auf 4 erniedrigen.

Eine eigentümliche, bisher ungeklärte Umwandlung erfährt das Albsapogenin, wenn man es mehrere Stunden mit einer Mischung von Eisessig und etwas konzentrierter Salzsäure kocht. Dann fällt schon während des Erhitzens, vollständiger beim Erkalten, ein weisser, schön krystallisierter Körper aus, den man zwecknässig aus Eisessig umkrystallisiert und so in sechsseitig begrenzten Blättchen erhält. Er schmilzt bei ca. 326°. Die Analysen führten zu den Mittelwerten C 74,25, H 9,5%. Ausbeute etwa 60—70%.

Gegenüber dem Ausgangsstoff sind die Eigenschaften des neuen Derivates, das wir, um eine Benennung zu haben, Albsapin taufen möchten, vollkommen verändert. Dies drückt sich schon in den Löslichkeitsverhältnissen aus. In heissem Eisessig ist Albsapin schwer, in kaltem sehr schwer löslich, noch schlechter wird es von Alkohol aufgenommen, während Chloroform und Benzol, auch Bromoform, gute Lösungsmittel für die Substanz darstellen. Die Löslichkeitsverhältnisse liegen also vielfach umgekehrt wie beim Albsapogenin; mit diesem hat es aber noch die violette Farbenreaktion gemein, die unter der Wirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid eintritt.

Um über den Verlauf des Prozesses, der zum Albsapin führt, näheres zu erfahren, wurden die Darstellungsbedingungen verschiedentlich variiert. So wurde statt mit Eisessig-Salzsäure mit Eisessig-Schwefelsäure gekocht. Auch dabei bildete sich der neue Körper, doch in geringerer Menge, da die Schwefelsäure gleichzeitig die α -Ketosaure Albsapogenin unter Kohlenoxydentwicklung partiell zersetzte. Eisessig allein vermag die Umwandlung des Sapogenins in das Albsapin nicht zu bewerkstelligen; ebensowenig konnte die letztere Verbindung erhalten werden, als der Ausgangsstoff mit Alkohol und Salzsäure statt mit Eisessig und Salzsäure gekocht wurde.

Während des Erhitzens des Albsapogenins mit Eisessig und Salzsäure wird nur sehr wenig Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abgespalten; es ist daher wahrscheinlich, dass das Reaktionsprodukt noch das unveränderte Kohlenstoffskelett enthält. Bisher ist es aber nicht gelungen, die Funktionen der Sauerstoffatome nachzuweisen und wir sind uns daher über die Natur der Verbindung noch nicht im klaren. Säurecharakter hat sie nicht, Lactoncharakter ist noch zweifelhaft, allerdings scheint sie beim Kochen mit alkoholischer Lauge verändert zu werden und ein nicht krystallisiertes Natriumsalz zu liefern. Versuche, ein Semicarbazon und ein Oxim darzustellen, fielen negativ aus. Beim Acetylierungsversuch wurde kein Acetyl aufgenommen, ebensowenig liess sich ein Nitrobenzoylrest einführen. Eine einfache Acetylverbindung scheint Albsapin nicht zu sein, da wir in einer quantitativen Acetylgruppenbestimmung keine Essigsäure nachweisen konnten.

So bleibt die Natur des neuen Saponinderivates noch offen; wir bedauern dies umso mehr, als der Verbindung eine ganz besonders hohe Krystallisationsfähigkeit zukommt.

Experimentelles.

Darstellung von Albsapogenin.

5 kg grob zerkleinerte Seifenwurzel (*Radix saponaria levantica*) werden mit 16 l Wasser verrührt und unter häufigem Rühren 3 Stunden im Sieden gehalten, wobei das verdampfte Wasser nach und nach ersetzt wird. Jetzt wird durch ein Koliertuch heiss filtriert und der ungelöste Rückstand ein zweites Mal mit 8 l Wasser kochend extrahiert. Nach abermaliger Filtration pressen wir die Rückstände mit 150—200 Atm. von der gesamten Lauge aus.

Die vereinigten filtrierten Extrakte werden auf dem Wasserbad zu dicker Syrup-Konsistenz eingedampft. Je 300 gr dieser Masse versetzt man mit 500 cm³ Wasser, 200 cm³ denat. Alkohol und 11 cm³ konz. Schwefelsäure und erhitzt solche Chargen in einem Autoklaven während 3 Stunden auf 145°.

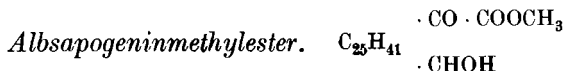
Nach dem Erkalten befindet sich in dem Gefäss ein pulvriger, leicht filtrierbarer Niederschlag, der nun in einem Extraktionsapparat mit viel Äther mehrere Stunden bis zur Erschöpfung extrahiert wird.

Das Albsapogenin scheidet sich dann bald aus dem Ätherextrakt in krystallinen Krusten aus, die schon recht hell aussehen, wenn man bei der Extraktion dafür Sorge trägt, dass der Sapogeninextrakt immer von viel Äther umgeben bleibt; andernfalls tritt, vielleicht infolge kleiner Mengen extrahierter Schwefelsäure und Ueberhitzung, Dunkelfärbung ein. Dieses so erhaltene Rohsapogenin verreibt man erst mit etwas Äther, der gallertige Substanzen auszieht, und kocht es nachher mit $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes Alkohol kurze Zeit aus. Von diesem werden Verunreinigungen, natürlich zusammen mit etwas Albsapogenin, weggelöst. Die vorgereinigte Masse wird hierauf aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Dabei erhält man das Albsapogenin in weissen Nadelchen, die manchmal strahlig gruppiert sind. Smp. ca. 273° (nach Sintern von etwa 250° ab). In heissem Alkohol ist Albsapogenin ziemlich schwer löslich, scheidet sich aber beim Abkühlen der Flüssigkeit nur langsam aus.

0,00588 gr Subst. gaben	0,01628 gr CO ₂ und	0,00516 gr H ₂ O
0,00837 gr Subst. gaben	0,02313 gr CO ₂ und	0,00717 gr H ₂ O
0,00853 gr Subst. gaben	0,02367 gr CO ₂ und	0,00758 gr H ₂ O
0,01018 gr Subst. gaben	0,02829 gr CO ₂ und	0,00909 gr H ₂ O
0,1208 gr Subst. gaben	0,3341 gr CO ₂ und	0,1069 gr H ₂ O
0,1185 gr Subst. gaben	0,3288 gr CO ₂ und	0,1023 gr H ₂ O
C ₂₅ H ₄₄ O ₄	Ber. C 75,62;	
	Gef. „ 75,53; 75,37; 75,67; 75,81; 75,45; 75,69%	
	Ber. H 9,98%	
	Gef. „ 9,82; 9,58; 9,94; 9,99; 9,90; 9,66%	

Titration des Albsapogenins in absolutem Alkohol (Phenolphthalein). 0,6442 gr Sapogenin verbrauchten 9,7 cm³ NaOH (1 cm³ Lauge enthielt 0,005963 gr NaOH).

Ber. Äquiv.-Gew.	444,5
Gef. „ „	445,0



Dieser wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von *Rosenthaler* und *Ström*¹⁾ aus Albsapogenin-natrium und Methyljodid hergestellt.

Aus Alkohol krystallisiert er in feinen, zu Rosetten gruppierten Nadeln. Diese schäumen bei ca. 140° unter Gasentwicklung stark auf, aber erst bei 192° fließt die Masse zu einer Schmelze zusammen.

0,00863 gr Subst. gaben	0,02395 gr CO ₂ und	0,00758 gr H ₂ O
0,01284 gr Subst. gaben	0,00680 gr AgJ (Methoxybestimmung)	
C ₂₅ H ₄₃ O ₄ CH ₃	Ber. C 75,93	H 10,11
	Gef. „ 75,69	„ 9,83
		OCH ₃ 6,76%
		Gef. „ 6,98%

Albsapogenin-semicarbazon.

Gleiche Teile von Semicarbazid-hydrochlorid (in Wasser gelöst) und Kaliumacetat (in Alkohol) werden mit derselben Gewichtsmenge Albsapogenin (in Alkohol gelöst) vereinigt. Man erhitzt eine Stunde, engt ein, nutschts das auskrystallisierte Semicarbazon ab, wäscht es mit Wasser aus und krystallisiert aus wenig Alkohol um. Der Schmelz-

¹⁾ Arch. 250, 296 (1912).

punkt ist etwas abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Bei nicht zu langsamer Temperatursteigerung liegt er gegen 270—272°.

0,00952 gr Subst. gaben 0,02409 gr CO₂ und 0,00797 gr H₂O
 0,00670 gr Subst. gaben 5,25 cm³ N₂ (26°; 727 mm)
 C₂₈H₄₄O₃:N · NH · CONH₂ Ber. C 69,41 H 9,45 N 8,38%
 Gef. „ 69,01 „ 9,37 „ 8,58%

Albsapogenin-oxim.

1 gr Albsapogenin wird in Alkohol gelöst, dazu werden 1 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 1,2 gr wasserfreies Natriumacetat gesetzt und die Mischung eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann filtriert man von dem ausgefallenen Kochsalz ab, engt das Filtrat ein und nutschts das nach einigem Stehen auskrystallisierte Oxim ab. Es wird mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 264°—265°.

0,00582 gr Subst. gaben 0,01560 gr CO₂ und 0,00500 gr H₂O
 0,00862 gr Subst. gaben 0,2303 gr CO₂ und 0,00753 gr H₂O
 0,01568 gr Subst. gaben 0,422 cm³ N₂ (19°; 729 mm)
 C₂₈H₄₄O₃NOH Ber. C 73,15 H 9,86 N 3,05%
 Gef. „ 73,11; 72,86 „ 9,61; 9,76 „ 3,02%

Acetyl-albsapogenin.

3 gr Albsapogenin werden in 18 cm³ Pyridin gelöst, die Lösung mit 4,5 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 12 Stunden aufbewahrt. Man verrührt mit viel Wasser, nutschts den Niederschlag ab und wäscht mit kaltem Wasser gut nach. Das getrocknete Produkt wird in möglichst wenig, absolutem Alkohol gelöst und event. mit etwas Tierkohle entfärbt. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank tritt reichliche Krystallisation ein. Die weissen langen Nadeln werden aus Alkohol umkrystallisiert. Sie sintern von 178° ab, die Schmelze fließt bei 192—194° zusammen.

0,01130 gr Subst. gaben 0,03081 gr CO₂ und 0,00952 gr H₂O
 C₂₈H₄₃O₄COCH₃ Ber. C 74,02 H 9,53%
 Gef. „ 74,38 „ 9,43%

Zur Acetylbestimmung wurde in folgender Weise verfahren: In einem mit Natronkalkrohr verschlossenen Kolben wurden 0,6016 gr Acetyl-albsapogenin und 10,00 cm³ ca. n. alkoholische Kalilauge gegeben. In einen zweiten, gleichen Kolben brachte man 0,5475 gr Albsapogenin, d. i. die Menge, die auch in 0,6016 gr Acetylalbsapogenin enthalten ist, dazu ebenfalls 10,0 cm³ der Lauge, erhitzte beide Versuche 2 Stunden auf dem Wasserbad und titrierte hernach mit 0,5-n. Salzsäure zurück.

Der Inhalt des ersten Kolbens erforderte 9,70 cm³ Säure, der des zweiten 12,30 cm³ Differenz somit 2,60 cm³ 0,5-n. Säure, die der durch Verseifen aus dem Acetylsapogenin frei gewordenen Essigsäure entspricht. Aus 0,6016 gr Acetylsapogenin sind somit 0,05594 gr (CH₃CO abgespalten worden, d. i. 9,3%. Die Theorie fordert für die Formel C₂₈H₄₃O₄(COCH₃ 8,85% Acetyl.

Hydrierung des Sapogenins, Albsapogenol.

3 gr mehrmals umkrystallisiertes Albsapogenin wurden in 300 cm³ reinem, absolutem Alkohol gelöst, 0,5 gr Platinmohr zugefügt und mit

Wasserstoff in gewöhnlicher Weise hydriert. Die Absorption des Wasserstoffs erfolgte langsam, die Hydrierung war erst nach etwa 20 Stunden beendet. Gegen das Ende der Operation fängt das in Alkohol schwerer lösliche Albsapogenol bereits an, auszukristallisieren. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Smp. nach vorgängigem Sintern bei 321 bis 322°.

0,008470 gr Subst. gaben 0,023450 gr CO₂ und 0,007760 gr H₂O

C ₂₈ H ₄₆ O ₄	Ber. C 75,29	H 10,39%
	Gef. „ 75,53	„ 10,26%

Diacetyl-albsapogenol.

1,65 gr Albsapogenol wurden in 9,5 cm³ Pyridin gelöst und mit 5 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach 24-stündigem Stehen giesst man in Wasser, nutsch den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht aus und krystallisiert ihn aus Alkohol. Haarfeine, biegsame Nadeln, leicht löslich in Alkohol. Ausbeute 0,4 gr. Bei 150° tritt Sinterung, bei 155° Erweichen und bei 169° Verflüssigung ein. Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° getrocknet.

0,01659 gr Subst. gaben 0,04423 gr CO₂ und 0,01377 gr H₂O

0,01746 gr Subst. gaben 0,04649 gr CO₂ und 0,01472 gr H₂O

C ₂₈ H ₄₄ O ₄ (COCH ₃) ₂	Ber. C 72,40	H 9,50%
	Gef. „ 72,70; 72,50	„ 9,29; 9,43%

Die Oxydation des Albsapogenins. Albsapogeninsäure.

20 gr Sapogenin wurden in 300 cm³ Eisessig heiss gelöst; diese Lösung wird in Eis schnell abgekühlt. Dann lässt man zu ihr unter stetem Rühren innerhalb 1 bis 1½ Stunden 160 gr einer Chromsäurelösung fließen, die in 100 gr 20-proz. (Gewichtsprozent) Schwefelsäure 11 gr CrO₃ enthält. Die Temperatur soll während des ganzen Prozesses zwischen + 5 und + 10 gehalten werden.

Gegen das Ende der Operation fällt ein körniger Niederschlag aus. (Trockengewicht 10 gr). Er wird etwa 10 Minuten nach dem Eintragen der letzten Chromsäurelösung abgenutscht, mit Wasser gewaschen und dann aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystallisation setzt langsam ein und bedarf zu ihrer Beendigung vieler Tage. Man erhält so die Albsapogeninsäure in Form schöner, weisser Nadeln in einer Ausbeute von etwa 15—20%. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen bei 100° (Vakuum) schmilzt sie bei 256°. In heissem und kaltem Wasser ist sie praktisch unlöslich, von Alkohol wird sie nur in der Hitze leicht aufgenommen, die Löslichkeit in Äther, warmem Eisessig und Petroläther ist beträchtlich. Ihre Eisessiglösung ist in der Kälte gegen Kaliumpermanganat indifferent. In der Mischung von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure bewirkt eine Spur der Albsapogeninsäure beim Erwärmen tiefrote Färbung.

0,00752 gr Subst. gaben 0,02147 gr CO₂ und 0,00695 gr H₂O
 0,00597 gr Subst. gaben 0,01717 gr CO₂ und 0,00542 gr H₂O
 0,00619 gr Subst. gaben 0,01777 gr CO₂ und 0,00546 gr H₂O
 0,00727 gr Subst. gaben 0,02093 gr CO₂ und 0,00657 gr H₂O
 0,004811 gr Subst. gaben 0,01383 gr CO₂ und 0,004303 gr H₂O

C₂₇H₄₂O₃ Ber. C 78,25 H 10,2%
 Gef. „ 77,87; 78,44; 78,29; 78,50; 78,40 „ 10,24; 10,14; 9,87; 10,11; 10,01%

Titrationen in Alkohol:

0,0895 gr Albsapogeninsäure verbrauchten 0,011994 gr KOH
 0,1946 gr Albsapogeninsäure verbrauchten 0,01925 gr NaOH

C₂₇H₄₂O₃ Ber. Mol.-Gew. 414
 Gef. Äquiv.-Gew. 418; 404.

Die Kohlenoxydabspaltung aus Albsapogenin durch Schwefelsäure.

In einem Rundkölbehen, durch welches ein Strom von Kohlenoxyd geführt wird und das luftdicht mit einem Azotometer (Sperrflüssigkeit Kalilauge) verbunden ist, wird 1 gr Albsapogenin mit 10 cm³ 80-proz. Schwefelsäure übergossen und auf 100—120° erwärmt. Bei dieser Temperatur entweicht Kohlenoxyd stürmisch; nachdem dessen Entwicklung nachgelassen hat, steigert man die Temperatur kurz auf 240°. Das durch ammoniakalische Cuprochloridlösung absorbierbare Gasvolumen betrug 55,8 cm³ (21°, 721 mm), das reduzierte Kohlenoxydvolumen V₀ somit

$$V_0 = \frac{55,8(721-18,5)273}{760(273+21)} = 47,9 \text{ cm}^3$$

Wenn aus 1 gr Albsapogenin C₂₈H₄₄O₄ 1 Mol. CO austritt, so nimmt dieses ein reduziertes Volumen V₀ = 50,4 cm³ ein.

96-proz. Schwefelsäure spaltet aus Albsapogenin schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd ab; bei Erwärmen nimmt die Gasentwicklung zu. Doch wurde unter dieser Versuchsbedingung weniger Kohlenoxyd entwickelt als die Theorie fordert, wahrscheinlich weil die konz. Schwefelsäure noch andere Zersetzungen einleitet.

Die Umwandlung des Albsapogenins unter der Einwirkung von Eisessig-Salzsäure. Albsapin.

6 gr Albsapogenin werden in 60 cm³ Eisessig heiss gelöst, und diese Lösung am Rückflusskühler unter allmählichem Zutropfen von 20 cm³ konz. Salzsäure 10 Stunden gekocht. Schon nach etwa 4 Stunden fängt ein krystallisierter Körper an aus der kochenden Flüssigkeit auszufallen. Er wird nach Beendigung des 10-stündigen Erhitzens und nach dem Erkalten der Lösung abgenutscht. Ausbeute 3 gr.

Als das Filtrat jetzt nochmals 6 Stunden im Sieden gehalten wurde, setzten sich nach dem Abkühlen weitere 0,2 gr Krystalle ab. Die essigsaure Mutterlauge gibt beim Verdünnen mit Wasser einen flockigen Niederschlag, dem durch kochenden Alkohol leicht lösliche Produkte entzogen wurden. Es blieben ca. 0,15 gr ungelöst, die mit dem aus-

krystallisierten Albsapin identisch sind. Dessen Gesamtausbeute ist somit 3,35 gr.

Dieses Albsapin haben wir aus heissem Eisessig, in dem es sich schwer auflöst, umkrystallisiert. Es schmilzt nach dem Trocknen bei 326°, ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

0,1535 gr Subst. gaben 0,4169 gr CO₂ und 0,1282 gr H₂O

0,00562 gr Subst. gaben 0,01526 gr CO₂ und 0,00478 gr H₂O

0,01109 gr Subst. gaben 0,03026 gr CO₂ und 0,00942 gr H₂O

Gef. C 74,09; 74,07; 74,44 H 9,35; 9,52; 9,51%

Dieselbe Substanz entstand auch, als man Albsapogenin mit Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure kochte; doch machten sich hier Nebenreaktionen bemerkbar (Dunkelfärbung). Eisessig allein vermochte das Albsapin nicht zu bilden. Dieses ist keine Säure; es gab weder ein Semicarbazid, noch ein Phenylhydrazon, und wir konnten weder eine Acetyl- noch Nitrobenzoylgruppe darein einführen. Mit Platin aktivierter Wasserstoff war ohne Einfluss auf die Verbindung.

Die Prüfung auf durch Lauge abspaltbares Acetyl fiel negativ aus.

Das Verhalten des Albsapins gegen Laugen bedarf noch einer eingehenderen Prüfung; ebenso sind die Oxydationsversuche, die zu krystallisierenden, sauren Verbindungen führen, noch nicht abgeschlossen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Gammes de couleurs et synthèses dans la série du biphényle

par Jean Piccard.

(1. IV. 24.)

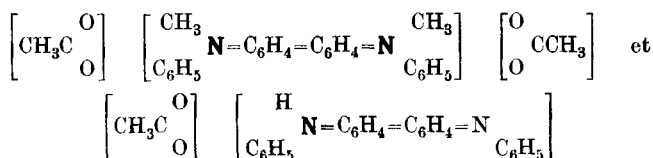
I. GAMMES DE COULEURS.

On sait que la couleur d'une matière colorante peut être «approfondie»¹⁾ par l'introduction de groupes méthyle ou phényle dans la molécule. Ce chargement de la molécule en ralentit certaines vibrations électroniques, ce qui — dans le spectre — correspond à un mouvement de translation des bandes. Ce mouvement a toujours lieu dans la direction «de droite à gauche». Pour l'observateur la couleur passe du jaune à l'orangé, au rouge, au violet, au bleu, au vert, au jaune de second ordre, à l'orangé de second ordre, etc.

¹⁾ Voir *Nietzki*, Verhandlungen des Vereins zur Förderung des Gewerbefleisses 58, 231 (1879). — *Schütze*, Z. ph. Ch. 9, 114 (1892). — *Piccard*, B. 46, 1845 (1913). — *Piccard et de Montmollin*, Helv. 6, 1101 (1923).

Cette règle ne connaît pas d'exceptions¹⁾. Cependant, quelques faits mal constatés ou mal interprétés ont fait croire à l'existence de certaines exceptions. C'est ce qui a eu lieu par ex. lorsqu'on a cru pouvoir appliquer la même règle à l'introduction des groupes amino. Comme les matières colorantes dérivées du triamino-triphénylméthane ont une couleur moins profonde que celles dérivées du diamino-triphénylméthane, certains auteurs y ont vu une exception à la règle, tandis que d'autres²⁾ ont supposé que les dérivés triaminés étaient des matières colorantes de second ordre. De fait on ne peut jamais — avec nos connaissances actuelles — prédire la couleur de telle matière colorante contenant un nouveau groupe amino. Le passage du vert de malachite par ex. au violet cristallisé correspond au passage d'une classe de matières colorantes à un groupe entièrement différent: Le vert de malachite est demi-quinonique, le violet cristallisé est quinonique dans le tiers de sa molécule seulement. La loi de l'approfondissement de la couleur ne nous renseigne que sur le rapport des colorants appartenant à une même classe, mais elle ne nous dit rien sur le rapport d'une classe à une autre.

Il est de toute importance de ne comparer que des monosels avec des monosels et des disels avec des disels³⁾. Une légère erreur à cet égard a conduit *H. Wieland*⁴⁾ à douter de toute la loi de l'approfondissement de la couleur: Cet auteur a fait l'intéressante synthèse de la diméthyl-diphényl-benzidine, $C_6H_5(CH_3)N-C_6H_4-C_6H_4-N(CH_3)C_6H_5$, dont le sel holo-quinonique est rouge. *Wieland* compare ce sel au sel holo-quinonique de la diphényl-benzidine qu'il dit être bleu. Tandis que la nouvelle base de *Wieland*, laquelle est ditertiaire, ne peut donner qu'un disel holo-quinonique, la diphényl-benzidine peut donner un monosel.



Wieland écrit: » Tatsächlich aber wirken die beiden Methylgruppen farberhöhend, und es tritt die Frage auf, ob das ‚Gelb zweiter Ordnung‘, das *Piccard* in dem (meri-)chinoiden Farbsalz aus Teträphenyl-benzidin annimmt, nicht einfach der Ausdruck einer gleichgerichteten, noch weiter gehenden Farberhöhung zu betrachten ist. Zweifellos wird durch den Farbrückgang bei den Salzen des chinoiden Dimethyl-diphenyl-benzidins die von *Piccard* aufgestellte und im allgemeinen anerkannte Gesetzmässigkeit durchbrochen. «

L'erreur provient de ce que le composé quinonique de *Wieland* est un disel, tandis que le dérivé bleu de la diphényl-benzidine, décrit et

¹⁾ Voir B. 46, 1848 (1913).

²⁾ *Straus* und *Zeime*, B. 46, 2269 (1913).

³⁾ B. 46, 1850 (1913); *Helv.* 7, 77 (1924).

⁴⁾ B. 52, 886 (1919).

analysé par *Kehrmann*¹⁾, est un monosel. Le disel n'était pas encore connu et nous l'avons préparé en ajoutant de l'acide sulfurique fumant à la solution du monosel²⁾. Il est rouge violet. *M. Wieland* a eu la très grande amabilité — et nous l'en remercions ici très cordialement — de nous remettre un échantillon de sa diméthyl-diphénylbenzidine, ce qui nous a permis de faire une comparaison des couleurs des disels holo-quinoniques: Les deux sont rouge-violet. Le dérivé diméthylé est probablement un peu plus bleuâtre que le sel non méthylé³⁾. C'est ce que la théorie fait prévoir. La base non méthylée et son dérivé diméthylé se comportent absolument de la même façon avec cette seule différence que la première donne, à côté du disel rouge, encore un monosel bleu. Le composé de *Wieland* nous fournit en outre, par le sel méri-quinonique qui en est dérivé, un document très précieux sur le passage du vert jaunâtre de premier ordre au jaune de second ordre. Nous ne voulons certainement pas admettre que l'introduction des deux groupes méthyle fait virer par un très petit approfondissement de couleur dans la série holo-quinonique le rouge à un rouge un peu plus violacé et que cette même introduction de deux groupes méthyle dans la série méri-quinonique fasse rétrograder l'approfondissement d'une octave presque entière. Non, dans les deux cas il y a un léger approfondissement. Voyons encore, par quelques réactions d'éprouvette, à quel point les deux bases, la non méthylée et la méthylée, se comportent d'une façon analogue. Oxydons parallèlement avec une petite quantité de bichromate les deux solutions acétiques des deux bases: La première donne un sel méri-quinonique d'un jaune verdâtre, la seconde donne un jaune pur, qui en couche épaisse apparaît orangé. Ajoutons à chacune des solutions une goutte d'acide sulfurique concentré. Dans les deux cas il y a dissociation en leucosel et en sel holo-quinonique, qui dans le premier cas est bleu (monosel) et dans le second cas est rouge (disel). Une goutte d'eau fait réapparaître dans les deux cas la coloration jaune verdâtre et jaune du sel méri-quinonique. Un plus grand volume d'eau précipite le composant leucoïque et nous observons de nouveau la couleur des sels holo-quinoniques, bleu et rouge. Une addition d'alcool augmente la solubilité du composant leucoïque et nous montre une troisième fois la coloration jaune verdâtre et jaune des sels méri-quinoniques. C'est là une belle application de la loi des masses⁴⁾. Le tableau suivant condensera nos observations:

¹⁾ B. 45, 2651 (1912).

²⁾ *Kehrmann* a constaté que l'azobenzène produit un disel lorsqu'on le dissout dans l'acide sulfurique fumant (B. 48, 1934 [1915]).

³⁾ Une comparaison exacte ne nous est pas possible, les conditions étant trop différentes. Le disel non méthylé contient probablement toujours un peu de monosel, ce qui le rend plus bleuâtre qu'il ne devrait être selon nos prévisions.

⁴⁾ Si l'on ajoute à la solution acétique-sulfurique bleue (respectivement rouge) de l'eau, sans secouer, et ensuite de l'alcool, on peut observer simultanément en couches superposées les colorations: bleu, jaune, bleu, jaune (respectivement: rouge, jaune, rouge, jaune).

	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \\ & & \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$
Sol. ac. acét. glacial + Na ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ O + C ₆ H ₆ + beaucoup C ₆ H ₆ + H ₂ SO ₄ + SO ₃ + H ₂ O + beaucoup H ₂ O + alcool + Na ₂ Cr ₂ O ₇ (pour holo-)	jaune rouge violet décomposé rouge violet sans changement jaune rouge violet (trouble) jaune rouge violet (devient rapidement bleu par décomposition)	jaune verdâtre bleu bleu rouge bleu rouge violet (?) jaune verdâtre bleu jaune verdâtre bleu

Notons en passant qu'il n'est pas toujours facile de trouver l'oxydant approprié. La base non méthylée peut être oxydée soit par du bichromate de soude, soit par du dioxyde de plomb. Ce dernier oxydant, qui donne souvent de meilleurs résultats que le bichromate, est inutilisable pour l'oxydation du composé méthylé. Il ne fournit, si l'on essaie de dépasser la coloration jaune du sel méri-quinonique, qu'une matière bleue. D'après ses réactions celle-ci est un produit de condensation. Ce n'est qu'en présence d'un peu d'eau que l'oxydation au moyen de dioxyde de plomb laisse percevoir très passagèrement le sel rouge. L'instabilité du sel holo-quinonique rouge est si grande que *Wieland* dit ne pas pouvoir obtenir ce sel par oxydation du sel méri-quinonique au moyen de bichromate. Il dit spécialement qu'il faut ajouter de l'acide sulfurique à la solution acétique pour obtenir le rouge¹⁾. Si l'on travaille un peu rapidement ce n'est pas nécessaire.

Pour compléter la gamme des matières colorantes méri-quinoniques, nous avons encore préparé les dérivés dibiphénylés et tétrabiphénylés de la benzidine. Le tableau suivant montre que la loi de l'approfondissement de la couleur, loin d'être compromise par les résultats des travaux de *Wieland*, est parfaitement confirmée²⁾.

En partant de matières incolores, la gamme des sels holo-quinoniques dérivés de la p-phénylènediamine nous avait conduit jusqu'au bleu. Dans la série de la benzidine, la gamme des sels holo-quinoniques parcourt une octave entière: du jaune au vert jaunâtre. Ces deux séries de couleurs se superposent donc sur un assez grand parcours.

¹⁾ B. 52, 892 (1919).

²⁾ Nous avons aussi commencé l'étude de la diméthyl-diphényl-p-phénylènediamine.

	Sel méri-	holo- monosel	holo-quinonique disel
Benzidine	bleu	?	jaune
dialcoyle-benzidine	vert	?	orangé
tétraméthyl-benzidine	vert jaune	—	rouge orange
diphényl-benzidine	jaune verdâtre	bleu	rouge violacé (?)
diméthyl-diphényl-benzidine	jaune	—	rouge violet
dibiphényl-benzidine	jaune	vert	violet
tétraphényl-benzidine	orangé	—	bleu
diphényl-dibiphényl-benzidine	rouge	—	vert bleu
tétrabiphényl-benzidine	rouge violacé	—	vert jaunâtre

Les deux gammes des sels méri-quinoniques dérivés de la p-phénylène-diamine et de la benzidine se couvrent aussi sur un parcours considérable: la première va du jaune au vert jaunâtre de premier ordre. La seconde nous conduit du bleu de premier ordre par le jaune de second ordre, l'orangé et le rouge jusqu'au rouge violacé de second ordre. En combinant les deux genres de sels méri-quinoniques, nous avons donc une série ininterrompue de matières colorantes, qui parcourent une gamme comprenant une octave et demie. C'est ce qu'un troisième tableau va nous démontrer (nous y laissons de côté certains sels de moindre importance).

Couleur des sels méri-quinoniques dérivés de:

	Phénylène- diamines	Benzidines
p-phénylènediamine	jaune	
monométhyl-phénylènediamine	orangé	
diméthyl-(ou monophényl)-phénylènediamine	rouge	
triméthyl-phénylènediamine	violet	
tétraméthyl-phénylènediamine	bleu violet	
diphényl-phénylènediamine	bleu	
Benzidine		bleu
tétraphényl-phénylènediamine	vert	
Tétraméthyl-benzidine		vert jaunâtre
tétrabiphényl-phénylènediamine	vert jaunâtre	
Diphényl-benzidine		jaune verdâtre
Diphényl-benzidine diméthylée		jaune
Tétraphényl-benzidine		orangé
Diphényl-dibiphényl-benzidine		rouge
Tétrabiphényl-benzidine		rouge violacé

Comme nous venons de voir, les disels holo-quinoniques simples ont un intérêt spécial; ils ont une couleur qui est — du moins dans les cas connus jusqu'à présent — moins profonde que celle des mono-sels. Nous avons publié nos observations à ce sujet en 1913¹⁾.

¹⁾ loc. cit.

Kehrmann par contre a émis quelques années plus tard une théorie¹⁾, selon laquelle toute salification du groupe chromophorique = NR produit un approfondissement de la couleur et il a ajouté: « Es scheint daher kaum mehr zweifelhaft, dass obigen Regeln die Bedeutung von Gesetzmässigkeiten zuerkannt werden muss. »

Kehrmann prévoit en particulier le cas des dérivés quinoniques de la benzidine, qui, dit-il, « doivent exister en deux séries de nuances différentes »²⁾. Il a échappé à *Kehrmann* que ces prévisions avaient déjà été faites — et étudiées par nous. C'est donc avec satisfaction que nous avons constaté que *Kehrmann* et *Cordone* ont récemment cité notre découverte des deux sels quinoniques dérivés de la phényl-diméthyl-phénylène-diamine et qu'ils ont confirmé nos observations et notre théorie. Ils ajoutent par contre³⁾: « Hiemit ganz übereinstimmend haben wir gefunden, dass Phenyl-chinon-diimonium . . . ein fuchsinrotes einsäuriges und ein gelblichrotes zweisäuriges Salz gibt. » Il a donc échappé à *Kehrmann* qu'à l'endroit même cité par lui nous avions déjà décrit les deux séries non seulement de la première base, mais aussi du « Phenyl-chinon-diimonium ». Nous avons même fait un titrage oxydimétrique du monosel de ce dernier⁴⁾.

La publication de *Kehrmann*⁵⁾ contient d'ailleurs encore d'autres points où il nous sera permis de rappeler très brièvement notre priorité: Le sel holo-quinonique dérivé de la tétraméthyl-benzidine avait déjà été préparé, analysé et titré très soigneusement par *Willstätter* et *Kalb* et par *Willstätter* et *Piccard* sous la forme de son sulfate, de son chloroplatinate et de son périodure⁶⁾. Nous avons tout spécialement étudié la couleur des solutions: En présence d'acide chlorhydrique, le sel est relativement stable, mais en l'absence d'acide minéral libre le sel se décompose très rapidement et la couleur verte du corps méri-quinonique apparaît. Aux différents sels mentionnés plus haut, *Kehrmann* a encore ajouté un perchlorate et il a en tous les points confirmé nos observations. Il écrit spécialement: « En l'absence d'acide libre les solutions aqueuses et alcooliques deviennent vite verdâtres. » C'est donc avec satisfaction que nous constatons que *Kehrmann* a confirmé nos observations sur les sels holo-quinoniques de la tétraméthyl-benzidine et nous regrettons seulement qu'il n'ait pas jugé nécessaire d'en mentionner les premiers auteurs.

Il est par contre vrai que dans son article „Konstitution und Farbe. VI. Triphenylmethanfarbstoffe“ *Kehrmann* débute par cette phrase: « Die theoretische Behandlung des Problems hat seit . . . » (1905) « . . . keine Fortschritte mehr gemacht »⁷⁾. Voir à ce propos entre autres la théorie méri-quinonique des matières colorantes dérivés du triphénylcarbinol (*Willstätter* et *Piccard*⁸⁾). Que l'on soit d'accord avec ces théories ou non, elles n'en ont pas moins été émises (et pas encore réfutées). Voir aussi la nouvelle théorie de *Hantzsch*⁹⁾. Il y avait aussi des faits nouveaux: Nous avons expliqué la coloration relativement faible des solutions du vert de malachite, en montrant que ces solutions contiennent beaucoup de carbinol (« Zur Kenntnis der Triphenylmethanfarbstoffe »)¹⁰⁾. Nous avons de plus fait une étude comparative des trisels du violet cristallisé et du bleu de Lyon¹¹⁾.

Kehrmann n'est donc pas le seul auteur qui estime avoir contribué à l'avancement de cette partie de la science.

¹⁾ Helv. 5, 160 (1922). ²⁾ Helv. 5, 157 (1922). ³⁾ B. 56, 2399 (1923).

⁴⁾ Notons en passant une petite différence entre les observations de *Kehrmann* et les notes. Nous avons décrit le mono-sel comme étant rouge orangé, tandis que *Kehrmann* le décrit comme étant rouge fuchsine. Cette couleur provient de ce que *Kehrmann* a négligé d'ajouter la quantité calculée d'oxydant. Il décrit ainsi, comme bien d'autres l'ont fait avant lui, la couleur d'un sel méri-quinonique, croyant avoir en main un sel holo-quinonique.

⁵⁾ Helv. 5, 155 (1922).

⁶⁾ B. 37, 3761 (1904); 41, 3251 (1908).

⁷⁾ B. 51, 468 (1818).

⁸⁾ B. 41, 1468 (1908).

⁹⁾ B. 49, 511 (1916).

¹⁰⁾ Ch. Z. 37, 1298 (1913).

¹¹⁾ B. 46, 1857 (1913).

Le point de départ de la théorie méri-quinonique des matières colorantes fut la découverte de la quinone-diimine qui est *incoloré*. Voir *Willstätter et Pfanzenstiel*¹⁾. Tout dernièrement *Kehrmann* confirme ce fait tout à fait inattendu²⁾ et il ajoute: «... so sieht man, dass sich hier lediglich etwas bestätigt, was man bereits vorher mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit aus bekannten Tatsachen hätte schliessen können»³⁾. Combien peu il avait été possible de prévoir ce phénomène, *Kehrmann* lui-même nous l'a montré peu de temps après la découverte faite par *Willstätter et Pfanzenstiel*: Dans un article qui combat la théorie méri-quinonique de *Willstätter et Piccard*, *Kehrmann* a affirmé: «dass die einfachsten Parachinonimine und Diimine ebensowenig farblos sind wie die Parachinone selbst»⁴⁾.

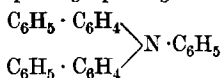
II. SYNTHÈSES DE BASES CONTENANT LE GROUPE BIPHÉNYLE.

Durant nos recherches sur le rapport entre la constitution et la couleur des composés organiques, nous avons préparé un certain nombre de nouvelles bases contenant le groupe biphényle. Les méthodes de synthèse dont nous disposons ne donnent pas de bons rendements et quand, après de longues opérations, on est arrivé à isoler une substance pure, la preuve n'est pas faite que c'est bien là le produit de la „réaction essentielle“. L'analyse par combustion, elle aussi, ne donne guère de résultats concluants, la différence dans le pourcentage de carbone ou d'hydrogène ne variant que peu d'un corps à l'autre. Nous ne pouvons donc garantir l'identité d'un nouveau composé que s'il a été préparé au moins par deux méthodes différentes ou s'il donne des réactions tout à fait caractéristiques.

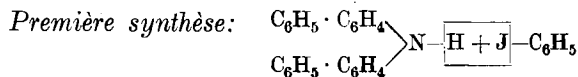
Nous décrirons dans la partie expérimentale quelques synthèses de bases biphénylées. Une partie de ces composés sont nouveaux, les autres n'avaient encore été préparés que par une seule méthode.

Partie expérimentale.

*Dibiphényl-phénylamine*⁵⁾.



Cette base est nouvelle et nous en avons fait deux synthèses:



Nous avons chauffé pendant 8 h.⁶⁾ 1,5 gr. de dibiphénylamine, 1 gr. d'iodobenzène, 2 gr. de carbonate de potassium, 7 gr. de nitrobenzène et une trace de cuivre catalytique. Nous avons obtenu un rendement brut de 1,7 gr. (94% de la théorie). Le rendement en iodure de potassium, déterminé par titrage, fut de 98% de la théorie. Néanmoins la

¹⁾ B. 37, 4605 (1904).

²⁾ *Nietzki*, *Chemie der org. Farbstoffe*, 4. Auflage, S. 7.

³⁾ B. 56, 2399 (1923).

⁴⁾ B. 41, 2341 (1908).

⁵⁾ Dans toutes nos formules C₆H₄ signifie para-phénylène.

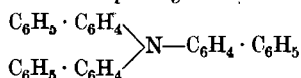
⁶⁾ Voir pour détails: *Piccard et de Montmollin*, *Helv.* 6, 1016 (1923).

solution verte, dans laquelle nous supposons le sel holo-quinonique dérivé de la dibiphényl-benzidine. (Voir plus bas.) Nous nous proposons un examen ultérieur de la phényl-biphénylamine.

Seconde synthèse: $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot HN-\boxed{H+J}-C_6H_5$

Ici aussi nous avons employé la base sous forme de son dérivé acétylé. La réaction va moins bien que la précédente. Nous avons pourtant pu identifier les deux produits acétylés.

Tribiphénylamine.



Nous avons fait réagir de la dibiphénylamine sur de l'iodobiphényle. Le produit de la réaction fut cristallisé dans l'acétone. Nous avons obtenu de jolis cristaux jaunâtres dont le p. f. est 196^0 , mais le rendement n'est que très faible. Nous sommes en train de préparer cette base tertiaire au moyen d'une autre synthèse, ce qui pourra donner la preuve définitive de sa constitution.

Cette base, n'ayant point d'hydrogène réactif en position para, est remarquablement stable vis-à-vis d'agents oxydants.

Tétraphényl-benzidine.

Ce composé a été obtenu par *Wieland*¹⁾, qui a oxydé la triphénylamine en solution acétique. Nous sommes arrivés au même composé en chauffant, dans les conditions indiquées plus haut, la diphenylamine avec du p,p'-diiodo-biphényle. Les deux produits furent identifiés par leurs réactions ainsi que par leurs points de fusion et le point de fusion de leur mélange. Ce qui nous intéressait ici fut moins l'identification de la tétraphényl-benzidine que la démonstration d'une synthèse de ce genre. Cette méthode nous a ensuite permis la préparation d'une série de dérivés biphénylés de la p-phénylènediamine et de la benzidine.

Nous avons déjà décrit²⁾ le sel méri-quinonique jaune-orangé dérivé de la tétraphényl-benzidine (tétraphényl-diphénoquinone-diimonium). Ce fut la première couleur d'absorption de second ordre. Nous n'étions pas arrivés à isoler un sel holo-quinonique tout à fait pur. Les solutions obtenues par oxydation au moyen de bichromate de soude étaient vertes. Cela nous avait frappés, car la couleur obtenue par addition d'acide sulfurique au sel méri-quinonique est bleue. Nous avons maintenant constaté que l'on obtient de bien meilleurs résultats en se servant de dioxyde de plomb. Le sel holo-quinonique est bleu, mais très peu stable. Voici la preuve que ce composé bleu est bien le sel holo-quinonique en question: par réduction il donne en effet le sel méri-quinonique puis la tétraphényl-benzidine elle-même³⁾.

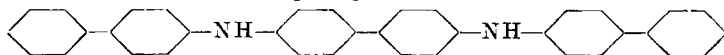
¹⁾ A. 381, 217 (1911).

²⁾ B. 46, 1845 (1913).

³⁾ La coloration verte, observée antérieurement, provenait soit de la présence de sel méri-quinonique jaune, soit d'un excès de bichromate, nécessaire pour l'oxydation complète du sel méri-quinonique.

La tétraphényl-benzidine oxydée produit par addition successive d'acide sulfurique, d'eau et d'alcool un phénomène identique à celui que nous avons décrit plus haut à propos de la diphenyl-diméthylbenzidine.

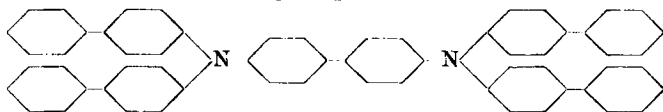
Dibiphényl-benzidine.



Nous avons fait réagir l'acéto-aminobiphényle sur le diiodobiphényle, après quoi nous avons hydrolysé le produit acétylé obtenu. Les rendements sont très mauvais et nous n'avons pas encore réussi à faire cristalliser la nouvelle base. Par oxydation de la solution acétique au moyen de dioxyde de plomb, on obtient d'abord un sel méri-quinonique jaune vert et ensuite un sel holo-quinonique bleu vert. On arrive au même bleu vert si l'on oxyde directement la solution dans de l'acide sulfurique, ou si l'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution méri-quinonique. Dans le dernier cas une petite addition d'eau fait réapparaître la coloration jaune vert du sel méri-quinonique. Par contre une plus grande quantité d'eau ne reproduit pas le sel holo-quinonique, comme nous l'avons décrit plus haut en parlant d'autres benzidines. Néanmoins nous sommes certains que cette solution jaune vert obtenue par une petite addition d'eau contient le sel méri-quinonique, parce qu'une addition de dioxyde de plomb y produit la coloration bleu vert du sel holo-quinonique.

Le sel holo-quinonique bleu vert formé par oxydation complète de la solution acétique ne change pas de couleur si l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré. Le petit tableau II (voir plus haut) nous montre — par analogie — que le sel holo-quinonique vert jaune doit être un monosel. En effet une addition d'acide sulfurique fumant le transforme en un sel violet, qui est un disel.

Tétrabiphényl-benzidine.



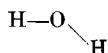
Cette base est la benzidine la plus lourdement substituée que nous nous sommes proposé de préparer. Pour sa synthèse nous avons chauffé au reflux 0,8 gr. de p,p'-diiodobiphényle, 1,3 gr. de dibiphénylamine, 1 gr. de carbonate de potassium, 4 cm³ de nitrobenzène et une trace de cuivre catalytique. Nous avons maintenu la température pendant 14 heures entre 190° et 230°. Le rendement en iodure de potassium formé fut de 75%. La tétrabiphényl-benzidine est extrêmement peu soluble, même dans le toluène bouillant. La solution a une forte fluorescence verte, lorsqu'on n'a pas chauffé assez longtemps, mais quand l'opération a bien marché, la fluorescence est violette. Il ne se forme pas de goudron, de sorte qu'il est relativement facile d'obtenir un bon

L'atome d'oxygène et ses places de coordination

par Jean Piccard.

(2. VI. 24.)

Dans deux articles, parus en 1920¹⁾, nous avons préconisé pour la molécule d'eau une formule angulaire :



Nous disions que les physiciens admettent une formule de ce genre à cause du rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant. Nous nous étions aussi basés sur différents autres phénomènes d'ordre physique qui démontrent que le centre de gravité des charges positives ne se trouve pas à la même place que le centre des charges négatives, et deuxièmement nous avions invoqué les propriétés chimiques de l'eau et des composés oxygénés (pouvoir de l'eau d'additionner un ion II d'une molécule d'acide, stabilité des composés hétérocycliques qui contiennent 5 ou 6 atomes, dont plusieurs atomes d'oxygène²⁾). Nous avons admis que l'angle formé par les trois atomes constituant la molécule d'eau est de 120°. Les raisons chimiques que nous avons invoquées ne permettent pas une détermination exacte de cet angle. L'essentiel est que cet angle n'est pas de 180° comme la formule H-O-H le ferait prévoir.

Notre publication avait été faite indépendamment d'un article de *Eucken* „Ueber die Anwendung der Quantentheorie auf die Rotationsbewegung der Gasmoleküle“, article paru déjà en 1920 dans le „Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik“³⁾. Malheureusement ce travail ne nous était pas connu et c'est pourquoi nous ne l'avons pas cité. Dans ces recherches, des méthodes physiques permettant un calcul plus exact que les méthodes chimiques, ont permis à *Eucken* de déterminer l'angle formé par les atomes H-O-H. Il est de 110°.

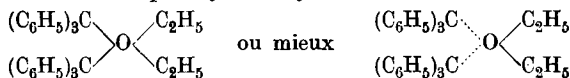
L'atome d'oxygène possède certainement trois places de coordination et nous avons admis que ces trois places se trouvent aux sommets d'un triangle équilatéral. Constatons d'abord que chimiquement on ne peut découvrir que le minimum des places de coordination. On avait donc seulement établi que l'oxygène a *au moins trois places de coordina-*

¹⁾ Helv. **4**, 407 (1921); **5**, 72 (1922); voir aussi Helv. **5**, 245 (1922).

²⁾ Voir aussi *A. Pinner*, B. **31**, 1926 (1898).

³⁾ Jahrb. R. E. **16**, 408 (1920); voir aussi *C. P. Smyth*, Ph. Mag. **47**, 535 (1924), *Cuy*, Z. El. Ch. **27**, 371 (1921).

tion¹⁾. Un examen plus approfondi des arguments d'ordre chimique aurait dû nous amener à dire que le nombre des places de coordination de l'oxygène n'est pas seulement trois, mais quatre²⁾. Cette constatation peut se faire au moyen du triphénylméthyle qui, grâce à son caractère éminemment non-saturé, est un véritable compte-valences-de-coordination. Les nombreux produits d'addition que forment spécialement les éther-oxydes avec le triphénylméthyle sont tous composés de deux radicaux de triphénylméthyle et d'une molécule d'éther:



Il n'y a actuellement aucun doute³⁾ qu'il s'agit ici de valences de coordination ou valences secondaires (Nebervalenzen), comme disait *Werner*. Ces combinaisons ont aussi été considérées comme produits d'addition de la molécule d'héxaphényléthane. Cette hypothèse ne nous paraît guère admissible: le carbone éthanique de l'héxaphényléthane étant déjà si fortement chargé que la molécule se rompt très facilement par le milieu, nous ne concevons pas comment cet atome sursaturé pourrait encore se combiner coordinativement avec un atome d'oxygène⁴⁾.

L'atome d'oxygène étant coordinativement tétravalent, nous admettons que les places de coordination se trouvent aux sommets d'un tétraèdre régulier, comme dans le cas des atomes de carbone et d'azote. Nous arrivons ainsi à la conclusion que l'angle formé par

¹⁾ Le *platine* bivalent par exemple ne réagit jamais avec plus de quatre places de coordination. A priori on pourrait donc les placer aux sommets d'un tétraèdre. Mais l'existence de deux différents $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ nous montre que cette première hypothèse n'est pas exacte. Les quatre places de coordination se trouvent aux sommets d'un carré et il y a donc encore deux places qui restent toujours vides. Elles se trouvent des deux côtés du plan du carré et l'une vis-à-vis de l'autre. Les six places occupent ainsi les six sommets d'un octaèdre et ce n'est que dans les composés du platine tétravalent que nous pouvons les observer directement. Voir le $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_4$.

Le soufre de l'hydrogène sulfuré et des mercaptans n'est coordinativement que trivalent: $(\text{S}(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}$. Nous avons néanmoins admis que les deux atomes d'hydrogène de l' H_2S se trouvent non pas aux sommets d'un triangle, mais aux sommets d'un tétraèdre, pour deux raisons: Premièrement parce que l'ion (SRR'R'') peut être optiquement actif comme une molécule de méthane substitué par quatre radicaux différents. Deuxièmement parce que dans l'acide sulfurique le soufre est coordinativement tétravalent.

²⁾ Pour être tout à fait logique, disons „au moins quatre“.

³⁾ *Schmidlin* („Das Triphénylméthyl“, Stuttgart 1914, p. 76) critique cette formule introduite par *Gomberg*, en y considérant les 4 valences de l'oxygène comme valences normales, de même que les 4 valences de l'oxygène des oxoniums, et en les mettant en opposition avec les „Nebervalenzen“ de *Werner*. Nous ne voyons aucune opposition entre les formules de *Gomberg* et les formules de *Werner*. Il va sans dire que l'oxygène appartenant au sixième groupe du système périodique ne peut devenir électroniquement tétravalent autrement que tétravalent positif. Or même vis-à-vis du fluor, l'oxygène n'est jamais positif. Donc toute formule d'oxygène tétravalent ne peut désigner autre chose que des valences de coordination.

⁴⁾ C'est pour cette raison que nous préférons comme compte-valences le triphénylméthyle à tout autre composé. L'eau par exemple est souvent additionnée sous forme de molécules doubles.

deux valences de l'oxygène est de $109^{\circ}28'$. (La différence entre cet angle et celui de 120° que nous avons précédemment admis est trop petite pour influencer d'une façon mesurable la stabilité des anneaux hétérocycliques contenant de l'oxygène.) Il est certain que dans la molécule d'eau, l'angle formé par les trois atomes est *un peu* plus grand que $109^{\circ}28'$, les deux atomes d'hydrogène se repoussant nécessairement. Nous n'avons aucun moyen pour calculer de combien la structure de l'atome d'oxygène cède à cette force. Il est par contre du plus haut intérêt de constater que *Eucken*, qui mesure cet angle par l'analyse des propriétés physiques de la molécule d'eau, arrive au chiffre de 110° . D'après ce calcul la déviation due à la répulsion des deux atomes d'hydrogène ne serait que de $110^{\circ} - 109^{\circ}28' = 32'$. Cette déviation paraît donc bien avoir lieu dans le sens prévu par la théorie, mais ce qui est beaucoup plus important, c'est que cette déviation — si elle existe — est très petite.

Donnons pour terminer un dernier argument en faveur de la tétravalence coordinative de l'oxygène: Si l'oxygène relié coordinativement à trois atomes n'avait pas à part cela encore une place de coordination libre, nous ne pourrions guère expliquer le fait que la double molécule $(\text{H}_2\text{O})_2$ puisse encore s'additionner comme eau de cristallisation ou s'additionner à de nouvelles molécules d'eau ce qui est le cas dans l'eau liquide, dont les molécules sont plus grandes que $(\text{H}_2\text{O})_2$.

Résumé.

En 1920, dans une discussion qui suivit les conférences du *Bunsen-kongress*, *Reis* aussi bien que *Vorländer* ont émis l'hypothèse de la formule angulaire de la molécule d'eau¹). *Vorländer* compare l'atome d'oxygène à celui du carbone, qui est tétraédrique. *Kossel* admet aussi une formule angulaire, mais parle d'un angle voisin de 180° („schwacher Knick“). *Eucken* calcule l'angle au moyen du spectre de rotation. Il est de 110° .

En 1921, sans avoir connaissance de ces travaux, nous fûmes amenés par des déductions d'ordre physique et chimique à admettre une structure angulaire de la molécule d'eau. Nous admettions que les atomes HOH forment un angle de 120° . Ce fut l'hypothèse de la trivalence de l'oxygène qui nous amena à ce chiffre. Maintenant, en considérant les produits d'addition du triphénylméthyle et des éthers, nous arrivons plus loin: à l'hypothèse de l'oxygène coordinativement tétravalent²) et au chiffre de $109^{\circ}28'$. Cet angle peut être légèrement agrandi par la répulsion des atomes d'hydrogène. Notre hypothèse concorde donc parfaitement avec les calculs de *Eucken* (110°).

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université, mai 1924.

¹) Z. El. Ch. 26, 503 et 507 (1920).

²) La notion de l'oxygène tétraédrique et coordinativement tétravalent ne doit pas être confondue avec l'ancienne expression „oxygène tétravalent“ des sels oxonium, où le chiffre 4 était formé par addition des trois valences coordinatives de l'oxygène et d'une valence électronique appartenant non pas à l'oxygène, mais à l'un des radicaux qui l'entourent.

Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresol-methyläther

von **Fr. Fichter** und **Heinrich Ris**.

(21. IV. 24.)

1. *p*-Kresol-methyläther.

Im Anschluss an die Arbeiten von *Fr. Fichter* und *W. Dietrich*¹⁾ über die Oxydation der Phenoläther haben wir auch die Kresoläther elektrochemisch oxydiert, um das Verhalten der Methylseitenkette gegen den anodischen Sauerstoff unter dem Einfluss der an verschiedenen Stellen eingefügten Methoxylgruppe zu untersuchen; selbstverständlich trat gleichzeitig auch Kernoxydation ein. Der Äther des *p*-Kresols gab die interessantesten Ergebnisse, wir stellen ihn darum an die Spitze²⁾.

24,4 gr *p*-Kresol-methyläther³⁾ (Formel I, s. u.) wurden, in 350 cm³ 2-n. Schwefelsäure⁴⁾ durch eine Bleirührerkathode fein emulgiert, in einem vorher mit Bleidioxid überzogenen Bleitopf als Anode mit einer Stromdichte von 0,003 Amp./cm² und mit einer zwei Sauerstoffatomen entsprechenden Strommenge oxydiert. Aus der braun gewordenen Emulsion liessen sich folgende Stoffe herausholen und sicher nachweisen:

a) Methylalkohol, entstanden durch Wirkung der sich an der Anode konzentrierenden Säure, isoliert aus der mit Äther extrahierten Lösung durch Destillation;

b) Anisaldehyd (Formel II), dem Ätherextrakt entzogen durch Natriumbisulfidlösung, woraus freier Aldehyd vom Sdp. 245—247⁰ gewonnen und durch Phenylhydrazon und Oxim identifiziert wurde.

0,1560 gr Subst. gaben 0,4026 gr CO₂ und 0,0847 gr H₂O

C ₈ H ₈ O ₂	Ber. C 70,56	H 5,92%
Gef. „	70,40	„ 5,07%

c) Anissäure (Formel III) ging beim Fraktionieren des Ätherextrakts unter 12 mm Druck zwischen 190 und 210⁰ über; sie wurde von beigemengten Dikresolderivaten durch Umwandlung in das Bariumsalz (beim Kochen mit Bariumkarbonat und Wasser) befreit und schmolz dann, aus Wasser umkrystallisiert, bei 183⁰.

0,1211 gr Subst. gaben 0,2807 gr CO₂ und 0,0574 gr H₂O

C ₈ H ₈ O ₃	Ber. C 63,14	H 5,30%
Gef. „	63,32	„ 5,30%

¹⁾ Helv. **7**, 131 (1924).

²⁾ Alle Einzelheiten der Arbeitsweise sind der handschriftlichen Diss. des Hrn. *H. Ris* zu entnehmen, die in der Anstalt für Anorganische Chemie eingesehen werden kann.

³⁾ Von Dr. *F. Raschig* bezogen, Sdp. 175⁰.

⁴⁾ In späteren Versuchen wurde die Konzentration herabgesetzt auf 0,5-n.

Als Begleiter der Anissäure fand sich in der Mutterlauge beim Krystallisieren aus Wasser ein Stoff von starkem Reduktionsvermögen, der sich mit Ferrichlorid dunkelgrün färbt (Alkalizusatz lässt nach Amethystrot umschlagen) und somit vielleicht Homobrenzcatechin ist.

d) p-Dikresol-monomethyläther (Formel V), aus den höhern zähflüssigen Fraktionen der Vakuumdestillation des Ätherextrakts (über 200°), wird von noch beigemengter Anissäure durch wiederholtes Auskochen mit wässriger Bariumcarbonatsuspension befreit und kann vom fast gleich siedenden p-Dikresol-dimethyläther (e) durch Natronlauge getrennt werden, in welcher der Monomethyläther löslich ist. Der p-Dikresol-monomethyläther ist eine schwach gelb gefärbte, sehr viskose Flüssigkeit und krystallisiert auch nicht beim langen Stehen im Kältegemisch; er löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Toluol. Er siedet unter 12 mm Druck bei 205°, wobei aber jedesmal infolge von Zersetzung ein kleiner Rückstand bleibt.

0,1776 gr Subst. gaben (Pt-schiffchen) 0,5126 gr CO₂ und 0,1129 gr H₂O
 0,3127 gr Subst. gaben nach Zeisel 0,3273 gr AgJ
 $C_{15}H_{16}O_2$ Ber. C 78,91 H 7,06 CH₃O 13,59%
 Gef. „ 78,75 „ 7,11 „ 13,79%

e) p-Dikresol-dimethyläther (Formel IV) begleitet den p-Dikresol-monomethyläther und wird bei der Trennung mit Natronlauge nie ganz frei vom Monoäther erhalten; das sehr zähflüssige, alkaliumlösliche Öl siedete unter 12 mm Druck zwischen 180 und 190°, erstarrte aber stets nur teilweise und gab bei der Analyse zu niedrige Werte für CH₃O. Deshalb wurde zunächst der reine p-Dikresol-dimethyläther aus p-Dikresol¹⁾ dargestellt; er siedet bei 188° unter 12 mm Druck²⁾ und erstarrt (freiwillig sehr langsam, beim Impfen rascher) zu weissen fasrigen Krystallbüscheln. Er lässt sich aus heissem Alkohol durch geeigneten Wasserzusatz krystallisieren und schmilzt dann bei 71°.

0,1497 gr Subst. gaben (Pt-schiffchen) 0,4295 gr CO₂ und 0,1018 gr H₂O
 0,2388 gr Subst. gaben nach Zeisel 0,4639 gr AgJ
 $C_{16}H_{18}O_2$ Ber. C 79,30 H 7,49 CH₃O 25,60%
 Gef. „ 79,21 „ 7,70 „ 25,64%

Nachdem wir uns so mit den Eigenschaften des p-Dikresol-dimethyläthers vertraut gemacht hatten, verwandelten wir das aus dem Elektrolysenprodukt erhaltene, mit Monomethyläther verunreinigte Präparat (nach fortgesetztem Fraktionieren und Behandeln mit Natronlauge nur 21,23% CH₃ · O ergebend!) durch Kochen mit Methyljodid in alkalischer Lösung ebenfalls in den reinen p-Dikresol-dimethyläther, der nun sofort feine Nadeln vom Smp. 71° bildete, die beim

¹⁾ Elektrochemisch aus p-Kresol dargestellt nach *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*, *Helv.* **2**, 597 (1919).

²⁾ Also tiefer als der p-Dikresol-monomethyläther; ein ähnliches Verhältnis der Siedepunkte beobachtet man auch bei Hydrochinon-dimethyläther (Sdp. 212,6°) und Hydrochinon-monomethyläther (Sdp. 243°).

Mischen mit dem synthetischen Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

f) Ein braune, amorphe, in Wasser und Äther unlösliche Substanz, die sich beim Ausschütteln mit Äther an der Trennungsfläche beider Lösungen ausschied und die bislang nicht zur Krystallisation zu bringen war. Sie löst sich leicht in Alkali und lässt sich durch Säuren wieder fällen; sie ist ferner leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, aber unlöslich in Wasser, Benzol und Toluol.

0,1526 gr Subst. gaben 0,3898 gr CO₂ und 0,0744 gr H₂O

0,2496 gr Subst. gaben nach Zeisel 0,2105 gr AgJ

0,1060 gr Subst. gaben in 13,887 gr CHCl₃ eine Siedepunktserhöhung von 0,120°

C₁₅H₁₄O₄ Ber. C 69,75 H 5,44 CH₃O 12,01% Mol.-Gew. 298,9

Gef. „ 69,69 „ 5,45 „ 11,16% Mol.-Gew. 232,5

Angesichts der amorphen Beschaffenheit betrachten wir die Analysenresultate als durchaus vorläufig und möchten keine andern Schlüsse daraus ziehen, als dass der braune Stoff zwei Atome Sauerstoff auf einen Benzolkern enthält und also einer höhern Oxydationsstufe entspricht als die Dikresolderivate.

g) hochsiedende, bei der Destillation im Vakuum als schwarze spröde Masse zurückbleibende, offenbar teilweise zersetzte Stoffe, die sich immer noch, wenn auch schwer, in Alkali auflösen.

Bevor wir ein Schema über die Bildung der erwähnten Stoffe aufstellen, möchten wir noch über die Strukturformel der Dikresolderivate einige Bemerkungen vorausschicken.

Fr. Fichter und F. Ackermann¹⁾ erhielten aus p-Kresol durch elektrochemische Oxydation ein Dikresol vom Smp. 153°, das sie als p-Dikresol (Formel VI) ansahen, identisch mit dem von A. Helle²⁾ beschriebenen Dikresol vom Smp. 143°. Dasselbe p-Dikresol neben andern Produkten gewannen R. Pummerer, D. Melamed und H. Puttjarcken³⁾ durch Oxydation von p-Kresol mit alkalischer Kaliumferricyanidlösung; sie geben den Smp. zu 154° an. Die vollständige Entmethylierung der oben beschriebenen Äther d) und e) ergab ebenfalls ein Dikresol vom Smp. 153° (weisse, würfelige Krystalle aus Toluol):

0,1327 gr Subst. gaben 0,3825 gr CO₂ und 0,0789 gr H₂O

C₁₄H₁₄O₂ Ber. C 78,51 H 6,59%

Gef. „ 78,63 „ 6,58%

Bei dem grossen Unterschied in der Schmelzpunktsangabe von Helle einerseits und den neueren Beobachtungen andererseits schien es aber geboten, die Identität nochmals durch genauen Vergleich zu prüfen.

Wir führten deshalb eine Synthese entsprechend den Angaben von Helle aus⁴⁾, indem wir die aus o-Tolidin-disulfosäure durch Entamidieren gewonnene Ditolyl-disulfosäure (Formel VII) der Kalischmelze unterwarfen, wobei allerdings trotz verschiedener Vorsichtsmassregeln (Silbertiegel, Zinkstaubzusatz, Erhitzungsdauer 20 Min., höchste Temperatur 270°, Stickstoffatmosphäre) ein grosser Teil des Materials der Autoxydation anheim fiel. Das erhaltene p-Dikresol Helle's entsprach bezüglich Löslichkeit und Krystallform völlig unsern elektrochemischen Produkten, schmolz bei 152° und gab mit einem elektrochemischen Präparat den Misch-Smp. 151°. Was den Schmelzpunkt betrifft, so muss betont werden, dass schon von etwa 145° an Erweichen eintritt; erst bei 153° sind aber alle Krystalle verschwunden. Diese Beobachtung erklärt die verschiedenen Schmelzpunktsangaben zur Genüge.

¹⁾ Helv. 2, 597 (1919).

²⁾ A. 270, 366 (1892).

³⁾ B. 55, 3116 (1922).

⁴⁾ Das dazu nötige o-Nitrotoluol verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Der Nachweis der Übereinstimmung des *Helle'schen* p-Dikresols mit den elektrochemisch erhaltenen Präparaten wurde abgeschlossen durch Darstellung des Diacetats und des Dibenzoats.

p-Dikresol-diacetat aus dem nach *Helle* dargestellten p-Dikresol bildet feine, weisse Nadeln vom Smp. 88°, in voller Übereinstimmung mit den Angaben von *Fr. Fichter* und *F. Ackermann*; der Schmelzpunkt ist derselbe.

3,580 mgr Subst. gaben 10,185 mgr CO₂ und 2,130 mgr H₂O

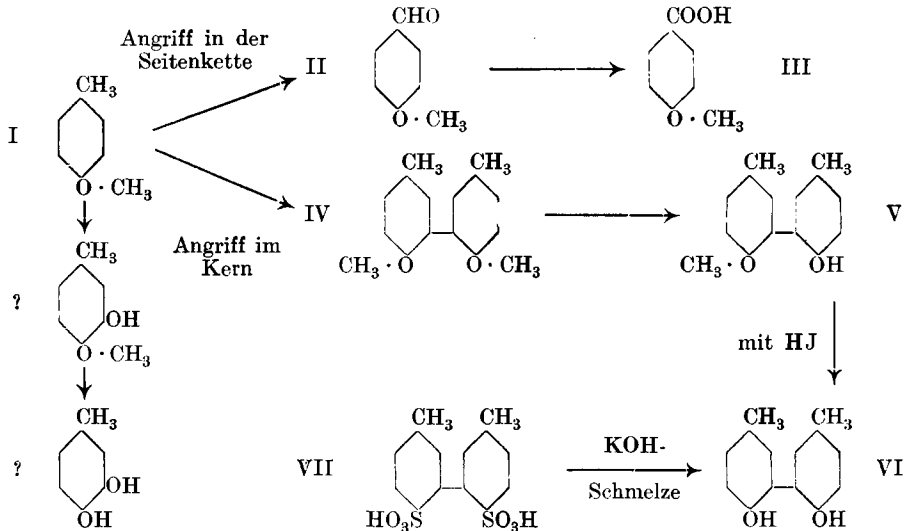
C ₁₈ H ₁₈ O ₄	Ber. C 72,46	H 6,08%
Gef. „	72,16	„ 6,20%

p-Dikresol-dibenzoat, aus elektrochemisch gewonnenem p-Dikresol mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, bildet lange, harte, weisse Nadeln aus Alkohol und schmilzt bei 136°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1570 gr Subst. gaben 0,4569 gr CO₂ und 0,0780 gr H₂O

C ₂₈ H ₂₂ O ₄	Ber. C 79,60	H 5,25%
Gef. „	79,39	„ 5,55%

Auf Grund des eben geführten Strukturbewises für die erhaltenen p-Dikresolderivate ergibt sich nunmehr folgendes Formelschema für die elektrochemische Oxydation des p-Kresol-methyläthers:



In dieses Schema sind weder die braune Substanz noch die hochsiedenden Rückstände eingereiht; wir werden aber kaum fehlgehen, wenn wir sie ebenfalls zu den Kernoxydationsprodukten rechnen.

2. Das Verhältnis von Kernoxydation und Seitenkettenuxydation.

Obige Zusammenstellung zeigt, dass die anodische Oxydation des p-Kresol-methyläthers auf zwei Hauptbahnen, Angriff der Seitenkette und Angriff im Kern, verläuft. Daraus ergeben sich verschiedene weitere Fragen.

Die anodische Oxydation des Toluols liefert bekanntlich Benzaldehyd, doch lässt sich Benzoesäure nicht auffinden, weil sie unter

den angewandten Bedingungen selbst weiter oxydiert wird. Im Gegensatz dazu beobachten wir hier nebeneinander Anisaldehyd und Anissäure. Das lässt vermuten, dass die elektrochemische Oxydation des Anisaldehyds glatt zu Anissäure führt, ohne dass infolge von Peroxyd-bildung der Kern hydroxyliert würde.

In der Tat erhielten wir an einer Platinanode¹⁾ mit 0,01 Amp./cm² in 0,5-n. Schwefelsäure aus suspendiertem Anisaldehyd recht gute Stoffausbeuten²⁾ an Anissäure; beispielsweise wurden von 6,8 gr Aldehyd mit 5 Farad/Mol. 1,13 gr angegriffen und lieferten 1,2 gr Anissäure, was einer Stoffausbeute von 94,7% entspricht (somit einem Verlust von nur 5,3%, während er bei der anodischen Oxydation von Benzaldehyd³⁾ zu Benzoesäure etwa 75% beträgt).

Der p-Kresol-methyläther unterscheidet sich bei der anodischen Seitenkettenoxydation aber auch von den drei Tolunitrilen, bei welchen⁴⁾ nur die entsprechenden Carbonsäuren, nicht aber die Aldehyde beobachtet wurden.

Eine weitere Frage von allgemeiner Bedeutung knüpft sich an den gleichzeitigen Angriff von Kern und Seitenkette: kann man willkürlich, z. B. durch die Wahl des Anodenmaterials, die Oxydation in die eine oder die andere Bahn lenken? und welche Reaktion ist schwieriger zu vollziehen, verlangt also die höchste Oxydationskraft?

Zur Bearbeitung dieser Probleme haben wir grosse Serien von Ausbeuteversuchen angesetzt, unter Variation von Anodenmaterial, Strommenge, Stromdichte, Schwefelsäurekonzentration usw.⁵⁾. Wir geben hier zwei Versuchsgruppen wieder.

Tabelle I.

Variation der Stromdichte an Bleidioxidanoden⁶⁾. 24 gr p-Kresol-methyläther, 350 cm³ 0,5-n. H₂SO₄, Strommenge 4 Farad/Mol.

Stromdichte Amp./cm ²	Ausgangsmaterial verbraucht gr	Seitenkette				Dikresole		Kern branner Stoff		Destill.-Rückst. gr
		Aldehyd gr	%	Säure gr	%	gr	%	gr	%	
0,0003	9	2,5	34,9	0,9	8,0	1,8	21,4	0,5	5,2	2
0,01	12	2	14,9	0,5	3,4	3,5	31,2	1	7,9	4
0,033	15	0,9	5,4	wenig	—	4,8	34,2	0,8	5,0	6,5

Hohe Stromdichte begünstigt die Bildung von Kernoxydationsprodukten.

¹⁾ Bleidioxid wirkt direkt oxydierend auf Anisaldehyd.

²⁾ Die Stromausbeute ist schlecht, weil der Aldehyd wegen seiner Unlöslichkeit wenig angegriffen wird.

³⁾ *Fr. Fichter* und *E. Uhl*, *Helv.* **3**, 24 (1920).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, *Helv.* **4**, 928 (1921).

⁵⁾ Wir arbeiteten durchweg ohne Diaphragma: mit einem solchen ist das qualitative Ergebnis genau dasselbe, aber die Gesamtausbeute infolge unvollkommener Emulsion niedriger.

⁶⁾ Zur Erzielung gleichmässiger Ergebnisse ist es sehr wichtig, dass die Anoden vor jedem Versuch sorgfältig voroxydiert werden.

Tabelle II.

Variation des Elektrolyten an Platinanoden. 6 gr p-Kresol-methyläther, Stromdichte 0,003 Amp./cm², Strommenge 4 Farad/Mol.

Elektrolyt	Ausgangsmaterial verbraucht	Seitenkette				Kern		
		Aldehyd		Säure		Dikresole		Destill.-Rückstand
	gr	gr	%	gr	%	gr	%	gr
2-n. H ₂ SO ₄	3,5	0,2	4,5	wenig	—	0,7	20	1,2
0,5-n. H ₂ SO ₄	3,8	0,5	11,8	0,1	2,1	1,0	26,9	0,8
n. Na ₂ SO ₄	3,4	0,4	10,5	0,1	2,4	1,2	35,3	1,2
n. Na ₂ CO ₃	3,6	0,6	14,9	0,12	2,6	1,3	36,1	1,3

Die Ausbeuten der Seitenkettenoxydation sind an Platinanoden durchweg geringer zugunsten der Kernoxydation, die ihrerseits mit abnehmendem Säuregrad wächst. Der amorphe braune Stoff wird an Platinanoden fast nicht gebildet.

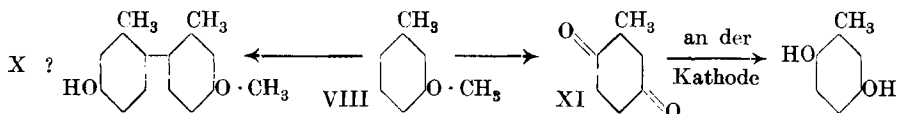
Beim Vergleich der Wirkung der intensiver oxydierenden Platinanoden und der Bleidioxidanoden sowie des Erfolgs gesteigerter Stromdichte kommt man zum Schluss, dass die Kernoxydation am schwierigsten zu vollziehen ist, und dass gerade sie als spezifischer Effekt der elektrochemischen Oxydation erscheint.

In der Tat lässt sich leicht zeigen, dass zwar pulvriges Bleidioxyd bei 30- bis 40-stündigem Kochen am Rückfluss p-Kresol-methyläther in verdünnter Schwefelsäure rein chemisch oxydiert, aber, soviel wir feststellen konnten, ausschliesslich an der Seitenkette. Vielleicht sind die guten Ausbeuten der Seitenkettenoxydation an Bleidioxidanode wenigstens teilweise einer rein chemischen Wirkung zu verdanken.

Es sei hier noch daran erinnert, dass bei der elektrochemischen Oxydation des p-Kresols keine Andeutung eines Angriffs der Seitenkette zu beobachten ist. Erst die Verstopfung des Phenolhydroxyls durch Methyl ermöglicht einen derartigen Oxydationsverlauf.

3. m-Kresol-methyläther¹⁾ (VIII).

Sowohl die Anordnung der Oxydationsversuche als die Aufarbeitung der Produkte war im wesentlichen völlig analog dem Verfahren beim p-Kresol-methyläther. Das Ergebnis ist aber ein durchaus verschiedenes, indem kein Angriff der Seitenkette eintritt. Das zur Methoxylgruppe p-ständige Wasserstoffatom ist so beweglich, dass der anodische Sauerstoff seine Wirkung vornehmlich auf diese Stelle richtet, und teilweise Toluchinon (IX), teilweise einen (allerdings nicht ganz rein isolierten) Monomethyläther des m-Dikresols (X) erzeugt.



¹⁾ Von Dr. F. Raschig bezogen, Sdp. 177°.

Der Elektrolyt wird durch Ausziehen mit Äther vom unveränderten Ausgangsmaterial und von einem Teil der Produkte befreit; das Ätherextrakt wird hierauf der Destillation unterworfen.

In der wässrigen Lösung, um diese gleich zu erledigen, findet man dann noch Methylalkohol, Toluhydrochinon (das in Wasser sehr leicht löslich ist und grossenteils erst nach starkem Einengen in Äther geht) und, nach Entfernung der Sulfationen, Bernsteinsäure.

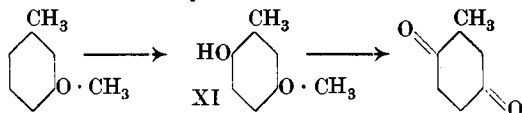
Das Ätherextrakt gibt an Bisulfit nichts ab; es besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Bei der Destillation im Vakuum erhält man, nach steigenden Siedepunkten geordnet, unverbrauchtes Ausgangsmaterial (55—60° unter 12 mm Druck); Toluchinon (65—70°, 12 mm), das nach der Reinigung durch Sublimation bei 68—69° schmolz und mit Schwefeldioxyd Toluhydrochinon vom Smp. 124° ergab; Toluchinhydrone (gegen 150°, violette, messingglänzende Nadeln; Toluhydrochinon (von 155—180° übergehend), erstarrt sofort zu weissen Nadeln; ein zähflüssiges rotes Öl neben empyreumatischen Dämpfen (200—260°), das sich beim langen Stehen trübt; ein schwarzer, spröder Destillations- und Zersetzungsrückstand, der sich in Alkali löst und dadurch seinen Phenolcharakter verrät.

Das Toluhydrochinon siedete bei wiederholter Destillation bei 172—178° unter 12 mm Druck und krystallisierte aus Benzol oder Toluol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Smp. 124°, welche die charakteristischen Farbenreaktionen zeigten.

0,1008 gr Subst. gaben 0,2501 gr CO₂ und 0,0572 gr H₂O

C ₇ H ₈ O ₂	Ber. C 67,74	H 6,45%
	Gef. „ 67,68	„ 6,35%

Aus den Mutterlaugen der Krystallisation aus Benzol wurde einmal ein weisser Körper vom Smp. 70,5—71° gefasst. Vielleicht handelt es sich um den Toluhydrochinon-monomethyläther (XI) vom Smp. 72° von *R. Nietzki*¹⁾, der ein wichtiges Bindeglied zwischen m-Kresol-methyläther und Toluchinon wäre.



Aus den zwischen 200—260° siedenden Anteilen liess sich nach wiederholtem Auskochen mit dest. Wasser durch erneute Destillation eine Fraktion vom Sdp. 230—235° (unter 12 mm Druck) ausscheiden, die nach Elementaranalyse und Methoxylbestimmung dem m-Dikresol-monomethyläther (X) nahekommt.

0,1948 gr Subst. gaben 0,5523 gr CO₂ und 0,1240 gr H₂O

0,3955 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,4158 gr AgJ

C ₁₅ H ₁₆ O ₂	Ber. C 78,91	H 7,06	CH ₃ O 13,58%
	Gef. „ 77,35	„ 7,12	„ 13,85%

Der Körper war nicht zum Krystallisieren zu bringen, und trotz wiederholter Versuche mit grossen Substanzmengen gelang es auch nicht,

¹⁾ A. 215, 165 (1882).

durch Destillation eine weitere Reinigung herbeizuführen, da sich dabei stets ein Teil zersetzt. Vermutlich stecken noch Ditolyldichinonderivate (Abschnitt 5) in dem Gemisch.

Was endlich die Ausbeuten an Bleidioxidanoden betrifft, so bewegt sich diejenige des Toluhydrochinons um 30% und erhebt sich bei der niedrigen Stromdichte von 0,0003 Amp./cm² bis auf 35%; die Ausbeute an Dikresolen erreicht, grade im Gegensatz dazu, ihr Maximum von 19,3% mit 0,033 Amp./cm², bei einer viel höheren Stromdichte, wobei auch die nicht destillierbaren Rückstände mit 54,9% im Höhepunkt angelangt sind; nur an Platinanoden lässt sich diese Ausbeute noch steigern.

Da m-Kresol-methyläther auch beim 40-stündigen Kochen mit Bleidioxid und verdünnter Schwefelsäure zu Toluhydrochinon oxydiert wird, so ist die besondere Wirkung der elektrochemischen Oxydation die Bildung gerade jener höhersiedenden oder bei der Destillation sich zersetzenden Stoffe, deren Charakterisierung uns einstweilen nicht gelungen ist.

4. o-Kresol-methyläther¹⁾ (XII).

Die anodische Oxydation an Bleidioxidanoden in 0,5-n. Schwefelsäure mit 0,003 Amp./cm² ergab

- a) Methylalkohol,
- b) Toluhydrochinon,
- c) zähflüssiges Öl vom Sdp. 190—280° unter 12 mm,
- d) schwarzen, spröden Destillationsrückstand, in Alkali löslich.

Die Fraktion c) gibt bei der Methoxylbestimmung Werte, die wieder nahe an die für einen o-Dikresol-monomethyläther (XIII) berechneten reichen. Durch Entmethylieren einer grösseren Portion des zähflüssigen Destillats gelang schliesslich die Abscheidung flacher, glänzender Blättchen, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, den Smp. 156° aufweisen; sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv blaugrüner Farbe. Es liegt somit das o-Dikresol (XIV) von Geuther²⁾ vor.

21,900 mgr Subst. gaben 62,885 mgr CO₂ und 12,640 mgr H₂O

25,630 mgr Subst. gaben 72,050 mgr CO₂ und 14,370 mgr H₂O

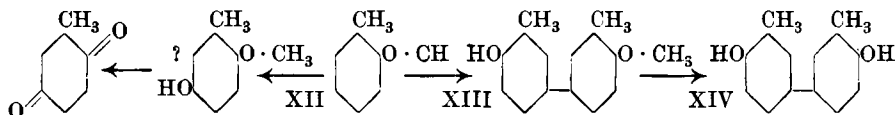
C ₁₄ H ₁₄ O ₂	Ber. C 78,51	H 6,59%
	Gef. „ 78,34; 78,20	„ 6,46; 6,40%

Gelegentlich krystallisiert etwas o-Dikresol (nicht ein Äther desselben!) aus der Fraktion von 185—200° der elektrochemischen Oxydationsprodukte aus, indem die Entmethylierung hier leichter zu verlaufen scheint.

¹⁾ Dargestellt aus o-Kresol mit Hilfe von Dimethylsulfat; Sdp. 170—172°.

²⁾ B. 21, 749 (1888); er gibt den Smp. 161° an; Hobbs, B. 21, 1067 (1888), 157°; J. H. C. Winston, Am. 31, 119 (1904), 155°; Fichter und Ackermann, Helv. 2, 595 (1919), 161°. Bei nicht zu raschem Erhitzen beobachtet man das Schmelzen bei 156°.

Der Elektrolysenverlauf entspricht somit folgendem Schema:



Die Ausbeute an Toluhydrochinon bewegt sich bei der angegebenen Stromdichte um 20%, diejenige der Dikresolfraction um 28%, und die der nicht destillierbaren Rückstände um 47%. Durch Steigerung der Stromdichte auf 0,033 Amp./cm² kommt man bis zu 55% Ausbeute an Rückstand mit Bleidioxydanoden, und über 60% mit Platinanoden.

5. Elektrochemische Oxydation des Toluhydrochinons und seiner Äther.

Sowohl beim m-Kresol-methyläther als beim o-Kresol-methyläther ist die Dikresolfraction ein Gemisch verschiedener Körper, und bei beiden machen die nicht destillierbaren Rückstände einen verhältnismässig grossen Anteil aus. Gerade in diesen Portionen stecken aber offenbar die Stoffe, die als spezifisch elektrochemische Oxydationsprodukte unser Hauptinteresse beanspruchen. Vielleicht enthalten die höchsten Fractionen als schwer destillierbare Bestandteile Oxydationsprodukte aus dem reichlich gebildeten Toluhydrochinon, indem dieses seinerseits eine Kernverknüpfung erleidet.

Kernverknüpfungen bei Toluhydrochinon und seinen Abkömmlingen sind von *R. Nietzki*¹⁾ und von *K. Brunner*²⁾ durch chemische Oxydationsmittel erzielt worden; sie lassen sich elektrochemisch ebenfalls verwirklichen.

a) Anodische Oxydation von Toluhydrochinon.

3 Teile Toluhydrochinon werden in 15 Teilen Eisessig unter Zusatz von 2 Teilen konz. Schwefelsäure gelöst und mit etwa 10 Teilen Wasser verdünnt; die Lösung kommt in ein dünnwandiges Becherglas, und wird mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Die Platindrahtnetzanode schmiegt sich der Becherglaswand an; ein wirksamer Rührer sorgt für gute Zirkulation. Bei einer Anodenstromdichte von 0,02 Amp./cm² erhält man unter sorgfältiger Kühlung nach etwa einer Stunde schwarze Flocken eines Chinhydrons, die auf einem Filter gesammelt werden; die Elektrolyse wird darauf in halbstündigen Perioden unter jedesmaliger Filtration fortgesetzt. Das erhaltene Chinhydron wird durch Erwärmen mit alkoholischer Ferrichloridlösung zum Ditolyl-dichinon (XV) oxydiert, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln bildet, die (auf einer Quecksilberoberfläche) bei 173° schmelzen (*Brunner* fand im Röhrchen den Smp. 163°, aber die eintretende Dunkel-färbung macht die Beobachtung unsicher).

¹⁾ B. 21, 1278 (1878); A. 215, 160 (1882).

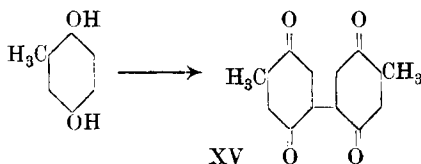
²⁾ M. 10, 174 (1889).

18,850 mgr Subst. gaben 48,120 mgr CO₂ und 7,075 mgr H₂O

21,700 mgr Subst. gaben 55,510 mgr CO₂ und 8,415 mgr H₂O

C₁₄H₁₀O₄ Ber. C 69,42 H 4,13%
 Gef. „ 69,65; 69,78 „ 4,20; 4,26%

Die Ausbeute an Ditolyl-dichinon ist bescheiden; der Körper kann überhaupt nur gefasst werden infolge der Schwerlöslichkeit des betreffenden Chinhydrons.



b) Oxydation von Tolhydrochinon-dimethyläther.

2 Teile Tolhydrochinon-dimethyläther werden in 24 Teilen Eisessig gelöst, mit 20 Teilen Wasser verdünnt, und zur Erhöhung des Leitvermögens mit etwas konz. Schwefelsäure versetzt. Hierauf wird an einer Platindrahtnetzanode mit 0,01—0,02 Amp./cm² elektrolysiert, während ein rotierender Zinnkolben die Kathode bildet. Der Elektrolyt färbt sich dunkel-rotbraun und scheidet bald schwarz-violette Schüppchen auf der Anode aus; nach je 30 Minuten wurde die Elektrolyse unterbrochen und das Produkt gesammelt. Dasselbe erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als ein Gemisch von haarfeinen, violetten Nadeln eines Chinons und weissen, derberen Krystallen eines Äthers. Durch Reduktion mit wässrigem Ammoniumsulfid wurde alles entfärbt, und dann aus Alkohol krystallisiert: hiebei erschienen zuerst die farblosen Nadelchen des Äthers vom Smp. 135° und nach starkem Einengen ein etwas rötliches Krystallpulver eines Hydrochinons vom Smp. 170°.

Die farblosen Nadelchen wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, schmolzen dann bei 135—136°, und erwiesen sich als Tetramethoxy-ditolyl (XVI). Der Körper ist von *K. Brunner* durch Methylierung von Tetraoxy-ditolyl dargestellt worden (Smp. 129°).

19,970 mgr Subst. gaben 52,150 mgr CO₂ und 12,720 mgr H₂O

20,530 mgr Subst. gaben 53,865 mgr CO₂ und 13,040 mgr H₂O

0,0838 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,2561 gr AgJ

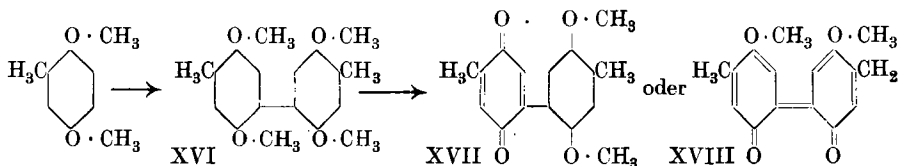
C₁₃H₂₂O₄ Ber. C 71,49 H 7,34 CH₃.O 40,96%
 Gef. „ 71,24; 71,50 „ 7,24; 7,11 „ 40,36%

Der Schmelzpunkt des leichter löslichen Hydrochinons stieg nach dem Umkrystallisieren aus Toluol auf 173°; es handelt sich um das Dimethoxy-ditolyl-hydrochinon, das durch Oxydation leicht in das entsprechende Dimethoxy-ditolyl-chinon übergeht, lange, feine verfilzte, violett-graue Nadeln vom Smp. 153°, leicht löslich mit dunkelgelbroter Farbe in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig.

0,1386 gr Subst. gaben 0,3591 gr CO₂ und 0,0756 gr H₂O

0,0801 gr Subst. gaben nach *Zeisel* 0,1361 gr AgJ

C₁₆H₁₆O₄ Ber. C 70,56 H 6,06 CH₃ · O 22,78%
 Gef. „ 70,69 „ 6,10 „ 22,43%



Von den in Betracht kommenden Formeln XVII und XVIII des Dimethoxy-ditolyl-chinons bevorzugen *R. Nietzki* und *R. Bernard*¹⁾ die unsymmetrische XVII; sie scheint uns freilich im Widerspruch zu stehen zu der von *Nietzki*²⁾ selbst gefundenen Darstellung des Dimethoxy-ditolyl-chinons durch Oxydation des flüssigen Monomethyläthers des Toluhydrochinons. Unsere Formeln XVII und XVIII unterscheiden sich noch in einem weiteren Punkt von den von *Nietzki* aufgestellten, indem er die Kernverknüpfung in m-Stellung zur Methylgruppe annimmt, während uns die p-Stellung wahrscheinlicher dünkt.

Das wesentliche Ergebnis unserer elektrochemischen Oxydationsversuche an Toluhydrochinon und an Toluhydrochinon-dimethyläther ist die Erkenntnis, dass Toluhydrochinon an der Anode zu Derivaten des Ditolyl-dichinons oxydiert werden kann, durch deren Vorhandensein die Schwierigkeit der Isolierung reiner Dikresolderivate und die Schwerflüchtigkeit der höhersiedenden Fraktionen aus oxydiertem m- und o-Kresol-methyläther vermutlich zu erklären sind. Es ist natürlich schwer zu übersehen, ob Biderivate aus intermediär auftretenden Toluhydrochinon-monomethyläthern oder solche aus Toluhydrochinon entstehen, und wie die Gegenwart von unangegriffenem Kresol-monomethyläther oder von Dikresolderivaten die Löslichkeit und Beständigkeit der vierfach hydroxylierten Ditolylabkömmlinge beeinflusst.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1924.

¹⁾ B. 31, 1334 (1898).

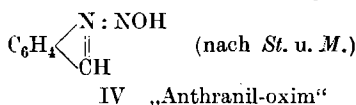
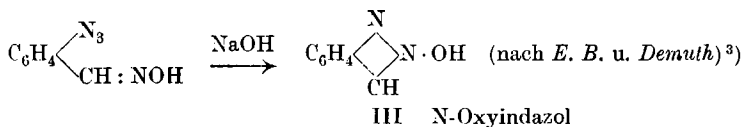
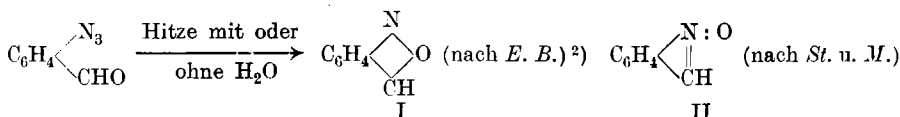
²⁾ A. 215, 166 (1882).

Notiz zur Formel des Anthranils

von E. Bamberger.

(26. II. 24.)

Ich erblicke in der von *Staudinger* und *Miescher*¹⁾ vorgeschlagenen Nitronformel II keinen Vorzug, sondern eher gewisse Nachteile gegenüber dem Symbol I. Erstere bringt die offensichtlich vorhandene Analogie im Verhalten des o-Azidobenzaldehyds und seines Oxims nicht zum Ausdruck:



Die zuletzt stehende Formel des „Anthranil-oxims“ findet sich zwar nicht bei *Staudinger* und *Miescher*, die ihre Anthranilformel nur kurz und beiläufig erwähnen, ergibt sich aber als Folge dieser, obwohl jenes Oxim eine ziemlich starke, in Kaliumbicarbonatlösung lösliche Säure ist. Auch sollte sich ein Nitron-oxim IV aus Hydroxylamin und Anthranil (von der Struktur II) darstellen lassen, während eine Reihe anderer Oxime, nicht aber das nach *Staudinger* und *Miescher* zu erwartende gefunden wurde⁴⁾. Nitrone werden durch Hydroxylamin oximiert. Die Bildung eines violettbraunen, ätherlöslichen (wohl innerkomplexen) Ferrisalz in alkalischer Lösung⁵⁾ ist beim N-Oxyindazol (i. e., auch dortige Note 4) nicht befremdend, eher bei einem nach *Staudinger* und *Miescher* formulierten Nitron-oxim. Die Beständigkeit des Anthranils gegen Säuren sowie gegen Zinn und kochenden Eisessig oder Aluminiumamalgam⁶⁾ spricht m. E. ebenfalls nicht für das Vorhandensein eines Nitrons mit dem Vierring der Formel II. Nitrone werden leicht zu *Schiff*'schen Basen reduziert.

¹⁾ Helv. **2**, 555 (1919).

²⁾ B. **34**, 3874 (1901); **36**, 828 (1903).

³⁾ B. **35**, 1885 (1902); s. a. **34**, 4016 (1901).

⁴⁾ B. **34**, 4015 (1901).

⁵⁾ B. **35**, 1886 (1902); **55**, 3374 (1922).

⁶⁾ B. **42**, 1723 (1909); **43**, 127 (1910); **36**, 3653—3657 (1903); **39**, 4263 (1906).

Diese Bemerkungen über Beständigkeit beziehen sich auch auf die Anthroxansäure, von der ich nachgewiesen zu haben glaube, dass sie die Iz-Carbonsäure des Anthranils ist¹⁾. Anthroxansäure ist nicht nur gegen Zinn und Eisessig recht widerstandsfähig, sondern wird auch von Wasser bei 140° und verd. Schwefelsäure bei 160° nicht oder nur in beschränktem Mass bei längerem Erhitzen zersetzt, was ich früheren Bemerkungen²⁾ hinzufüge. Auch gegenüber einer mit nur wenig Wasser (vielleicht auch gar nicht?) verdünnten „konz.“ Schwefelsäure scheint Anthroxansäure bei gewöhnlicher Temperatur von bemerkenswerter Resistenz zu sein³⁾.

Ich benütze die Gelegenheit zu der nachträglichen Bemerkung, dass sich o-Aminobenzaldehyd nicht nur mit Sulfopersäure⁴⁾, sondern auch mit Perhydrol bei Zimmertemperatur zu Anthranil oxydieren lässt.

Kurhaus Cademario bei Lugano, Februar 1924.

¹⁾ B. **40**, 1660, 1664 (Nomenclatur 1674); 1708, 1711 (1909); **43**, 123, 126 (1910) und besonders J. pr. [2] **81**, 254—260 [1910]).

²⁾ J. pr. [2] **81**, 257—259 (1910).

³⁾ B. **42**, 1709 (1909).

⁴⁾ B. **36**, 830 (1903).

Errata.

Helv. **4**, 413, la note au bas de la page est à tracer.

Helv. **7**, S. 521, Zeile 21 und 25 von oben und S. 524, Zeile 2 von unten lies: Aceto-1-bromglucose, statt Aceto-1,6-dibromglucose.

Helv. **7**, S. 526, Zeile 13 von oben lies: 1-Methyl-glucosido-6-trimethylammoniumbromid, statt 1-Methyl-glucosido-5-trimethylammoniumbromid.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1923.

Novembre.

274. *Abelin (J.)*. Beiträge zur Kenntnis der physiologischen Wirkung der proteinogenen Amine. Über die lokalanästhetischen und narkotischen Wirkungen des Phenyläthylamins und einiger seiner Derivate. Bern. Physiol. Inst. d. Univ. — Bio. Z. **141**, 458.
275. *Acklin (Oskar)*. Die Rolle der Bakterien bei der Milchsäuregärung der Glucose durch Peptone. Zürich. Hygien.-bakteriol. Inst. d. Techn. Hochschule. — Bio. Z. **141**, 70; **142**, 117, 351.
276. *Benziger (Walter)*. Fluorbestimmung in normalen und kariösen Zähnen. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
277. *Debrunner (Paul)*. Studien über die spezifische Wärme von Koks und einigen Kohlenstoffmodifikationen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Schläpfer).
278. *Debye (P.)* und *Hückel (E.)*. Zur Theorie der Elektrolyse. Das Grenzesetz für die elektrische Leitfähigkeit. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **24**, 305.
279. *Dettwyler (Willy)*. Beitrag zur katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd zu Formaldehyd. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
280. *Dürst (Nicolas)*. Contribution à l'étude du dosage du cuivre et de la séparation de cet élément d'avec le cadmium. Thèse. Genève (Prof. Wenger).
281. *Enderlin (Florian)*. Beitrag zur katalytischen Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden. Synthese des Sebacinsäuredialdehyds. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
282. *Felix (Friedrich)*. Darstellung von Ketenen. Polymerisation und neue Anlagerungsreaktionen des Dimethylketens. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
283. *Fellenberg (Th. v.)*. Untersuchungen über den Jodstoffwechsel. Versuche mit physiologischen Jodmengen beim Erwachsenen. Bern. Lab. d. Gesundheitsamtes. — Bio. Z. **142**, 246.
284. *Fellenberg (Th. v.)*. Untersuchungen von jodierten Salzen. Bern. Lab. d. Gesundheitsamtes. — Bio. Z. **142**, 263; Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 305.
285. *Flütsch (Christian)*. Eine Synthese von Dialdehyden. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
286. *Fritsch (Jakob)*. Über die Konstitution des Kautschuks. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
287. *Günther (Paul)*. Beiträge zur Methodik der quantitativen Blutzuckerbestimmung. Diss. Univ. Zürich (Dr. Herzfeld).
288. *Guye (Ph. A.)*. Contributions à l'étude des causes d'erreur affectant les déterminations de poids atomiques. Genève.
289. *Haugseth (Enok Ragnvald)*. Zur Kenntnis der natürlichen Chryszin-Derivate. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
290. *Henri (Victor)*. Structure des molécules et spectres d'absorption des corps à l'état de vapeur. Zürich. — C. R. **177**, 1037.

291. *Hollo (Geza)*. Über die Einwirkung von Oxalsäure und substituierter Oxalsäure auf Cellulose. Diss. Lausanne.
292. *Jung (A.)*. Über die Löslichkeit der Harnsäure und ihrer Salze. Basel. Univ. — Klin. Wochenschr. **2**, 1889.
293. *Kägi (Hans)*. Beitrag zur rhythmischen Kristallisation. Basel. — Kolloid-Zeitschr. **33**, 284.
294. *Kuile (Johanna Ida ter)*. Über stickstoffhaltige Derivate der Glucose. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
295. *Lauber (Max)*. Cystinbestimmungen im Eiweiss und in dessen peptischen und tryptischen Verdauungsflüssigkeiten. Diss. Zürich (Dr. Herzfeld).
296. *Lüthy (A.)*. Absorptionsspektren im Ultravioletten von ungesättigten Verbindungen. Dampfspektren von Acrolein, Crotonaldehyd und Glyoxal. Zürich. Physikal.-chem. Inst. d. Univ. — Z. ph. Ch. **107**, 285, und Diss. Univ. Zürich (Prof. Henri).
297. *Marfurt (Emile)*. Contribution à la recherche de minimales quantités d'arsenic et de la teneur normale en arsenic dans le corps humain. Thèse. Neuchâtel (Prof. Billeter).
298. *Meuly (Walter)*. Über den Einfluss der Sulfogruppe in Azofarbstoffen. Qualitativ-spektroskopische Untersuchung ihres Einflusses auf die Farbe. Über einige direktfärbende Trisazofarbstoffe. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Fierz).
299. *Montmollin (Fernand de)*. Etude sur la formation du noir d'aniline. Couleurs d'absorption de second ordre. Thèse. Lausanne (Prof. J. Piccard).
300. *Oehrli (Hans Armin)*. Über quantitative Mikrosublimation von Coffein und Theobromin und die Alkaloidbestimmung bei Purindrogen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
301. *Pens (Moses)*. Über die Untersuchung von Rhodankalium im Speichel. Diss. Bern (Prof. Lüscher).
302. *Piccard (Jean)* und *Dardel (J. H.)*. Eine Anwendung des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes. Lausanne. Org.-chem. Lab. d. Univ. — B. **56**, 2253.
303. *Rosenthaler (L.)*. Beobachtungen an Stärkekörnern. Bern. — Schw. Ap.-Z. **61**, 654.
304. *Saurer (Hellmut)*. Zur Kenntnis der Naphtoxindogenide. Diss. Bern (Prof. Tambor).
305. *Silbermann (Hugo)*. Beitrag zur Reaktionsfähigkeit des o-substituierten phenolischen Hydroxyls. Diss. Bern (Dr. Zetzsche).
306. *Staub (Max)*. Zur Kenntnis des Inulins und des Kylan's. Zur Kenntnis des Tannins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
307. *Trujillo Venegas (Carlos)*. Brèves considérations sur l'urobiline et sa recherche dans l'urine par le sulfate de cuivre et le chloroforme. Thèse. Genève (Prof. Humbert).
308. *Wältli (Alfons)*. Zur Kenntnis der Stärke. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
309. *Weber (L.)*. Die Struktur von Zinkoxyd. Zürich. — Z. Kr. **57**, 398.
310. *Winterstein (E.)* und *Huppert (O.)*. Beiträge zur Kenntnis der Stickstoffverbindungen des Magerkäses. Zürich. Agr.-chem. Lab. d. T. H. — Bio. Z. **141**, 193.
311. *Wyss (Ed.)*. Recherches sur la teneur du sang en calcium. Thèse. Genève (Prof. Kummer).
312. *Zellweger (August)*. Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Mörtelbildung. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
313. *Balavoine (P.)*. Détermination de l'extrait sec des liqueurs. Genève. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 328.

Décembre.

314. *Bamberger (Eug.)* und *Brun (Jos.)*. Studien über Arylazide. Umwandlung p-methylierter Arylazide in Homologe des Hydrochinons bei Ab- und Anwesenheit von Phenol. Zürich. Anal.-chem. Lab. d. Polytechn. — Helv. **6**, 935.
315. *Bamberger (Eug.)* und *Brun (Jos.)*. Studien über Arylazide. Umwandlung p-methylierter Arylazide in Iminochinole und Chinole. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — Helv. **6**, 942.
316. *Baur (Emil)* und *Büchi (P.)*. Versuche zur Photolyse der Kohlensäure. Zürich. Physikal.-chem. Inst. d. T. H. — Helv. **6**, 959.
317. *Bieler (A.)*. Die Bestimmung von Kohlensäure in der Luft. Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. — Ch. Z. **47**, 893.
318. *Chatelan (Justin)*. Etude des variations de concentration dans l'écume. Contribution à l'étude des métaux. Thèse. Lausanne (Prof. Dutoit).
319. *Cherbuliez (Emile)*. Sur la détermination du degré de dissociation d'un électrolyte binaire par l'étude de sa conductibilité. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — J. ch. phys. **20**, 464.
320. *Dardel (Jean Henri)*. Über die Sulfonium-Basen, welche sich vom Thiodiphenylamin und analogen Verbindungen ableiten. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
321. *Eder (R.)* und *Widmer (C.)*. Untersuchungen über Derivate des β -Methylanthrachinons. Synthese des Frangula-Emodins. Zürich. Pharmazeut. Inst. d. Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 966.
322. *Ephraïm (Fritz)*. Zur Kenntnis der Tripelsalze. Bern. Anorg. Lab. d. Univ. — Helv. **6**, 920.
323. *Ephraïm (Fritz)* und *Mosimann (Paul)*. Über Doppelhalogenide von Kobaltien. Bern. Anorg. Lab. d. Univ. — Helv. **6**, 1112.
324. *Fierz-David (Hans Eduard)* und *Braunschweig (Maurice)*: Über die Naphthylamindisulfosäuren 2, 5, 7 und 2, 6, 8. Zürich. Org.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 1146.
325. *Fierz-David (Hans Eduard)* und *Hasler (Armin W.)*. Über die Disulfuration des Naphthalins. Zürich. Org.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 1133.
326. *Fioroni (Walter)*. Verbrennungswärmen von Kohlenhydraten. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
327. *Graf (Hans)*. Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und lokalanästhesierender Wirkung bei N-alkylierten Leucinolestern der p-Aminobenzoësäure. Zürich. Pharmacol. Inst. d. Univ. — Arch. exper. Pathol. **99**, 315 und Diss. Univ. Zürich (Prof. Cloetta).
328. *Hess (W. R.)*. Viscosimetrische Untersuchungen an lyophilen Kolloiden. Zürich. Physiol. Inst. d. Univ. — R. **42**, 1097.
329. *Horlacher (Ernst)*. Die Reduktion der Carbonsäure- und Aminocarbonsäureester mit Natrium und Alkohol. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
330. *Jungkunz (Robert)*. Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Ammoniak-Terpentinölwaschmitteln. Basel. — Seifensieder-Ztg. **50**, 511.
331. *Karrer (P.)*. Über die Konfiguration von Aminosäuren. Zürich. Chem. Lab. d. Univ. — Helv. **6**, 957.
332. *Karrer (P.)*, *Gränacher (Ch.)* und *Schlosser (A.)*. Zur Kenntnis der Diketopiperazin-derivate. Zürich. Chem. Lab. d. Univ. — Helv. **6**, 1108.

333. *Karrer (P.), Horlacher (E.), Locher (F.) und Giesler (M.)*. Über proteinogene Amino-alkohole und Choline. Zürich. Chem. Lab. d. Univ. — Helv. **6**, 905.
334. *Karrer (P.), Widmer (Rosa) und Staub (Max)*. Über türkisches Tannin. Zürich. Chem. Lab. d. Univ. — A. **433**, 288.
335. *Kehrmann (F.) und Buerle (Alexander van)*. Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe. Synthesen unter Verwendung von Chlor-1-dinitro-2,4-naphthalin. Lausanne. Org. Lab. d. Univ. — B. **56**, 2385.
336. *Kehrmann (F.) und Buffat (Ch.)*. Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe. Über räumliche Beeinflussung bei der Kondensation der Oxychinone mit o-Diaminen. Lausanne. Org. Lab. d. Univ. — B. **56**, 2390.
337. *Kehrmann (F.) et Buffat (Charles)*. Note sur quelques matières colorantes dérivées du dibiphénylène-éthène. Lausanne. Lab. d. ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 955.
338. *Kehrmann (F.) und Cordone (B.)*. Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe. Über die Farbe der einfachen Chinon-imine. Lausanne. Org. Lab. d. Univ. — B. **56**, 2398.
339. *Kehrmann (F.) et Jequier (Gérald)*. Constitution de l'éther monométhylque de la dinitro-hydroquinone de Weselsky et Benedict. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 949.
340. *Kehrmann (F.) und Klopfenstein (Werner)*. Quelques remarques sur l'action de l'acide nitrique sur le dérivé diacétylé de l'hydroquinone. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 952.
341. *Kehrmann (F.) und Klopfenstein (Werner)*. Neue Synthesen in der Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe. Synthesen der Induline 3 B und 6 B. Lausanne. Org. Lab. d. Univ. — B. **56**, 2394.
342. *Kehrmann (F.) et Sandoz (Maurice)*. Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption. Lausanne. Ecole de ch. de l'Univ. — Helv. **5**, 982.
343. *Kohlschütter (V.) und Krähenbühl (E.)*. Zur Morphologie fester Reaktionsschichten an Metallen. Bern. Anorg. Lab. d. Univ. — Z. El. Ch. **29**, 570.
344. *Mahal (Andreas)*. Über β -Indolderivate. Diss. Univ. Zürich (Dr. Gränacher).
345. *Mellet (R.)*. Combustibilité des films cinématographiques et explosion du Cinéma-Palace de Montreux. Lausanne. — Bull. de la Soc. vaudoise des Sc. nat. **55**, 101.
346. *Meuly (Walter)*. Über den Einfluss der Sulfogruppe auf die Farbe von Azofarbstoffen. Zürich. Chem.-Techn. Lab. d. Techn. Hochschule. — Helv. **6**, 931.
347. *Müller (Hans)*. Eine titrimetrische Mikromethode zur Bestimmung des Natriums. Basel. Physiol.-chem. Anstalt d. Univ. — Helv. **6**, 1152.
348. *Müller (Wilhelm)*. Die Bestimmung der Radioaktivität im Wasser. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **14**, 315.
349. *Piccard (Jean)*. L'influence de l'acide oxalique sur la formation du noir d'aniline. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 1029.
350. *Piccard (Jean)*. La formule de constitution du peroxyde de baryum. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 1036.
351. *Piccard (Jean) et Buffat (Charles)*. Détermination quantitative du fluor dans les composés organiques. Lausanne. Lab. d. ch. org. de l'Univ. — Helv. **6**, 1047.

352. *Piccard (Jean) et Montmollin (Fernand de)*. Couleurs d'absorption de second ordre. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1011.
353. *Piccard (Jean) et Montmollin (Fernand de)*. Réaction qualitative des halogènes dans les corps organiques. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1020.
354. *Piccard (Jean) et Montmollin (Fernand de)*. La formation du noir d'aniline, une réaction bimoléculaire. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1021.
355. *Piccard (Jean) et Oppenheim (Edgard)*. La réduction de la chryisine. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1009.
356. *Piccard (Jean) et Thomas (Edouard)*. Electroisomérisation. La formule de constitution de l'acide hyposulfureux et le véritable acide thiosulfurique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1032.
357. *Piccard (Jean) et Thomas (Edouard)*. La réduction de l'acide azothydrique. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1039.
358. *Piccard (Jean) et Thomas (Edouard)*. Ions colorés et couleurs des sels. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1040.
359. *Piccard (Jean) et Thomas (Edouard)*. Métaux catalytiques. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1044.
360. *Piccard (Jean) et Thomas (Edouard)*. Remarques sur la solubilité du sulfure de cadmium. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — *Helv.* **6**, 1046.
361. *Pictet (Amé) et Gaulis (Madeleine)*. Über das Lignin und seine Beziehungen zur Kohle. Genf. Lab. f. org. Ch. d. Univ. — *Brennstoff-Chemie* **4**, 372.
362. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Senfes, Tafelsenfes und anderer Senfpräparate. Basel. — *Mitt. Lebensmittelunters.* **14**, 334.
363. *Rehsteiner (Karl)*. Eiweisskrystalle in den Nieren. Bern. Univ. — *Zentralbl. allg. Pathol.* **33**, 449.
364. *Rosenthaler (L.) und Abelmann (A.)*. Quecksilberverbindungen von Purinderivaten. Bern. — *Ber. dtsh. Pharm. Ges.* **33**, 186.
365. *Rupe (Hans) und Courvoisier (Carl)*. Die Rotationsdispersion einiger homologer Methylencampher-Derivate. Basel. *Anst. f. org. Ch.* — *Helv.* **6**, 1049.
366. *Rupe (Hans) und Schärer (Margrit)*. Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher. Basel. *Anst. f. org. Ch.* — *Helv.* **6**, 1072.
367. *Ruzicka (L.)*. Bemerkungen zur Abhandlung von S. Nametkin über Untersuchungen auf dem Gebiete der Campher- und Camphenylonreihe. Zürich. *Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.* — *A.* **434**, 217.
368. *Ruzicka (L.) und Meyer (Jules)*. Höhere Terpenverbindungen. Über die gelinde Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Abietinsäure. Zürich. *Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.* — *Helv.* **6**, 1097.
369. *Ruzicka (L.), Schinz (H.) und Meyer (Jules)*. Höhere Terpenverbindungen. Zur Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure und über den dehydrierenden Abbau in der Abietinsäurereihe. Zürich. *Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.* — *Helv.* **6**, 1077.
370. *Sommer (Hermann)*. Versuche aus der Phenylalanin-Reihe. Diss. Univ. Zürich (Dr. Waser).
371. *Stahel (Ernst)*. Über die ersten Glieder der Actinium-Reihe. Prom.-Arbeit d. Techn. Hochschule Zürich (Prof. A. Piccard).
372. *Tschirch (A.) und Lüdy (F. jun.)*. Über den Stocklack. Bern. Pharmazeut. Inst. d. Univ. — *Helv.* **6**, 994.

1924.

Janvier.

1. *Fanconi (G.)*. Studien über die Serumlipase. Zürich. Univ. — Fermentforschung **7**, 307.
2. *Fierz-David (H.)*. Operationen der Farbenchemie. 3. Aufl. (Berlin) Zürich.
3. *Fierz-David (Hans Eduard)* and *Müller (Walter)*. Camphorylcarbamates and their physiological Action. Zürich. Techn. High School. — Soc. **125**, 26.
4. *Huber (A.)*. Die chemische Natur des Cassius'schen Purpurs. Zürich. — Physikal. Zeitschr. **25**, 45.
5. *Jungkunz (Rob.)*. Methoden für die indirekte Bestimmung der Fettsäuren in Seifen. Basel. — Seifensieder-Ztg. **51**, 149, 165, 182.
6. *Krauer (Carl)*. Über Kondensationsprodukte aus Hemipinsäureanhydrid und einigen Phenoläthern und ihre Überführung in Anthracenderivate. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
7. *Niggli (Paul)*. Krystallisation und Morphologie des rhombischen Schwefels. Zürich. — Z. Kr. **58**, 490.
8. *Panchaud (L.)*. Un malentendu à propos de la formule de Fleischmann. Genève. Lab. cantonal d'analyses. — Le lait **3**, 777.
9. *Patry (Raymond J.)*. Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Thèse. Genève (Prof. Briner).
10. *Rosenthaler (L.)*. Kleine mikrochemische Beiträge. Mikrochemischer Nachweis von SO_4'' als Silbersulfat. Bern. — Mikrochemie **1**, 47.
11. *Rosenthaler (L.)* und *Mosimann (Max)*. Studien über die natürliche chemische Form der Alkaloide. Über das gemeinsame Vorkommen von Alkaloiden und Tanniden. Bern. — Schw. Ap.-Z. **62**, 13, 29, 48.
12. *Rosenthaler (L.)* und *Weber (Hans B.)*. Über den Alkaloidgehalt der Mutter- und Tochterknollen von *Aconitum napellus* L. — Ber. dtsch. pharm. Ges. **33**, 255.
13. *Schättli (A.)*. Über den Einfluss verschiedener Kohlenhydrate und Aminosäuren auf Blut- und Harnzucker des gesunden Organismus. Zürich. Univ. — Bio. Z. **143**, 201.
14. *Schalch (Jaques)*. Sur la constitution de quelques iminosulfures. Thèse. Neuchâtel (Prof. Rivier).
15. *Steiger (Robert E.)*. De quelques nouveaux dérivés du méthyle-1-naphtalène. Thèse. Genève (Prof. Briner).
16. *Zetzsche (Fritz)*, *Vieli (G.)*, *Lilljéqvist (G.)* und *Loosli (A.)*. Bildung und Altern der Schriftzüge. Die primären Tintensalze der Eisentinten. Bern. Inst. f. org. Ch. d. Univ. — A. **435**, 233.

Février.

17. *Bamberger (Eug.)* und *Brun (Jos.)*. Chinoläther aus p-methylierten Arylaziden. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — Helv. **7**, 112.
18. *Bamberger (Eug.)*, *Brun (Jos.)* und *Hartmann (Ad.)*. Iminochinoläther aus p-methylierten Arylaziden. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — Helv. **7**, 123.
19. *Bistrzycki (A.)*. Ein Badbecher für hochsiedende Heizflüssigkeiten. Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. — Ch. Z. **48**, 74.
20. *Briner (E.)*, *Patry (R.)* et *Luserna (E. de)*. Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Étude de la préparation de la vanilline. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **7**, 62.
21. *Bürki (Friedrich)*. Über eine neue Formel zur Darstellung der Rotationsdispersion. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **7**, 163.

22. *Chuit (Philippe) et Bolle (Jules)*. Préparation de l'aldéhyde p-isopropylphénylacétique et de quelques-uns de ses isomères et homologues. Genève. Lab. de la Maison Chuit, Naef & Cie. — Bl. 35, 200.
23. *Ferrero (Paul)*. Recherches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique. Thèse. Genève (Prof. Briner).
24. *Fichter (Fr.) und Dietrich (Wilhelm)*. Elektrochemische Oxydation von Alkyläthern des Phenols und der drei isomeren Dioxybenzole. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. 7, 131.
25. *Fichter (Fr.) und Kuhn (Fritz)*. Über die Oxydation von Aminosäuren mit Wasserstoffsperoxyd und an der Anode. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. 7, 167.
26. *Hausser (Jean)*. Recherches sur la chloruration du butylène et les propriétés du dichlorobutane. Thèse. Genève (Prof. Briner).
27. *Karrer (P.), Staub (M.) und Joos (B.)*. Über die Zerlegung der Lichenase in Teilenzyme. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 7, 154.
28. *Karrer (P.), Staub (M.) und Staub (J.)*. Über das Vorkommen von Lichenin (Reservecellulose) in Flechten und anderen Pflanzen. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 7, 159.
29. *Karrer (P.), Staub (M.), Weinhausen (A.) und Joos (B.)*. Zur Kenntnis der Lichenase und Reservecellulose (Lichenin). Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 7, 144.
30. *Kohlschütter (V.) und Uebersax (F.)*. Über die elektrolytische Kristallisation des Bleis. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. 30, 72.
31. *Montmollin (Marcel de) et Matile (Pascal)*. Quelques nouveaux dérivés du butylène-1,2. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. 7, 106.
32. *Paillard (Henri Charles)*. Etudes de quelques cas spéciaux de la réaction de Grignard. Thèse. Genève (Prof. Briner).
33. *Piccard (Jean) et Abouhij (Faik)*. Les phénylènediamines biphénylés et la couleur de leurs produits d'oxydation. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 7, 75.
34. *Roeder (Hans) und Diem (Albert)*. Die Einwirkung des Chlorcalciums auf die Phosphate der Milch. Weiler. Lehr- und Versuchsanst. f. Emmentalerkäserei. — Schweiz. Milchztg. 50, Nr. 12.
35. *Ruzicka (L.) und Stoll (M.)*. Über die Konstitution des Cadinens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 84.
36. *Ruzicka (L.) und Stoll (M.)*. Zur Kenntnis des Cadinols aus dem Galbanumöl. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 94.
37. *Schlöpfer (P.) und Debrunner (P.)*. Zur Kenntnis der spezifischen Wärme des graphitischen Kohlenstoffes und des Koks. Zürich. Eidg. Prüfungsanst. für Brennstoffe. — Helv. 7, 31.
38. *Staudinger (H.)*. Über die Konstitution der dimeren Ketene, ein Beitrag zum Valenzproblem der organischen Chemie. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 3.
39. *Staudinger (H.) und Meyer (Paul Jos.)*. Cyclobutanderivate aus Dimethylketen und Äthylenverbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 19.
40. *Staudinger (H.) und Rheiner (A.)*. Cyclobutanderivate aus Diphenylketen und Äthylenverbindungen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 8.
41. *Staudinger (H.) und Rheiner (A.)*. Über die Konstitution des Dicyclopentadiens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 23.
42. *Widmer (Gustav)*. Über die fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 59.

Mars.

43. *Berthoud (A.)*. Remarque sur la cinétique de la photosynthèse de l'acide chlorhydrique. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — Helv. 7, 324.
44. *Berthoud (A.)* et *Bellenot (H.)*. Recherches sur la réaction photochimique du brome ou de l'iode avec l'oxalate de potassium. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — Helv. 7, 307.
45. *Bosshard (E.)*. Apparat zur Analyse von Oleum und anderen rauchenden Flüssigkeiten. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 330.
46. *Briner (E.)*, *Ferrero (P.)* et *Luserna (E. de)*. Recherches sur l'obtention des amines aromatiques par voie catalytique. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. 7, 282.
47. *Briner (E.)*, *Hausser (J.)* et *Luserna (E. de)*. Recherches sur la chloruration du butylène et les propriétés du dichlorobutane. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. 7, 374.
48. *Bürki (Friedrich)*. Über die Rotationsdispersion des Quarzes. Basel. Physikal.-chem. Anst. der Univ. — Helv. 7, 328.
49. *Eder (E.)*, *Widmer (C.)* und *Büttler (R.)*. Über Nitroderivate des β -Methylanthrachinons und einige Umwandlungsprodukte derselben. Zürich. Pharmazeut. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 341.
50. *Elser (E.)*. Der mikrochemische Nachweis der Ameisensäure im Bienendarm und im Bienengift. Liebefeld bei Bern. Milchwirtschaftl. Versuchsanst. — Mitt. Lebensmittelunters. 15, 28.
51. *Ephraïm (Fritz)*. Über die bei Verbindungsbildung stattfindende Kontraktion. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. 7, 298.
52. *Henri (Victor)*. Absorption des rayons ultraviolets par l'acroléine. Zurich. — C. R. 178, 844.
53. *Henri (Victor)* et *Laszlo (Henry de)*. Spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur de naphthaline. Activation et structure de la molécule. Zurich. — C. R. 178, 1004.
54. *Karrer (P.)* und *Nishida (K.)*. Über die Methylierungsprodukte der Reservecellulose (Lichenin). Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. 7, 363.
55. *Kohlschütter (V.)* und *Scherrer (P.)*. Die Entscheidung der Polymorphiefrage bei den Formen des Bleioxyds. Bern. Anorg. Lab. der Univ. und Zürich, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 337.
56. *Müller (Wilhelm)*. Zur Beurteilung der Trinkbranntweine. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. 15, 1.
57. *Müller (Wilhelm)*. Beitrag zur Safran-Untersuchung. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. 15, 35.
58. *Nägeli (Heinrich)* und *Tambor (J.)*. Synthese des 7-Äthoxy-4'-dimethylamino-flavons. Bern. Inst. für org. Ch. — Helv. 7, 333.
59. *Pfau (Alexander St.)*. Über die Konstitution des Sparassols. Vernier bei Genf. Lab. von L. Givaudan & Cie. — B. 57, 468.
60. *Pictet (Amé)* et *Egan (Margaret M.)*. Sur la lactosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. 7, 295.
61. *Rupe (H.)* und *Glenz (Karl)*. Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Acetylenderivate, Ketone, Isonitrile. Basel. — A. 436, 184.
62. *Ruzicka (L.)* und *Stoll (M.)*. Über die Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole des Campheröls. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 260.
63. *Ruzicka (L.)* und *Stoll (M.)*. Konstitution und Isomerisierung des α -Camphorens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. 7, 271.
64. *Schaaf (Fr.)* und *Labouchère (A.)*. Synthese von Polyoxy-phenylalaninen. Zürich. Dermatol. Klinik der Univ. — Helv. 7, 357.

65. *Schmid (Alfred)*. Die Diffusionsgaselektrode. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — *Helv.* 7, 370.
66. *Schneider (Henny)*. Photolyse von Halogenalkylen. Diss. Basel (Prof. Bernoulli).
67. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Insektentötende Stoffe. Über Isolierung und Konstitution des wirksamen Teiles des dalmatischen Insektenpulvers. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 7, 177.
68. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Zur Konstitution der Chrysanthemum-mono-carbonsäure und -dicarbonsäure. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 7, 201.
69. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Konstitution des Pyrethrolons. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 7, 212.
70. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Konstitution des Tetrahydro-pyrethrone. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 7, 236.
71. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Synthese des Tetrahydro-pyrethrone, des Reduktionsproduktes des Pyrethrolons. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — *Helv.* 7, 245.
72. *Trümpler (G.)*. Über eine neue Bestimmungsmethode der Potentiale der Alkalimetalle. Zürich. Lab. für physikal. Ch. der Techn. Hochschule. — *Z. El. Ch.* 30, 103.
A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Jahrbuch der Organischen Chemie, von Prof. Dr. *Julius Schmidt*, X. Jahrgang:
Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1923. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1924.

Über den Angriff von Krystallen durch Kanalstrahlen

von W. Feitknecht.

(16. VI. 24.)

Bei den heute herrschenden Anschauungen über den Aufbau fester Körper hat die Frage Interesse, wie sich die aus Atomen, Ionen oder Molekeln bestehenden Gitter beim Auftreffen schneller Teilchen von atomistischer Grösse verhalten.

Sieht man von den α -Teilchen radioaktiver Substanzen ab, so sind solche rasch bewegten Atome zu erhalten, wenn man die durch Glühelktronen erzeugten positiven Ionen im hohen Vakuum beschleunigt und vor allem stehen sie in den Kanalstrahlen zu Gebote, die als positive Ladungsträger vor der Kathode in Glimmentladungsröhren entstehen, wobei es unwesentlich ist, ob dieselben mit ihrer im Kathodenfall erlangten Geschwindigkeit tatsächlich als Kanalstrahlen durch eine durchlochte Kathode gehen, oder von der Kathode abgefangen werden.

Dass die Wirkungen, die durch die positiven Strahlen auf einer Kathode hervorgebracht werden, mit denjenigen durch eigentliche Kanalstrahlen hinter der Kathode identisch sind, hat *Kohlschütter* schon vor längerer Zeit¹⁾ gezeigt und wird nicht bezweifelt²⁾. Die Benutzung der ersteren hat aber den Vorteil, dass beim gleichen Aufwand von Energie stärkere Effekte erzielbar sind, und dass die experimentelle Handhabung einfacher wird; ein Nachteil ist, dass sie nicht im kräftefreien Raum verlaufen und wohl noch weniger einheitlich sind, als Strahlenbündel hinter der Kathode; auch liegt eine Beschränkung darin, dass ihnen im allgemeinen nur metallisch leitende Stoffe unterworfen werden können.

Von den verschiedenen Wirkungen, die Kanalstrahlen ausüben, kommt für die eingangs aufgeworfene Frage in erster Linie diejenige in Betracht, die in der bekannten Zerstäubung von Glimmströmkathoden zutage tritt und nach dem Gesagten nicht von der durch Kanalstrahlen zu trennen ist. — Nächstdem sind die Erfahrungen über den Durchgang durch feste Körper wichtig³⁾ und auch die Reflexion und Zerstreuung der Kanalstrahlen sowie die Auslösung von positiven Sekundärstrahlen und Elektronen, auf der ja schon die Aufrechterhaltung des Glimmstroms beruht, sind zu berücksichtigen⁴⁾.

¹⁾ Z. El. Ch. 12, 869 (1906).

²⁾ W. Wien, Kanalstrahlen. 2. Aufl. (1923), S. 27.

³⁾ von Traubenberg, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1914, Heft 3, und Zeitschr. f. Physik 9, 356 (1922).

⁴⁾ Stark, Wilsar, Wagner, Füchtbauer, Saxén, Bärwald. Lit. s. Wien, Kanalstrahlen. 2. Aufl.

Über die erstgenannte Erscheinung liegen zahlreiche ältere Untersuchungen von *Granquist*, *Holborn* und *Austin* sowie von *Kohlschütter* vor¹⁾. Dieselben waren namentlich auf die Ermittlung der Abhängigkeit der zerstäubten Metallmengen von den physikalischen und stofflichen Bedingungen gerichtet. Es wurden dabei zweckentsprechend ausgebildete, aber den gewöhnlichen Glimmentladungsröhren mit „selbständiger“ Strömung im Prinzip entsprechende Apparate verwendet und die fortgeführte Metallmenge durch Wägung der Kathode vor und nach dem Versuch bestimmt.

Neuerdings wurden auch Versuche mit langsamen positiven Strahlen, die mit Hilfe von Glühelktronen erzeugt und durch ein positives Feld beschleunigt waren, ausgeführt. — In einer Arbeit des *Research Staff of the General Elect. Comp.* in London²⁾ wurde ein den Verstärkerröhren ähnlich gebautes Entladungsgefäss benutzt und die Zerstäubung aus der Änderung des Widerstandes der als Draht verwendeten Kathode bestimmt. — Unlängst haben *Kingdon* und *Langmuir*³⁾ die Loslösung von Metall von einem mit einer einatomigen Thoriumschicht belegten Wolframdraht untersucht. Ihre Röhre enthielt ausser dem zentral angeordneten, mit Thorium bedeckten, kalten Draht zwei weitere parallel liegende Glühdrähte, welche die zur Bildung der stossenden positiven Ionen nötigen Elektronen lieferten. Die Messung der Zerstäubung erfolgte auf Grund der Tatsache, dass die Elektronenemission von der Thoriumschicht auf dem Wolframdraht bei 1500° abs. 10 mal grösser ist als die des Wolframs und nach einer bestimmten Gesetzmässigkeit mit der Verringerung der Thoriummenge abnimmt.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Zerstäubarkeit sowohl von den Strombedingungen, wie auch von der stofflichen Natur der Metalle und der Atomstrahlenart abhängt. Hinsichtlich des ersten Punktes ergibt sich, dass zwischen zerstäubter Menge und Stromstärke Proportionalität herrscht. Auch von der Spannung ist die Zerstäubung in gesetzmässiger Weise abhängig, indem sie erst bei einem gewissen Schwellenwert anfängt merklich zu werden, dann zunächst proportional zunimmt, um später langsamer anzuwachsen.

Die Einflüsse der stofflichen Faktoren, besonders die quantitative Seite, sind noch bedeutend weniger abgeklärt, vor allem ergibt sich bis jetzt keine eindeutige Beziehung zu andern Eigenschaften der untersuchten Stoffe. Im allgemeinen ist die Zerstäubung stärker bei grösserem Atomgewicht des Metalles, und die zerstäubende Wirkung wächst mit zunehmender Atomgrösse der Strahlen. Doch ergeben sich verschiedene Ausnahmen von diesen Regeln. So nehmen die Edelgase, abgesehen von Helium, durch ihre stark zerstäubende Wirkung eine Sonderstellung ein.

¹⁾ Zusammenfassendes Referat: *Kohlschütter*, *Jahrb. d. Rad. u. Elektronik*, **9**, 355 (1912).

²⁾ *Ph. Mag.* [6] **45**, 98—112 (1923).

³⁾ *Phys. Review* **22**, 148 (1923).

Eine, wenn auch nicht in allen Punkten befriedigende Theorie der Kanalstrahlenzerstäubung hat seinerzeit *Stark*¹⁾ gegeben. Er nahm an, dass die im Kathodenfall beschleunigten Ionen beim Auftreffen auf das Metall, dessen Atomen nach den Gesetzen des elastischen Stosses von ihrer Geschwindigkeit abgeben, so dass diese aus dem Krystallverbande herausfliegen können. Es gelang ihm, aus diesen Vorstellungen den Einfluss von Kathodenfall und Stromstärke richtig abzuleiten und auch die Wirkung von stofflichen Faktoren einleuchtend zu machen; doch ist die Frage, welche Bedeutung den Atomgewichten bei der Zerstäubung zukommt, noch nicht geklärt.

Kingdon und *Langmuir*²⁾ konnten die Ergebnisse ihrer Untersuchung richtig deuten, indem sie von, den *Stark*'schen ähnlichen, für ihren Gegenstand etwas spezialisierten Vorstellungen ausgingen.

Trotzdem erscheint es zweifelhaft, ob für die Deutung des ganzen Erscheinungsgebietes die Annahme von elastischen Zusammenstößen zwischen den Atomen ausreicht. Abgesehen von den theoretischen Bedenken, lassen sich auch verschiedene experimentelle Befunde, wie z. B. der Einfluss der stofflichen Faktoren auf die Zerstäubung, nicht ganz damit in Einklang bringen.

Es fragt sich, ob nicht angenommen werden muss, dass beim Aufprall des Atomstrahls auf die Atome des festen Körpers bei beiden Deformationen der Elektronenhüllen stattfinden, und dass diese für die mannigfachen Wirkungen, die dabei auftreten, und wovon die Zerstäubung nur die eine darstellt, von grundlegender Bedeutung sind. Die rein mechanische Erklärungsweise der Zerstäubung wird also durch eine die Atomstruktur berücksichtigende erweitert werden müssen, und deshalb gewinnt diese Erscheinung auch für den Chemiker wieder mehr Interesse. Doch erscheint es heute noch verfrüht, diesem Gedanken weiter nachzugehen, da das vorliegende Material nicht genügend Stützpunkte dazu liefert.

Bei den bisherigen Verfahren wurde wesentlich nur der *Betrag der Zerstäubung* berücksichtigt, während *Veränderungen der getroffenen festen Körper* weniger ins Auge gefasst wurden.

Einzig *Stark* und *Wendt*³⁾ haben vor längerer Zeit Versuche in dieser Richtung ausgeführt. Sie bombardierten mit Kanalstrahlen hinter der Kathode die verschiedenartigsten Stoffe und untersuchten, wie diese angegriffen wurden. Bei Metallen trat stets die Krystallitstruktur hervor. Bei Salzen, Glas und Quarz fand mit langsamen Kanalstrahlen Zerstäubung unter Erhaltung der Politur statt, mit raschen wurden die Oberflächen aufgeraut. *Stark* und *Wendt* erblickten hierin einen Beweis, dass Kanalstrahlen in feste Körper eindringen können.

¹⁾ Z. El. Ch. **14**, 754 (1908) und **15**, 509 (1909).

²⁾ loc. cit.

³⁾ W. [4] **38**, 921—940 (1912).

Versuche dieser Art schienen neuerdings von Interesse zu sein im Hinblick auf die Struktur der festen Körper, und zugleich waren neue Anhaltspunkte zur Beurteilung des Zerstäubungsmechanismus zu erhoffen. —

Nach den Erfahrungen über die Durchdringung von Materie durch Kanalstrahlen sind wesentliche Wirkungen nur in den Oberflächenschichten zu erwarten; immerhin können eine beträchtliche Anzahl von Atomlagen in Mitleidenschaft gezogen werden.

Wir gelangen also hierdurch in den Besitz einer Methode zur vorsichtigen Abtragung von Atomschichten, die z. B. gegenüber dem Angriff durch flüssige Reagenzien oder der Absublimation, wo Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen sind, Vorzüge haben könnte.

Dadurch ist der Versuch, sie für die metallographische Erforschung der Metalle nutzbar zu machen, nahegelegt¹⁾.

I. Untersuchungsmethode.

Die Beobachtungen waren im wesentlichen auf die Veränderungen der Oberfläche zu richten, die eine Kathode unter der Wirkung der auf sie treffenden positiven Strahlen erfährt. Infolgedessen war von glatten Flächen auszugehen. Da natürliche Krystallflächen von Metallen schwer in der erwünschten Grösse und Ausbildung erhältlich sind, so verwendete ich hochpolierte Metallstücke, die durch Aussägen und Schleifen in die geeignete Form gebracht wurden.

Als Füllgas wurde fast ausschliesslich Argon verwendet. Ein argonreiches Stickstoffgemisch wurde aus technischem Sauerstoff durch Überleiten über glühendes Kupfer gewonnen; durch Funken mit Sauerstoff über Natronlauge wurde der Stickstoff, hernach der Rest des Sauerstoffes mit Phosphor entfernt. Vergleichsweise wurden auch einige Versuche mit Wasserstoff ausgeführt, und es erwies sich, dass die Wirkung bedeutend geringer war, sonst aber die Erscheinungen ähnlich waren wie beim Argon.

Die apparative Anordnung ist in der untenstehenden Figur 1 schematisch dargestellt.

Das Entladungsgefäss *A* besteht aus einer Kugel von etwa 10 cm Durchmesser, in die von unten der mit Quecksilberdichtung versehene Kathodenhalter *K* eingeführt wird. Für meinen Zweck erwies sich folgende Anordnung der Kathode als geeignet: Durch ein enges Glasrohr führte ein Kupferdraht, an dem oben ein Platinblechröllchen angeschweisst war. In dieses wurde ein oben ein Platintellerchen tragender, dünner Kupferdraht eingesetzt, so dass zwischen beiden genügender Kontakt herrschte. Über das Ganze wurde ein Glasrohr von 5 mm Durchmesser gestülpt, welches das Platintellerchen um 3 mm überragte. Die als Kathode zu benutzenden Metallstücke wurden einfach auf dieses Tellerchen gesetzt; sie waren so abgemessen, dass sie genau in die sie umgebende Glasröhre passten und nur gerade etwas über sie emporragten.

¹⁾ Auf diese Verwendungsmöglichkeit der kathodischen Zerstäubung hat schon *Benediks* hingewiesen. International Association for testing Materials, VIth Congress, New York 1912.

Seitlich von unten ragte eine mit Schliff einzusetzende Sonde zum Messen des Kathodenfalles in die Röhre; als Messinstrument diente ein *Braun'sches* Elektrometer.

Die Anode, bestehend aus einem starken Aluminiumdraht, befand sich im obern Teil der Röhre in einem erweiterten seitlichen Ansatz.

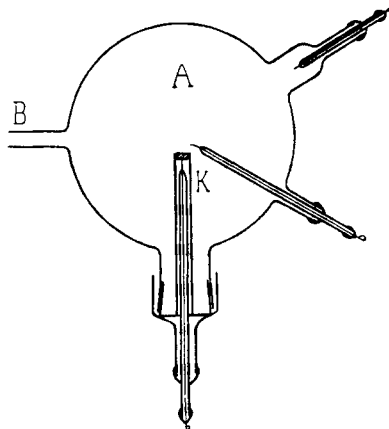


Fig. 1.

Das Ansatzrohr *B* führte zu der Vorrichtung zum Trocknen und Einfüllen der Gase, zu einer *Volmerpump*e und zu einem *MacLeod'schen* Manometer.

Als Stromquelle diente eine *Töpler'sche* Influenzmaschine mit 20 rotierenden Scheiben. Die Stromstärke konnte durch Regulieren der Tourenzahl des Antriebsgleichstrommotors konstant gehalten werden. Sie wurde mit einem Galvanometer, bei dem ein Teilstrich 10^{-5} Amp. betrug, gemessen.

Ein einzelner Versuch gestaltete sich nun folgendermassen: Nachdem das blankpolierte Metall in den Kathodenhalter eingesetzt war, wurde evakuiert und die ganze Apparatur einige Male mit trockenem Wasserstoff und dann mit dem zu verwendenden Gas, also meistens mit Argon, ausgespült und hierauf von diesem Gase soviel eingefüllt, dass der gewünschte Kathodenfall erreicht wurde. Die Versuche wurden bei einem Kathodenfall ausgeführt, der in den Grenzen von 1000—2500 Volt lag und bei meiner Anordnung bei Drucken von 0,15—0,05 mm erhalten wurde. Die Stromstärke wurde stets auf 0,35 M. A. einreguliert. Die Versuchsdauer betrug meist eine halbe Stunde, wurde aber auch bis zu mehreren Stunden ausgedehnt. Nach beendeter Entladung wurde das Vakuum wieder aufgehoben, das Metallstück herausgenommen und der mikroskopischen Beobachtung unterworfen.

II. Versuchsergebnisse.

Bei einem in oben angegebener Weise als Kathode benutzten Metallstück kommt nach genügend langer Dauer des Versuches die Krystallitstruktur zum Vorschein infolge des Höhenunterschiedes der einzelnen Krystalle. Im einzelnen aber zeigen die untersuchten Metalle weitgehende Unterschiede, wie dies aus der folgenden Beschreibung der Ergebnisse hervorgeht. Die hier gewählten Beispiele sollen Vertreter

verschiedener Typen darstellen: Eisen, Kupfer und Silber, Metalle mit hohem Schmelz- und Siedepunkt, Zinn (und Blei), solche mit tiefem Schmelz- aber doch relativ hohem Siedepunkt, Cadmium (und Zink), solche mit tiefem Schmelz- und Siedepunkt; das Eisen zeigte sich zu wenig zerstäubbar, um bequem untersucht werden zu können, doch trat auch hier, nach genügend langer Entladung, die Krystallitstruktur deutlich zum Vorschein. Als viertem Typus wurden auch einige Versuche mit den Sprödmetallen Antimon und Wismut gemacht, sie ergaben aber keine wesentlich neuen Erscheinungen. Auch bei den Legierungen wählte ich die drei Haupttypen aus: Metalle mit sehr begrenzter Mischbarkeit, Silber und Kupfer, mit vollständiger Mischbarkeit; d. h. bei der gewählten Zusammensetzung des Systems, Kupfer-Zinn und Silber-Zinn, und schliesslich solche, bei denen Verbindungsbildung eintritt.

Als Vertreter einer metallisch leitenden, heteropolaren Verbindung wurde Bleiglanz untersucht, bei dem auch natürliche Spaltflächen zur Verfügung standen.

Von den bei der Entladung willkürlich variierbaren Bedingungen haben besonders der Kathodenfall, die Stromstärke und die Dauer der Entladung Einfluss auf das Aussehen des Metallstückes, wobei im allgemeinen durch längere Dauer eines Versuches dieselbe Wirkung erzielt werden kann wie durch grössere Stromstärke.

A. Einheitliche Metalle.

1. Kupfer.

Als Ausgangsmaterial diente reiner, für elektrotechnische Zwecke hergestellter Draht, der entweder direkt verwendet oder vorher noch rekristallisiert oder umgeschmolzen wurde. Je nach der Vorbehandlung wurden recht verschiedene Erscheinungen erhalten. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei dem *regulinisch erstarrten Metall*.

Es besteht aus ziemlich grossen Krystalliten, die nach der Entladung (2500 Volt) mit deutlichen Höhenunterschieden aus der Schlichtfläche hervortreten. Die Höhenunterschiede sind umso grösser, je länger das Stück dem Bombardement durch Atomstrahlen ausgesetzt worden ist. Die Politur der Oberfläche ist noch erhalten. Unregelmässig über die Krystallite zerstreut finden sich kleine dunkle Häufchen. Es handelt sich hier um Material, das zerstäubt und wieder auf die Kathode gelangt ist¹⁾. Daneben finden sich auch wenige kleine Vertiefungen, die einzeln oder in geraden Reihen angeordnet liegen (Tafel I, Fig. 1). Sie haben je nach dem Krystallit, auf dem sie sich befinden, verschiedene Gestalt und Richtung. Häufig sind sie länglich linsenförmig oder, wie in der Abbildung, dreieckig, mit z. T. abgestumpften Ecken, aber auch mehr rundliche und ferner sechseckige treten auf. Diese Vertiefungen zeigen also, nach der Art der Ätzfiguren, ausgesprochene Beziehung zur kry-

¹⁾ Über das Niederschlagen von zerstäubtem Material auf der Kathode vgl. *Kohlschütter*, Z. El. Ch. 18, 837 (1912).

stallographischen Richtung des Krystalliten, auf dem sie sich gebildet haben.

Weniger einfach sind die Erscheinungen, wenn der Draht unmittelbar mit dem geschliffenen Querschnitt verwendet wurde. Schon bei schwachem Kathodenfall (1000—1500 Volt) ist nach $\frac{1}{2}$ Stunde das Krystallitgefüge sehr deutlich sichtbar. (Fig. 2). Die Abgrenzungen der Krystallite sind scharfe und meist gerade, nicht sehr breite Linien. Der Höhenunterschied der einzelnen Krystallite ist nicht sehr gross. Die Oberfläche ist vollkommen glatt.

Bei höherer Entladungsspannung (2500 Volt) ist die Oberfläche der Krystallite z. T. aufgerauht. (Fig. 3). Dabei zeigt sich eine deutliche Beziehung zur stallographischen Richtung, indem die Aufrauung von Krystallit zu Krystallit verschieden ist. Die Aufrauung besteht meist in ganz feinen länglichen oder rundlichen Vertiefungen, die in parallelen Reihen angeordnet sind. Durch längere Entladung werden die Begrenzungslinien breiter und nicht mehr so scharf geradlinig. Bei starker Vergrösserung ist deutlich zu sehen, dass sie aus steilen Flächen bestehen; die Struktur der Oberfläche der einzelnen Krystallite wird etwas gröber.

Bei noch längerer Entladung (2 Stunden) wird die Struktur unübersichtlich. Dies hat seinen Grund darin, dass durch das vollständige Verschwinden kleinerer Krystallite darunter liegende Teile anderer blossgelegt werden, die dann eine verschiedene Höhe haben, als die nicht bedeckten Teile desselben Krystalliten. Es treten deshalb nur noch vereinzelt, besonders grosse und in der Richtung geringer Zerstäubung gelagerte Individuen hervor.

Wurde der Kupferdraht vor der Verwendung rekrystallisiert, so hatte das nicht nur zur Folge, dass durch das Bombardement grössere Krystallite zum Vorschein kamen, sondern es zeigten sich auch ganz neue Erscheinungen. Dabei erwies sich das Verhalten sehr stark abhängig von der Dauer der Rekrystallisation.

Das Verhalten eines 20 Minuten bei 900° rekrystallisierten Drahtes schliesst sich noch einigermassen an das des gewöhnlichen an (Fig. 4): Bei niederem Kathodenfall und kurzer Dauer des Versuchs ist der Höhenunterschied der Krystallite gering und die Oberfläche glatt. Bei längerer Dauer der Entladung oder bei höherem Kathodenfall wird der Höhenunterschied grösser und die Oberfläche wird aufgerauht. Die Krystallite sind z. T. durch erhöhte Zwischensubstanzwälle voneinander getrennt. Neu ist, dass neben den feinen Aufrauungen auch grössere Vertiefungen — „Ätzfiguren“ — auftreten. Diese sind nicht gesetzmässig verteilt, aber auf einzelnen Krystalliten häufiger als auf andern und zeigen, je nach den Krystalliten, auf denen sie sich befinden, verschiedene Ausbildung und Orientierung; für einen Krystalliten aber ist die Orientierung und Ausbildung eine regelmässige, also ganz analog wie beim geschmolzenen Kupfer, nur dass hier die Ätzfiguren viel zahlreicher sind. Häufig sind Reihen von Vertiefungen längs den Krystallitgrenzen.

Ist der Kupferdraht eine Stunde bei 900° der Rekrystallisation unterworfen worden, so zeigen die Krystallite eine maximale Grösse, die sich auch bei längerem Erhitzen nicht mehr verändert. Ausser bei den Zwillingen wird die Begrenzung durch ziemlich breite, unregelmässige Zwischensubstanzwälle oder Hohlräume gebildet. (Fig. 5). Im Gegensatz zu den vorhergehenden Beispielen zeigen die Veränderungen auf den Krystallitflächen keine deutlichen Beziehungen zur krystallographischen Richtung mehr. Die Oberfläche weist keine feine, orientierte Aufrauung mehr auf. Dagegen ist sie bedeckt von verschiedenen grossen, unregelmässig verteilten Vertiefungen. Diese sind meist nur flach, rundlich oder dreieckförmig mit abgerundeten Ecken und bedecken, besonders in der Mitte, in einzelnen Bezirken die Krystallite fast vollständig. Zwischen diesen Bezirken sind Zonen mit bedeutend weniger, aber dafür grösseren Vertiefungen. Relativ grosse Löcher finden sich auch längs den Krystallitgrenzen aneinandergereiht. Bei längerer Dauer der Entladung werden die Vertiefungen grösser und nehmen an Zahl zu.

2. Silber.

Die Erscheinungen beim Silber sind verwickelter als beim Kupfer, was mit der grösseren Zerstäubbarkeit dieses Metalls im Zusammenhang sein mag. Dabei machen sich unkontrollierbare Einflüsse bei der Entladung bemerkbar, die dann nicht vollkommen reproduzierbare Wirkungen hervorrufen; auch ist die Menge des zerstäubten, auf der Kathode wieder abgeschiedenen Metalls viel grösser. Wie das Kupfer zeigt das Silber ebenfalls einen grossen Unterschied im Verhalten, je nach der Vorbehandlung des Materials.

Die Versuche mit regulinisch erstarrtem Silber beschränken sich auf einen Kathodenfall von 2000 und 2500 Volt. Bei 2000 Volt ist die Oberfläche hie und da von einem matten weisslichen oder rötlichen Überzug bedeckt, so dass von der darunter liegenden Struktur nichts zu sehen ist; bei 2500 Volt habe ich diese Erscheinung nie beobachtet.

Um den Einfluss der *Dauer des Bombardementes* näher zu studieren, wurde ein und dasselbe Stück nacheinander je eine halbe Stunde der Entladung ausgesetzt, hierauf herausgenommen und untersucht.

Nach einer halben Stunde Entladung (bei 2000 Volt) hatte das Stück, das nur aus einem einzigen Krystalliten bestand, seinen Hochglanz verloren und war etwas matt, aber noch metallisch glänzend. Unter dem Mikroskop erschien die Oberfläche ganz fein aufgerauht, und auch einige etwas grössere, eiförmige, flache Vertiefungen, meist in geradliniger Anordnung, waren vorhanden. Ferner waren relativ viele dunkle Häufchen zerstäubten und wieder auf die Kathode gelangten Materials zu beobachten.

Bei fortschreitender Dauer der Entladung war das Stück abwechselnd metallisch glänzend oder von dem erwähnten matten Überzug bedeckt. Abgesehen von diesem war eine kontinuierliche Weiterentwicklung der einmal gebildeten Unebenheiten zu beobachten, und auch wenn das Stück einige Zeit vom matten Überzug bedeckt gewesen war, zeigten sie, nach dessen Verschwinden, eine regelmässige Vergrösserung (Fig. 6 u. 7).

Nach zweistündiger Entladung konnte die Art der feinen Aufrauhung mit dem Mikroskop erkannt werden; sie bestand aus kleinen, flachen, runden Vertiefungen, die dicht aneinander gelegt waren, so dass die ganze Oberfläche wie von einem Netz bedeckt erschien (Fig. 8). Bei weiterem Fortschritt der Entladung wurde diese Netzstruktur weitmaschiger und die einzelnen „Maschen“ erlangten verschiedene Grösse, indem grössere Vertiefungen auf Kosten kleinerer zunahmen.

Die grösseren eiförmigen Löcher nahmen ganz beträchtlich an Umfang zu und wiesen mit der Zeit noch weitere Unterteilung in kleinere Vertiefungen auf, zeigten selbst wieder Netzstruktur.

Die Häufchen zerstäubten und wieder auf die Kathode gelangten Materials erreichten ganz beträchtliche Grössen, einzelne wurden bis 14μ hoch. Sie waren nicht über das ganze Stück regelmässig verteilt, sondern fanden sich auf der während der Entladung der Sonde zur Kathodenfallmessung zugewandten Seite angereichert.

Versuche mit andern Stücken von regulinisch erstarrtem Silber zeigten, dass die Aufrauhung stark durch die kristallographische Orientierung beeinflusst wird, dass aber auch unkontrollierbare Verhältnisse bei der Entladung mitspielen können.

Fig. 9 gibt einen Ausschnitt aus einem Stück, das aus verschiedenen Krystalliten besteht. Auf zweien ist der Grund der Oberfläche fast vollkommen glatt; darauf befinden sich aber auf den verschiedenen Krystalliten nicht gleich geformte und gelagerte Vertiefungen. Verfolgt man jedoch die Richtung der Vertiefungen über ein grösseres Gebiet, so kann man beobachten, dass sie sich auch auf denselben Krystalliten ganz allmählich ein wenig ändert.

Für Versuche mit rekrySTALLISIERTEM Silber wurde ein Silberregulus zu einem Draht von 5 mm Durchmesser gezogen. Aus diesem wurden die Stücke mit der gewünschten Höhe ausgeschnitten und nachher bei 850° — 900° rekrySTALLISIERT. Kathoden, die gleich hoch und gleich lang erhitzt waren, wiesen dennoch verschiedene Struktur auf, was wahrscheinlich auf ungleichen Bearbeitungsgrad zurückzuführen ist; denn dieselbe Beobachtung wurde auch beim Ätzen der Stücke mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gemacht. Deshalb waren Versuche mit verschiedenen Stücken nicht so gut vergleichbar.

Die Erscheinungen sind, wie beim Kupfer, mannigfacher und verwickelter als beim regulinisch erstarrten Metall. Auch hier ergibt sich, dass sie hauptsächlich von der kristallographischen Richtung und Ausbildung der Krystallite abhängen, aber ebenfalls durch z. T. noch unkontrollierbare Vorgänge bei der Entladung beeinflusst werden.

Ein Unterschied gegenüber Kupfer besteht darin, dass schon bei niederem Kathodenfall (1000 Volt) die Oberfläche aufgerauht wird. Je nachdem wie weit die RekrySTALLISATION fortgeschritten ist, ist auch hier die Aufrauhung eine verschiedene. Sind die Krystallite noch klein, so sieht die Oberfläche ähnlich aus wie beim Kupfer der Fig. 2; und zwar zeigt das Bild keinen wesentlichen Unterschied bei einem Kathodenfall von 1000 und 2000 Volt, nur dass natürlich im zweiten Fall die Höhenunterschiede zwischen den einzelnen Krystalliten grösser sind. Die Fig. 10 zeigt ein Silberstück, bei dem die RekrySTALLISATION schon weiter fortgeschritten ist. Die Krystallitgrenzen werden fast ausschliesslich durch Zwischensubstanz oder Hohlräume gebildet.

Die feine, für jeden Krystalliten gesetzmässige Aufrauhung tritt ganz in den Hintergrund und die Oberfläche ist bedeckt von kleinen runden Vertiefungen, die häufig in geraden Linien angeordnet sind. Auch hier erscheint hie und da, wie beim regulinisch erstarrten Silber, die Oberfläche matt und wie von einem Überzug bedeckt. Unter dem Mikroskop erscheinen dann die einzelnen Krystallite verschieden gefärbt (Fig. 11), meist mit einem bräunlichen Ton, was auf die verschiedene Beschaffenheit des Überzugs bei den verschiedenen Krystalliten zurückzuführen ist.

Zum Studium des Einflusses der Dauer der Entladung wurde auch hier dasselbe Stück mehrere Male hintereinander bombardiert und die fortschreitende Veränderung der Oberfläche beobachtet (Fig. 11 u. 12). Der Höhenunterschied der Krystallite nahm mit der Dauer der Entladungen zu, ebenso wurden die Zwischensubstanzwalle und die dunklen Häufchen zerstäubten, zurückgeschlagenen Materials grösser. Die Struktur der Oberfläche jedoch zeigte keine kontinuierliche gesetzmässige Veränderung.

Nur nach den beiden ersten Entladungen sahen sich die Bilder noch einigermaßen ähnlich, indem sich nach der zweiten die Zahl der Vertiefungen vermehrt hatte und einzelne, schon das erstemal gebildete, vergrössert wiederzuerkennen waren. Nach der folgenden Entladung war die Oberfläche nun vollständig von unregelmässigen Löchern bedeckt, und eine Beziehung zum früheren Aussehen war nicht wahrzunehmen. Auf den verschiedenen Krystalliten waren die Vertiefungen etwas anders ausgebildet, weshalb sie bei schwacher Vergrösserung verschieden hell erschienen. Bei weiterem Bombardement veränderte sich die Aufrauhung ganz unregelmässig; sie war bald gröber, bald feiner, und dieselben Krystallite erschienen bald hell, bald dunkel. Auf einigen wenigen waren die Vertiefungen dreieckförmig und gleichgerichtet; es bestand also eine ausgesprochene Beziehung zwischen Aufrauhung und kristallographischer Orientierung.

3. Zinn.

Bei den beiden untersuchten Elementen mit tiefem Schmelz- aber doch noch ziemlich hohem Siedepunkt, bei Zinn und Blei, scheint der Einfluss der einem gewissen Zufall unterworfenen Verhältnisse der Entladung eine ziemlich grosse Rolle zu spielen, was eine weniger gute Übereinstimmung der einzelnen Versuche miteinander verursacht. Charakteristisch ist für beide Metalle die grosse Menge dunkler Häufchen von wahrscheinlich zerstäubtem und wieder zurückgeschlagenem Material, die wie beim Silber auf der der Sonde benachbarten Seite angereichert sind.

Die ersten Versuche wurden mit Zinn, das noch 3,5% Blei enthielt, ausgeführt; da aber das Blei im festen Zinn fast gar nicht löslich ist, so wurde vermutet, dass dadurch die Resultate nicht wesentlich beeinflusst würden.

Da durch das Polieren die Oberfläche verändert wird, muss das Stück, bevor es der Entladung ausgesetzt wird, noch rekrySTALLISIERT werden. Auch hier macht sich der Einfluss verschieden langer und bei verschieden hoher Temperatur vorgenommener RekrySTALLISATION bemerkbar, und zwar nicht nur darin, dass bei den bei tieferer Temperatur rekrySTALLISIERTEN Stücken die Krystallite kleiner werden, sondern auch darin, dass in diesem Falle ziemlich gut ausgebildete Ätzfiguren

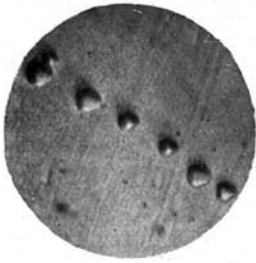


Fig. 1. Cu regulinisch erstarrt. Reihe Vertiefungen, „Ätzfiguren“. Vergr.: 300.



Fig. 2. Gewöhnlicher Cu-Draht. K. F. 1100 Volt. 1 Stde. Vergr.: 300. Krystallite glatt.

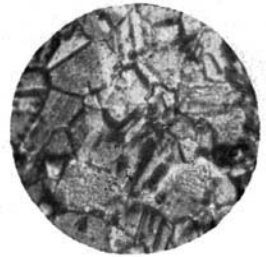


Fig. 3. Derselbe Cu-Draht. K. F. 2500 Volt. 1. Stde. Vergr.: 300. Krystallite z. T. aufgeraut.



Fig. 4. Cu-Draht, 20 Min. bei 900° rekristallisiert. Krystallogr. orientierte Vertiefungen, „Ätzfiguren“. Vergr. 300.



Fig. 5. Cu-Draht, 1 Stde. bei 900° rekristallisiert. Sehr viele runde Vertiefungen. Vergr.: 300.

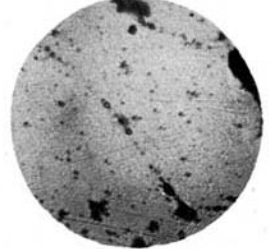


Fig. 6. Ag regulinisch erstarrt. K. F. 2000 Volt. 2 Stden. Feine Aufrauhung und grössere ovale Vertiefungen. Vergr.: 80.

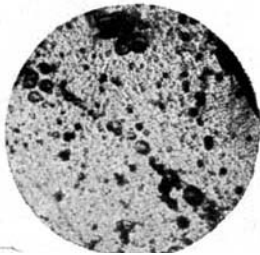


Fig. 7. Dasselbe Ag-Stück. K. F. 2000 Volt. 5 Stunden. Weiterentwicklung der Unebenheiten. Vergr.: 80.



Fig. 8. Dasselbe Ag-Stück. K.F. 2000 Volt. 2 Stunden. „Netzstruktur“ u. ovale Vertiefungen. Vergr.: 300.



Fig. 9. Ag regulinisch erstarrt. 3 aneinandergrenzende Krystallite mit verschiedener Aufrauhung.

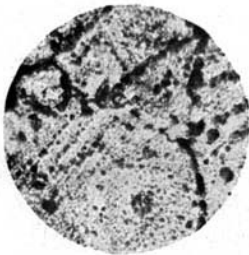


Fig. 10. Ag rekristallisiert. Starke Aufrauhung. Vertiefungen z. T. geradlinig angeordnet. Vergr.: 300.



Fig. 11. Ag rekristallisiert. K. F. 2000 Volt. 1/2 Stunde. Schwache Aufrauhung. Vergr.: 80.



Fig. 12. Dasselbe Ag-Stück. K. F. 2000 Volt. 1 1/2 Stunden. Sehr starke feine Aufrauhung. Vergr.: 80.

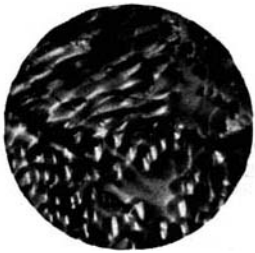


Fig. 13. Sn (Pb-haltig) bei 150° rekrystallisiert. Viele kristallographisch orientierte Vertiefungen. „Ätzfiguren“. Vergr.: 300.

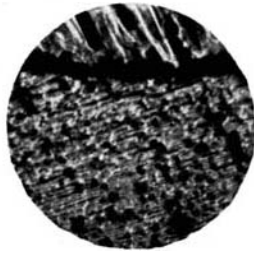


Fig. 14. Cd bei 250° rekrystallisiert. 2 verschieden hohe Kristallite. Auf dem tieferen viele Häufchen. Vergr.: 80.



Fig. 15. Ag-Cu-Legierung. Primär ausgeschiedene Ag-Dendrite mit feiner Linienstruktur. Vergr.: 80.



Fig. 16. Cu-Ag-Legierung. Primär ausgeschiedene Cu-Dendrite. Einzelne Dendrite verschieden strukturiert. Vergr.: 80.



Fig. 17. Gewöhnlicher Messingdraht. Vergr.: 300.

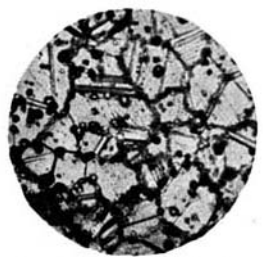


Fig. 18. Messingdraht rekrystallisiert, ziemlich viel Vertiefungen. „Ätzfiguren“. Vergr.: 80.



Fig. 19. Ag-Sn - Mischkristalle, 14% Sn. K. F. 1500 Volt. ½ Sde. Kristallite z. T. von dunklem Überzug bedeckt. Vergr.: 80.

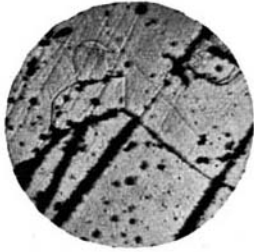


Fig. 20. Dieselben Mischkristalle. K. F. 2000 Volt. ½ Sde. Kristallite glatt, längs Polierstrichen starke Aufrauung. Vergr.: 80.



Fig. 21. Dieselben Mischkristalle. K. F. 2500 Volt. ½ Sde. Fast alle Kristallite stark aufgerauht. Vergr.: 80.



Fig. 22. PbS Spaltfläche, in Ar Oberfläche glatt mit wenigen grösseren Unebenheiten. Vergr.: 80

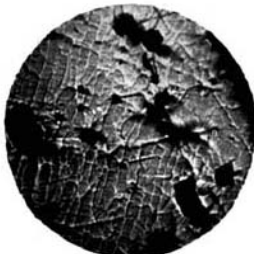


Fig. 23. PbS angeschliffene Fläche. Oberfläche aufgerauht. „Netzstruktur“. Vergr.: 80.

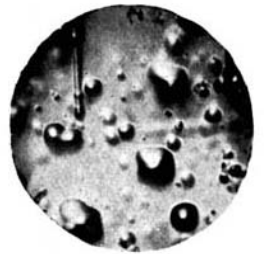


Fig. 24. PbS Spaltfläche in H₂. Kristallographisch orientierte Häufchen. Vergr.: 300.

aufzutreten, was bei den bei höherer Temperatur rekrystallisierten nicht mehr der Fall ist. Ein Beispiel dafür ist Fig. 13 auf Tafel II, wo deutlich die von Krystallit zu Krystallit verschieden geformten Ätzfiguren zu sehen sind. Dieser Befund stellt sich an die Seite der Ergebnisse beim Kupfer, wo auch nur bei weniger weit fortgeschrittener Rekrystallisation wohl ausgebildete Ätzfiguren zu beobachten waren.

Auf dem bei 200° rekrystallisierten Metall treten solche schön ausgebildete Ätzfiguren nicht auf, und der Einfluss der kristallographischen Richtung macht sich nur dadurch bemerkbar, dass die Oberfläche der Krystallite verschieden aufgerauht ist. Bei tiefem Kathodenfall (1000 Volt) ist die sonst glatte Oberfläche der Krystallite mit kleinen rundlichen oder länglichen, unregelmässig verzweigten Häufchen bedeckt. Sie sind, je nach dem Krystalliten, verschieden gross und verschieden dicht gelagert, was besonders bei schwacher Vergrösserung zutage tritt, indem dann die verschiedenen Krystallite ungleiche Helligkeit zeigen.

Bei höherem Kathodenfall (1700 Volt) ist der Unterschied in der Aufrauung ein viel grösserer. Während einzelne Krystallite fast vollkommen glatt sind, zeigen andere breite, wulstförmige, unregelmässige Erhöhungen. Ähnliches Aussehen wie diese einzelnen Krystallite zeigte ein Stück, das bei nur wenig höherem Kathodenfall (1800 Volt) offensichtlich oberflächlich geschmolzen war. Man muss daher annehmen, dass jene wulstigen Erhöhungen auf eine beginnende Schmelzung der Oberfläche zurückzuführen sind, und es scheint sich damit weiter zu zeigen, dass die Schmelzbarkeit etwas von der kristallographischen Orientierung der Fläche beeinflusst ist.

Bei reinem, in gleicher Weise rekrystallisiertem Zinn tritt die Krystallitstruktur nicht so deutlich heraus. Besonders auffällig ist, dass sie im Gegensatz steht zu dem beim Ätzen mit Salzsäure erhaltenen Bild. Denn dieses zeigte sonderbarerweise eigenartige Dendritstruktur, indem dunklere, abgerundete Dendrite von helleren Zonen umgeben sind.

Die Struktur kommt wohl deswegen nicht so deutlich zum Vorschein, weil im allgemeinen die Krystallite gross und sehr dicht von dunklen Häufchen bedeckt sind.

Zur Untersuchung des Einflusses der Dauer der Entladung auf die Veränderung von Grösse und Zahl dieser Häufchen wurde dasselbe Stück mehrmals hintereinander bombardiert und nach jeder Entladung untersucht. Mit längerer Dauer wurde die Anzahl geringer, dagegen die Grösse, besonders in der Richtung senkrecht zur Oberfläche, wuchs. Nach einiger Zeit schien aber ein gewisser Gleichgewichtszustand einzutreten, indem sich Grösse und Zahl nicht mehr stark veränderten. Die grösste Höhe, die gemessen wurde, war 20 μ . Dabei erwiesen sich die Häufchen als fein krystallinisch.

Von der Mitteilung der Versuche mit Blei wird hier abgesehen, da die Verhältnisse vorläufig noch nicht zu übersehen sind.

4. Cadmium.

Das Verhalten von Zink und Cadmium erschien von besonderem Interesse, weil, wegen ihres hohen Dampfdruckes, anzunehmen war, dass die rein thermische Verdampfung eine Rolle spielen werde. Es

zeigte sich aber, dass sie sich im Prinzip gleich verhielten wie die übrigen Metalle. Ich beschränke mich auf die Beschreibung der hauptsächlichsten Ergebnisse beim Cadmium.

Wie Zinn musste das Cadmium wegen seiner Weichheit nach dem Polieren noch rekrySTALLISIERT werden, was im Wasserstoffstrom bei 250° geschah. Es zeigte sich dann schon vor dem Bombardement die grobkrystalline Struktur der Stücke, indem die einzelnen Krystallite durch feine Linien von einander getrennt waren. Die Oberfläche war infolge Oxydbildung schwach angelaufen, doch wurde das Stück gleich nach Beginn der Entladung blank.

Auch nach der Entladung tritt die Struktur ausserordentlich deutlich zutage. Die Grenzen zwischen den einzelnen Krystalliten sind scharf und z. T. mit Zwischensubstanz erfüllt, die etwas erhöht ist. Häufig sind zwei oder mehr etwas voneinander abstehende Begrenzungslinien. Es handelt sich hier wohl um die von *Vogel* kürzlich beschriebene Erscheinung der Verschiebung der Grenzlinien¹⁾. Nicht ausgeschlossen ist, dass sie durch die bei der Entladung eintretende Erwärmung des Stückes hervorgerufen wird. An der Struktur der innerhalb dieser doppelten Grenzlinien liegenden Zone ist die Zugehörigkeit zum angrenzenden Krystalliten meist gut zu erkennen.

Die Struktur der Oberfläche scheint hier fast ausschliesslich durch die krystallographische Richtung bestimmt zu werden und nur sehr wenig von Störungen bei der Entladung beeinflusst zu sein. Der Grund der Krystallite zeigt meist eine ganz schwache und feine Aufräuhung. Daneben finden sich, nach Richtung, Grösse und Dichtigkeit der Lagerung von Krystallit zu Krystallit verschieden ausgebildete, parallele Linien. Auf einigen Krystalliten finden sich auch kleine dreieck- oder kommaförmige Vertiefungen.

Die Zahl und Grösse der dunklen, aus zerstäubtem und wieder zurückgeschlagenem Material bestehenden Häufchen ist ziemlich gross und scheint ebenfalls stark von der krystallographischen Richtung des Krystalliten, auf dem sie sich befinden, abzuhängen. Ausgesprochen tritt dies in Fig. 14 zutage, bei der zwei Krystallite von ca 5 μ Höhenunterschied aneinander grenzen. Auf dem tieferen Krystalliten, also dem, der mehr abgetragen wurde, ist die Zahl und Grösse der Häufchen eine viel grössere. Die Häufchen erreichen eine Höhe bis zu 13 μ . Auch hier, wie beim Zinn, scheinen sie krystallinisch zu sein, indem sie bei geeigneter Beleuchtung metallisch reflektieren.

B. Legierungen.

1. Metalle mit sehr begrenzter Mischbarkeit.

Silber und Kupfer sind im festen Zustand nur wenig ineinander löslich, indem sie zwischen einem Prozentgehalt von 4,5—95% Silber

¹⁾ Z. an. Ch. 126, 1 (1923).

eine Mischungslücke bilden¹⁾. Es wurde daher eine silberreichere, bei der sich primär Silber, und eine kupferreichere Mischung, bei der sich das Kupfer zuerst ausschied, untersucht.

In beiden Fällen tritt das Gefüge nach dem Atombombardement äusserst scharf hervor, indem das Eutektikum dunkel, die primär ausgeschiedenen Dendrite von Silber, resp. Kupfer hell erscheinen.

Bei der silberreicheren Legierung ist das Eutektikum, da das Kupfer schwerer zerstäubt, erhöht (Fig. 15). Auffallend ist die Struktur, die die Silberdendrite zeigen. Die Oberfläche ist bedeckt von Linien-systemen, die sich unter ganz beliebigen, zur kristallographischen Richtung in keiner Beziehung stehenden Winkeln schneiden. Diese Struktur tritt auch schon bei einem Kathodenfall von 1500 Volt auf, ja hier noch fast schöner, da sie nicht infolge stärkerer Zerstäubung verwischt wird. Beim Ätzen derselben Legierung mit ammoniakalischer Wasserstoffsüperoxydlösung tritt eine ähnliche Struktur der Silberdendrite nicht auf; es zeigen sich im höchsten Fall auf einigen Krystalliten vereinzelte dunkle Striche.

Bei der kupferreicheren Legierung sind die Kupferdendrite erhöht (Fig. 16). Auch sie zeigen eine ganz charakteristische Struktur. Sämtliche zum selben Dendritkomplex gehörende Krystallite zeigen gleiche, feine, zu einer im Dendriten bevorzugten Richtung parallel gehende Striche. Grösse und Form, sowie natürlich auch die Richtung ist auf jedem Dendritkomplex verschieden.

2. Einheitliche Mischkrystalle.

a) Messing.

Zu diesen Versuchen wurde käuflicher Messingdraht von 5 mm Durchmesser verwendet und zwar unmittelbar oder nach kürzerer Rekristallisation; er bestand aus α -Mischkrystallen²⁾.

Nach kürzerer Dauer der Entladung sind die Erscheinungen ganz analog wie beim Kupfer, auch was den Einfluss der Rekristallisation anbelangt.

Bei dem nicht rekristallisierten Draht tritt nach einer halben Stunde (2500 Volt) die Krystallitstruktur deutlich hervor (Fig. 17). Die Krystallite sind meist aufgerauht, und zwar besteht eine Beziehung zwischen Aufrauung und der kristallographischen Richtung. Ferner treten einige wenige grössere Ätzfiguren auf, wie auch dunkle Häufchen zerstäubten und zurückgeschlagenen Materials. Bei längerer Entladung (1 Stunde) ist die Aufrauung so stark und unregelmässig, dass das Krystallitgefüge nur noch undeutlich zutage tritt, und nach anderthalb Stunden erscheint die Oberfläche über das ganze Stück hin fast gleich.

Wie beim rekristallisierten Kupfer ist auch hier nach halbstündigem Erhitzen auf 800° das Krystallitgefüge gröber geworden (Fig. 18). Neben der schwachen Aufrauung treten ebenfalls ziemlich viele Ätzfiguren auf, die deutliche Beziehung zur Krystallitstruktur zeigen, indem sie mehr oder weniger ausgesprochen drei-, vier- oder sechseckig sind. Die grösseren sind selbst wieder strukturiert. Nach längerer Dauer

¹⁾ s. *Tammann*, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl. (1921), S. 270.

²⁾ *Tammann*, l. c., S. 266.

der Entladung ist die Aufrauung stärker und die Anzahl der Ätzfiguren etwas grösser. An der Grenze zweier Krystallite, sofern es nicht Zwillinge sind, tritt eine Zone mit sehr starker, ganz unregelmässiger Aufrauung auf. Nach etwa zweistündiger Entladung ist das ganze Stück mit einem rauhen Überzug bedeckt, und die Krystallitstruktur sowie die grösseren Vertiefungen verschwinden fast vollkommen darunter, eine Erscheinung, die beim nicht rekristallisierten schon nach kürzerer Zeit beobachtet wird. Diese stark aufgerauhten Stücke bedecken sich nachträglich unter dem Einfluss der Atmosphäre sehr leicht mit Anlauffarben.

b. Silber-Zinnmischkrystalle.

Silber und Zinn bilden bis zu einem Prozentgehalt von 17% Zinn homogene Mischkrystalle¹⁾. Ich stellte mir durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen Silber und Zinn im Wasserstoffstrom und 9-stündiges Abkühlenlassen von 700—450° eine Legierung mit 14% Zinn dar. Trotz dieser langen Abkühlungszeit zeigte es sich, dass die Legierung noch nicht vollkommen einheitlich war, sondern neben der Hauptmasse von homogenen Krystalliten waren auch einige dendritartig aussehende vorhanden, die wahrscheinlich aus silberreicheren Resten bestanden.

Bei schwachem Kathodenfall (1000 Volt, $\frac{1}{2}$ Stunde) tritt das Krystallitgefüge sehr schön hervor (Fig. 19). Die verschiedenen Krystallite sind etwas anders gefärbt, einige haben einen bräunlichen Ton. Bei stärkerer Vergrösserung zeigen sie eine zur kristallographischen Orientierung in Beziehung stehende Aufrauung, die wahrscheinlich durch einen ganz feinen dispersen Überzug hervorgerufen wird. Neben dieser feinen Oberflächenstruktur zeigen einige Krystallite auch längs Polierstrichen eine starke, unregelmässige Aufrauung, die aber an den Krystallitgrenzen meist plötzlich aufhört oder doch schwächer wird, also auch eine Beziehung zur kristallographischen Orientierung zeigt.

Die dendritförmigen Gebilde sind infolge starker Aufrauung ganz dunkel. Die Aufrauung erweist sich als aus drei parallelen, sich überschneidenden Liniensystemen bestehend.

Ferner sind auf den Krystalliten ziemlich viele dunkle Häufchen dispersen Materials.

Nach dem Bombardieren bei höherem Kathodenfall (2000 Volt, $\frac{1}{2}$ Stunde) zeigen die Krystalle keinen fein dispersen Überzug mehr, sondern der Grund der Oberfläche ist fast vollkommen glatt (Fig. 20). Dagegen sind an einigen Stellen starke, unregelmässige Aufrauungen, z. T. isoliert, und sie erscheinen dann wie grosse, dunkle Häufchen, besonders aber längs Polierstrichen und Krystallitgrenzen, ähnlich wie beim ersten Beispiel, nur sind sie viel intensiver und breiter. Auch hier macht sich noch eine deutliche Beziehung zur kristallographischen Orientierung bemerkbar, indem die Streifen aufgerauhten Gebietes an den Krystallitgrenzen plötzlich ganz aufhören oder doch viel schmaler werden.

Nach der Entladung bei noch höherem Kathodenfall (2500 Volt) ist das Stück sehr stark und unregelmässig aufgerauht, so dass die Krystallitstruktur fast vollkommen zurücktritt (Fig. 21), ähnlich wie beim Messing. Nur die dendritförmigen, jetzt etwas erhöhten Krystallite zeigen diese starke Aufrauung nicht, sondern nur wenige parallele gerade Linien.

Diese starke, unregelmässige Aufrauung ist wohl der bei Messing beobachteten an die Seite zu stellen und auf dieselbe Ursache zurückzuführen, nämlich auf die ungleiche Zerstäubung der beiden Metalle. Nur tritt sie bei den Silber-Zinnmischkrystallen viel leichter auf.

¹⁾ *Petrenko*, Z. an. Ch. **53**, 200 (1907); s. auch *Guertler*, Metallographie, I. Band, 1. Teil, S. 690.

3. Metallverbindungen.

Als Beispiel einer Metallverbindung erschien mir am geeignetsten Ag_3Sn . Von einem Prozentgehalt von 27% Zinn an besteht die Silber-Zinnlegierung bei gewöhnlicher Temperatur aus primär ausgeschiedenen $\alpha\text{-Ag}_3\text{Sn}$ -Dendriten und Eutektikum¹⁾. Durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen und rasches Abkühlen stellte ich mir eine Legierung mit 55 % Zinn her.

Die beiden damit angestellten Versuche ergaben keine wesentlichen neuen Erscheinungen. Die Dendrite von Ag_3Sn sind gegenüber dem Eutektikum erhöht. Sie zeigen einige starke parallele Striche, auch schon bei einem Kathodenfall von 1500 Volt. Bei höherem Kathodenfall (2000 Volt) ist der Höhenunterschied zwischen Dendrit und Eutektikum grösser und letzteres stellenweise geschmolzen.

4. Heteropolare leitende Verbindungen.

Als Vertreter dieser Klasse wurde Bleisulfid als natürlicher Bleiglanz gewählt. Dieser bot zudem den Vorteil, dass das Verhalten von richtigen Krystallflächen und Flächen, deren Lage wenigstens ungefähr zu bestimmen war, studiert werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden Spaltstücke der gewünschten Grösse, sowie durch Anschleifen Flächen von bestimmter Richtung hergestellt.

Es konnte hier auch direkt durch Wägen eine verschiedene Zerstäubung bei verschieden orientierten Flächen festgestellt werden, doch wurden die Versuche in dieser Richtung nicht weiter ausgedehnt, und ich begnügte mich zunächst mit der mikroskopischen Untersuchung der bombardierten Oberfläche.

Es zeigte sich kein prinzipieller Unterschied zum Verhalten der Metalle. Bei natürlichen Spaltflächen ist nach dem Bombardieren die Oberfläche, abgesehen von Unregelmässigkeiten, noch vollkommen glatt, während sie bei angeschliffenen Flächen, je nach ihrer Orientierung, verschiedene Struktur aufweist, und zwar ähnlich wie beim Silber ganz flache Vertiefungen, die eng aneinander liegen, so dass die Oberfläche wie von einem Netz bedeckt erscheint (Fig. 22 und 23).

Daneben ist die Oberfläche von ziemlich vielen dunkeln Häufchen überstreut. Zum Teil bilden sie feine, gerade, oft unter einem rechten Winkel sich schneidende Linien; oder es schneiden sich drei Linien in einem Punkte. Häufig sind auch die mit der Dauer der Entladung an Grösse und Zahl zunehmenden, meist kegelförmigen, metallisch reflektierenden Häufchen. Besonders zahlreich treten diese Häufchen bei Verwendung von Wasserstoffkanalstrahlen auf. Diese kegelförmigen Häufchen sind meist unregelmässig, zuweilen auch in bestimmten Richtungen aneinander hängend, so dass ganze kleine Bergzüge entstehen, die parallel oder in einem Winkel von 45° zu der Würfelkante stehen.

¹⁾ Petrenko, loc. cit.

Hie und da zeigen sie auch deutlich die Form von vierseitigen Pyramiden mit abgerundeten Kanten oder auch Verwachsungen solcher Pyramiden. Auf Fig. 24, die uns das Bild einer mit Wasserstoff bombardierten Spaltfläche zeigt, sind deutlich Pyramiden zu sehen, die als obere Hälften von Oktaedern aufgefasst werden können. Die Schnittlinien der Pyramidenflächen mit der Würfeloberfläche bilden mit den Würfelkanten einen Winkel von 45° , so dass sie also wirklich den Oktaederkanten parallel gehen. Form und Orientierung wird also dem zerstäubten und wieder zurückgeschlagenen Material weitgehend von der Unterlage aufgedrückt¹⁾.

Ob diese Häufchen aus Blei oder Bleisulfid bestehen, liess sich nicht sicher entscheiden, doch erscheint das erstere wahrscheinlicher, und diese Annahme wird auch durch Zerstäubungsversuche mit andern Bleiverbindungen, über die hier nicht berichtet werden soll, gestützt.

III. Ergebnisse und Folgerungen.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass unter geeigneten Bedingungen durch Kanalstrahlen eine regelmässige Abtragung der Atomschichten stattfindet. Die Geschwindigkeit der Abtragung ist stark abhängig von der krystallographischen Richtung der getroffenen Fläche, was die Erscheinung der Auflösung von Krystallen in flüssigen Medien an die Seite stellt. Man wird auch hier strukturelle Faktoren dafür verantwortlich zu machen haben, und zwar können sie auf zweierlei Art zur Geltung kommen:

1. Einerseits sind die Netzdichtigkeiten oder die Belastungen der Ebenen komplizierte Funktionen der Richtung. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom des festen Körpers getroffen und herausgeschleudert wird, ist aber umso grösser, je stärker die Belastung der Oberfläche ist.

2. Andererseits können Erwägungen von *Niggli*²⁾ in Betracht gezogen werden. Bei einer beliebig orientierten Fläche liegen im allgemeinen die äussern, nicht vollkommen abgesättigten Atome nicht in einer Ebene, sondern in einer, je nach der krystallographischen Richtung verschieden dicken Schicht. *Niggli* hat gezeigt, dass die Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit proportional der Dicke dieser „innern Übergangsschicht“ angenommen werden kann. — Es lässt sich vermuten, dass auch beim Bombardieren mit Kanalstrahlen der Austritt der Atome aus dem Krystallverband umso leichter erfolgt, je dicker die „innere Übergangsschicht“ ist.

Wie weit sich die beiden Faktoren unterstützen, ist nicht ohne weiteres vorauszusehen, besonders da man nicht weiss, bis in welche Tiefe ein Kanalstrahl wirksam ist.

¹⁾ Vgl. hierzu *F. Rinne*, Bemerkungen zur orientierenden Wirkung der Krystallfelder des Steinsalzes und des Sylvins. *Centralblatt f. Min. etc.* **1921**, 577 — 580.

²⁾ *P. Niggli*, Beziehung zwischen Wachstum und Struktur der Krystalle. *Z. an. Ch.* **110**, 55 (1920).

Die mannigfachen von mir beobachteten Erscheinungen lassen sich mit obigen Annahmen in Einklang bringen, wenn berücksichtigt wird, dass

1. die verwendeten Kanalstrahlen nicht im kräftefreien Raum verliefen; so dass Störungen aus diesem Grunde nicht ausgeschlossen waren;

2. das zerstäubte Material z. T. wieder auf der Kathode niedergeschlagen wurde;

3. die bombardierten Krystallitoberflächen keine ideale Ausbildung hatten.

Die auf die Wirkungen unter 1. und 2. zurückgehenden Erscheinungen sind als Störungen zu behandeln; ihre Beseitigung muss bei der Fortführung der Untersuchung nach Möglichkeit angestrebt werden, und es muss auch bei der Beurteilung der vorliegenden Beobachtungen von ihnen möglichst abgesehen werden.

Dagegen verdienen die auf 3. beruhenden Erscheinungen einiges Interesse. Die unvollkommene Ausbildung der Oberfläche der Krystallite kann

1. von Veränderungen beim Polieren,

2. von Ungleichheiten im Krystallbau herrühren.

Die erste Ursache spielt nur bei den weichern Materialien eine Rolle, und ich suchte sie durch Rekrystallisation der Schlicke nach dem Polieren möglichst auszuschalten.

Die Fehler der Krystallitoberfläche werden durch die Kanalstrahlen unter Umständen weiter entwickelt und so der mikroskopischen Beobachtung zugänglich gemacht, indem wohlausgebildete Ätzfiguren entstehen können. Ihre Bildung wird sich ähnlich vollziehen, wie beim Ätzen mit Lösungsmitteln¹⁾; an den Unebenheiten treten winzige Flächen mit grösserer Zerstäubung zutage, die rascher abgetragen werden; so vergrössert sich die Unebenheit und wird durch krystallographisch orientierte Flächen begrenzt.

Die Entwicklung der Ungleichheiten wird noch dadurch verstärkt, dass die Vertiefungen als lokale Hohlkathoden wirken können, d. h. die Kanalstrahlen werden auf sie zu konzentriert, was dann weiter zur Folge haben kann, dass die Ätzfiguren ihre krystallographisch orientierte Ausbildung verlieren.

Unter diesen Voraussetzungen scheinen schon jetzt einige der oben mitgeteilten Beobachtungen ein gewisses metallographisches Interesse zu verdienen.

So spielt z. B. beim Kupfer, wie die Beobachtungen am regulinisch erstarrten Metall zeigen, die durch das Polieren hervorgerufene Veränderung der Oberfläche keine so grosse Rolle, und man kann mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass die beobachteten Erscheinungen auf innere

¹⁾ R. Gross, Zur Theorie des Wachstums- und Lösungsvorganges krystalliner Materie. Abh. d. math.-phys. Kl. d. Sächs. Ges. d. Wiss. 35. Nr. 4 (1918).

Ungleichheiten im Krystallbau, die durch das Anschleifen zutage treten, hervorgerufen werden. Aus den vielen Vertiefungen beim rekristallierten Kupfer muss daher geschlossen werden, dass hier die Krystallite sehr fehlerhaft ausgebildet sind, und zwar umso mehr, je weiter fortgeschritten die Rekristallisation ist. Dasselbe findet sich auch beim Silber. Es darf wohl dieser Beobachtung, im Hinblick auf die Deutung der Rekristallisation, einige Bedeutung zugesprochen werden.

Ebenso zeigen z. B. die Erscheinungen bei den Silber-Kupferlegierungen, dass hier die primär ausgeschiedenen Dendrite im Innern unvollkommen aufgebaut sind; die Ungleichheiten rühren wohl von Einschlüssen her. Während diese aber beim primär ausgeschiedenen Kupfer regelmässig angeordnet sind, zeigen sie beim primär ausgeschiedenen Silber keine Beziehung zur krystallographischen Orientierung. Vermutlich steht dies im Zusammenhang mit dem bekannten Formenreichtum, den das Silber auch bei anderer Ausscheidungsart zeigt und der verrät, dass das Silber besonders empfindlich für Störungen bei der Aggregation ist.

Diese beiden Beispiele mögen genügen, um die Brauchbarkeit der Methode zur Lösung gewisser metallographischer Fragen darzutun, und ihre weitere Ausarbeitung ist deshalb vorgesehen.

Herrn Professor *Kohlschütter* danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr zuteil werden liess.

Bern, anorganisches Laboratorium der Universität.

Isopren und Kautschuk, 7. Mitteilung¹⁾.

Über Homologe des Hydrokautschuks

von **H. Staudinger** und **W. Widmer**.

(19. VI. 24).

In einer früheren Arbeit beschrieben *Staudinger* und *Fritsch*²⁾ die Reduktion des Kautschuks, die gleichzeitig auch von anderer Seite bearbeitet wurde³⁾. Der so gewonnene Hydrokautschuk ist wie der Kautschuk ein Kolloid und besitzt die chemischen Eigenschaften eines Paraffinkohlenwasserstoffes, ist also gegen Brom, konz. Salpetersäure und Kaliumpermanganat beständig. Durch die Untersuchung wird die Ansicht widerlegt, dass die Kolloideigenschaften des Kautschuks davon

¹⁾ 6. Mitteilung: B. **57**, 1203 (1924).

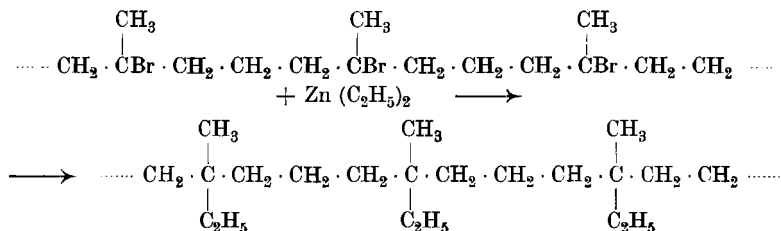
²⁾ Vergl. *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, *Helv.* **5**, 785 (1922); ferner *J. Fritsch*, *Konstitution des Kautschuks*, Seldwyla-Verlag, Zürich (1923).

³⁾ Vergl. *R. Pummerer* und *Burkhard*, B. **55**, 3458 (1922); *C. Harries*, B. **56**, 1051 (1923) und *Z. Koll.* **33**, 183 (1923).

herrühren, dass ein ungesättigter, bisher unbekannter Grundkörper durch Nebervalenzbindung, also durch eine andersartige Valenzbetätigung, die kolloiden Kautschukteilchen bildet. Zu dieser Erkenntnis hätte es allerdings nicht der Reduktion des Kautschuks bedurft, die *Harries* für die Konstitutionsaufklärung für besonders wichtig hielt¹⁾, denn andere gesättigte Derivate des Kautschuks, vor allem die Hydrohalogenide, sind ebenfalls Kolloide.

Die Untersuchung dieser leicht zugänglichen, bisher noch wenig bearbeiteten Verbindungen ist deshalb von Interesse. Charakteristisch ist für sie die leichte Halogenwasserstoffabspaltung unter Bildung des Isokautschuks²⁾. Die Hydrohalogenide des Kautschuks können auch als Halogensubstitutionsprodukte des Hydrokautschuks aufgefasst werden, bei denen das Halogen das tertiäre Wasserstoffatom ersetzt hat. In solchen Fällen tritt bekanntlich leicht Abspaltung von Halogenwasserstoff ein. Zur Erklärung der leichten Zersetzung der Halogenide ist deshalb keine besondere Hypothese notwendig³⁾. So fanden wir, dass sich Kautschuk-hydrojodid in der Kälte mit Trimethylamin leicht umsetzt, ohne dass dabei ein Trimethylammoniumsalz entsteht, sondern unter Abspaltung von Jodwasserstoff bildet sich der Kohlenwasserstoff zurück, wobei noch untersucht werden muss, ob in diesem Fall Kautschuk oder Isokautschuk entsteht. Wir sind weiter damit beschäftigt, zu sehen, ob sich das Halogen in den Kautschuk-hydrohalogeniden durch andere Gruppen austauschen lässt, und hoffen später über diese Versuche berichten zu können.

Näher möchten wir hier nur eine Reaktion, nämlich die Einwirkung von Zinkdialkylen auf Kautschuk-hydrohalogenide beschreiben, die nach folgendem Schema zu Homologen des Hydrokautschuks führt.



So wurde bis jetzt Methyl- und Äthyl-hydrokautschuk erhalten, allerdings nicht ganz rein, denn bei der Einwirkung von Zinkalkyl auf die Kautschuk-halogenide erfolgt auch Abspaltung von Halogenwasserstoff, und diese ist umso beträchtlicher, je höher die Temperatur ist, wie man an der vermehrten Entwicklung von Äthan, resp. Methan feststellen kann. Dabei entstehen aber nicht etwa Äthylenverbindungen,

¹⁾ Vergl. *C. Harries*, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, S. 48 (1919).

²⁾ Vergl. *C. Harries* und *Lichtenberg*, A. 406, 236 (1914).

³⁾ Vergl. *R. Pummerer* und *Burkhard*, B. 55, 3461 (1922).

wie sie im Kautschuk oder Isokautschuk vorkommen, sondern es bilden sich wohl unter Ringschluss gesättigte, dem Kautschuk isomere Produkte, und der Methyl- und Äthyl-hydrokautschuk ist mit derartigen gesättigten Isomeren des Kautschuks etwas verunreinigt¹⁾.

Die neuen Homologen des Hydrokautschuks besitzen im wesentlichen dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften wie der Hydrokautschuk²⁾. Sie sind also Kolloide, die zum Unterschied vom Kautschuk nicht nur in Benzol, Chloroform etc., sondern auch in Äther löslich sind. Als Paraffinkohlenwasserstoffe sind sie gegen Kaliumpermanganat, konz. Salpetersäure und Brom beständig. Sie gleichen dem Hydrokautschuk weiter darin, dass sie beim Erhitzen flüchtige Spaltprodukte mit Olefincharakter geben. Nur verläuft die Spaltung der Kohlenwasserstoffkette bei den Derivaten des Hydrokautschuks zum Unterschied von diesem selbst nicht in einfacher Weise, weil hier der tertiär gebundene Wasserstoff des Hydrokautschuks fehlt, der zu der einfachen Spaltung desselben den Anlass gibt.

Wir versuchten natürlich auch, ob sich nicht die Kautschuk-hydrohalogenide mit *Grignard*'schen Verbindungen umsetzen liessen; dies ist aber bisher nicht geglückt. Dagegen lassen sie sich nach der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion mit Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern kondensieren, aber die Reaktionsprodukte sind wenig erfreulich, so dass sie bis jetzt nicht weiter untersucht wurden.

Das Resultat der Arbeit ist also eine Bestätigung der beim Hydrokautschuk gemachten Beobachtung, dass auch völlig gesättigte Kohlenwasserstoffe als Kolloide auftreten können. Wesentlich ist hier die Tatsache, dass die Umwandlung des Kautschuks in diese Kolloide bei tiefer Temperatur erfolgt. Gerade die kolloide Natur des Hydrokautschuks war neben seinen chemischen Eigenschaften ein Beweis für die neue Auffassung von der Konstitution des Kautschuks³⁾. *Harries*⁴⁾

¹⁾ Es ist natürlich möglich, dass in ein und derselben Kolloidmolekel der grösste Teil der Halogenatome, entsprechend der obigen Formel, alkyliert wird und nur an einzelnen Stellen die Halogenwasserstoffabspaltung unter Ringbildung erfolgt, so dass nicht etwa ein Gemisch, z. B. von Methyl-hydrokautschuk mit dem isomeren Kautschuk, vorliegt, sondern Verbindungen, die zum grössten Teil aus einer Paraffinkohlenwasserstoffkette bestehen, aber Bindungen des isomeren Kautschuks besitzen. Eine Trennung der Produkte ist deshalb nicht möglich.

²⁾ Die Zähigkeit des bei hoher Temperatur hergestellten Hydrokautschuks ist etwas geringer als eines nach *Pummerer* und *Burkhard* (B. 55, 3456 [1922]) hergestellten Produktes. Die homologen Kautschuke, die bei tiefer Temperatur gewonnen sind, besitzen ungefähr die Zähigkeit des bei tiefer Temperatur hergestellten Hydrokautschuks. Es sei hier noch bemerkt, dass der bei tiefer Temperatur dargestellte Hydrokautschuk nach unseren Erfahrungen die Eigenschaften eines Paraffinkohlenwasserstoffs besitzt und nicht die merkwürdigen, von den Autoren angegebenen; darauf wird an anderer Stelle eingegangen.

³⁾ *Staudinger* und *Fritsch*, l. c.

⁴⁾ Vergl. *C. Harries*, B. 56, 1051 (1923) und Z. Koll. 33, 183 (1923).

macht gegenüber dieser Ansicht den Einwand, dass das früher beschriebene Produkt, das durch katalytische Reduktion von Kautschuk mit Wasserstoff unter starkem Druck bei höherer Temperatur (270°) erhalten wurde, kein Reduktionsprodukt des Kautschuks darstelle, sondern dass hier Reduktionsprodukte von pyrogenen Zersetzungsprodukten des Kautschuks vorliegen. Dieser Einwand ist, wie in einer andern Arbeit ausführlicher nachgewiesen werden soll, nicht berechtigt, denn bei der pyrogenen Zersetzung des Kautschuks entstehen molekular disperse Zerfallsprodukte, die bei der Reduktion wieder molekular disperse Hydrierungsprodukte liefern sollten¹⁾. Um aber den Einwand von *Harries* völlig zu entkräften, war uns die oben beschriebene Umwandlung von Kautschuk in kolloide Kohlenwasserstoffe mit Paraffincharakter bei tiefer Temperatur von besonderer Bedeutung.

Experimenteller Teil.

Äthyl-hydrokautschuk.

Zinkäthyl wirkt auf Kautschuk-hydrobromid²⁾ in konz. Benzol- oder Toluollösung schon bei Zimmertemperatur energisch ein und es entwickelt sich infolge Bromwasserstoffabspaltung reichlich Äthan; etwas träger setzt sich Kautschuk-hydrochlorid um³⁾. In der Hitze ist diese Äthanabspaltung stärker, durch Abkühlen kann sie dagegen sehr zurückgedrängt werden, wie folgende Versuche zeigen:

In einem Bromierungskolben mit eingeschliffenem Tropftrichter wurden zu 11 gr Kautschuk-hydrobromid (0,07 Mol.), in 200 cm³ Toluol gelöst, unter Durchleiten von sorgfältig getrocknetem Kohlendioxyd, 10 gr Zinkäthyl, das mit 20 cm³ Toluol verdünnt war, zugegeben. Wenn bei der Reaktion quantitativ Halogenwasserstoff abgespalten worden wäre, so hätten sich 2 Mol. Äthan, entsprechend 1650 cm³, bilden sollen.

1. Bei 3-stündigem Stehen bei 15° und nachherigem 2-stündigem Erwärmen auf 80° wurden gewonnen: 900 cm³ = 54,5%.

2. Bei 5-stündigem Stehen bei 0° und nachherigem 2-stündigem Erwärmen auf 30°: 600 cm³ = 36%.

3. Bei 12-stündigem Stehen bei -20° bis 0° und nachherigem 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur: 320 cm³ = 19,4% Äthan.

4. Der gleiche Versuch wie Nr. 3, mit Kautschuk-hydrochlorid ausgeführt, ergab 190 cm³ Äthan = 11,5%; nur war in diesem Fall die Reaktion noch nicht beendet.

¹⁾ Der Kautschuk beginnt sich in der Tat bei ca. 270° in molekular disperse Reduktionsprodukte zu zersetzen; bei dieser Temperatur tritt eine Lockerung in den Bindungen ein und so erfolgt entweder die Zersetzung oder, bei Gegenwart von Wasserstoff, die Hydrierung. Der gebildete Hydrokautschuk ist viel beständiger als der Kautschuk selbst, so dass er bei 270° keine Zersetzung erleidet.

²⁾ Dargestellt nach *C. Harries*, B. 46, 733 (1913).

³⁾ Auf Kautschuk wirkt Zinkäthyl nicht ein, wie besonders untersucht wurde. Beim Aufarbeiten wurde etwas mit Zinkoxyd verunreinigter Kautschuk wieder zurück-erhalten.

Zur Herstellung des Äthyl-hydrokautschuks lässt man also Zink-äthyl auf Kautschuk-hydrochlorid in Toluollösung einige Tage (3—4 Tage) unter Eiskühlung einwirken, wobei die Äthanabspaltung ziemlich gering ist, die Nebenreaktion also nur ca. 10% beträgt. Ein geringer Überschuss von Zinkäthyl wird durch Zusatz von Salzsäure zerstört und dann wird die Toluollösung mit Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Äther extrahiert und der lösliche Teil, der schwach ungesättigt ist, durch Auflösen in wenig Äther und Ausfällen durch Aceton gereinigt. Das erhaltene Produkt ist fast aschenfrei (vergl. Analysen I und II).

Der in Äther unlösliche Teil ist zink- und halogenhaltig und nach der Extraktion auch in Benzol resp. Toluol und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Entfernung des Zinks wurde längere Zeit mit Eisessig behandelt, aber auch so kein völlig zinkfreies Produkt erhalten. Erst nach mehrstündigem Kochen mit Dimethylanilin wurde nach Entfernen der Base mit Salzsäure ein zinkfreies, in Äther lösliches Produkt gewonnen. Dieses ist nach der Analyse identisch mit dem obigen Produkt (vergl. Analyse III). Der in Äther unlösliche Teil ist noch zink- und halogenhaltig und wurde nicht weiter untersucht. Da die Analysen nicht völlig auf Äthyl-hydrokautschuk stimmen, wurde der neue Kautschuk nach mehrmonatlichem Stehen nochmals durch Lösen in Äther und Umfällen gereinigt. Der in Äther lösliche Teil hat nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie die obigen Produkte (vergl. Analyse IV und V); aber auch der in Äther unlöslich gewordene Teil unterscheidet sich in der Zusammensetzung nicht (vergl. Analyse VI).

- I. 0,1883 gr Subst. gaben 0,5925 gr CO₂ und 0,2279 gr H₂O
- II. 0,2070 gr Subst. gaben 0,6512 gr CO₂ und 0,2521 gr H₂O
- III. 0,1795 gr Subst. gaben 0,5645 gr CO₂ und 0,2190 gr H₂O
- IV. 0,1712 gr Subst. gaben 0,5353 gr CO₂ und 0,2118 gr H₂O
- V. 0,1501 gr Subst. gaben 0,4695 gr CO₂ und 0,1848 gr H₂O
- VI. 0,1816 gr Subst. gaben 0,5672 gr CO₂ und 0,2208 gr H₂O

Äthyl-hydrokautschuk (C ₇ H ₁₄) _x	Ber. C	85,62%	H	14,38%
Kautschuk (C ₅ H ₈) _x	Ber. „	88,16	„	11,84%
	Gef. „	85,81; 85,79; 85,77	„	13,57; 13,62; 13,64%
	Gef. „	85,30; 85,33	„	13,84; 13,78%
	Gef. „	85,20	„	13,60%

Alle Analysen zeigen einen geringen Mehrgehalt an Kohlenstoff und einen Mindergehalt an Wasserstoff; ein Zeichen, dass nicht völlige Äthylierung des Kautschuk-hydrobromids eingetreten ist, sondern unter Halogenwasserstoffabspaltung teilweise auch C₅H₈-Reste entstanden sind. Mit zwei verschiedenen Produkten wurden Molekulargewichtsbestimmungen nach der *Beckmann'schen* Gefrierpunktmethode in Benzol vorgenommen, doch keine Depressionen beobachtet. Die Produkte sind also kolloide Kohlenwasserstoffe, wie auch schon das Aussehen und die ultramikroskopische Betrachtung zeigt.

Eigenschaften des Äthyl-hydrokautschuks.

Wie der Hydrokautschuk, so löst sich der Äthyl-hydrokautschuk in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Äther leicht auf, in Aceton und Alkohol ist er dagegen unlöslich. Die Lösungen in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff entfärben eine verdünnte Bromlösung nicht, der Kohlenwasserstoff ist also gesättigt¹⁾. Mit konz. Salpetersäure reagieren die Produkte nicht, auch nicht beim Erwärmen. Beim hohen Erhitzen zersetzt sich der Äthyl-hydrokautschuk nur unter Bildung flüchtiger Zersetzungsprodukte. 2,5 gr Substanz wurden im Hochvakuum bei ca. 0,2 mm aus einem *Claisen*-kolben destilliert; die Zersetzung begann bei ca. 230° und um sie zu beenden, muss die Temperatur des Metallbades auf ca. 450° gesteigert werden. Aus dem Destillat wurden durch nochmalige Destillation im Hochvakuum 2 Fraktionen abgetrennt, die eine vom Sdp. 90—190° und eine zweite von 190—250°.

Analyse von Fraktion I:

0,1330 gr Subst. gaben 0,4198 gr CO₂ und 0,1628 gr H₂O
 (C₇H₁₄)_x Ber. C 85,62 H 14,38%
 Gef. „ 86,15 „ 13,70%

Molekulargewichtsbestimmung (Mittelwert):

0,1437 gr Subst. in 22,93 gr Benzol Depr. = 0,136° *M* = 226

Bromtitration: 0,1437 gr Subst. verbrauchten 3,9 cm³ 0,2-n. Br₂

für einen Kohlenwasserstoff vom Mol.-Gew. 226 mit 1 Doppelbindung ber.
 3,18 cm³ 0,2-n. Br₂

Analyse von Fraktion II:

0,1960 gr Subst. gaben 0,6207 gr CO₂ und 0,2415 gr H₂O
 (C₇H₁₄)_x Ber. C 85,71 H 14,28%
 Gef. „ 86,39 „ 13,79%

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2376 gr Subst. in 25,28 gr Benzol Depr. = 0,079° *M* = 583

Bromtitration: 0,237 gr Subst. verbrauchten 3,1 cm³ 0,2-n. Br₂

für *M* = 583 mit 1 Doppelbindung ber. 2,02 cm³ 0,2-n. Br₂

Die durch pyrogene Reaktion entstandenen Kohlenwasserstoffe sind etwas kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer als der Formel (C₇H₁₄)_x entsprechen sollte. Voraussichtlich ist in der Seitenkette Methan oder Äthan partiell abgespalten worden; dafür spricht auch, dass nach der Brom-titration die Olefinkohlenwasserstoffe mit stärker ungesättigten Kohlenwasserstoffen verunreinigt sind.

Methyl-hydrokautschuk.

Zinkdimethyl setzt sich mit dem Kautschuk-hydrobromid noch energischer um, als das Äthylderivat; die Bromwasserstoffabspaltung und die damit verbundene Methanentwicklung ist beträchtlich, auch

¹⁾ Trotz des geringen Gehaltes an C₅H₈-Resten, die eigentlich ungesättigt sein sollten; aber hier ist, wie in einer späteren Mitteilung gezeigt wird, Kondensation unter Verschwinden der Doppelbindung eingetreten.

wenn man auf -20° kühlt. Zur Darstellung und Isolierung des Methylhydrokautschuks wurde wie bei dem Äthylderivat verfahren und ein ganz analoges Produkt erhalten. Der kolloide Kohlenwasserstoff ist in Äther löslich, die Benzollösung zeigt keine Gefrierpunktsdepression; er ist gesättigt und reagiert weder mit konz. Salpetersäure noch mit Brom.

0,2062 gr Subst. gaben 0,6487 gr CO_2 und 0,2511 gr H_2O		
Methylhydrokautschuk $(\text{C}_6\text{H}_{12})_x$	Ber. C 85,62	H 14,38%
Kautschuk $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$	Ber. „ 88,16	„ 11,84%
	Gef. „ 85,82	„ 13,62%

Auch hier hat das Produkt einen zu geringen Wasserstoffgehalt, ein Zeichen, dass die Verbindung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$ verunreinigt ist.

Weitere Versuche. Äthylmagnesiumjodid, das in Benzollösung bei Gegenwart von Dimethylanilin hergestellt war, ebenso eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumjodid, wirken auf Kautschukhydrobromid auch bei längerem Stehen nicht ein. Ebenso konnte Phenylmagnesiumjodid in Äther mit Kautschukhydrobromid auch bei wochenlangem Stehen nicht zur Reaktion gebracht werden; bei sehr langem Stehen erhält man ein Produkt von der Zusammensetzung des Isokautschuks, dessen genaue Konstitution aber noch nicht untersucht worden ist. Es wurde ohne Erfolg auch versucht, das Kautschukhydrojodid, ebenso wie das Hydrobromid mit aktiviertem Magnesium in eine *Grignard'sche* Verbindung überzuführen, deren Zersetzung mit Wasser hätte Hydrokautschuk liefern sollen.

Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid setzen sich Kautschukhydrobromid und -hydrochlorid mit Benzol, resp. Anisol um; es bilden sich dabei dunkle Produkte, die nach der Aufarbeitung sehr schwer vom Aluminium zu befreien sind und die deshalb noch nicht weiter untersucht wurden.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Inversion du sucre et détermination de la concentration en ions hydrogène

par **Marcel Duboux.**

(24. VI. 24.)

Il est assez curieux de constater que la plupart des expérimentateurs qui ont utilisé la méthode de l'inversion du sucre pour déterminer la concentration des ions H^+ dans les milieux acides, ont admis que la vitesse de réaction est rigoureusement proportionnelle à la concentration de ces ions. Dans ce cas, on calcule cette concentration $[H^+]$ par la formule :

$$k = k_H [H^+] \quad (1)$$

où k est la constante de vitesse et k_H le facteur de proportionnalité qu'on détermine en faisant une expérience préliminaire avec un acide connu.

Or, les travaux d'*Arrhénius* et d'*Ostwald* ont montré, depuis fort longtemps déjà, qu'il n'y a pas proportionnalité stricte entre k et $[H^+]$. Nous reproduisons ci-dessous quelques constantes de vitesse obtenues par *Ostwald* avec des acides organiques en solution 0,5-n., à la température de 25°. Ces constantes k sont rapportées à celle de l'acide chlorhydrique de même concentration, prise pour unité. En calculant la concentration des ions H^+ dans ces solutions, nous avons pu établir le rapport $k/[H^+]$.

Acides	k	$[H^+]$	$k/[H^+]$
trichloracétique	0,754	0,380	1,98
dichloracétique	0,271	0,136	1,99
monochloracétique	0,0484	0,0271	1,78
formique	0,0153	0,01024	1,50
glycolique	0,0131	0,00864	1,51
acétique	0,0040	0,00299	1,34

On voit que ce rapport est loin d'être constant et qu'il diminue, au contraire, avec la force de l'acide.

Il est intéressant de montrer qu'on arrive à la même conclusion en considérant l'inversion du sucre catalysée, non plus par plusieurs acides, mais par le même acide pris à des concentrations différentes. *Trevor*¹⁾ a mesuré, avec beaucoup de soins, les constantes de vitesse que donnent, à la température de 100°, les solutions d'acide acétique

¹⁾ Z. ph. Ch. **10**, 333 (1892).

comprises entre les volumes moléculaires $V = 8$ et $V = 512$. Ces mesures ont été contrôlées par *Smith*¹⁾ et peuvent être considérées comme exactes à 1% près. D'autre part, *Noyes, Kato et Sosman*²⁾ par des mesures de conductibilités électriques, ont déterminé la constante de dissociation de l'acide acétique à la même température de 100°, et trouvé $K = 0,0000111$. Au moyen de cette valeur, nous avons pu calculer la concentration des ions $H\cdot$ et le rapport $k/[H\cdot]$, dans les solutions de *Trevor*:

V	C	$[H\cdot]$	k	$k/[H\cdot]$
8	0,125	0,001173	0,02125	18,12
16	0,0625	0,000827	0,01478	17,85
32	0,03125	0,000584	0,01034	17,72
64	0,01563	0,000411	0,00702	17,05
128	0,00781	0,000289	0,00480	16,60
256	0,00391	0,000203	0,00325	16,00
512	0,00195	0,000142	0,00214	15,06

Le tableau montre que le rapport $k/[H\cdot]$ diminue graduellement avec la concentration de l'acide et que cette diminution est du même ordre que celle observée précédemment.

La variation de ce rapport suivant la nature de l'acide, ou, pour le même acide, suivant la dilution, prouve que la formule $k = k_H[H\cdot]$ peut conduire à des erreurs de plus de 25% dans le calcul de la concentration des ions $H\cdot$ en solution d'acide organique.

La proportionnalité entre k et $[H\cdot]$ n'est pas meilleure avec les acides minéraux. On sait qu'une solution de HCl n. invertit le sucre plus de deux fois plus vite qu'une solution de HCl 0,5-n.

Dans un cas cependant, cette proportionnalité est rigoureuse, c'est lorsque l'acide catalyseur est entièrement dissocié. *Palmaer*³⁾ a montré que le rapport $k/[H\cdot]$ est constant avec des solutions de HCl comprises entre 0,005-n. et 0,001-n. A ces dilutions, l'acide chlorhydrique peut être considéré comme étant complètement dissocié, et l'activité catalytique de l'acide ne dépend plus que de sa concentration, c'est-à-dire de $[H\cdot]$.

Une interprétation ingénieuse des faits précédents nous est donnée par la théorie dualiste de la catalyse. D'après cette théorie, l'action catalytique d'un acide est due à la fois aux ions $H\cdot$ et aux molécules non dissociées de l'acide. L'équation (1) prend alors la forme

$$k = k_H [H\cdot] + k_M (C - [H\cdot]) \tag{2}$$

où C est la concentration totale de l'acide, en mol.-gr. par litre, k_M le

¹⁾ Z. ph. Ch. 25, 144 (1898).

²⁾ Z. ph. Ch. 73, 1 (1910).

³⁾ Z. ph. Ch. 22, 492 (1897).

facteur de proportionnalité des molécules non dissociées et $C-[H\cdot]$ la concentration de ces molécules. Cette relation est valable non seulement pour l'inversion du sucre mais, d'une façon générale, pour toutes les réactions catalysées par les acides (hydrolyse des esters, décomposition de l'éther diazo-acétique, etc.).

Sur la base de cette théorie, divers auteurs, tels que *Snethlage*¹⁾, *Dawson*²⁾, *Taylor*³⁾, etc. ont entrepris l'étude de ces réactions et ont montré que l'influence catalytique exercée par les molécules neutres varie dans une très large mesure suivant la force de l'acide. Chaque acide est caractérisé par un rapport constant k_M/k_H , à peu près indépendant de la réaction catalysée et de la nature du milieu. Dans le cas d'un acide fort, tel que l'acide chlorhydrique, l'activité des molécules est plus grande que celle des ions $H\cdot$: $k_M/k_H = 2$ environ. Par contre, ce rapport est beaucoup plus faible pour les acides organiques et va en diminuant avec la force de l'acide. Par exemple, pour l'acide trichloracétique, dont la constante de dissociation est $K = 1,2$, on a $k_M/k_H = 0,35$, tandis que pour l'acide acétique, dont $K = 0,00018$, on a $k_M/k_H = 0,0058$. Sans entrer dans les détails, ajoutons que ces chiffres n'ont qu'une valeur toute relative et qu'il faut considérer seulement leur ordre de grandeur. En effet la valeur numérique de ces rapports dépend de leur mode de détermination.

En comparant les résultats obtenus par plusieurs auteurs avec divers acides organiques, *Taylor* a montré que, quels que soient la réaction catalysée et le milieu, le rapport k_M/k_H est sensiblement une fonction de la constante de dissociation K de l'acide. La relation suivante est à peu près satisfaite:

$$K = (k_M/k_H)^2$$

Cette théorie dualiste de la catalyse nous donne certainement une interprétation meilleure des faits que l'ancienne théorie attribuant l'action catalytique à la seule présence des ions $H\cdot$. Mais, sous sa forme actuelle, elle est encore loin d'être satisfaisante en tous points.

Ainsi le rapport k_M/k_H , qui devrait être constant pour un acide donné, varie passablement suivant la réaction catalysée. *Dawson* a montré que pour l'acide trichloracétique le rapport k_M/k_H varie de 0,355 à 1,38 suivant que la réaction catalysée est l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle ou le changement isomère de l'acétone. Cette anomalie n'est du reste qu'apparente si l'on admet que la catalyse est due à la formation de composés d'addition (par exemple, entre l'acide trichloracétique et l'ester) qui varient naturellement d'une réaction à l'autre.

Une autre difficulté plus sérieuse a été remarquée par *Snethlage* en étudiant la décomposition de l'éther diazo-acétique, en solution d'alcool absolu, par les acides trichloracétique et trinitrobenzoïque.

¹⁾ Z. El. Ch. **18**, 539 (1911); Z. ph. Ch. **85**, 211 (1913).

²⁾ Am. Soc. **37**, 102 (1915); **39**, 376 (1917).

³⁾ Z. El. Ch. **20**, 201 (1914).

Cet auteur a remarqué, sans y prêter une attention suffisante, que la valeur de k_H , qui devrait être indépendante de la nature de l'acide, n'est pas exactement la même pour les deux acides: l'écart est de 7%.

Variation de k_H et de k_M avec la dilution.

Je me propose de montrer enfin que, dans le cas de l'inversion du sucre, le facteur k_H varie non seulement d'un acide à l'autre, mais encore, pour le même acide, avec la dilution. Cette variation de k_H entraîne naturellement une variation correspondante de k_M et du rapport k_M/k_H . C'est ce qui découle nettement des expériences de Trevor déjà mentionnées, concernant l'acide acétique à la température de 100°.

Le calcul de k_H et k_M s'effectue à partir des mesures de constantes de vitesse pour deux concentrations différentes, en résolvant deux équations du type $k = k_H[H\cdot] + k_M(C - [H\cdot])$.

Par exemple, les expériences faites aux concentrations 0,125 et 0,0625 nous donnent:

$$\begin{aligned} 0,02125 &= 0,001173 k_H + 0,1238 k_M \\ 0,01478 &= 0,000827 k_H + 0,06167 k_M \end{aligned}$$

d'où l'on tire:

$$k_H = 17,45 \quad k_M = 0,006 \quad k_M/k_H = 0,0003$$

En faisant les mêmes calculs pour les autres expériences prises deux à deux, j'ai obtenu les résultats indiqués dans les colonnes IV, V et VI du tableau suivant:

Acide acétique, à 100°

I <i>C</i>	II [H·]	III <i>k</i>	IV k_H	V k_M	VI k_M/k_H	VII k_H	VIII k_M	IX k_M/k_H	
0,125	0,001173	0,02125	} 17,45	0,006	0,0003	17	+0,010	+0,0006	
0,0625	0,000827	0,01478		} 17,34	0,008	0,0005	17	+0,012	+0,0007
0,03125	0,000584	0,01034		} 15,40	0,044	0,0029	17	+0,013	+0,0008
0,01562	0,000411	0,00702		} 14,62	0,066	0,0044	17	+0,002	+0,0001
0,00781	0,000289	0,00480		} 14,55	0,080	0,0055	17	-0,016	-0,0009
0,00391	0,000203	0,00325		} 12,90	0,170	0,0132	17	-0,054	-0,0032
0,00195	0,000142	0,00214					17	-0,149	-0,0088

On voit que le facteur k_H tombe de 17,45 à 12,9 lorsqu'on passe d'une concentration extrême à l'autre, ce qui représente une diminution de 26%. Cette diminution de k_H est compensée par un accroissement considérable de k_M qui augmente de 0,006 à 0,170, c'est-à-dire 28 fois. Enfin le rapport k_M/k_H croît encore davantage et passe de 0,0003 à 0,0132.

Ces expériences sont intéressantes par ce qu'elles portent sur un champ de dilution très étendu. Des variations aussi considérables de ces facteurs constituent la preuve que l'équation (2), bien que plus exacte que l'équation (1), n'est encore qu'approchée et interprète d'une manière insuffisante la catalyse par les acides.

Si des observations analogues à celles que je viens de citer n'ont pas été faites plus souvent, c'est que les mesures de catalyse, malgré leur multiplicité, ont généralement été faites dans des conditions telles qu'elle ne permettent pas de faire des comparaisons utiles.

Comment obtenir un facteur k_H constant?

Cette question est de première importance si l'on veut appliquer la méthode de l'inversion du sucre à la détermination de la concentration en ions H^+ dans une solution d'acide organique. Le facteur k_H doit être le même pour tous les acides et ne doit dépendre que de la température et de la nature du milieu.

La seule manière d'obtenir k_H constant est de mesurer ce facteur en faisant une expérience préalable avec un acide fort entièrement dissocié. Dans ce cas, nous savons déjà que la constante de vitesse de réaction est rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H^+ ; on a donc $k_H = k/C$.

En admettant k_H constant, il va sans dire que les valeurs de k_M seront différentes de ce qu'elles étaient lorsque nous les avons calculées en fonction de k_H variable. C'est ce que montrent encore les expériences de *Trevor*¹⁾.

En opérant avec des solutions très diluées de HCl (0,005-n. à 0,001-n.) à la température de 100°, *Trevor* a obtenu $k_H = 17,95$, tandis que *Smith*²⁾ a trouvé $k_H = 16$. Cet écart provient de ce que la vitesse d'inversion est particulièrement grande avec l'acide chlorhydrique et que les deux auteurs n'ont pas adopté exactement le même mode opératoire. La valeur moyenne $k_H = 17$ est certainement exacte à moins de 5% près et correspond sensiblement à la valeur 17,45 obtenue avec l'acide acétique en solutions les plus concentrées.

Admettant que le chiffre 17 représente le véritable facteur de proportionnalité k_H à 100°, j'ai calculé les nouvelles valeurs de k_M et du rapport k_M/k_H de l'acide acétique à toutes dilutions. Les résultats de ces calculs sont indiqués dans les colonnes VII, VIII et IX du tableau précédent. On constate, d'une façon générale, que ces facteurs sont plus faibles que ceux calculés précédemment lorsque k_H variait avec la dilution. Ils deviennent même négatifs à partir de la concentration 0,00781, comme si les molécules neutres de l'acide paralysaient l'inversion du sucre au lieu de l'accélérer. Cette hypothèse des molécules acides catalysant la réaction positivement en solution concentrée et négativement en solution diluée, paraît peu vraisemblable, mais découle de la formule (2) qui n'est qu'approchée.

¹⁾ loc. cit. 330.

²⁾ loc. cit. 167.

En résumé, suivant le mode de détermination de k_H , la théorie dualiste nous conduit à adopter l'une des deux hypothèses suivantes: 1° l'activité catalytique des ions H^+ et celle des molécules neutres varient non seulement d'un acide à l'autre, mais encore pour le même acide avec la dilution; 2° l'activité des ions H^+ est constante pour tous les acides à toutes dilutions, tandis que celle des molécules neutres varie avec la nature de l'acide et sa concentration.

Nous admettrons la seconde hypothèse de beaucoup la plus avantageuse, car c'est la seule qui nous permettra d'appliquer la méthode de l'inversion du sucre à la détermination de la concentration des ions H^+ .

Détermination de $[H^+]$ en solution d'acide organique.

Le calcul de $[H^+]$ se fera par la relation suivante, tirée de (2):

$$[H^+] = \frac{k - k_M C}{k_H - k_M} \quad (3)$$

Le facteur k_H sera déterminé, comme il a été dit plus haut, en mesurant la constante de vitesse d'une solution de HCl, entièrement dissociée, 0,002-n. ou 0,001-n. On a alors $k_H = k/C$.

Le facteur k_M des molécules neutres s'obtiendra à partir du rapport k_M/k_H , dont la valeur — qui dépend de la force de l'acide et de sa concentration — peut être fixée approximativement. En effet, si l'on prend comme base la valeur du rapport de l'acide acétique (colonne IX du tableau), on peut calculer la valeur de ce rapport pour un autre acide, à la même concentration, de la façon suivante:

Soient K_1 et K_2 les constantes de dissociation, $(k_M/k_H)_1$ et $(k_M/k_H)_2$ les rapports des deux acides. La relation de *Taylor* permet de poser:

$$\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \frac{(k_M/k_H)_1}{(k_M/k_H)_2}$$

On pourra ainsi calculer le rapport k_M/k_H et par suite k_M , pour un acide à une dilution quelconque.

Il est évident qu'un tel calcul n'est qu'approximatif, car la formule de *Taylor* n'est pas rigoureuse et, d'autre part, les valeurs du rapport de l'acide acétique ne peuvent pas être considérées comme définitives. Il conviendra en particulier de voir l'influence de la température sur ce rapport.

Malgré les imperfections de cette méthode de calcul, il n'en reste pas moins que la concentration en ions H^+ est obtenue avec une précision suffisante. Il ne faut pas oublier en effet que, quelles que soient les causes d'erreurs qui peuvent affecter k_M , ce facteur est très petit vis-à-vis de k_H et n'intervient que comme correction dans la formule (3).

Dans la publication suivante, nous donnerons quelques applications de cette formule.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique de l'Université.

Dissociation de quelques acides organiques dissous dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique

par M. Duboux et D. Tsamados.

(24. VI. 24.)

Plusieurs auteurs ont recherché si la loi de dilution d'*Ostwald* était applicable aux acides organiques en solution alcoolisée. Si tel est le cas, la dissociation d'un acide doit pouvoir être exprimée par l'équation bien connue:

$$K = \frac{\nu^2}{(1-\nu)V} \quad (1)$$

où K est la constante de dissociation dans le milieu considéré et ν le degré de dissociation correspondant au volume V . Lorsqu'on mesure ce degré par la méthode des conductibilités électriques, on a $\nu = \frac{\Lambda_V}{\Lambda_\infty}$ où Λ_V est la conductibilité moléculaire au volume V et Λ_∞ la conductibilité limite.

En opérant avec cette méthode, *Wildermann*¹⁾ a vérifié la loi de dilution dans le cas de l'acide trichloracétique dissous dans l'alcool absolu. *Wakeman*²⁾ a déterminé les constantes de dissociation de quelques acides organiques, acétique, glycolique, etc., dans des mélanges contenant 10 à 50% d'alcool, et a constaté que la loi ne s'applique pas rigoureusement dans ces milieux. Par exemple, l'acide bromacétique, en solution contenant 10% d'alcool, donne une constante K qui diminue de 23% lorsque le volume moléculaire augmente de 32 à 1024.

Les expériences de *Wakeman* ont été reprises et contrôlées par *Godlewski*³⁾ qui prouve, au contraire, que la loi de dilution est parfaitement applicable aux acides organiques, quelle que soit la proportion d'alcool éthylique dans le mélange. Pour une série de mesures comprises entre les mêmes volumes 32 et 1024, les écarts de la constante K de l'acide bromacétique atteignent 5% seulement; les écarts plus considérables obtenus par *Wakeman* sont dus à des erreurs d'expérience et à un choix défectueux de la conductibilité limite Λ_∞ des acides.

En effet, la principale cause d'erreur qu'on rencontre en déterminant ces constantes de dissociation par la méthode des conductibilités, provient de ce que Λ_∞ ne peut pas être mesuré directement et doit être

¹⁾ Z. ph. Ch. **14**, 247 (1894).

²⁾ Z. ph. Ch. **11**, 49 (1893).

³⁾ J. Ch. phys., **3**, 393 (1905).

calculé. Or ce calcul de A_{∞} en milieu alcoolisé — qui repose sur des mesures de nombres de transport — est entaché d'erreurs pouvant entraîner une incertitude de quelques pour-cent sur ν et par conséquent aussi sur la constante K .

On comprend dès lors que la méthode des conductibilités, si précieuse dans le cas des solutions aqueuses, soit plus sujette à caution lorsqu'on l'applique aux milieux alcoolisés. Cela explique aussi pourquoi les constantes de dissociation des acides organiques dans ces milieux sont, aujourd'hui encore, si mal connues.

Les recherches de *Wakeman* et de *Godlewski*, bien que contradictoires en ce qui concerne l'application rigoureuse de la loi de dilution, sont cependant concordantes sur le point suivant: la dissociation d'un acide organique dans un mélange d'eau et d'alcool est d'autant plus faible que la teneur en alcool est plus forte.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de cette question en utilisant comme méthode de travail les vitesses de réaction.

On sait comment, en mesurant la vitesse d'une réaction catalysée par un acide, on peut déterminer la concentration des ions H^{\cdot} en solution. Le degré de dissociation de l'acide est donné par le rapport $[H^{\cdot}]/C$ et la formule (1) prend alors la forme:

$$K = \frac{[H^{\cdot}]^2}{C - [H^{\cdot}]} \quad (2)$$

où $[H^{\cdot}]$ est la concentration des ions H^{\cdot} , et C la concentration totale de l'acide, en mol. gr. par litre.

Un inconvénient des vitesses de réaction est de prendre beaucoup de temps. C'est pourquoi nous avons limité nos recherches aux acides suivants: formique, acétique, lactique, benzoïque, salicylique, succinique, malique et tartrique. La dissociation de ces acides a été étudiée:

a) en solution aqueuse;

b) dans des mélanges d'eau et d'alcool contenant 9,6% et 19,2% d'alcool en volume¹⁾.

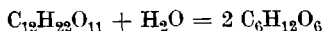
Les mesures de concentrations d'ions H^{\cdot} ont été effectuées par deux méthodes et à deux températures différentes:

1^o par la méthode de l'inversion du sucre, à 73^o.

2^o par la catalyse de l'éther diazo-acétique, à 25^o.

INVERSION DU SUCRE, A 73^o.

L'inversion du saccharose en sucre interverti, sous l'influence des acides, suivant l'équation:



¹⁾ Ce qui correspond à 7,75 et 15,9 gr. d'alcool dans 100 gr. de mélange.

est trop connue pour être décrite ici. Rappelons seulement que la vitesse de réaction unimoléculaire est exprimée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

qui, intégrée, devient :

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{a}{a-x}$$

où k est la constante de vitesse, a la concentration initiale du sucre et x la quantité transformée au temps t .

Lorsqu'on suit la marche de la réaction au polarimètre, on fait usage de l'équation :

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

où α_0 est l'angle de rotation initial, α_t l'angle observé au temps t et α_∞ l'angle final.

Solutions. Elles ont toutes été préparées avec des acides purifiés par double cristallisation; seules les solutions d'acide lactique ont été faites spécialement pour ne pas utiliser le produit commercial qui contient toujours de l'anhydride. Pour éviter la décomposition spontanée de certaines d'entre elles, nous les avons toujours préparées immédiatement avant leur emploi. Leur titre a été choisi de telle façon que la marche de la réaction puisse être suivie en 2 ou 3 heures; il variait généralement entre 0,1 et 0,01 mol. gr. par litre, suivant la force de l'acide. A ces concentrations, les acides succinique et malique peuvent être considérés comme monobasiques, les ions H⁺ provenant presque exclusivement du premier groupe COOH.

Il va sans dire que, dans les calculs des titres des solutions, nous avons tenu compte : 1° de la dilatation provoquée par le chauffage des solutions à la température de 73°, ce qui diminuait leur concentration de 2,5%; 2° de la contraction produite par addition d'alcool, ce qui augmentait leur concentration de 0,5% pour les solutions à 9,6% d'alcool et de 1,4% pour celles à 19,2% d'alcool.

Mode opératoire. Toutes nos expériences ont été faites à la température de 72,95°, dans des ballons de 300 cm³ de capacité en quartz ou en verre de Jéna afin d'éviter l'attaque par les acides. Pour l'étude des vitesses de réaction en solution aqueuse, on procédait de la manière habituelle en disposant de deux ballons, l'un renfermant 150 cm³ de solution acide à examiner de titre connu (mais deux fois plus grand que celui qu'on voulait obtenir finalement), l'autre contenant 150 cm³ d'une solution à 30 gr. de sucre. Les deux ballons étaient plongés dans un grand thermostat maintenu à 72,95° et dont les écarts de température ne dépassaient pas 0,1°. Après 15 minutes, l'équilibre thermique étant atteint, on mélangeait les solutions et procédait aux prélèvements de 5 à 10 échantillons à des intervalles de temps qui variaient de 20 à 50 minutes.

Lorsqu'il s'agissait de suivre la marche d'une réaction en milieu alcoolisé, on mêlait dans le premier ballon 30 ou 60 cm³ d'alcool titrant 96° avec 120 ou 90 cm³ de solution acide de façon à obtenir, après le mélange avec la liqueur sucrée, des solutions contenant respectivement 9,6% ou 19,2% d'alcool en volume.

Les échantillons étaient prélevés avec une pipette de 25 cm³ et introduits dans de petits ballons à fond plat contenant déjà quelques gouttes d'une solution concentrée de soude caustique de manière à neutraliser exactement l'acide. D'autres fois aussi, on arrêtait la marche de la réaction en refroidissant les prises immédiatement dans l'eau

froide. Lorsque tous les prélèvements étaient terminés, on mesurait les pouvoirs rotatoires des échantillons dans un tube polarimétrique de 20 cm., à la température de 20°.

L'angle de rotation final α_∞ était calculé, car la mesure directe est souvent faussée par suite de la décomposition partielle du sucre interverti sous l'influence prolongée des acides à température élevée. Pour ce calcul, nous avons fait usage de la formule:

$\alpha_\infty = [\alpha] \frac{l c}{100}$, où l est la longueur du tube en dm; $[\alpha]$ est le pouvoir rotatoire du sucre interverti, donné par la relation $[\alpha] = -19,66 - 0,0304 c$; c est le nombre de grammes dans 100 cm³ de solution.

Calcul de la concentration en ions H⁺. On sait que la constante de vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des ions H⁺ et à celle des molécules non dissociées:

$$k = k_H [H^+] + k_M (C - [H^+]) \quad (3)$$

et l'un de nous¹⁾ a montré qu'on peut calculer la concentration des ions H⁺, dans la solution d'un acide organique, par l'expression:

$$[H^+] = \frac{k - k_M C}{k_H - k_M} \quad (4)$$

à condition de connaître les facteurs de proportionnalité k_H dû aux ions H⁺, et k_M dû aux molécules neutres. Nous avons utilisé cette formule, valable aussi bien pour les milieux alcoolisés que pour les milieux aqueux. Le facteur k_H a été déterminé, pour chaque milieu, en faisant quelques expériences d'inversion avec l'acide chlorhydrique dilué, et le facteur k_M , qui varie en outre avec la nature de l'acide et sa concentration, a été calculé à partir du rapport k_M/k_H .

Sans entrer dans les détails donnés dans la précédente publication, rappelons que le rapport $(k_M/k_H)_1$ d'un acide quelconque peut être calculé approximativement par la formule:

$$\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \frac{(k_M/k_H)_1}{(k_M/k_H)_2}$$

connaissant le rapport $(k_M/k_H)_2$ d'un autre acide et les deux constantes de dissociation. En prenant comme base les valeurs du rapport trouvées par *Duboux* pour l'acide acétique à la température de 100°, nous avons calculé les valeurs suivantes de ce rapport pour les autres acides, en fonction de la concentration:

$$k_M/k_H \times 10^4$$

<i>C</i>	Acé- tique	For- mique	Lac- tique	Ben- zoïque	Salicy- lique	Succi- nique	Ma- lique	Tar- trique
0,125	6	21	17	11	45	12	28	44
0,0625	7	24	19	13	53	13	33	51
0,0312	8	28	22	15	60	15	37	59
0,0156	1	3	3	2	8	2	5	7
0,0078	- 9	- 31	- 25	- 16	- 68	- 17	- 42	- 66
0,0039	- 32	- 110	- 89	- 58	- 241	- 61	- 150	- 235

¹⁾ *Duboux*, voir article précédent, *Helv.* **7**, 849 (1924).

Résultats.

Détermination de k_H . Nous avons déterminé ce facteur, dans les différents milieux, avec une solution d'acide chlorhydrique dont le titre était voisin de 0,002-n. D'après *Noyes* et ses collaborateurs¹⁾, le degré de dissociation d'une telle solution est 0,985 à 18° et 0,972 à 100°. En interpolant la valeur pour 73°, on obtient $\nu = 0,976$, chiffre qui nous a permis de calculer les concentrations d'ions H^+ dans les solutions de HCl.

D'autre part, on sait que l'influence catalytique des molécules HCl est environ le double de celle des ions H^+ : $k_M/k_H = 2^2$). En remplaçant k_M par $2 k_H$ dans l'équation (3) on obtient:

$$k_H = \frac{k}{2C - [H^+]}$$

Acide chlorhydrique.

Dissolvant: eau $C = 0,00195$ $[H^+] = 0,001903$			eau + alcool 9,6% vol. $C = 0,00196$ $[H^+] = 0,001913$			eau + alcool 19,2% vol. $C = 0,001978$ $[H^+] = 0,001931$		
t (minutes)	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	t (minutes)	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	t (minutes)	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$
0	15° 20	—	0	12° 53	—	0	16° 00	—
43	11° 68	6,12	56	9° 18	5,55	43	12° 73	5,32
69	10° 05	5,99	83	7° 37	5,60	69	11° 04	5,39
98	8° 45	5,99	113	6° 66	5,60	99	9° 48	5,28
126	7° 15	5,99	139	5° 37	5,46	127	8° 18	5,25
146	6° 28	6,05				156	6° 97	5,32
		6,03			5,55			5,31
	2 ^e exp.:	5,95		2 ^e exp.:	5,61		2 ^e exp.:	5,33
							3 ^e exp.:	5,35
	$k_{\text{moyen}} = 0,00599$			$k_{\text{moyen}} = 0,00558$			$k_{\text{moyen}} = 0,00533$	
$k_H = \frac{0,00599}{2 \times 0,00195 - 0,001903}$			$k_H = \frac{0,00558}{2 \times 0,00196 - 0,001913}$			$k_H = \frac{0,00533}{2 \times 0,001978 - 0,001931}$		
= 3,00			= 2,79			= 2,63		

¹⁾ Z. ph. Ch. **70**. 335 (1910).

²⁾ Bien que ce rapport ne soit pas connu avec précision, l'erreur qu'on peut commettre de ce fait sur k_H est négligeable, puisque l'acide est presque entièrement dissocié à la concentration envisagée.

Acide acétique.

Dissolvant: eau	eau + alcool 9,6%	eau + alcool 19,2%																																																																														
<p align="center">$C = 0,1014$</p> <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$a_t - a_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>16° 71</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>54</td> <td>13° 87</td> <td>3,46</td> </tr> <tr> <td>84</td> <td>12° 45</td> <td>3,50</td> </tr> <tr> <td>111</td> <td>11° 36</td> <td>3,48</td> </tr> <tr> <td>140</td> <td>10° 28</td> <td>3,48</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>3,48</u></td> </tr> <tr> <td></td> <td>2^e exp.:</td> <td>3,57</td> </tr> <tr> <td></td> <td>moyenne:</td> <td>3,53</td> </tr> </table> <p>$k_H = 3$ $k_M/k_H = 0,0006$ $k_M = 0,0018$ $[H^+] = 0,001116$ De (2) on tire finalement k constante de dissociation $K = 1,24 \times 10^{-5}$</p>	t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	0	16° 71	—	54	13° 87	3,46	84	12° 45	3,50	111	11° 36	3,48	140	10° 28	3,48			<u>3,48</u>		2 ^e exp.:	3,57		moyenne:	3,53	<p align="center">$C = 0,137$</p> <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$a_t - a_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>16° 22</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>32,5</td> <td>14° 62</td> <td>3,11</td> </tr> <tr> <td>57</td> <td>13° 52</td> <td>3,22</td> </tr> <tr> <td>111</td> <td>11° 48</td> <td>3,11</td> </tr> <tr> <td>131,5</td> <td>10° 72</td> <td>3,16</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>3,15</u></td> </tr> <tr> <td></td> <td>2^e exp.:</td> <td>3,09</td> </tr> <tr> <td></td> <td>moyenne:</td> <td>3,12</td> </tr> </table> <p>$k_H = 2,79$ $k_M/k_H = 0,0006$ $k_M = 0,0017$ $[H^+] = 0,001035$ $K = 0,79 \times 10^{-5}$</p>	t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	0	16° 22	—	32,5	14° 62	3,11	57	13° 52	3,22	111	11° 48	3,11	131,5	10° 72	3,16			<u>3,15</u>		2 ^e exp.:	3,09		moyenne:	3,12	<p align="center">$C = 0,197$</p> <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$a_t - a_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>16° 76</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>64,5</td> <td>13° 96</td> <td>2,83</td> </tr> <tr> <td>94</td> <td>12° 73</td> <td>2,93</td> </tr> <tr> <td>116,5</td> <td>11° 88</td> <td>2,95</td> </tr> <tr> <td>142</td> <td>11° 07</td> <td>2,93</td> </tr> <tr> <td>169</td> <td>10° 35</td> <td>2,86</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>2,90</u></td> </tr> </table> <p>$k_H = 2,63$ $k_M/k_H = 0,0005$ $k_M = 0,0013$ $[H^+] = 0,001005$ $K = 0,52 \times 10^{-5}$</p>	t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	0	16° 76	—	64,5	13° 96	2,83	94	12° 73	2,93	116,5	11° 88	2,95	142	11° 07	2,93	169	10° 35	2,86			<u>2,90</u>
t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$																																																																														
0	16° 71	—																																																																														
54	13° 87	3,46																																																																														
84	12° 45	3,50																																																																														
111	11° 36	3,48																																																																														
140	10° 28	3,48																																																																														
		<u>3,48</u>																																																																														
	2 ^e exp.:	3,57																																																																														
	moyenne:	3,53																																																																														
t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$																																																																														
0	16° 22	—																																																																														
32,5	14° 62	3,11																																																																														
57	13° 52	3,22																																																																														
111	11° 48	3,11																																																																														
131,5	10° 72	3,16																																																																														
		<u>3,15</u>																																																																														
	2 ^e exp.:	3,09																																																																														
	moyenne:	3,12																																																																														
t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$																																																																														
0	16° 76	—																																																																														
64,5	13° 96	2,83																																																																														
94	12° 73	2,93																																																																														
116,5	11° 88	2,95																																																																														
142	11° 07	2,93																																																																														
169	10° 35	2,86																																																																														
		<u>2,90</u>																																																																														
<p align="center">$C = 0,170$</p> <p align="right">$k 10^3$</p> <p>1^{ère} exp.: 4,96 2^e exp.: 4,64 moyenne: 4,80</p> <p>$k_M/k_H = 0,0005$ $k_M = 0,0015$ $[H^+] = 0,001515$ $K = 1,36 \times 10^{-5}$</p>	<p align="center">$C = 0,0818$</p> <p align="right">$k 10^3 = 2,39$</p> <p>$k_M/k_H = 0,0007$ $k_M = 0,0019$ $[H^+] = 0,000801$ $K = 0,79 \times 10^{-5}$</p>	<p align="center">$C = 0,0616$</p> <p align="right">$k 10^3 = 1,50$</p> <p>$k_M/k_H = 0,0007$ $k_M = 0,0018$ $[H^+] = 0,000529$ $K = 0,46 \times 10^{-5}$</p>																																																																														
$K_{\text{moyen}} = 1,3 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 0,79 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 0,49 \times 10^{-5}$																																																																														

Acide formique.

Dissolvant: eau	eau + alcool 9,6%	eau + alcool 19,2%																																																																					
<p align="center">$C = 0,0447$</p> <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$a_t - a_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>15° 05</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>25</td> <td>12° 50</td> <td>7,43</td> </tr> <tr> <td>52</td> <td>10° 08</td> <td>7,72</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>8° 63</td> <td>7,42</td> </tr> <tr> <td>100,5</td> <td>7° 05</td> <td>7,54</td> </tr> <tr> <td>124</td> <td>5° 90</td> <td>7,55</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>7,53</u></td> </tr> </table> <p>$k_H = 3$ $k_M/k_H = 0,0027$ $k_M = 0,008$ $[H^+] = 0,00240$ $K = 13,6 \times 10^{-5}$</p>	t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	0	15° 05	—	25	12° 50	7,43	52	10° 08	7,72	75	8° 63	7,42	100,5	7° 05	7,54	124	5° 90	7,55			<u>7,53</u>	<p align="center">$C = 0,0451$</p> <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$a_t - a_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>15° 85</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>52,5</td> <td>11° 61</td> <td>5,95</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>10° 11</td> <td>5,99</td> </tr> <tr> <td>100,5</td> <td>8° 64</td> <td>6,04</td> </tr> <tr> <td>124</td> <td>7° 41</td> <td>6,13</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>6,03</u></td> </tr> </table> <p>$k_H = 2,79$ $k_M/k_H = 0,0027$ $k_M = 0,0075$ $[H^+] = 0,00204$ $K = 9,7 \times 10^{-5}$</p>	t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	0	15° 85	—	52,5	11° 61	5,95	75	10° 11	5,99	100,5	8° 64	6,04	124	7° 41	6,13			<u>6,03</u>	<p align="center">$C = 0,0340$</p> <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$a_t - a_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>16° 63</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>25,5</td> <td>14° 93</td> <td>4,24</td> </tr> <tr> <td>52,5</td> <td>13° 07</td> <td>4,58</td> </tr> <tr> <td>75</td> <td>12° 10</td> <td>4,24</td> </tr> <tr> <td>101</td> <td>10° 72</td> <td>4,35</td> </tr> <tr> <td>124</td> <td>9° 41</td> <td>4,58</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>4,40</u></td> </tr> </table> <p>$k_H = 2,63$ $k_M/k_H = 0,0027$ $k_M = 0,0071$ $[H^+] = 0,001585$ $K = 7,8 \times 10^{-5}$</p>	t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$	0	16° 63	—	25,5	14° 93	4,24	52,5	13° 07	4,58	75	12° 10	4,24	101	10° 72	4,35	124	9° 41	4,58			<u>4,40</u>
t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$																																																																					
0	15° 05	—																																																																					
25	12° 50	7,43																																																																					
52	10° 08	7,72																																																																					
75	8° 63	7,42																																																																					
100,5	7° 05	7,54																																																																					
124	5° 90	7,55																																																																					
		<u>7,53</u>																																																																					
t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$																																																																					
0	15° 85	—																																																																					
52,5	11° 61	5,95																																																																					
75	10° 11	5,99																																																																					
100,5	8° 64	6,04																																																																					
124	7° 41	6,13																																																																					
		<u>6,03</u>																																																																					
t	$a_t - a_\infty$	$k 10^3$																																																																					
0	16° 63	—																																																																					
25,5	14° 93	4,24																																																																					
52,5	13° 07	4,58																																																																					
75	12° 10	4,24																																																																					
101	10° 72	4,35																																																																					
124	9° 41	4,58																																																																					
		<u>4,40</u>																																																																					
<p align="center">$C = 0,0268$</p> <p align="right">$k 10^3 = 5,59$</p> <p>$k_M/k_H = 0,002$ $k_M = 0,006$ $[H^+] = 0,001813$ $K = 13,2 \times 10^{-5}$</p>	<p align="center">$C = 0,02157$</p> <p align="right">$k 10^3 = 4,08$</p> <p>$k_M/k_H = 0,001$ $k_M = 0,0028$ $[H^+] = 0,00144$ $K = 10,3 \times 10^{-5}$</p>	<p align="center">$C = 0,0159$</p> <p align="right">$k 10^3 = 2,91$</p> <p>$k_M/k_H = 0,0004$ $k_M = 0,001$ $[H^+] = 0,00110$ $K = 8,2 \times 10^{-5}$</p>																																																																					
$K_{\text{moyen}} = 13,4 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 10 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 8,0 \times 10^{-5}$																																																																					

Acide lactique.

Nous avons obtenu les solutions de cet acide, exemptes d'anhydride, en opérant de la façon suivante: une solution d'acide lactique ordinaire a été traitée à chaud par un excès de carbonate de cadmium fraîchement précipité; le liquide filtré et évaporé, laisse déposer de beaux cristaux de lactate de cadmium. Ces cristaux ont été lavés et dissous dans de l'eau distillée et la solution traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. En filtrant le sulfure et chauffant à ébullition le filtrat, on obtient une solution pure d'acide lactique.

Dissolvant: eau			eau + alcool 9,6%			eau + alcool 19,2%		
$C = 0,0355$			$C = 0,02863$			$C = 0,0332$		
t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$
0	14° 08	—	0	14° 65	—	0	10° 78	—
52,5	10° 35	5,86	30,5	12° 90	4,17	26,5	9° 82	3,52
80	8° 65	6,08	51,5	11° 84	4,13	54,5	8° 92	3,48
111,5	7° 32	5,87	79,5	10° 44	4,26	105	7° 45	3,52
140,5	6° 13	5,92	110,5	9° 34	4,08	136	6° 70	3,50
		5,93	140,5	8° 08	4,24	166	5° 93	3,59
					4,17			3,52
$k_H=3$	$k_M/k_H=0,0021$	$k_M=0,006$	$k_H=2,79$	$k_M/k_H=0,0018$	$k_M=0,005$	$k_H=2,63$	$k_M/k_H=0,0022$	$k_M=0,0058$
$[H^+] = 0,00191$			$[H^+] = 0,001445$			$[H^+] = 0,00127$		
$K = 10,8 \times 10^{-5}$			$K = 7,7 \times 10^{-5}$			$K = 5,05 \times 10^{-5}$		
$C = 0,0272$			$C = 0,044$			$C = 0,0332$		
$k 10^3 = 5,10$			$k 10^3 = 5,07$			$k 10^3 = 3,55$		
$k_H=3$	$k_M/k_H=0,0017$	$k_M=0,005$	$k_H=2,79$	$k_M/k_H=0,0021$	$k_M=0,006$			
$[H^+] = 0,00166$			$[H^+] = 0,00173$			$[H^+] = 0,00128$		
$K = 10,8 \times 10^{-5}$			$K = 7,1 \times 10^{-5}$			$K = 5,13 \times 10^{-5}$		
$K_{moyen} = 10,8 \times 10^{-5}$			$K_{moyen} = 7,4 \times 10^{-5}$			$K_{moyen} = 5,1 \times 10^{-5}$		

Acide benzoïque.

Dissolvant: eau			eau + alcool 9,6%			eau + alcool 19,2%		
$C = 0,065$			$C = 0,0484$			$C = 0,0904$		
t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$
0	13° 58	—	0	15° 39	—	0	15° 16	—
57,5	9° 99	5,34	46	13° 06	3,57	57	12° 41	3,51
77,5	8° 99	5,32	75	11° 77	3,57	85,5	11° 29	3,45
98,5	8° 13	5,20	105	10° 60	3,55	116	10° 13	3,48
128,5	6° 99	5,18	135	9° 63	3,48	143,5	9° 17	3,50
151	5° 94	5,48	152	9° 03	3,50	177	8° 16	3,50
		5,30	167	8° 61	3,48			3,49
					3,52			
$k_H=3$	$k_M/k_H=0,0013$	$k_M=0,004$	$k_H=2,79$	$k_M/k_H=0,0014$	$k_M=0,004$	$k_H=2,63$	$k_M/k_H=0,0012$	$k_M=0,003$
$[H^+] = 0,00168$			$[H^+] = 0,001195$			$[H^+] = 0,00122$		
$K = 4,5 \times 10^{-5}$			$K = 3,0 \times 10^{-5}$			$K = 1,67 \times 10^{-5}$		

Dissolvant: eau	eau + alcool 9,6%	eau + alcool 19,2%
$C = 0,067$ $k 10^3 = 5,60$ $k_M/k_H = 0,0013$ $k_M = 0,004$ $[H^+] = 0,00178$ $K = 4,8$	$C = 0,0826$ $k 10^3 = 4,79$ $k_M/k_H = 0,0013$ $k_M = 0,0036$ $[H^+] = 0,00161$ $K = 3,2 \times 10^{-5}$	$C = 0,0976$ $k 10^3 = 3,53$ $k_M/k_H = 0,0012$ $k_M = 0,003$ $[H^+] = 0,00123$ $K = 1,57 \times 10^{-5}$
$C = 0,048$ $k 10^3 = 4,60$ $k_M/k_H = 0,0014$ $k_M = 0,004$ $[H^+] = 0,00147$ $K = 4,6 \times 10^{-5}$	$C = 0,0925$ $k 10^3 = 4,90$ $k_M/k_H = 0,0012$ $k_M = 0,0033$ $[H^+] = 0,00165$ $K = 3,0 \times 10^{-5}$	
$K_{\text{moyen}} = 4,6 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 3,1 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 1,6 \times 10^{-5}$

Acide salicylique.

Dissolvant: eau	eau + alcool 9,6%	eau + alcool 19,2%																																																																		
$C = 0,00652$ <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$\alpha_t - \alpha_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>16° 15</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>77</td> <td>10° 18</td> <td>5,99</td> </tr> <tr> <td>104</td> <td>8° 48</td> <td>6,20</td> </tr> <tr> <td>132,5</td> <td>7° 25</td> <td>6,04</td> </tr> <tr> <td>163</td> <td>6° 07</td> <td>6,01</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>6,06</u></td> </tr> </table> $k_H = 3$ $k_M/k_H = -0,0126$ $k_M = -0,038$ $[H^+] = 0,00208$ $K = 97 \times 10^{-5}$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	0	16° 15	—	77	10° 18	5,99	104	8° 48	6,20	132,5	7° 25	6,04	163	6° 07	6,01			<u>6,06</u>	$C = 0,00525$ <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$\alpha_t - \alpha_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>14° 75</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>60,5</td> <td>11° 40</td> <td>4,26</td> </tr> <tr> <td>120</td> <td>8° 87</td> <td>4,24</td> </tr> <tr> <td>151</td> <td>7° 86</td> <td>4,17</td> </tr> <tr> <td>166</td> <td>7° 25</td> <td>4,26</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>4,23</u></td> </tr> </table> $k_H = 2,79$ $k_M/k_H = -0,0185$ $k_M = -0,051$ $[H^+] = 0,001585$ $K = 68 \times 10^{-5}$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	0	14° 75	—	60,5	11° 40	4,26	120	8° 87	4,24	151	7° 86	4,17	166	7° 25	4,26			<u>4,23</u>	$C = 0,00866$ <table border="0"> <tr> <td>t</td> <td>$\alpha_t - \alpha_\infty$</td> <td>$k 10^3$</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>12° 99</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>60</td> <td>9° 85</td> <td>4,60</td> </tr> <tr> <td>92</td> <td>8° 62</td> <td>4,45</td> </tr> <tr> <td>120</td> <td>7° 40</td> <td>4,70</td> </tr> <tr> <td>136</td> <td>7° 09</td> <td>4,45</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>6° 64</td> <td>4,47</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td><u>4,53</u></td> </tr> </table> $k_H = 2,63$ $k_M/k_H = -0,0062$ $k_M = -0,0163$ $[H^+] = 0,001765$ $K = 45 \times 10^{-5}$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	0	12° 99	—	60	9° 85	4,60	92	8° 62	4,45	120	7° 40	4,70	136	7° 09	4,45	150	6° 64	4,47			<u>4,53</u>
t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$																																																																		
0	16° 15	—																																																																		
77	10° 18	5,99																																																																		
104	8° 48	6,20																																																																		
132,5	7° 25	6,04																																																																		
163	6° 07	6,01																																																																		
		<u>6,06</u>																																																																		
t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$																																																																		
0	14° 75	—																																																																		
60,5	11° 40	4,26																																																																		
120	8° 87	4,24																																																																		
151	7° 86	4,17																																																																		
166	7° 25	4,26																																																																		
		<u>4,23</u>																																																																		
t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$																																																																		
0	12° 99	—																																																																		
60	9° 85	4,60																																																																		
92	8° 62	4,45																																																																		
120	7° 40	4,70																																																																		
136	7° 09	4,45																																																																		
150	6° 64	4,47																																																																		
		<u>4,53</u>																																																																		
$C = 0,00652$ $k 10^3 = 6,13$ $[H^+] = 0,00210$ $K = 100 \times 10^{-5}$	$C = 0,00525$ $k 10^3 = 4,31$ $[H^+] = 0,00161$ $K = 71 \times 10^{-5}$	$C = 0,00481$ $k 10^3 = 2,95$ $k_M/k_H = -0,02$ $k_M = -0,052$ $[H^+] = 0,001193$ $K = 39 \times 10^{-5}$																																																																		
$C = 0,00978$ $k 10^3 = 7,80$ $k_M/k_H = -0,005$ $k_M = -0,015$ $[H^+] = 0,00264$ $K = 98 \times 10^{-5}$	$C = 0,00476$ $k 10^3 = 4,12$ $k_M/k_H = -0,0205$ $k_M = -0,057$ $[H^+] = 0,00154$ $K = 74 \times 10^{-5}$	$C = 0,01175$ $k 10^3 = 5,25$ $k_M/k_H = -0,0031$ $k_M = -0,0082$ $[H^+] = 0,002025$ $K = 42 \times 10^{-5}$																																																																		
$K_{\text{moyen}} = 98 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 71 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 42 \times 10^{-5}$																																																																		

Les deux expériences faites en solution aqueuse, à la même concentration $C=0,00652$, sont intéressantes à comparer parce qu'elles nous donnent une idée des erreurs qu'on peut commettre dans la détermination de ces constantes de dissociation: un écart de 1% seulement sur $[H^+]$ entraîne déjà un écart de 2,5% sur K .

Acide succinique.

Dissolvant: eau	eau + alcool 9,6%	eau + alcool 19,2%
$C = 0,069$ t $a_t - a_\infty$ $k 10^3$ 0 15° 26 — 69 10° 08 6,01 89 8° 87 6,10 110 7° 83 6,06 150 6° 24 5,97 166 5° 63 6,02 6,03 $k_H = 3$ $k_M/k_H = 0,0013$ $k_M = 0,004$ $[H^+] = 0,001925$ $K = 5,5 \times 10^{-5}$	$C = 0,0794$ t $a_t - a_\infty$ $k 10^3$ 0 15° 48 — 38,5 12° 75 5,05 60,5 11° 50 4,90 81 10° 40 4,91 106,5 9° 07 5,02 129,5 8° 23 4,88 4,95 $k_H = 2,79$ $k_M/k_H = 0,0013$ $k_M = 0,0036$ $[H^+] = 0,001675$ $K = 3,6 \times 10^{-5}$	$C = 0,0736$ t $a_t - a_\infty$ $k 10^3$ 0 16° 35 — 38,5 14° 20 3,66 60,5 13° 00 3,78 81,5 12° 03 3,76 106,5 11° 00 3,69 129,5 10° 20 3,64 3,70 $k_H = 2,63$ $k_M/k_H = 0,0013$ $k_M = 0,0034$ $[H^+] = 0,001313$ $K = 2,4 \times 10^{-5}$
$C = 0,0488$ $k 10^3 = 5,10$ $k_M/k_H = 0,0014$ $k_M = 0,004$ $[H^+] = 0,001636$ $K = 5,66 \times 10^{-5}$	$C = 0,0534$ $k 10^3 = 4,15$ $k_M/k_H = 0,0014$ $k_M = 0,004$ $[H^+] = 0,001415$ $K = 3,85 \times 10^{-5}$	
	$C = 0,0378$ $k 10^3 = 3,39$ $k_M/k_H = 0,0014$ $k_M = 0,004$ $[H^+] = 0,001165$ $K = 3,7 \times 10^{-5}$	
$K_{moyen} = 5,6 \times 10^{-5}$	$K_{moyen} = 3,7 \times 10^{-5}$	

Acide malique.

Dissolvant: eau	eau + alcool 9,6%	eau + alcool 19,2%
$C = 0,01645$ t $a_t - a_\infty$ $k 10^3$ 0 15° 65 — 55 10° 72 6,88 115 6° 96 7,05 145 5° 92 6,70 176 4° 75 6,77 190 4° 10 7,05 6,89 $k_H = 3$ $k_M/k_H = 0,0008$ $k_M = 0,0024$ $[H^+] = 0,002286$ $K = 37 \times 10^{-5}$	$C = 0,0243$ t $a_t - a_\infty$ $k 10^3$ 0 15° 63 — 27 13° 06 6,66 52 11° 05 6,66 104 7° 85 6,62 134 6° 28 6,80 165,5 5° 15 6,70 6,69 $k_H = 2,79$ $k_M/k_H = 0,0024$ $k_M = 0,0067$ $[H^+] = 0,00235$ $K = 25 \times 10^{-5}$	$C = 0,0147$ t $a_t - a_\infty$ $k 10^3$ 0 15° 14 — 30 13° 39 4,09 60 11° 83 4,10 121 9° 29 4,04 150 8° 18 4,10 165 7° 69 4,10 180 7° 35 4,01 4,07 $k_H = 2,63$ $k_M/k_H = 0$ $k_M = 0$ $[H^+] = 0,001546$ $K = 18,1 \times 10^{-5}$
$C = 0,01615$ $k 10^3 = 6,92$ $k_M/k_H = 0,0008$ $k_M = 0,0024$ $[H^+] = 0,002296$ $K = 38 \times 10^{-5}$	$C = 0,0325$ $k 10^3 = 8,00$ $k_M/k_H = 0,0037$ $k_M = 0,0103$ $[H^+] = 0,00276$ $K = 25,5 \times 10^{-5}$	$C = 0,0326$ $k 10^3 = 6,50$ $k_M/k_H = 0,0037$ $k_M = 0,0097$ $[H^+] = 0,00236$ $K = 18,4 \times 10^{-5}$
$C = 0,01245$ $k 10^3 = 5,72$ $k_M/k_H = -0,001$ $k_M = -0,003$ $[H^+] = 0,00192$ $K = 35 \times 10^{-5}$		$C = 0,00817$ $k 10^3 = 2,88$ $k_M/k_H = -0,004$ $k_M = -0,01$ $[H^+] = 0,00112$ $K = 17,8 \times 10^{-5}$
$K_{moyen} = 36,7 \times 10^{-5}$	$K_{moyen} = 25,2 \times 10^{-5}$	$K_{moyen} = 18,1 \times 10^{-5}$

Acide tartrique.

La constante de dissociation de l'acide tartrique ne peut pas être calculée par la formule (2) comme nous l'avons fait pour les acides malique et succinique. En effet, la dissociation de l'ion AH' n'est ici plus négligeable et on doit tenir compte des deux équilibres suivants: $AH^2 \rightleftharpoons AH' + H'$ et $AH' \rightleftharpoons A'' + H'$, auxquels correspondent les deux constantes de dissociation:

$$K_1 = \frac{[AH'] [H']}{[AH^2]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[A''] [H']}{[AH']}$$

L'un de nous¹⁾ a montré que la relation qui reliait ces deux constantes à la concentration des ions H' et à la concentration totale de l'acide était la suivante:

$$K_2 = \frac{[H']([H']^2 + K_1[H'] - CK_1)}{K_1(2C - [H'])} \quad (5)$$

En supposant connus K_2 , $[H']$ et C , on peut tirer de cette équation la valeur de K_1 :

$$K_1 = \frac{[H']^2}{C \left(\frac{2K_2}{[H']} + 1 \right) - K_2 - [H']} \quad (6)$$

C'est la formule que nous avons utilisée dans nos calculs. La constante K_2 de l'acide tartrique est connue avec assez de précision. A la température ordinaire, *Wegscheider*²⁾ a obtenu $K_2 = 0,000045$, tandis que, à 76°, l'un de nous¹⁾ a trouvé $K_2 = 0,0000284$. Nos expériences ayant été faites à 73°, nous avons admis $K_2 = 0,000030^3)$.

En ce qui concerne les solutions alcoolisées, on peut prévoir une diminution de K_2 du même ordre que celle qui a été observée avec les acides monobasiques. Nous avons admis pour les solutions à 9,6% d'alcool $K_2 = 0,000022$ et pour celles à 19,2% d'alcool $K_2 = 0,000014$.

Dissolvant: eau			eau + alcool 9,6%			eau + alcool 19,2%		
$C = 0,0066$			$C = 0,0163$			$C = 0,00825$		
t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$	t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$k 10^3$
0	14° 27	—	0	14° 65	—	0	15° 57	—
33,5	11° 70	5,93	25	11° 70	8,99	60,5	11° 33	5,25
58	10° 09	5,98	113,5	5° 32	8,94	90,5	9° 63	5,30
89	8° 51	5,82	138	4° 30	8,87	120,5	8° 48	5,04
108	7° 49	5,97	164,5	3° 44	8,80	150,5	7° 05	5,28
129	6° 51	6,08			8,90	177,5	6° 03	5,35
		5,96						5,24
$k_H = 3$	$k_M/k_H = -0,011$	$k_M = -0,033$	$k_H = 2,79$	$k_M/k_H = 0,001$	$k_M = 0,003$	$k_H = 2,63$	$k_M/k_H = -0,006$	$k_M = -0,016$
$[H'] = 0,00204$			$[H'] = 0,00318$			$[H'] = 0,00203$		
$K = 88 \times 10^{-5}$			$K = 76 \times 10^{-5}$			$K = 65,2 \times 10^{-5}$		

¹⁾ *Duboux*, J. Ch. phys., **19**, 179 (1921).

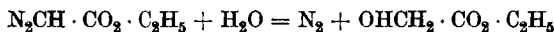
²⁾ *M.* **23**, 599 (1902).

³⁾ Cette constante étant très petite par rapport à K_1 , il est inutile de la connaître avec une grande précision; le calcul montre qu'une erreur même de 100% sur K_2 entraîne un écart de 3% seulement sur K_1 .

Dissolvant: eau	eau + alcool 9,6%	eau + alcool 19,2%
$C = 0,00982$ $k 10^3 = 7,65$ $k_M/k_H = -0,003 \quad k_M = -0,009$ $[H^+] = 0,00257$ $K = 88,5 \times 10^{-5}$	$C = 0,0076$ $k 10^3 = 5,53$ $k_M/k_H = -0,008 \quad k_M = -0,022$ $[H^+] = 0,002024$ $K = 71,7 \times 10^{-5}$	$C = 0,01483$ $k 10^3 = 7,10$ $k_M/k_H = 0 \quad k_M = 0$ $[H^+] = 0,00270$ $K = 59,3 \times 10^{-5}$
$C = 0,01222$ $k 10^3 = 9,22$ $k_M/k_H = 0 \quad k_M = 0$ $[H^+] = 0,00307$ $K = 100,4 \times 10^{-5}$		
$K_{\text{moyen}} = 92 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 74 \times 10^{-5}$	$K_{\text{moyen}} = 62 \times 10^{-5}$

CATALYSE DE L'ÉTHÉR DIAZO-ACÉTIQUE, A 25°.

La décomposition de l'éther diazo-acétique, en présence des acides, suivant la réaction:



est infiniment plus sensible aux ions H^+ que l'inversion du sucre. L'action catalytique de ces ions est si grande qu'on peut non seulement déceler mais encore déterminer avec précision, à la température ordinaire, des concentrations d'ions H^+ de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} ion-gr. par litre. Cette circonstance favorable nous a permis de compléter les recherches faites avec l'inversion du sucre, en étudiant la dissociation des acides dans des conditions expérimentales un peu différentes, soit en solution plus diluée (0,02-n. — 0,001-n.) et à la température de 25°.

La réaction, étudiée avec beaucoup de soins par *Fraenkel*¹⁾, est du premier ordre; la constante de vitesse est donnée par la formule générale:

$$k = \frac{1}{0,4343 t} \lg \frac{a}{a - x}$$

où a représente le volume d'azote dégagé après réaction totale et x le volume dégagé au temps t .

Dispositif expérimental. Nous avons utilisé la technique de *Fraenkel* en y apportant quelques modifications de détails. En raison de l'importance de cette réaction, nous croyons utile d'indiquer brièvement notre façon d'opérer.

Nous disposions d'un ballon à distiller en verre de Jéna de 50 à 100 cm³ de capacité. Le tube d'échappement était coupé à 3 cm du col et fermé par un petit tuyau de caoutchouc laissant passer une baguette de verre solidement fixée. Cette baguette avait pour but de maintenir dans le col du ballon un petit tube en U de diamètre à peine inférieur à celui du col. Le ballon était fermé par un bouchon de caoutchouc, à travers lequel passait le tube de dégagement de l'azote qui conduisait le gaz dans une burette graduée fonctionnant comme volumètre à la pression atmosphérique. Un manchon

¹⁾ Z. ph. Ch. 60, 202 (1907).

d'eau autour de la burette maintenait la température constante à $0,1^{\circ}$ près pendant l'expérience.

On disposait en outre d'un thermostat, réglé à la température de 25° , et d'un système d'agitation capable d'imprimer au ballon un mouvement continu et énergique, de façon à obtenir un dégagement régulier d'azote.

On introduisait 20 cm^3 de solution à étudier dans le ballon et $0,15 \text{ cm}^3$ d'éther diazo-acétique dans le petit tube en U maintenu dans le col, on fermait le ballon avec le bouchon de caoutchouc et le maintenait environ 10 minutes dans le thermostat à 25° . Lorsque la solution avait pris la température, on vérifiait l'étanchéité de l'appareil en créant une dénivellation d'eau dans la burette et en s'assurant que la position du zéro ne changeait pas après quelques minutes. On faisait ensuite descendre le tube contenant l'éther en tirant légèrement la baguette de verre. Le ballon était remué énergiquement, pour bien mélanger l'éther à la solution, et fixé à l'appareil à agitation que l'on mettait de suite en marche. Le dégagement d'azote n'étant pas régulier au début de la réaction, on attendait 5 à 10 minutes avant de commencer les lectures. Celles-ci étaient continuées (en notant la pression atmosphérique) jusqu'à dégagement d'environ 30 cm^3 d'azote. Le volume final était lu le lendemain dans les mêmes conditions de température et corrigé de la pression.

Calcul de la concentration en ions H^{\cdot} . Il est très probable que la constante de vitesse soit proportionnelle à la concentration des ions H^{\cdot} et à celle des molécules neutres et que tout ce que nous avons dit à propos de l'inversion du sucre puisse être répété ici. Les équations (3) et (4) sont, théoriquement tout au moins, indépendantes de la nature de la réaction catalysée et doivent, semble-t-il, s'appliquer aussi dans le cas de la décomposition de l'éther diazo-acétique.

Cependant, pour diverses raisons, nous avons renoncé à calculer la concentration des ions H^{\cdot} par la formule (4). La première est que ce calcul implique la connaissance préalable des facteurs k_H et k_M . Or, si k_H peut être mesuré facilement en faisant quelques expériences de catalyse avec l'acide azotique dilué, les facteurs k_M des molécules neutres des différents acides ne sont pour l'instant pas connus. Les rapports k_M/k_H — à partir desquels on tire k_M — que nous avons déterminés pour l'inversion du sucre ne pouvaient pas, sans vérification préalable, être appliqués à la catalyse de l'éther diazo-acétique, d'autant plus que les températures étaient très différentes. Il ne pouvait être question non plus d'utiliser les données de *Fraenkel* pour calculer même approximativement les valeurs de ces rapports, car cet auteur a effectué la plus grande partie de ses expériences dans des récipients en platine, et il semble que la vitesse de décomposition de l'éther soit un peu influencée par ce métal. On comprend donc pourquoi, avant d'appliquer les formules précédentes à la détermination des ions H^{\cdot} , il conviendra tout d'abord de faire des recherches systématiques en vue d'établir la valeur du rapport k_M/k_H de chaque acide.

D'autre part, les recherches de *Fraenkel* ont montré que, au point de vue pratique, la décomposition de l'éther diazo-acétique est catalysée seulement par les ions H^{\cdot} . Cela revient à dire qu'on peut, sans

commettre d'erreur appréciable, supprimer le terme relatif aux molécules neutres dans la formule (3) qui se réduit ainsi à :

$$k = k_H [H^+] \quad (7)$$

la valeur du facteur de proportionnalité k_H pour une solution aqueuse à 25° étant 38,5.

L'un de nous a eu l'occasion, à plusieurs reprises, de vérifier l'exactitude de ce facteur en appliquant la méthode à des solutions d'acides organiques dont les concentrations variaient entre 0,02-n. à 0,002-n. Mais des recherches plus récentes, non encore publiées, nous ont montré qu'en solution plus diluée le facteur de proportionnalité diminuait nettement pour prendre la valeur 36,5 en solution 0,001-n. et 35,5 en solution 0,0005-n. La diminution de k_H avec la concentration prouve que la relation (7) est inexacte au point de vue théorique strict.

Néanmoins cette équation est suffisante pour permettre un calcul très approché de la concentration en ions H^+ . C'est ce que montre le tableau suivant dans lequel nous avons résumé quelques expériences effectuées en solution aqueuse avec les acides qui font l'objet de cette étude. Pour chaque acide, nous indiquons la constante de dissociation K à 25°, la constante de vitesse k mesurée à la concentration moléculaire C , la concentration des ions H^+ obtenue par la relation $[H^+] = k/k_H$, enfin la concentration des ions H^+ théorique calculée par la formule d'Ostwald.

Acides	$K \times 10^5$	C	k	$[H^+] = \frac{k}{38,5}$	$[H^+]$ théorique
formique	21,4	0,00220	0,0220	0,000572	0,000588
„	„	0,00233	0,02417	0,000628	0,000607
„	„	0,00233	0,0235	0,000610	0,000607
acétique	1,8	0,0201	0,0226	0,000587	0,000592
lactique	13,8	0,00615	0,0346	0,000898	0,000855
„	„	0,00615	0,0342	0,000888	0,000855
„	„	0,00664	0,0348	0,000905	0,000892
„	„	0,00664	0,0355	0,000922	0,000892
benzoïque	6,0	0,00665	0,0236	0,000613	0,000603
„	„	0,00665	0,0231	0,000600	0,000603
salicylique	102	0,00200	0,0384	0,000997	0,001007
succinique ¹⁾	6,65	0,00407	0,01855	0,000482	0,000488
„	„	0,00407	0,01877	0,000488	0,000488
malique ¹⁾	39,5	0,000886	0,01675	0,000435	0,000426
„	„	0,000886	0,0162	0,000421	0,000426
„	„	0,00197	0,0268	0,000696	0,000706
„	„	0,00197	0,0266	0,000691	0,000706

¹⁾ Acides considérés comme monobasiques.

Les écarts entre les valeurs de $[H^{\cdot}]$ observées et théoriques sont en moyenne de 1,7%, ce qui confirme les observations faites précédemment par *Fraenkel* pour d'autres acides.

Ces résultats obtenus en solution aqueuse nous ont paru assez concluants pour nous permettre d'appliquer la même formule aux milieux contenant 9,6% et 19,2% d'alcool. Nous avons donc calculé la concentration en ions H^{\cdot} dans ces milieux par l'expression:

$$[H^{\cdot}] = \frac{k}{k_H}$$

le facteur k_H étant préalablement déterminé, dans chaque milieu, au moyen de quelques expériences de catalyse avec l'acide azotique dilué.

Résultats.

Détermination de k_H . Les solutions d'acide azotique utilisées pour mesurer ce facteur, dans nos deux milieux, étaient suffisamment diluées pour pouvoir être considérées comme entièrement dissociées.

Acide azotique.

Dissolvant: eau + alcool 9,6% vol.			Dissolvant: eau + alcool 19,2% vol.		
$C = 0,000832$			$C = 0,000749$		
$[H^{\cdot}] = 0,000832$			$[H^{\cdot}] = 0,000749$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	27,71	—	0	26,7	—
15	19,43	23,7	10	22,7	16,22
25	15,13	24,3	20	19,3	16,22
35	11,85	24,3	35	15,23	16,05
45	9,26	24,4	45	12,88	16,21
55	7,28	24,3	65	9,44	16,03
65	5,68	24,4	80	7,29	16,22
		24,2			16,16
	2 ^e exp.:	24,9		2 ^e exp.:	16,40
	$k_{\text{moyen}} = 0,02455$			$k_{\text{moyen}} = 0,01628$	
	$k_H = \frac{0,02455}{0,000832} = 29,5$			$k_H = \frac{0,01628}{0,000749} = 21,7$	

Fraenkel a effectué aussi un certain nombre de mesures avec l'acide azotique dilué, en présence de quantités croissantes d'alcool. Il a montré qu'au début k_H diminuait régulièrement avec l'augmentation de la teneur en alcool. Nous pouvons exprimer cette diminution par la formule: $k_H = 38,5 - 0,88 A$, où A est le pour-cent d'alcool en volume.

En appliquant cette formule, on calcule pour les deux milieux à 9,6 et 19,2% d'alcool, respectivement $k_H = 30,0$ et $21,6$, soit des valeurs très voisines de celles que nous avons obtenues.

Acide acétique.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,01818$			$C = 0,0163$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	23,1	—	0	28,57	—
30	15,4	13,53	20	24,32	8,06
40	13,5	13,44	40	20,74	8,02
60	10,33	13,40	60	17,65	8,02
80	7,94	13,36	80	15,15	7,93
95	6,55	13,29	110	11,75	8,07
125	4,35	13,36	154	8,36	7,97
		13,40			8,01
$[H^+] = \frac{0,0134}{29,5} = 0,000455$			$[H^+] = \frac{0,00805}{21,7} = 0,000369$		
$K = 1,17 \times 10^{-5}$			$K = 0,85 \times 10^{-5}$		

Fraenkel a fait également quelques mesures avec l'acide acétique dans des mélanges d'eau et d'alcool différents des nôtres. A partir de ses mesures, nous avons calculé les constantes de dissociation de l'acide acétique dans les milieux considérés. Le tableau suivant résume ces déterminations et calculs. On peut constater que, à teneur en alcool égale, les constantes de dissociation de *Fraenkel* sont un peu plus élevées que les nôtres.

C = 0,0909				
% alcool en vol.	k_H	$k 10^3$	$[H^+]$	$K 10^5$
4,15	34,8	41,9	0,001204	1,62
8,2	31,8	36,35	0,001144	1,46
17,2	22,5	22,85	0,001015	1,15
26,1	15,1	12,1	0,000801	0,71

Rappelons enfin que *Wakeman*, par la méthode des conductibilités, a obtenu des résultats très rapprochés de ceux que nous avons trouvés. En solution contenant 10% d'alcool, il a mesuré $K = 1,13 \times 10^{-5}$ et en solution à 20%, $K = 0,89 \times 10^{-5}$.

Acide formique.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,00533$			$C = 0,00356$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^{-3}$
0	22,15	—	0	25,72	—
15	15,25	24,9	10	22,62	12,84
30	10,52	24,8	15	21,22	12,82
40	8,33	24,5	25	18,71	12,75
55	5,87	24,1	45	14,6	12,60
65	4,57	24,3	75	9,89	12,74
		24,5	105	6,79	12,67
					12,73
$[H^+] = \frac{0,0245}{29,5} = 0,00083$ $K = 15,3 \times 10^{-5}$			$[H^+] = \frac{0,01273}{21,7} = 0,000587$ $K = 11,6 \times 10^{-5}$		
$C = 0,001995$ $k 10^3 = 14,7$ $[H^+] = 0,000498$ $K = 16,6 \times 10^{-5}$			$C = 0,00478$ $k 10^3 = 15,53$ $[H^+] = 0,000716$ $K = 12,6 \times 10^{-5}$		
$K_{\text{moyen}} = 16 \times 10^{-5}$			$K_{\text{moyen}} = 12,1 \times 10^{-5}$		

Acide lactique.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,00559$			$C = 0,00493$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	27,98	—	0	32,36	—
15	20,2	21,7	15	26,96	12,15
25	16,12	22,0	40	19,96	12,10
35	12,85	22,2	55	16,66	12,10
45	10,15	22,5	70	13,86	12,12
55	8,18	22,4	85,5	11,46	12,15
70	5,89	22,3	100	9,58	12,17
		22,2			12,13
	2 ^e exp.:	21,2		2 ^e exp.:	12,19
	moyenne:	21,7		moyenne:	12,16
$[H^+] = \frac{0,0217}{29,5} = 0,000735$ $K = 11,1 \times 10^{-5}$			$[H^+] = \frac{0,01216}{21,7} = 0,000561$ $K = 7,2 \times 10^{-5}$		

Acide benzoïque.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,00603$			$C = 0,00543$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	23,71	—	0	29,04	—
15	19,01	14,75	30	23,34	7,29
20	17,63	14,80	45,5	20,82	7,31
25	16,39	14,80	60	18,72	7,33
35	14,14	14,77	76	16,61	7,35
45	12,15	14,90	115	12,61	7,26
65	9,06	14,80	135	10,8	7,33
		14,80			7,31
	2 ^e exp.:	14,20		2 ^e exp.:	7,65
	moyenne:	14,50		moyenne:	7,48
	$[H^+] = \frac{0,0145}{29,5} = 0,000491$			$[H^+] = \frac{0,00748}{21,7} = 0,000345$	
	$K = 4,3 \times 10^{-5}$			$K = 2,34 \times 10^{-5}$	

Acide salicylique.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,00180$			$C = 0,00162$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	21,92	—	0	24,88	—
10	17,22	24,12	10	21,43	14,94
15	15,2	24,4	30	15,93	14,85
20	13,5	24,25	40	13,73	14,85
25,5	11,8	24,3	60,5	10,13	14,85
40	8,46	23,8	75	8,13	14,92
50	6,72	23,6	90	6,53	14,88
		24,08			14,88
	2 ^e exp.:	24,42		2 ^e exp.:	15,25
	moyenne:	24,25		moyenne:	15,06
	$[H^+] = \frac{0,02425}{29,5} = 0,000823$			$[H^+] = \frac{0,01506}{21,7} = 0,000695$	
	$K = 69,3 \times 10^{-5}$			$K = 52 \times 10^{-5}$	
$C = 0,001124$					
		$k 10^3$			
	1 ^{ère} exp.:	18,02			
	2 ^e exp.:	17,78			
	moyenne:	17,90			
	$k_H = 28,8^1)$				
	$[H^+] = \frac{0,0179}{28,8} = 0,000622$				
	$K = 77 \times 10^{-5}$				
$K_{\text{moyen}} = 73 \times 10^{-5}$					

¹⁾ Voir annotation concernant l'acide tartrique.

Rappelons que *Godlewski* a obtenu pour cet acide, par la méthode des conductibilités, $K = 95 \times 10^{-5}$ en solution contenant 10% d'alcool et $K = 83 \times 10^{-5}$ en solution contenant 20% d'alcool.

Acide succinique.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,01221$			$C = 0,01095$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	22,41	—	0	26,75	—
10	18,11	21,3	35	17,3	12,45
30	11,86	21,2	43	15,2	12,55
40	9,56	21,3	55	13,5	12,40
60	6,23	21,4	70	11,35	12,25
70,5	5,03	21,2	85	9,3	12,45
		21,3	100	7,6	12,60
	2 ^e exp.:	21,7			12,45
	moyenne:	21,5			
$[H^+] = \frac{0,0215}{29,5} = 0,00073$			$[H^+] = \frac{0,01245}{21,7} = 0,000574$		
$K = 4,6 \times 10^{-5}$			$K = 3,17 \times 10^{-5}$		

A partir des deux mesures ci-dessous, faites par *Fraenkel*, avec l'acide succinique dissous dans un mélange à 8,3% d'alcool, nous avons calculé la constante de dissociation $K = 5,0 \times 10^{-5}$ qui est exactement la valeur qu'on pouvait prévoir d'après nos mesures:

% alcool en vol.	k_H	C	$k 10^3$	$[H^+]$	$K 10^5$
8,3	31,8	0,0455	47,3	0,001487	5,02
—	—	0,0227	33,0	0,001038	4,97

Acide malique.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,001605$			$C = 0,00160$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	24,97	—	0	26,73	—
15	19,57	16,30	15	22,98	10,10
20	18,07	16,16	30	19,63	10,30
50	11,14	16,15	40	17,59	10,45
65,5	8,5	16,45	60,5	14,29	10,35
80	6,8	16,25	80	11,66	10,35
95	5,23	16,48	95	9,96	10,43
		16,30			10,33
	2 ^e exp.:	16,67		2 ^e exp.:	9,75
	moyenne:	16,48		moyenne:	10,04
$[H^+] = \frac{0,01648}{29,5} = 0,000559$			$[H^+] = \frac{0,01005}{21,7} = 0,000463$		
$K = 29,7 \times 10^{-5}$			$K = 18,9 \times 10^{-5}$		

Acide tartrique.

Les constantes de dissociation de l'acide tartrique ont été calculées par la formule (6), en donnant les valeurs suivantes à la deuxième constante de dissociation: pour les solutions à 9,6% d'alcool $K_2 = 0,000033$ et pour les solutions à 19,2% $K_2 = 0,000021$.

Dissolvant: eau + alcool 9,6%			Dissolvant: eau + alcool 19,2%		
$C = 0,000450$			$C = 0,001006$		
t	$a - x$	$k 10^3$	t	$a - x$	$k 10^3$
0	26,53	—	0	25,84	—
41	18,03	9,45	20	21,14	10,04
50	16,63	9,40	25	20,06	10,12
70	13,73	9,45	45	16,17	10,42
80	12,43	9,50	65	13,49	9,97
90	11,29	9,52	75	11,89	10,35
115	8,99	9,40	100	9,09	10,43
		9,45			10,22
	$k_H = 27,2^1)$			2 ^e exp.: 10,56	
	$[H^+] = \frac{0,00945}{27,2} = 0,000347$			moyenne: 10,39	
	$K = 77,4 \times 10^{-5}$			$k_H = 20,5^1)$	
				$[H^+] = \frac{0,01039}{20,5} = 0,000507$	
	$C = 0,000450$			$K = 46 \times 10^{-5}$	
	$k 10^3 = 9,50$				
	$[H^+] = \frac{0,00095}{27,2} = 0,000349$				
	$K = 79,5 \times 10^{-5}$				
	$C = 0,001124$				
	$k 10^3 = 18,24$				
	$k_H = 28,8^1)$				
	$[H^+] = \frac{0,01824}{28,8} = 0,000634$				
	$K = 70 \times 10^{-5}$				
	$K_{\text{moyen}} = 76 \times 10^{-5}$				

RÉCAPITULATION.

Il était intéressant de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes de l'inversion du sucre et de la catalyse de l'éther diazo-acétique. Le tableau suivant résume toutes nos déterminations de

¹⁾ Si ces facteurs sont plus petits que pour les autres acides, cela provient de ce que les concentrations d'acide tartrique sont aussi beaucoup plus faibles. Or nous avons vu que k_H diminuait avec la concentration (page 867). Nous avons donc réduit ces facteurs dans la même proportion où ils diminuaient en solution aqueuse.

constantes de dissociation, effectuées en milieu aqueux et dans les mélanges d'eau et d'alcool. Seules les valeurs de K en solution aqueuse, à la température de 25°, ont été obtenues par *Ostwald*, avec la méthode des conductibilités.

Acides	Dissolvants	Inversion du sucre à 73°		Catalyse de l'éther diazo- acétique à 25°	
		Const. diss. K	Diminution de K en %	Const. diss. K	Diminution de K en %
Acétique	eau	$1,30 \times 10^{-5}$	—	$1,80 \times 10^{-5}$	—
	eau + alcool 9,6%	0,79 „	39	1,17 „	35
	eau + alcool 19,2%	0,49 „	62	0,85 „	53
Formique	eau	$13,4 \times 10^{-5}$	—	$21,4 \times 10^{-5}$	—
	eau + alcool 9,6%	10,0 „	25	16,0 „	25
	eau + alcool 19,2%	8,0 „	40	12,1 „	43
Lactique	eau	$10,8 \times 10^{-5}$	—	$13,8 \times 10^{-5}$	—
	eau + alcool 9,6%	7,4 „	31	11,1 „	20
	eau + alcool 19,2%	5,1 „	53	7,2 „	48
Benzoïque	eau	$4,6 \times 10^{-5}$	—	$6,0 \times 10^{-5}$	—
	eau + alcool 9,6%	3,1 „	33	4,3 „	28
	eau + alcool 19,2%	1,6 „	65	2,34 „	61
Salicylique	eau	98×10^{-5}	—	102×10^{-5}	—
	eau + alcool 9,6%	71 „	28	73 „	28
	eau + alcool 19,2%	42 „	57	52 „	49
Succinique	eau	$5,6 \times 10^{-5}$	—	$6,65 \times 10^{-5}$	—
	eau + alcool 9,6%	3,7 „	34	4,60 „	31
	eau + alcool 19,2%	2,4 „	57	3,17 „	52
Malique	eau	$36,7 \times 10^{-5}$	—	$39,5 \times 10^{-5}$	—
	eau + alcool 9,6%	25,2 „	31	29,7 „	25
	eau + alcool 19,2%	18,1 „	51	18,9 „	52
Tartrique	eau	92×10^{-5}	—	97×10^{-5}	—
	eau + alcool 9,6%	74 „	20	76 „	22
	eau + alcool 19,2%	62 „	33	46 „	52

Si l'on tient compte des causes d'erreurs inhérentes aux méthodes de mesure de la concentration en ions H^+ — une erreur toujours possible de 3% sur $[H^+]$ provoque un écart de K de 6 à 8% suivant la nature de l'acide — on peut considérer les résultats obtenus comme satisfaisants. Les deux méthodes de l'inversion du sucre et de la catalyse de l'éther diazo-acétique permettent de formuler la même conclusion: la constante de dissociation d'un acide organique diminue progressivement lorsque la teneur en alcool augmente et cette diminution est sensiblement la même pour tous les acides étudiés. La concordance entre les deux méthodes se manifeste encore mieux quantitativement:

la diminution moyenne de K , obtenue par l'inversion du sucre, est de 30% pour une teneur en alcool de 9,6% et de 52% pour une teneur en alcool de 19,2%. Par la catalyse de l'éther diazo-acétique, on obtient des chiffres presque identiques, soit 27% et 51% pour les mêmes milieux.

De façon générale, bien que les acides étudiés ne soient pas tous les mêmes, ces résultats confirment ceux de *Wakeman* et *Godlewski*, obtenus par la méthode des conductibilités électriques.

Lausanne, Laboratoire de Chimie-physique de l'Université.

Höhere Terpenverbindungen XXIII ¹⁾. Zur Kenntnis der Dextro-pimarsäure ²⁾

von **L. Ruzicka** und **Fr. Balas**.

(3. VII. 24.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde gezeigt, dass die Dextro-pimarsäure, die hauptsächlich für das französische Fichtenharz charakteristische Harzsäure $C_{20}H_{30}O_2$, auf Grund der Molekularrefraktion ihrer Ester zwei Kohlenstoffdoppelbindungen und drei Ringe aufweisen muss. Da die Säure weiter bei der Dehydrierung mit Schwefel einen Phenanthrenkohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ — wohl ein Dimethylphenanthren — lieferte (IV), wobei neben der Carboxylgruppe noch drei andere Kohlenstoffatome abgespalten werden, wurde fussend auf den Ergebnissen bei zahlreichen anderen Dehydrierungen alicyclischer Verbindungen mit Schwefel gefolgert, dass die Dextro-pimarsäure gleich den Vertretern der Abietinsäuregruppe ein hydriertes Phenanthrengerüst besitzt und wahrscheinlich eine Dimethyl-isopropyl-dekahydrophenanthren-carbonsäure vorstellt. Während bei der Dehydrierung der Abietinsäuregruppe mit Schwefel neben der Carboxylgruppe noch ein Methyl abgespalten wird, müsste gemäss obigem Zusammenhange bei der Dehydrierung der Dextro-pimarsäure die Eliminierung der Isopropylgruppe vor sich gehen, eine Annahme, die trotz grosser Wahrscheinlichkeit natürlich noch einer direkten experimentellen Stütze bedarf.

Zunächst versuchten wir durch Übertragung der bei der Untersuchung der Abietinsäurereihe bewährten Methoden auch über den genaueren Bau der Dextro-pimarsäure einigen Aufschluss zu erlangen.

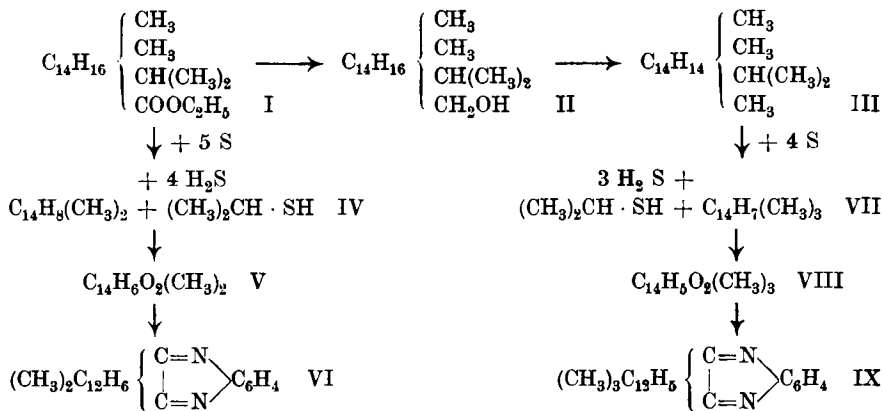
In erster Linie wurde nach einem von *L. Ruzicka* und *Jules Meyer*³⁾ eingeführten Verfahren die Lage der Carboxylgruppe der Dextro-pimarsäure etwas näher präzisiert. Bei der Dehydrierungsoperation

¹⁾ XXII. Mitt. vergl. *Helv.* **7**, 458 (1924).

²⁾ *Helv.* **6**, 677 (1923).

³⁾ *Helv.* **5**, 581 (1922).

mit Schwefel machten wir in der Abietinsäurereihe die Erfahrung, dass nicht nur das freie Carboxyl, sondern auch die Estergruppe abgespalten wird. Dieselbe Erscheinung trat auch bei der Dextro-pimarsäure ein: der Äthylester (I) lieferte gleichfalls den aus der Säure früher erhaltenen Phenanthrenkohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (IV). Um zu sehen, ob der sauerstoffhaltige Substituent der Dextro-pimarsäure wegen seiner besonderen Stellung in der Molekel beim Übergang in den aromatischen Zustand entfernt wird oder aber nur infolge des Sauerstoffgehaltes (wie bei der Abietinsäure) bei der Behandlung mit Schwefel herausgenommen wird, wurde die Dehydrierung bei einem sauerstofffreien Derivate der Dextro-pimarsäure, das noch das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe trägt, studiert. Ein solches wurde analog wie bei der

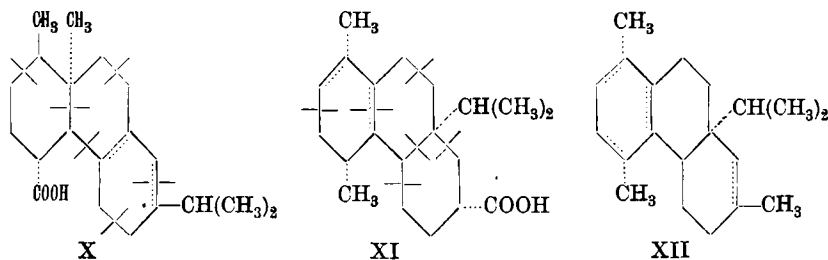


Abietinsäure gewonnen, indem man zunächst durch *Bouveault'sche* Reduktion des Esters das Dextro-pimarol (II) herstellte und dann dasselbe durch Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{30}$ (III), das Methyl-dextro-pimarin überführte. Wie zu erwarten war, besitzt das Dextro-pimarol nach der Molekularrefraktion zwei und der daraus gewonnene Kohlenwasserstoff drei Kohlenstoffdoppelbindungen. Bei der Dehydrierung des letzteren mit 4 Atomen Schwefel entstand nun ein neuer Phenanthrenkohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$ (VII), der also das nächst höhere Homologe des aus der Säure erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{14}$ vorstellt und noch das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe der Dextro-pimarsäure als Methylgruppe trägt. Es folgt also daraus, dass die Carboxylgruppe hier nicht tertiär gebunden sein kann, sondern — wie auf Grund der schweren Esterifizierbarkeit zu folgern ist — wahrscheinlich eine sekundäre Lage an einem Ringkohlenstoffatome besitzt.

Wie aus dem Übergange des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{14}$ in ein Chinon (V) und Chinoxalin (VI) mit gleicher Kohlenstoffzahl folgt, ist an den beiden Brückenkohlenstoffatomen 9 und 10 des Phenanthrengerüsts der Dextro-pimarsäure keine Alkylgruppe gebunden. Da nun auch das Chinon $C_{17}H_{14}O_2$ (VIII) und das Chinoxalin $C_{23}H_{18}N_2$ (IX)

die Kohlenstoffatome des Ausgangskohlenwasserstoffs $C_{17}H_{16}$ noch unverändert besitzen, kann sich auch die Carboxylgruppe der Dextro-pimarsäure nicht an den Brückenkohlenstoffatomen befinden.

Es müssen also gleich den Verhältnissen bei der Abietinsäure (vergl. die hypothetische Formel X¹⁾ die Substituenten der Dextro-pimarsäure an den beiden äusseren Ringen des Phenanthrengerüstes sitzen. Unter



Berücksichtigung der Annahme, dass die in der Dextro-pimarsäure wahrscheinlich vorhandene Isopropylgruppe tertiär gebunden sein muss²⁾, und unter der Voraussetzung, dass die Dextro-pimarsäure zu den Terpenverbindungen gehört — also deren Kohlenstoffgerüst aus Isoprenresten zusammengesetzt ist, — kann man für diese Säure das hypothetische Formelbild XI als Typus vorschlagen. Die nicht völlig gesicherten Bindungen sind in diesem Schema (wie auch im Schema der Abietinsäure X) punktiert. Wie weit die hier angegebenen Stellungen der Substituenten experimentell gestützt sind, folgt ohne weiteres aus unseren obigen Ausführungen; das Formelbild soll ja nur zur ungefähren Orientierung dienen. Es sei nur noch der Anhaltspunkt für die Verlegung der Carboxylgruppe und der beiden Kohlenstoffdoppelbindungen in verschiedene Ringe hervorgehoben. Das oben beschriebene Methyl-dextro-pimarinsäure, das am Bindungsort der Carboxylgruppe der Dextro-pimarsäure eine Kohlenstoffdoppelbindung aufweisen muss, ist gegen Brom und Kaliumpermanganat stark ungesättigt. Würden dagegen die Carboxylgruppe und die beiden Doppelbindungen bei der Dextro-pimarsäure in demselben Ringe sitzen, so müsste das Methyl-dextro-pimarinsäure einen Benzolring aufweisen und mithin gesättigt sein. Es besteht also in diesem Punkte — Lagerung der Doppelbindungen und der Carboxylgruppe in verschiedenen Ringen — zwischen der Dextro-pimarsäure und den Abietinsäuren³⁾ eine gewisse Analogie.

Warum wir vorläufig die beiden Doppelbindungen der Dextro-pimarsäure in den gleichen Ring verlegen, folgt aus dem Verhalten des Methyl-dextro-pimarinsäure bei der katalytischen Dehydrierung. Bei Dehydrierungsversuchen dieses Kohlenwasserstoffs mit Palladium und

¹⁾ Helv. 6, 1082 (1923).

²⁾ Aus den bisherigen Ergebnissen der Dehydrierung alicyclischer Verbindungen mit Schwefel folgt, dass nur tertiär gebundene Alkylgruppen eliminiert werden.

³⁾ Helv. 6, 1081 (1923).

Nickel gelang nur die Einführung einer neuen Doppelbindung unter Entstehung eines Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{28}$. An Hand des Schemas XI der Dextro-pimarsäure ist diese Erscheinung leicht erklärlich. Unter Eintritt einer neuen Doppelbindung entsteht im Methyl-dextro-pimarol ein Benzolring (vergl. hypoth. Schema XII) und die Dehydrierung der anderen Ringe ist durch die Lage der Isopropylgruppe gehindert. N. Zelinski¹⁾ zeigte kürzlich, dass ein gesättigtes Cyclohexanderivat mit einem quaternären Ringkohlenstoff der katalytischen Dehydrierung durch Platin widersteht. Während nun die bisherigen Erfahrungen der Dehydrierungen mit Schwefel zeigen, dass Alkylgruppen, die den Übergang in das aromatische System hindern würden, gleich Wasserstoffatomen abgespalten werden, bilden solche Alkylgruppen anscheinend ein schwer zu überwältigendes Hindernis des katalytischen Dehydrierungsvorganges. Es ist somit verständlich, dass eine gemäss dem Schema XI an der Kondensationsstelle zweier Ringe tertiär gebundene Isopropylgruppe die katalytische Dehydrierung der beiden benachbarten Ringe verunmöglichen oder doch wenigstens erschweren kann. Da aber A. Madinaveitia²⁾ durch katalytische Dehydrierung des Abietens mit Kupfer Reten gewinnen konnte, ist noch näher zu prüfen, ob das Gerüst der Abietinsäure, bei dem man auch eine an der Kondensationsstelle zweier Ringe sitzende Alkylgruppe annimmt (vergl. Schema X), eine der katalytischen Dehydrierung leichter zugängliche Konfiguration vorstellt oder ob andere Umstände (wie z. B. höhere Temperatur oder eine spezifische Wirkung des Kupfers) für diesen Reaktionsverlauf massgebend sind.

Dass der Carboxylgruppe der Dextro-pimarsäure keine Doppelbindung direkt benachbart sein kann, wurde noch durch eine weitere Beobachtung gestützt. Schon der Umstand, dass bei der *Bouveault'schen* Reduktion des Dextro-pimarsäure-esters sich das zweifach ungesättigte Dextro-pimarol bildet, weist auf die Wahrscheinlichkeit obiger Annahme hin, denn wenigstens bei einfachen α,β -ungesättigten Säure-estern führt die *Bouveault'sche* Reduktion zu gesättigten Alkoholen³⁾. Ferner konnten wir zeigen, dass der bei der *Bouveault'schen* Reduktion nicht in den Alkohol umgewandelte Anteil der Dextro-pimarsäure keinen Wasserstoff aufgenommen hatte, während kürzlich H. Rupe und J. Brin⁴⁾ bei der analogen Behandlung der Bornylencarbonsäure Camphan-carbonsäure erhielten.

Es wurden dann noch zum Vergleich mit den Kohlenwasserstoffen $C_{20}H_{30}$ und $C_{20}H_{28}$ die nächst niedrigen Homologen ausgehend von der Dextro-pimarsäure hergestellt. Es diente uns dabei die gleiche Reaktion, die den Übergang der Abietinsäure ins Abietin $C_{19}H_{28}$ vermittelt⁵⁾.

1) B. 56, 1716 (1923).

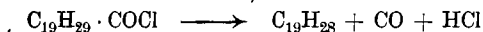
2) Anal. de la Soc. españ. de fis. y quim. 20, 185 (1922).

3) Vergl. Helv. 5, 584 (1923); 6, 493 (1923).

4) Helv. 7, 546 (1924).

5) P. Levy, B. 39, 3043 (1906).

Das Chlorid der Dextro-pimarsäure liefert beim Destillieren im Vakuum gleichfalls einen mit Abietin isomeren Kohlenwasserstoff, den wir als Dextro-pimarin bezeichnen wollen¹⁾:



Auch dieser Kohlenwasserstoff ist stark ungesättigt, wonach die drei Doppelbindungen desselben, deren Anwesenheit durch die Molekularrefraktion gestützt wird, nicht in *einem* Sechsringe liegen können. Es wird hiemit die schon oben gebrachte Andeutung, dass sich die Doppelbindungen und die Carboxylgruppe der Dextro-pimarsäure nicht in dem gleichen Ringe befinden können, weiter bekräftigt.

Die partielle Dehydrierung des Dextro-pimarins zum Dehydro-dextropimarin $C_{19}H_{26}$ wurde bisher nur durch starke alkoholische Schwefelsäure bewirkt. Auch hier liegt wohl ein Kohlenwasserstoff mit einem Benzolring und einer alleinstehenden Doppelbindung (an Stelle der Carboxylgruppe) vor (analog dem Schema XII).

In folgender Tabelle seien die physikalischen Konstanten der beiden homologen Kohlenwasserstoffpaare vergleichsweise (auf die gleiche Temperatur reduziert) zusammengestellt. Der analoge Bau zeigt sich auch in den ähnlichen Daten.

$\sqrt{3}$	d_4^{20}	n_D^{20}	$\sqrt{4}$	d_4^{20}	n_D^{20}
$C_{19}H_{28}$	0,968	1,533	$C_{19}H_{26}$	0,982	1,548
$C_{20}H_{30}$	0,960	1,531	$C_{20}H_{28}$	0,981	1,550

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich die Dextro-pimarsäure, wie aus den früher²⁾ mitgeteilten Messungsergebnissen folgt, beim Erhitzen auf etwas über 300°, wenn auch langsamer als die Abietinsäure, zersetzt. Der aus der Dextro-pimarsäure entstehende Kohlenwasserstoff besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{19}H_{28}$ und besteht danach hauptsächlich aus einem oder mehreren isomeren Dextro-pimarin, die sich teilweise von dem aus dem Säurechlorid erhaltenem Kohlenwasserstoff durch verschiedene Lage der einen oder auch mehrerer Doppelbindungen unterscheiden können. Den Dextro-pimarin kann hier auch in kleinerer Menge das durch Kohlendioxydabspaltung entstandene Dextro-pimarin $C_{19}H_{30}$ beigemischt sein, dessen Isomeres (das Abieten) bei der Zersetzung der Abietinsäure als Hauptprodukt entsteht.

Experimenteller Teil.

Erhitzen der Dextro-pimarsäure auf 310°.

11 gr der Säure wurden während 3 Tage im Metallbade im Kohlendioxydstrome auf 310° erhitzt³⁾. In einer Vorlage sammelt sich etwas

¹⁾ Natürlich können sowohl Abietin wie auch Dextro-pimarin aus einem Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe bestehen.

²⁾ *Ruzicka und Schinz*, Helv. **6**, 845 (1923).

³⁾ In der Schmelze gemessen.

abgespaltenes Wasser. Das schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge und Wasser ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der wässrigen und alkalischen Auszüge scheidet sich eine amorphe Säure aus (= 5,3 gr), die kollophoniumartige Eigenschaften aufweist und nicht zu krystallisieren war.

Vom neutralen Reaktionsprodukte sieden im Hochvakuum 4 gr eines dickflüssigen schwach gelblich gefärbten Öles bei 145—155°. Der Destillationsrückstand stellt wohl durchs Erhitzen polymerisierte Substanzanteile dar. Nach nochmaligem Destillieren über Natrium siedet das Produkt als farbloses dickflüssiges Öl bei 184—186° (12 mm):

$[\alpha]_D = +30,1^\circ$ (in 4-proz. Chloroformlösung)	$d_4^{23} = 0,9717$	$n_D^{23} = 1,5406$
M_D für $C_{19}H_{28}$ $\left[\bar{3} \right]$ Ber. 81,94	Gef. 82,73	
M_D für $C_{19}H_{30}$ $\left[\bar{2} \right]$ Ber. 82,40	Gef. 83,38	
0,2000 gr Subst. gaben 0,6499 gr CO_2 und 0,2011 gr H_2O		
0,1637 gr Subst. gaben 0,5329 gr CO_2 und 0,1654 gr H_2O		
$C_{19}H_{28}$ Ber. C 89,00	H 11,00%	
$C_{19}H_{30}$ Ber. „ 88,31	„ 11,69%	
Gef. „ 88,66; 88,82	„ 11,25; 11,30%	

Der Kohlenwasserstoff verhält sich gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung und gegen Kaliumpermanganat in Aceton stark ungesättigt. Der Analyse nach liegt in der Hauptsache das Dextro-pimar in $C_{19}H_{28}$ vor.

Zersetzung des Dextro-pimarsäure-chlorids.

30 gr fein gepulverter Dextro-pimarsäure wurden mit 30 cm³ tief-siedenden Petroläthers überschichtet und dann 24 gr Thionylchlorid (= 2 Mol.) zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen ist die Hauptmenge der Säure unter schwacher Gasentwicklung aufgelöst. Die Reaktion wird dann durch $\frac{1}{4}$ -stündiges schwaches Sieden am Wasserbade beendet. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sonst das Produkt verschmiert. Das Säurechlorid wurde nicht isoliert, sondern nach dem Absaugen des Petroläthers und überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur wurde der Rückstand im Ölbad auf etwa 225—235° erhitzt, wobei unter ruhiger Gasentwicklung das rohe Dextro-pimar überdestilliert. Das Destillat wurde zur weiteren Reinigung zunächst nochmals bei 12 mm ohne Natrium und dann zweimal über Natrium destilliert. Man erhielt so im ganzen 19 gr (= ca. 75% Ausbeute) des farblosen dickflüssigen Öls vom Sdp. 182—184° (12 mm).

$\alpha_D = +109^\circ$	$d_4^{15} = 0,9693$	$n_D^{15} = 1,5349$
M_D für $C_{10}H_{28}$ $\left[\bar{3} \right]$ Ber. 81,93	Gef. 82,28	
0,1089 gr Subst. gaben 0,3553 gr CO_2 und 0,1064 gr H_2O		
$C_{19}H_{28}$ Ber. C 89,00	H 11,00%	
Gef. „ 89,02	„ 10,93%	

Der Kohlenwasserstoff erweist sich gegen Brom in Schwefelkohlenstoff sowie gegen Kaliumpermanganat in Aceton stark ungesättigt.

Partielle Dehydrierung des Dextro-pimarins mit Schwefelsäure.

20 gr des Dextro-pimarins (gewonnen aus dem Säurechlorid) wurden mit 60 cm³ 92-proz. Alkohols und 30 cm³ konz. Schwefelsäure 6 Stunden im Kohlendioxidstrome am Rückflusskühler gekocht (Ölbad 180—200°). Zur Aufarbeitung wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und mit Äther ausgezogen. Die grün fluoreszierende ätherische Lösung wurde nach dem Ausschütteln mit Natronlauge verdampft und der Kohlenwasserstoff bei 12 mm destilliert: man erhält so 14 gr eines grünlich gelb gefärbten dickflüssigen Öls, das unscharf von 180—215° siedet. Um die Hauptmenge der nicht dehydrierten tiefer siedenden Anteile zu entfernen, wurde der Kohlenwasserstoff mit 18 gr Kaliumpermanganat (= 3 Atom. Sauerstoff) und 200 cm³ Wasser einige Tage bis zum Verschwinden der Violettfärbung auf der Schüttelmaschine geschüttelt und nach dem Auflösen des Braunsteins mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure wieder in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt. Der regenerierte Kohlenwasserstoff wurde zweimal über Natrium destilliert, wobei schliesslich bei 12 mm Druck folgende Fraktionen abgetrennt wurden:

1. Sdp. 192—196° 2,8 gr dickflüssiges, farbloses Öl;
2. Sdp. 196—203° 3,2 „ sehr dickflüssiges, farbloses Öl;
3. Sdp. 203—212° 3,8 „ sehr dickflüssiges, farbloses Öl.

Von der 2. und 3. Fraktion wurde die Molekularrefraktion bestimmt:

2. $d_4^{15} = 0,9806$ $n_D^{15} = 1,5432$ M_D für C₁₉H₂₆ $\sqrt{4}$ Ber. 81,47 Gef. 81,74
3. $d_4^{15} = 0,9863$ $n_D^{15} = 1,5505$ M_D für C₁₉H₂₆ $\sqrt{4}$ Ber. 81,47 Gef. 82,18

Analyse der Fraktion 3:

0,1187 gr Subst. gaben 0,3902 gr CO₂ und 0,1106 gr H₂O
 0,1382 gr Subst. gaben 0,4549 gr CO₂ und 0,1283 gr H₂O
 C₁₉H₂₆ Ber. C 89,71 H 10,30%
 Gef. „ 89,69; 89,81 „ 10,42; 10,38%

Gegen Brom und Kaliumpermanganat ist dieser Kohlenwasserstoff unter den gleichen Bedingungen wesentlich weniger ungesättigt als das Dextro-pimarin.

Dehydrierung des Dextro-pimarsäure-äthylesters mit Schwefel.

5,8 gr des Esters wurden mit 2,8 gr Schwefel etwa 16 Stunden bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 180—260° erhitzt und das Reaktionsprodukt zweimal im Hochvakuum destilliert. Die bei etwa 170—190° siedende zähflüssige Masse (= 0,5 gr) gibt beim Versetzen mit 0,5 gr Pikrinsäure in alkoholischer Lösung eine Pikratabscheidung, aus der durch Erwärmen mit Ammoniak der Kohlenwasserstoff regeneriert wurde. Nach dem Abfiltrieren und zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol werden glänzende Blättchen erhalten, die bei 85° schmelzen und nach der Mischprobe mit dem früher¹⁾ aus Dextro-

¹⁾ Helv. 6, 689 (1923).

pimarsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ identisch sind. Ebenso erwies sich das aus obigem Kohlenwasserstoff hergestellte Pikrat nach Smp. und Mischprobe mit dem aus Dextro-pimarsäure gewonnenen Pikrat von Smp. 131° identisch.

Darstellung des Dextro-pimarols.

65 gr Dextro-pimarsäure-äthylester wurden in 200 cm^3 absoluten Alkohols gelöst und mit 100 gr Natrium versetzt. Durch Erwärmen im Ölbade auf $100-110^{\circ}$ und allmähliches Zufließenlassen von 800 cm^3 absoluten Alkohols wurde das Natrium in Lösung gebracht. Zur Verseifung der unveränderten Anteile des Dextro-pimarsäure-esters wurde nach Zusatz von 200 cm^3 Wasser eine Stunde gekocht und dann durch Wasserdampf der Äthylalkohol abgeblasen. Beim Erkalten scheidet sich eine feste, nur schwach ölige Kruste ab, die das Dextro-pimarol eingeschlossen von Natrium-dextro-pimarat enthält und über Glaswolle abfiltriert werden kann. Zur Aufarbeitung wurde die Masse in einer Schale möglichst fein verrieben und in einer Flasche wiederholt mit Äther durchgeschüttelt, schliesslich brachte man das extrahierte Natrium-dextro-pimarat auf eine Nutsche und wusch es mit Äther nach. Die vereinigten ätherischen Lösungen des Dextro-pimarols wurden mit Wasser und schwacher Natronlauge solange ausgeschüttelt, bis eine Probe des Wassers beim Ansäuern keine Fällung mehr gibt. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Dextro-pimarol im Hochvakuum destilliert und so 30 gr einer bei $166-168^{\circ}$ (0,1 mm) siedenden, schwachgefärbten zähen Masse erhalten, die nach kurzer Zeit erstarrt, und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

$$d_4^{15} = 1,0114 \quad n_D^{15} = 1,5357 \quad M_D \text{ für } C_{20}H_{32}O \quad \left[\frac{1}{2} \right] \text{ Ber. } 88,55 \quad \text{Gef. } 88,84$$

0,1165 gr Subst. gaben 0,3556 gr CO_2 und 0,1144 gr H_2O

0,1173 gr Subst. gaben 0,3580 gr CO_2 und 0,1185 gr H_2O

$C_{20}H_{32}O$ Ber. C 83,26

H 11,19%

Gef. „ 83,26; 83,28 „ 10,98; 11,31%

Regenerierte Dextro-pimarsäure. Das oben bei der Reduktion erhaltene Natriumsalz wurde aus der etwa 100-fachen Menge heissen Wassers umkrystallisiert, die perlmutterglänzenden Krystalle abgenutscht, in heissem Wasser gelöst und mit Essigsäure die Harzsäure gefällt. Die farblosen Flocken wurden abfiltriert, mit Wasser gut nachgewaschen und aus Aceton umkrystallisiert. Smp. der erhaltenen Krystalle $213-214^{\circ}$ und

$$[\alpha]_D = + 80,3^{\circ} \text{ (in 3,1-proz. Chloroformlösung).}$$

0,1975 gr Subst. gaben 0,5730 gr CO_2 und 0,1746 gr H_2O

$C_{20}H_{30}O$ Ber. C 79,41

H 10,01%

Gef. „ 79,15 „ 9,89%

Darstellung des Methyl-dextro-pimarins.

60 gr des Dextro-pimarols wurden in 500 cm^3 tiefsiedenden Petroläthers unter Eiskühlung allmählich mit 60 gr Phosphorpentachlorid

versetzt und öfters durchgeschüttelt. Nach dem Nachlassen der anfangs heftigen Gasentwicklung wurde noch einige Stunden unter Wasserkühlung stehen gelassen und schliesslich 2 Stunden am Wasserbade gekocht. Die kalte schwach gelb gefärbte Lösung wurde vom überschüssigen Phosphorpentachlorid auf Eis abgegossen und mit Eiswasser und verdünnter Natronlauge gut durchgeschüttelt. Das neutrale Reaktionsprodukt wurde im Hochvakuum destilliert, wobei anfangs heftige Gasentwicklung stattfindet; das schwach gelbe chlorhaltige bei 140—180° (1,5 mm) siedende Destillat erhitzte man mit der 1½-fachen Menge Chinolin 1 Stunde auf 260°. Nach dem Aufnehmen in Äther und Schütteln mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge, sowie Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat wurde das neutrale Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert. Es werden so 35 gr eines schwach gefärbten, bei 155—170° (1,5 mm) siedenden, fast chlorfreien Öls erhalten, das nach noch zweimaligem Destillieren über Natrium als farbloses, völlig chlorfreies dickflüssiges Öl vom Sdp. 140—145° (0,3 mm) in einer Menge von 32 gr übergeht.

$d_4^{22} = 0,9587$ $n_D^{22} = 1,5301$ M_D für $C_{20}H_{30}$ $\bar{3}$ Ber. 86,55 Gef. 87,09
 0,1560 gr Subst. gaben 0,5090 gr CO_2 und 0,1553 gr H_2O
 $C_{20}H_{30}$ Ber. C 88,82 H 11,18%
 Gef. „ 89,02 „ 11,14%

Gegen Brom in Schwefelkohlenstoff und Kaliumpermanganat in Aceton ist der Kohlenwasserstoff stark ungesättigt.

Katalytische Dehydrierung des Methyl-dextro-pimarins.

Der Kohlenwasserstoff wurde für diese Operation durch noch zweimalige Destillation über Kalium weiter gereinigt. Die Dehydrierung wurde in dem früher beschriebenen Apparate¹⁾ durchgeführt; als Katalysator diente 2,5 gr Palladium, das mittels Formaldehyd und Natronlauge auf 2,5 gr gereinigten (durch Auskochen mit Königswasser und Ausglühen) Asbest nach der Methode von *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz*²⁾ niedergeschlagen wurde. 9,7 gr des Kohlenwasserstoffs wurden zunächst fünfmal bei 300° und 0,5 mm langsam über den Katalysator geleitet und dann nach dem Abkühlen und Füllen des Apparats mit trockenem Kohlendioxyd eine kleine Probe entnommen; dieselbe liefert beim Versetzen mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und Verdunstenlassen kein Pikrat. Es wurde daher das Überleiten des Kohlenwasserstoffs über den Katalysator bei 420° noch 7 mal wiederholt. Auch jetzt ergibt das Reaktionsprodukt kein Pikrat. Nach dem Herauslösen des gesamten Produkts mit Äther wurde dasselbe im Hochvakuum destilliert, wobei ein stark violett fluoreszierendes, von 145—160° siedendes Öl erhalten wurde, das mit zunehmendem Siedepunkt dickflüssiger wird. Der höhere Anteil besitzt $d_4^{15} = 0,9772$, also 0,0185 höher als beim Ausgangskohlenwasserstoff.

¹⁾ Helv. 7, 90 (1924).

²⁾ B. 54, 121 (1921).

Der so behandelte Kohlenwasserstoff wurde dann noch viermal im Hochvakuum bei 300° über einen auf Tonscherben verteilten Nickelkatalysator¹⁾ geleitet und da man eine geringe Zersetzung beobachtete, wurde die Operation abgebrochen. Der Kohlenwasserstoff wurde dann über Natrium bei 12 mm Druck destilliert und folgende Fraktionen abgetrennt:

1. 180—185° dickflüssig farblos;
2. 185—195° ziemlich dickflüssig farblos;
3. 195—205° sehr dickflüssig farblos.

Fraktion 2:

$$d_4^{14} = 0,9771 \quad n_D^{14} = 1,5404 \quad M_D \text{ für } C_{20}H_{28} \overline{14} \quad \text{Ber. } 86,09 \quad \text{Gef. } 86,18$$

Fraktion 3:

$$d_4^{14} = 0,9861 \quad n_D^{14} = 1,5530 \quad M_D \text{ für } C_{20}H_{28} \overline{14} \quad \text{Ber. } 86,09 \quad \text{Gef. } 87,04$$

0,1526 gr Subst. gaben 0,5018 gr CO₂ und 0,1435 gr H₂O

C ₂₀ H ₂₈	Ber. C 89,50	H 10,52%
	Gef. „ 89,72	„ 10,52%

Gegen Brom und Kaliumpermanganat ist der Kohlenwasserstoff, der grösstenteils aus dem Dehydro-methyl-dextro-pimarins bestehen dürfte, weniger ungesättigt als das nicht dehydrierte Ausgangsmaterial.

Dehydrierung des Methyl-dextro-pimarins mit Schwefel.

27,1 gr Methyl-dextro-pimarins wurden mit 13 gr Schwefel einige Stunden im Ölbad auf 180—200° erhitzt und dann wurde die Temperatur langsam auf 250° gesteigert. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung destillierte man das Reaktionsprodukt im Hochvakuum und fraktionierte nachher das ganze Destillat bei 0,2 mm Druck in folgende Anteile:

1. Sdp. 165—170° 1,7 gr hellgelb dickflüssig;
2. Sdp. 170—175° 1,3 gr hellgelb dickflüssig;
3. Sdp. 175—185° 2,8 gr gelbrot, beim Erkalten fast glasig;
4. Sdp. 185—195° 0,9 gr gelbrot, beim Erkalten fast glasig.

Jede Fraktion wurde zusammen mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure in Alkohol gelöst, in Schalen verdunsten gelassen und die abgetrennten Krystalle auf Ton gestrichen. Aus den Ansätzen der Fraktionen 1 und 2 scheiden sich gelborange Nadelchen aus, die nach Smp. und Mischprobe 115° identisch sind und daher zusammen aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Smp. der gelben Nadelchen änderte sich bei zweimaligem Umlösen nicht.

Aus der Fraktion 4 scheiden sich nur schmierige Umsetzungsprodukte mit Pikrinsäure ab. Die Fraktion 3 lieferte dagegen rote Nadelchen vom Smp. 118, der nach zweimaligem Umlösen auf 126° stieg. Über dieses Produkt soll noch später berichtet werden.

¹⁾ Hergestellt nach *Sabatier*.

Aus dem gelben Pikrat vom Smp. 115° scheiden sich beim Erwärmen mit Natronlauge am kochenden Wasserbade und nachherigem Erkalten der Lösung farblose Krystallaggregate ab, die zur Reinigung in Äther aufgenommen wurden. Nach der Sublimation der Krystalle im Hochvakuum wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man farblose glänzende Blättchen vom konstant bleibenden Smp. 81° erhält, die nach der Analyse derselben wie auch des Pikrats aus dem Phenanthrenkohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$ bestehen.

Analyse des Kohlenwasserstoffs:

3,170 mgr Subst. gaben 10,760 mgr CO_2 und 2,14 mgr H_2O
$C_{17}H_{16}$ Ber. C 92,58 H 7,31%
Gef. „ 92,62 „ 7,55%

Analyse des gelben Pikrats vom Smp. 115° :

4,873 mgr Subst. gaben 10,950 mgr CO_2 und 1,761 mgr H_2O
1,553 mgr Subst. gaben 0,132 cm^3 N_2 (20° , 727 mm)
1,886 mgr Subst. gaben 0,157 cm^3 N_2 (20° , 727 mm)
$C_{23}H_{19}O_7N_3$ Ber. C 61,45 H 4,27 N 9,35%
Gef. „ 61,32 „ 4,04 „ 9,48; 9,28%

Chinon des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{16}$. 0,1 gr des Kohlenwasserstoffs wurden in 0,3 cm^3 Eisessig mit einer Lösung von 0,2 gr Chromsäure in 1 cm^3 Eisessig und 0,2 cm^3 Wasser 8 Stunden am Wasserbade erwärmt und die nach 12-stündigem Stehen abgeschiedenen Blättchen abfiltriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Der Smp. der orange gefärbten glänzenden Blättchen (= 0,04 gr) liegt bei 150° und nach zweimaligem Umlösen aus Methylalkohol bleibt er konstant bei 154° ohne Änderung des Aussehens.

3,795 mgr Subst. gaben 11,295 mgr CO_2 und 1,96 mgr H_2O
$C_{17}H_{14}O_2$ Ber. C 81,56 H 5,64%
Gef. „ 81,23 „ 5,78%

Chinoxalin aus dem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$. 20 mgr des obigen Chinons wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 10 mgr o-Phenylendiamin in etwas Alkohol einige Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die abgeschiedenen Krystalle filtriert und mit Alkohol gewaschen, wonach der Smp. bei 150° liegt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol steigt der Smp. auf 154° und bleibt bei weiterem Umlösen konstant. Die erhaltenen Nadelchen des Chinoxalins sind nur ganz schwach gefärbt.

3,352 mgr Subst. gaben 10,475 mgr CO_2 und 1,81 mgr H_2O
$C_{23}H_{18}N_2$ Ber. C 85,69 H 5,62%
Gef. „ 85,25 „ 6,04%

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über exakte gasanalytische Methoden zur Analyse gasförmiger Brennstoffe

von E. Ott.

(8. VII. 24.)

Unter obigem Titel veröffentlichte ich in den Nummern 13, 14, 16 und 17 des Jahrgangs 1920 des „Journals für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung“ eine Arbeit über die Genauigkeit der Bestimmung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan einzeln und nebeneinander nach den besten Methoden, nämlich mit und ohne Cuprochlorid und entsprechend geleiteter Verbrennung an Platindraht in der Quarzkapillare. Die Untersuchungen wurden in *Göckel*'schen Apparaten für die exakte Gasanalyse ausgeführt, nur mit etwas veränderter Handhabung. Die Hauptergebnisse waren¹⁾:

1. Möglichst genaue Resultate setzen nicht nur, wie bekannt, die Anwendung von möglichst wenig Absorbens voraus, sondern auch das „Auspumpen“ des Manometers.

2. CO und H₂ sind einzeln und zusammen bei 300° C quantitativ verbrennbar.

3. CH₄ ist bei 300° C weder einzeln noch in Gegenwart von CO und H₂ verbrennbar, dagegen merklich bei 400° C und quantitativ bei heller Rotglut.

4. Daraus resultiert die Möglichkeit der quantitativen Trennung von CO und H₂ einzeln und zusammen einerseits und von CH₄ andererseits durch fraktionierte Verbrennung bei 300° C an Platindraht.

5. Die genauesten Resultate bei der Bestimmung von CO, H₂ und CH₄ einzeln werden erhalten aus V_c oder, wo CO₂ mit beträchtlichem Partialdruck auftritt, aus der Summe von V_c und V_k , da hier die Auswertung von V_c und V_k allein Fehler bedingt als Folge der Löslichkeit des CO₂. Bei kleinem Partialdruck kann auch V_k ausgewertet werden, doch muss dann das dem CO₂ eigene Molekularvolumen von 22,26 eingesetzt werden, wogegen für die Berechnungen der andern Gase das mittlere theoretische Molekularvolumen von 22,41 angenommen werden kann. Auch so sind die Resultate aus V_k noch etwas zu tief.

6. Da um den Fehlbetrag von V_k natürlich V_c zu gross wird, so kann auch die Bestimmung von CO, H₂ und CH₄ nebeneinander durch gemeinschaftliche Verbrennung bei der in den meisten praktischen Fällen hohen CO₂-Konzentration nicht von grösstmöglichem Genauigkeitsgrad sein. Das im natürlichen Gasrest mögliche C₂H₆ macht die Ergebnisse nach dieser Methode noch unsicherer. Als Vorteil ist nur die rasche Ausführbarkeit anzuführen.

7. Wird die unter 6 genannte Methode angewandt, so sind die Resultate nicht aus den üblichen *Bunsen*'schen Formeln zu berechnen, sondern nach *Wohl*'scher Art, deren — zwar eben auch noch nicht genügend verbessernder — Haupteinfluss gemäss 5 auf die CO₂-Korrektur zurückzuführen ist.

¹⁾ Im folgenden bedeutet:

V_c = Kontraktion,
 V_k = Verbrennungskohlendioxyd,
 $V_s = V_c + V_k$,
 V_0 = verbrauchter Sauerstoff,

8. Ist die Bestimmung von unvermischem CO durch Absorption in Cuprochlorid unsicherer als jene aus V_s , so ist andererseits die Bestimmung des CO in Mischung mit H_2 und CH_4 mittels Cuprochlorid und die anschliessende Fraktionierung von H_2 und CH_4 wieder sicherer als die unter 6 und 7 kritisierte gemeinschaftliche Verbrennung. Keinesfalls ist aber eine quantitative Absorption des CO aus Mischungen mit den genannten Gasen in grösseren Prozentsätzen, im Gegensatz zur Absorption von CO_2 und O_2 , möglich ohne wesentliche Absorption der begleitenden Gase, wogegen N_2 unbedeutend in Cuprochlorid löslich ist.

Auch für eine nur annähernd quantitative Absorption des CO genügt bloss zweimalige Behandlung mit an sich ausreichenden Mengen Absorbens nicht, sondern das zur Verhütung des Wiederentweichens von CO nur 2 Minuten dauernde gelinde Schütteln hat vier- bis sechsmal zu geschehen. Für das dann noch unabsorbiert gebliebene CO geht ein ziemlich entsprechender Teil begleitender Gase in Lösung, was eben die ziemlich befriedigende Bestimmbarkeit des CO dem Volumen nach erlaubt.

Umgekehrt ermöglicht das nicht absorbierte CO eine Kompensation der gelösten Anteile H_2 und CH_4 dadurch, dass das bei der H_2 -Verbrennung aus diesem CO entstehende CO_2 ermittelt und sein Volumen k folgendermassen verteilt wird: Beim Steinkohlengastypus entfällt je die Hälfte von k auf V_c zugunsten des H_2 und auf V_s zugunsten von CH_4 , während beim Wassergastypus das ganze k dem V_c zuzuschlagen ist, da das CH_4 unter so geringem Partialdruck steht, dass keine merkbaren Mengen gelöst werden.

C_2H_6 fällt dem CH_4 zu, stört aber nicht die Ermittlung der übrigen Gasbestandteile wie bei der gemeinschaftlichen Verbrennung.

9. Ist relativ wenig CO da, wie z. B. im Steinkohlengas, so kann dessen ja nicht fehlerfreie Absorption mit Cuprochlorid dadurch umgangen werden, dass es mit H_2 zusammen bei $300^\circ C$ verbrannt und aus dem CO_2 , unter Berücksichtigung seines speziellen Molekularvolumens, ermittelt wird, dem sich die Verbrennung des Methans bei heller Rotglut anschliesst. Es ist dies eine wohl neue und am besten befundene, bequem und schnell zum Ziel führende, rein wissenschaftlich verfahrenende, also nichts zu wünschen übrig lassende Trennungsmethode. Die Resultate werden nach obigem mit wachsendem Partialdruck des CO_2 in absoluter Beziehung schlechter.

C_2H_6 stört wieder nur so weit, als es dem CH_4 zufällt. Grössere Mengen, wie sie aber im natürlichen Gasrest kaum vorkommen dürften, sind, wie übrigens auch nach der vorgehend beschriebenen Methode, aus V_k und V_0 ungefähr bestimmbar.

10. Die Verbrennung aller drei Gase wird leider oft sehr verzögert durch eine „Vergiftung“ des Platins, deren Grund noch nicht mit Sicherheit anzugeben ist (NH_3 ?). Das macht die wiederholte Aktivierung des Metalls mit Königswasser nötig, die wahrscheinlich auch bei Verwendung eines andern Platinmetalls nicht umgehbar wäre. Im übrigen spielt in der exakten Gasanalyse nicht der Zeitaufwand, sondern der erreichbare Genauigkeitsgrad die ausschlaggebende Rolle.

11. Dieser Genauigkeitsgrad ist bei Wahl der richtigen Methode gut bezüglich des Gesamt-Brennbaren und der Einzelbestandteile.

12. Die Quarzkapillare mit Platinfüllung ist der Platinkapillare wegen der Gasdichtheit und des Preises ganz bedeutend überlegen.

Nun ist bekanntlich Kupferoxyd in der technischen Gasanalyse beliebter als Platin und Sauerstoff, denn es ist bequemer und gestattet die Verwendung grösserer Volumina brennbarer Gase. Die Volumänderung infolge des Übergangs von CuO in $Cu + O$ lässt sich in Rechnung bringen, und der bei heller Rotglut im Überschuss abgegebene Sauerstoff lässt sich nach meinen Beobachtungen¹⁾ quantitativ ent-

¹⁾ Vergl. „Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung“, 1919, S. 89.

fernen durch das bei der Verbrennung gebildete und auf dunkle Rotglut abgekühlte Kupfer. So liess ich auch diese Methode auf ihre Genauigkeit und eventuelle Verwendungsmöglichkeit für exakte gasanalytische Arbeiten prüfen. Die Untersuchungen wurden durch Herrn *Ernst Scherb*, dipl. Ing.-Chemiker, ausgeführt. Die der Promotionsarbeit Nr. 331 der E. T. H. entnommenen Resultate sind:

A. Hinsichtlich der Verbrennbarkeit der untersuchten Einzelgase über Kupferoxyd ist folgendes zu sagen:

1. Wasserstoff verbrennt schon bei 220° vollständig.

2. Kohlenoxyd verhält sich ebenso, falls das Verbrennungskohlendioxyd sofort absorbiert wird. Ist dies nicht der Fall, so ist bis über 295° stets ein Rest Kohlenoxyd vorhanden.

3. Methan verbrennt bei 295° nicht.

4. Äthan ist bei 295° etwas verbrennbar; auch bei 220° konnte noch eine kleine Kontraktion festgestellt werden.

B. Zu der fraktionierten Verbrennung von synthetischen Gasgemischen ist zu sagen:

1. Die Summe der berechneten Mengen brennbarer Gase stimmt mit der gefundenen Volumabnahme überein, sofern das Kupferoxyd mit dem Quarzrohr nicht in Berührung kommt, was durch Asbestpapier zu erreichen ist.

2. Auch die Einzelresultate sind so gut wie die der Verbrennung mit Platin und Sauerstoff, wenn sie nicht aus dem Verbrennungskohlendioxyd ermittelt werden. Muss dies aber geschehen, so ist der gefundene Wert zu klein.

C. Methan wurde auf eine neue Art gereinigt und so aller Wahrscheinlichkeit nach chemisch rein erhalten. — Ähnlich dürfte es sich mit dem Äthan verhalten.

Eine weitere, durch Herrn dipl. Ing.-Chemiker *Hans Deringer* unter meiner Leitung ausgeführte und eben abgeschlossene Promotionsarbeit endlich gibt Auskunft über Grössenordnung und Einschränkungsmöglichkeit der Fehler, veranlasst durch die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe mit den gebräuchlichsten Absorptionsmitteln: rauchender Schwefelsäure und konzentriertem Bromwasser. Die Fehler können bestehen in ungenügender Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe und Absorption sowie Desorption der andern Gasbestandteile zufolge der notwendigen grossen Mengen Absorptionsmittels.

Für die Untersuchungen, deren Resultate noch nicht veröffentlicht sind und über die deshalb eingehender referiert werden soll, wurde wieder die von mir¹⁾ beschriebene Apparatur verwendet, nur dass noch eine weitere Absorptionpipette zur Aufnahme von Füllkörpern (Glasstäben) eingeschaltet war behufs Fernhaltung der Hauptmenge der Flüssigkeiten, um die physikalischen Vorgänge nach Möglichkeit zu unterdrücken. Natürlich wurden Einzelgase und Gasmischungen nur bekannten Gehalts der Behandlung mit den genannten Absorptionsmitteln unterworfen.

¹⁾ Vergl. „Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung“, 1920, S. 200.

Von den schweren Kohlenwasserstoffen wurden nur die beiden weitaus wichtigsten, nämlich Äthylen und Benzol, berücksichtigt, von den übrigen Produkten der trockenen Destillation Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Sauerstoff und Stickstoff.

Über die Reindarstellung dieser letztern Bestandteile ist nur bezüglich des Methans zu erwähnen, dass die von *Scherb* gegebene Vorschrift behufs sicherer Entfernung der durch die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure und Nickel entstandenen Zersetzungsprodukte wie folgt präzisiert wurde:

Reindarstellung von Methan.

Das nach *Gladstone* und *Tribe* aus Methyljodid mit Zink entwickelte Rohmethan wird zuerst 3 mal je eine Viertelstunde lang mit rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt in einer Doppelhahnpipette behandelt und dann noch mindestens 24 Stunden über frischem Oleum stehen gelassen. Nach gründlichem Auswaschen mit konz. Schwefelsäure, verd. Schwefelsäure und Wasser wird es auf -80° gekühlt, über ganz schwach glühendes Kupferoxyd geleitet und dann von Kohlendioxyd und Sauerstoff befreit. Nun folgt die Zersetzung der höheren Kohlenwasserstoffe über Nickel bei $350-400^{\circ}$, nochmals eine kurze Behandlung mit Oleum, das Passierenlassen durch Kupferoxyd bei beginnender Rotglut und zur Sicherheit eine weitere Kühlung auf -80° . Dann wird noch mit Pyrogallol gewaschen.

Auf diese Art gereinigtes Methan verbrennt mit Sauerstoff über frisch aktiviertem Platin bei $300-310^{\circ}$ auch nicht in Spuren und liefert bei heller Rotglut die theoretisch richtigen Verbrennungszahlen. Als Beleg dienen die bezüglichen Daten von Methan 2:

	Gefunden	Berechnet
V_c	29,05 cm ³	28,88 cm ³
V_k	14,15 ,	14,29 „
V_s	43,20	43,17 „
V_0	28,79 „	28,76 „
$V_s - V_0$	14,4' „	14,41 „

Der Feingehalt ergab sich zu 67,13%.

Reindarstellung von Äthylen.

Auch das Rohäthylen wurde nach *Gladstone* und *Tribe* hergestellt, doch bedurfte es längern Experimentierens, bis daraus ein ganz reines Produkt erhalten wurde. Im Gegensatz zu gewissen Literaturangaben zeigte es sich nämlich, dass das Rohprodukt, den Verbrennungsanalysen des in rauchender Schwefelsäure Unabsorbierbaren nach, viel Methan enthielt. So konnte nur eine physikalische Reinigungsmethode zum Ziele führen. Das Rohgas wurde zufolge der bedeutend auseinander

liegenden Siedepunkte (Siedepunkt von Äthylen = -103° , von Methan = -165°) mit flüssiger Luft in einem Kölbchen mit Dreiweghahn zunächst verfestigt und dann zu einem Drittel fraktioniert verflüchtigt. Der Gehalt an in rauchender Schwefelsäure Unabsorbierbarem war zurückgegangen, doch hätte es mehrfachen Ausfrierens bedurft, um ein genügend reines Gas zu erhalten. So wurde mittels Pentanbads mit dem sehr günstig gelegenen Siedepunkt von -130° das Äthylen, nicht aber das Methan kondensiert. Folgendes Vorgehen erwies sich als einfach und sicher:

a) Herstellung des Pentanbads. In einem *Dewar*-Gefäss, das zum Transport in ein Kistchen eingebaut und mit Sägemehl isoliert war, wurden jeweilen 600 cm^3 flüssige Luft in Vorrat gehalten. Davon wurde etwa die Hälfte in eine Porzellanschale gegossen und unter starkem Rühren mit Pentan vermennt, bis alle Luft verdunstet war. Hernach wurde noch etwas Pentan zugesetzt. Dadurch konnten genügende Mengen Pentans vorgekühlt werden. Wenn diese nun in die flüssige Luft im *Dewar*-Gefäss eingetragen wurden, ging das Wegsieden der Luft sachte vor sich. Natürlich musste das Kühlkölbchen zum vornherein eingesetzt werden, denn nach kurzer Zeit erstarrte jeweilen der Inhalt zu einer kompakten Masse. Dieses Kältebad, bestehend aus festem und flüssigem Pentan, aus welchem fortwährend Luft abdestillierte, bewahrte stundenlang eine Temperatur von -125 bis -130° . Das Auftauen geschah in der Regel durch Eintauchen von mit Wasser gefüllten Reagensgläschen.

b) Herstellung und Reinigung des Rohgases. In einem ca. 50 cm^3 haltenden Rundkölbchen wurden granuliertes Zink und einige Stückchen Kupfer mit Äthylenbromid, dem ganz wenig 95-proz. Alkohol zugemischt war, auf 20 — 30° erwärmt. Das Gas entwickelte sich sehr regelmässig — rd. 1 Liter pro Stunde — und wurde direkt über destilliertem Wasser gesammelt.

Darauf wurde es in ca. 4 Stunden zweimal durch das erst auf -80° gekühlte Kölbchen hin- und hergeleitet, einmal durch konz. Schwefelsäure streichen gelassen und nun in der angegebenen Weise durch das Pentanbad verflüssigt. Nun wurden ca. 2 Liter Luft in langsamem Strome durch das Kölbchen geschickt, um die noch im Gasraume vorhandenen, leichte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gase wegzuspülen. Dadurch musste ferner auch eventuell in dem flüssigen Äthylen gelöstes Methan zur Verdunstung kommen und so entfernt werden können. Beim Anwärmen zeigten sich keine Siedeverzüge, und wenn das Kölbchen nicht direkt aus dem Bade herausgenommen wurde, liess sich das Äthylen sehr schön abdestillieren. Das Gas wurde nun noch in der üblichen Weise mit konz. Schwefelsäure und Pyrogallol gewaschen und dann über Quecksilber gebracht. Die Verbrennung von Äthylen 6 z. B. über Platin gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet		
V_c	36,76 cm ³	↓	↑	36,73 cm ³	36,71 cm ³
V_k	36,19 „			36,27 „	36,25 „
V_s	72,97 „			73,00 „	72,96 „
V_0	54,72 „			54,75 „	54,72 „
$V_s - V_0$	18,25 „			18,25 „	18,24 „

Die letzte Kolonne zeigt den Einfluss einer Ableseungenauigkeit von nur 0,01 cm³.

Der Feingehalt war 90,74%.

Das Benzol

wurde in Form chemisch reiner Ware vom spezifischen Gewicht 0,884 bei 15° flüssig den Gasen zugegeben, aber jeweilen erst am Schluss, da zufolge beträchtlicher Löslichkeit in Wasser bei zu langem Verweilen der Dämpfe in der mit Benetzungsflüssigkeit versehenen Bürette beträchtliche Verluste entstanden wären. Auch so aber musste rasch und unter gewissen Vorsichtsmassregeln gearbeitet werden. So wurde ein kleines Tröpfchen Benzols in die Pipette g_1 gesaugt und in das aus der Bürette herübergeführte Gas verdunsten gelassen. Dadurch erreichte man die direkte Messung der Dämpfe. Zur Einschränkung der Verluste wurde mit kleinen Zusätzen und tunlichst wenig Benetzungswasser gearbeitet. Auch wurde die Mischung vor der Überführung in die Bürette zur Erreichung von Homogenität in der Pipette gut geschüttelt, und endlich wurde die Verbindung mit dem Manometer auf möglichst kurze Zeit beschränkt. So konnte der Benzoldampf fast ebenso genau wie ein Gas abgemessen werden. Ein anderes Verfahren wäre kaum gangbar gewesen. So war an das Abwägen des Benzols wegen der Kleinheit der Mengen nicht zu denken. Folgendes ist das Resultat einer Benzoldampfverbrennung:

Abgemessen wurden 0,49 cm³ Benzoldampf,
gefunden wurden

$$\text{aus } V_c: \frac{1,28}{2,5} = 0,512 \text{ cm}^3 \text{ Benzoldampf}$$

$$\text{aus } V_k: \frac{2,89}{6,0} = 0,482 \text{ cm}^3 \text{ Benzoldampf}$$

$$\text{aus } V_s: \frac{4,17}{8,5} = 0,490 \text{ cm}^3 \text{ Benzoldampf}$$

$$\text{aus } V_0: \frac{3,73}{7,5} = 0,497 \text{ cm}^3 \text{ Benzoldampf}$$

$$\text{Mittel} = 0,495 \text{ cm}^3 \text{ Benzoldampf.}$$

A. Absorptionen mit rauchender Schwefelsäure.

1. Einfluss der Pipettenart.

Die uns interessierenden Gase wurden mit rauchender Schwefelsäure einmal in der gewöhnlichen und dann in der glasstabgefüllten Pipette behandelt. Die Gasmischungen sind als Luft plus Stickstoff usw., also nicht als Sauerstoff plus Stickstoff usw. angegeben, da Luft die Basis ist, weil sie mit luftgesättigten Absorptionsmitteln naturgemäss keine Veränderungen ergibt. Die Minuszeichen zeigen Absorption, die Pluszeichen Desorption an. Es wurden stets 25—30 cm³ Mischung verwendet, und weiter wurde je 4 × 3 Minuten mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt¹⁾. Die Resultate ergeben sich aus nachstehenden Zusammenstellungen.

Versuche mit Luft-Sauerstoff-Gemischen.

	Gewöhnliche Pipette		Glasstabgefüllte Pipette
Luft + % O ₂	94,03	35,62	94,03
O ₂ in cm ³	—	—	— 0,37
N ₂ in cm ³	—	—	+ 0,23
Gesamtänderung in cm ³	- 1,42	- 0,48	- 0,14

Versuche mit Luft-Stickstoff-Gemischen.

	Gewöhnliche Pipette				Glasstabgefüllte Pipette			
Luft + % N ₂ . .	0,00	43,24	70,44	100,00	0,00	10,43	45,46	100,00
O ₂ in cm ³ . . .	—	—	+ 0,24	+ 0,43	- 0,03	- 0,03	+ 0,02	+ 0,06
N ₂ in cm ³ . . .	—	—	- 0,11	- 0,04	+ 0,01	0,00	- 0,05	- 0,02
Gesamtänderung	- 0,01	+ 0,09	+ 0,13	+ 0,39	- 0,02	- 0,03	- 0,03	+ 0,04

Versuche mit Luft-Wasserstoff-Gemischen.

	Gewöhnliche Pipette	Glasstabgefüllte Pipette
Luft + % H ₂	50,71	48,19
+ % N ₂	0,10	0,06
H ₂ in cm ³	- 0,32	+ 0,01
O ₂ in cm ³	+ 0,13	- 0,02
N ₂ in cm ³	+ 0,12	+ 0,02
Gesamtänderung in cm ³	- 0,07	+ 0,01

¹⁾ Zur Absorption von C₂H₄ und C₆H₆ wurde der Sicherheit wegen das Gas zwar sechsmal je 3 Minuten in die glasstabgefüllte Pipette gegeben, aber die 5. und 6. Behandlung war in physikalischer Beziehung praktisch bedeutungslos.

Versuche mit Luft-Kohlenoxyd-Gemischen.

	Gewöhnliche Pipette		Glasstabgefüllte Pipette	
Luft + % CO	8,42	30,	9,45	33,11
CO in cm ³	- 0,25	- ,9	0,00	- 0,04
O ₂ in cm ³	- 0,01	+ ,14	+ 0,01	+ 0,05
N ₂ in cm ³	+ 0,14	0,15	- 0,02	- 0,02
Gesamtänderung in cm ³	- 0,12	0,20	- 0,01	- 0,01

Versuche mit Luft-Methan-Gemischen.

	Gewöhnliche Pipette	Glasstabgefüllte Pipette
Luft + % CH ₄	24,85	22,59
+ % N ₂	10,76	9,76
CH ₄ in cm ³	- 0,20	+ 0,02
O ₂ in cm ³	+ 0,10	- 0,05
N ₂ in cm ³	- 0,09	0,00
Gesamtänderung in cm ³	- 0,19	- 0,03

Daraus geht deutlich hervor, wie überlegen die glasstabgefüllte Pipette gegenüber der gewöhnlichen ist, trotzdem auch sie noch wesentliche Fehler bedingt.

An dieser Stelle mag noch eingeflochten werden, dass Schwefeltrioxyddämpfe die Ablesungen in einer Bürette, welche genügend Benetzungswasser enthält, praktisch nicht beeinflussen. Gleich verhält es sich mit Kalilauge und Pyrogallol. Nur muss den Gasen Zeit gegönnt werden zur Sättigung mit Wasserdampf in der Ablesebürette.

2. Äthylen und rauchende Schwefelsäure.

Nach den Absorptionen verblieb trotz Volumkonstanz nach 6×3 Minuten stets ein unabsorbierbarer Rest, welcher behufs Identifizierung jeweilen verbrannt wurde. So ergab Äthylen Nr. 6 folgende Analysendaten:

Rauchende Schwefelsäure 6 × 3 Min.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{„CO}_2\text{“} \\ \text{C}_n\text{H}_m \\ \text{„O}_2\text{“} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,03\% \\ 90,35\% \\ 0,11\% \end{array} \right.$	
Verbrennung an Platin bei 300° C	„H ₂ + CO“	- 0,02%	Formaldehyd ergibt folgende Verhältniszahlen:
Verbrennung an Platin bei heller Rotglut	$\left\{ \begin{array}{l} V_c \\ V_k \\ V_s \\ V_o \\ V_s - V_o \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,24\% \\ 0,29\% \\ 0,53\% \\ 0,29\% \\ 0,24\% \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right.$

Natürlich sind die Beträge für Kohlendioxyd und Sauerstoff, wie durch Gänsefüsschen angedeutet, bloss Scheinwerte, da das Äthylen absolut kohlendioxyd- und sauerstofffrei war; sie entspringen der beträchtlichen Löslichkeit des Äthylens in Wasser bezw. Kalilauge und der Desorption von Sauerstoff aus der rauchenden Schwefelsäure. Die kleine Zunahme während der Verbrennung bei 300° kann von der Verdampfung gelöster Zersetzungsämpfe zufolge Partialdruckverminderung nach dem Zufügen von Sauerstoff zum unabsorbierten Gasrest hergerührt haben. — Die Verbrennungsdaten des Restes stimmen ziemlich gut mit jenen des Formaldehyds, wie die zweite Zahlenkolonne zeigt. Trotzdem gelang der Nachweis mit der empfindlichen Resorcinreaktion nicht, vielleicht zufolge Verdeckung durch irgendeine Nebenreaktion. Die Substanz war wasserlöslich, wie sich mittels besonderer Versuche nachweisen liess, denn durch Ausschütteln des Gasrests von der Oleumbehandlung her mit Wasser war alles Verbrennliche entfernt worden. Das kann auch als indirekter Beweis dafür gelten, dass die Substanz nicht in Äthylen vorhanden gewesen sein konnte, da dieses oft mit Wasser und dann auch mit Kalilauge und Pyrogallol in Berührung gestanden hatte. So konnte sie also nur durch die rauchende Schwefelsäure gebildet worden sein.

Der Feingehalt ergibt sich als Summe der ersten drei Posten in obiger Tabelle und des Unabsorbierbaren, zu dessen Berechnung wir V_c (= $\frac{1}{1}$ Vol. des Formaldehyds) den Vorzug geben. So ergibt sich für Äthylen 6 folgender Feingehalt: $0,03 + 90,35 + 0,11 + 0,24 = 90,73\%$ statt $90,74\%$ wie durch Verbrennung.

3. Benzol und rauchende Schwefelsäure.

Es zeigte sich, dass 4×3 -minutige Oleumbehandlung nicht alles Benzol entfernt, sicher aber 6×3 -minutige, und zwar ohne Bildung eines brennbaren Rests.

Bei dieser Gelegenheit wurde ferner gefunden, dass die Annahme, Spuren Benzols genügen zur Verhinderung der Sauerstoffaufnahme durch Phosphor, nicht richtig ist, indem frischer Phosphor in Gegenwart von Luft mit 6—7% Benzoldampfgehalt den Sauerstoff noch absorbierte. War aber der Benzoldampfgehalt ursprünglich über 7% und schüttelte man das Benzol mit dem Sperrwasser bis weit unter 7% heraus, so reagierte der Phosphor nicht mehr. Es scheinen gewisse Vergiftungserscheinungen mitgespielt zu haben.

Übrigens vermögen auch 0,10% Äthylen in einem Äthylen-Luftgemisch die Bildung weisser Nebel noch nicht zu unterdrücken.

B. Absorptionen mit konzentriertem Bromwasser.

Als Nachteil der Brommethode ist zunächst zu erwähnen, dass Brom das Vaseline viel stärker angreift als rauchende Schwefelsäure.

Deshalb werden beim Arbeiten mit Brom die Hähne viel leichter undicht. Auch verschmieren Spuren Broms das Quecksilber in recht störender Weise. Ferner absorbiert Brom eher langsamer als rauchende Schwefelsäure. Infolgedessen wurde die Versuchsdauer zur Ermittlung von Absorption und Desorption von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan auf 6×3 Minuten angesetzt. Die Resultate mit 25—30 cm³ Gasmischungen ergeben sich aus nachstehenden Tabellen.

1. Absorptionen und Desorptionen in der glasstabgefüllten Pipette.

Versuche mit Luft-Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen.

Luft +	96,51% O ₂	48,38% O ₂	0,00%	52,36% N ₂	100,00% N ₂
O ₂ in cm ³ . . .	- 0,53	- 0,17	—	+ 0,03	+ 0,12
N ₂ in cm ³ . . .	+ 0,37	+ 0,14	—	0,00	0,00
Gesamtänderung	- 0,16	- 0,03	0,00	+ 0,03	+ 0,12

Versuche mit Luft-Wasserstoff-Kohlenoxyd-Methan-Gemischen.

Luft +	48,98% H ₂	27,62% CO	13,67% CO	21,14% CH ₄
	0,08% N ₂	0,29% N ₂	0,15% N ₂	9,17% N ₂
Versuchsgas in cm ³	- 0,16	- 0,10	- 0,05	- 0,17
O ₂ in cm ³ . . .	+ 0,05	+ 0,02	+ 0,02	+ 0,04
N ₂ in cm ³ . . .	+ 0,11	+ 0,05	+ 0,02	+ 0,02
Gesamtänderung	0,00	- 0,03	- 0,01	- 0,11

Daraus erhellt ein weiterer Nachteil der Brommethode, denn die Absorptions- und Desorptionszahlen sind wesentlich höher als die mit Oleum gefundenen, wahrscheinlich als Folge der Düninflüssigkeit des Bromwassers.

2. Äthylen und konzentriertes Bromwasser.

Äthylen 6 ergab folgende Absorptions- und Verbrennungsdaten:

Konz. Bromwasser 6 × 3 Min	{	„CO ₂ “	0,08%	
		C _n H _m	89,97%	
		„O ₂ “	0,21%	
Verbrennung an Platin bei 300° C		„H ₂ + CO“	0,01%	Äthylen ergibt folgende Verhältniszahlen:
Verbrennung an Platin bei heller Rotglut	{	V _o	0,80%	2
		V _k	0,85%	2
		V _s	1,65%	4
		V _o	1,44%	3
		V _s - V _o	0,21%	1

Der Sauerstoff stammte natürlich wieder aus dem Absorptionsmittel. Der durch Brom unabsorbierbare Gasrest war grösser als jener

aus Oleum und ganz anders zusammengesetzt. Das spricht wieder für die Auffassung, dass das Äthylen rein war und die Absorptionen gas- oder dampfförmige, ungleichartige Produkte lieferten.

Das Produkt aus Bromwasser musste bromhaltig gewesen sein, denn während der Verbrennung wurde das Quecksilber geschwärzt zufolge aufgenommenen Broms. Wahrscheinlich war etwas Äthylenbromid im Gas zurückgeblieben. Das geht auch aus den Verbrennungszahlen hervor, die gut auf Äthylen stimmen. Einzig $V_s - V_o$ fällt aus der Reihe. Vermutlich war etwas Äthylenbromid im Benetzungswasser gelöst und dann nachträglich verdunstet und verbrannt, wodurch eine Verwischung der betr. Verhältniszahl erklärlich ist. — Für die Ermittlung des unmittelbar vor der Verbrennung dampfförmig vorhanden gewesenem Äthylenbromids geben wir wieder V_c den Vorzug. Da $\frac{V_c}{2} = \text{Äthylenbromid} = \text{Äthylen}$ (das Brom wird ja durch Quecksilber absorbiert), so ergab sich folgender Feingehalt: $0,08 + 89,97 + 0,21 + 0,01 + \frac{0,80}{2} = 90,67$ statt $90,74$ durch Gesamtverbrennung.

3. Vergleich der mit rauchender Schwefelsäure und konzentriertem Bromwasser erhaltenen Resultate der Äthylenabsorption.

	Äthylen 6 mit 90,74% Feingehalt ergab bei der Absorption mit	
	rauchender Schwefelsäure	konzentriertem Bromwasser
„CO ₂ “	0,03%	0,08%
C ₂ H ₄	90,35%	89,97%
„O ₂ “	0,11%	0,21%
„(H ₂ + CO)“ . .	(- 0,02%)	0,01%
Rest aus V_c . .	0,24%	0,40%
	<u>90,73%</u>	<u>90,67%</u>

Die Resultate mit rauchender Schwefelsäure sind also in jeder Beziehung den andern vorzuziehen.

4. Benzoldampf und konzentriertes Bromwasser.

Da die Absorption des Benzols durch Brom ein physikalischer Vorgang ist, konnte er in der glasstabgefüllten Pipette, die ja physikalische Lösungen einschränken soll, nicht zu Ende gedeihen. So blieben z. B. von $0,43 \text{ cm}^3$ Benzoldampf auf $35,02 \text{ cm}^3$ Luft (die Mischung enthielt demnach 1,21% Benzoldampf) trotz 6×3 -minütiger Behandlung $0,09 \text{ cm}^3 = 20,93\%$ unabsorbiert. Noch längeres Behandeln war erfolglos, dagegen gestaltete das Wechseln des Broms die Resultate günstiger. Das kommt aber praktisch nicht in Frage, weil damit die Absorptions-

und Desorptionsfehler verschlimmert würden und auch die Gefahr des Undichtwerdens der Hähne zunähme. So wurden keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt. Das Brom eignet sich besonders schlecht zur Bestimmung von Benzoldampf.

C. Analyse eines synthetischen Leuchtgasgemisches ohne Kohlendioxyd, Acetylen und Äthan.

Damit sollte die erreichbare Genauigkeit der Leuchtgasanalyse erforscht werden. Den gemachten Erfahrungen gemäss wurde nur rauchende Schwefelsäure zur Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe verwendet. Als beste Absorptionszeit ergaben sich wieder 6×3 Minuten. Vorteilhaft erwies sich auch die Verbrennung des ganzen Gasrests nach der Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe. Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden gemeinsam bei 300°C an Pt verbrannt, Methan bei heller Rotglut. Folgende Tabelle gibt die Resultate mit dieser besten Arbeitsweise:

	Zugesetzt cm ³	Gefunden cm ³	Zugesetzt %	Gefunden %
C _n H _m . . .	4,88	5,02	5,50	5,66 = + 0,16%
O ₂ . . .	1,13	1,28	1,27	1,44 = + 0,17%
CO . . .	11,91	11,88	13,43	13,40 = - 0,03%
H ₂ . . .	42,81	42,59	48,25	48,00 = - 0,25%
CH ₄ . . .	18,32	18,16	20,65	20,46 = - 0,19%
N ₂ . . .	9,68	9,80	11,90	11,04 = + 0,14%
	<u>88,73</u>	<u>88,73</u>	100,00	<u>100,00 = ± 0,00%</u>

Nun muss noch nachgetragen werden, dass auf Grund einschlägiger Versuche verbesserte Regeln für die Kohlenoxydabsorption aufgestellt wurden. Sie lauten:

1. Das Cuprochlorid ist immer frisch in Mengen von 2 cm³ zu verwenden.
2. Das Gas ist nur einmal eine Minute lang mit der Flüssigkeit zu behandeln.
3. Diese Behandlung ist je nach Bedürfnis, bei hochprozentigen Gasen 6—7 mal, zu wiederholen.
4. Um dem Ammoniak die Möglichkeit zu geben, aus der Benetzungsflüssigkeit zu entweichen, soll man das Gas vor dem Waschen mit Schwefelsäure je 5 Minuten in der Bürette verweilen lassen.

Wie genau durch strikte Einhaltung dieser Regeln nur mit Stickstoff vermischtes Kohlenoxyd absorptiometrisch sich bestimmen lässt, ergibt die Tatsache, dass ein Kohlenoxyd durch Absorption mit Cuprochlorid 98,91 und durch Verbrennung 98,95% Feingehalt ergab.

Die Hauptergebnisse der *Deringer'schen* Promotionsarbeit sind:

1. Für die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe in Leuchtgas und ähnlichen Gasen ist die 25-proz. rauchende Schwefelsäure dem konzentrierten Bromwasser vorzuziehen, weil sie bequemer zu handhaben ist, geringere Absorptions- und Desorptionsfehler im Gefolge hat, das Äthylen besser und das Benzol vollständig aufnimmt.

2. Die unbewegte glasstabgefüllte Pipette ist der bewegten gewöhnlichen Pipette vorzuziehen, weil sie Absorptionen und Desorptionen einschränkt.

3. Trotz der Verwendung von Oleum in der glasstabgefüllten Pipette sind die Resultate einer vollständigen Analyse in absoluter Beziehung zufolge physikalischer Lösungserscheinungen während der Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe nicht befriedigend.

4. Es wurde gefunden, dass weit mehr als Spuren von Benzol und Äthylen nötig sind, um die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor zu unterdrücken. Benzol besonders passiviert erst in Gehalten von über 6%.

5. Es wurden verbesserte Regeln zur Absorption des Kohlenoxyds mit ammoniakalischem Cuprochlorid aufgestellt.

6. Die *Scherb'sche* Vorschrift zur Reinerstellung des Methans nach *Gladstone* und *Tribe* wurde präzisiert.

7. Das nach *Gladstone* und *Tribe* aus Äthylenbromid und Zink hergestellte Rohäthylen wurde ausser durch die übliche chemische Behandlung in einfacher Apparatur durch fraktionierte Kondensation und Wegspülen tiefer als Äthylen siedender Bestandteile mit Luft gereinigt.

Schlieren, Gaswerk der Stadt Zürich.

Die Umlagerung von Isatogen-derivaten in Isatine

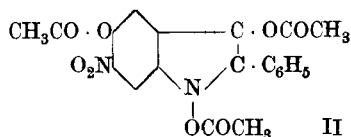
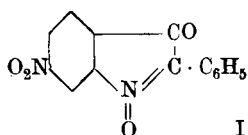
(VI. Mitteilung über Isatogene)

von **Paul Ruggli** und **Werner Leonhardt**.

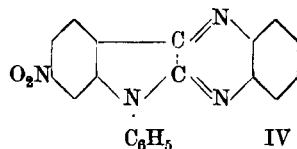
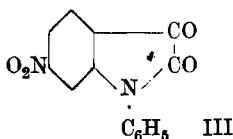
(11. VII. 24.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und wenig Schwefelsäure auf 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (Formel I) ein „Oxyhydrochinon-triacetat“ der Isatogenreihe (II) entsteht, welches in einer Ausbeute von etwa 45% der Theorie an reiner Substanz erhalten wird. Der Rest besteht aus beträchtlichen Mengen von Nebenprodukten, deren Aufklärung die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war.

¹⁾ V. Mitteilung Helv. 7, 689 (1924).

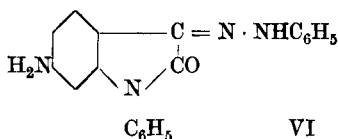
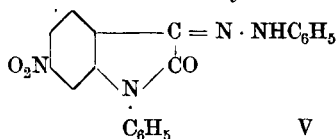


In grösserer Menge liess sich dabei ein ziegelrotes schön kry-
stallisiertes Produkt isolieren, welches sich als ein Isomeres des Nitro-
phenyl-isatogens erwies und gleichfalls monomolekular¹⁾ ist. Es ist
in organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, aber leicht lös-
lich in Alkalien. Es zeigt typische Ketonreaktionen und wurde in ein
Phenylhydrazon, Hydrazon, Oxim und den Oximäther übergeführt.
Aus der weiteren Untersuchung ging hervor, dass hier ein Derivat des
Isatins vorliegt, nämlich das 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatin (III),
indem dasselbe durch Erwärmen mit o-Phenylendiamin eine Chinoxalin-
kondensation eingeht und ein Phenazinderivat, das 1(N)-Phenyl-6-nitro-
indophenazin (Formel IV) bildet. Ausserdem gibt der Körper mit
Schwefelsäure und rohem Benzol eine Indopheninreaktion.



Was die theoretische Erklärung der Umwandlung eines Isatogens
in ein Isatin betrifft (I → III), so müssen wir eine Wanderung des
Phenyls vom Kohlenstoff an den Stickstoff annehmen, wobei gleich-
zeitig eine Wanderung des Sauerstoffs im entgegengesetzten Sinne statt-
findet. Als treibende Kraft kann das Bestreben des Stickstoffs ange-
sehen werden, in den dreiwertigen Zustand überzugehen. Analog geht
bekanntlich Isatogensäure, wenn man sie aus ihrem Ester darzustellen
versucht, teilweise in Isatin über; daneben bildet sich o-Azobenzoë-
säure²⁾.

Wenn man das aus dem Isatinkörper erhaltliche β -Phenyl-
hydrazon (V) mit überschüssigem Phenylhydrazin ohne weiteres Lösungs-
mittel erhitzt, so wird die Nitrogruppe reduziert und es entsteht das
 β -Phenylhydrazon des 1(N)-Phenyl-6-amino-isatins (VI), welches weiter-
hin durch eine Diacetylverbindung näher charakterisiert wurde.



Von den roten Alkalisalzen des 1-Phenyl-6-nitro-isatins wurden
ein Ammonium-, Kalium- und Bariumsalz analysiert, doch konnte
in Anbetracht ihres Krystallwassergehaltes noch nicht mit Sicherheit

¹⁾ Am Phenylhydrazon bestimmt.

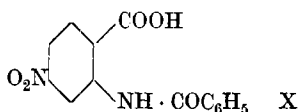
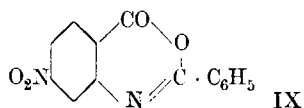
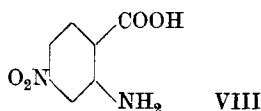
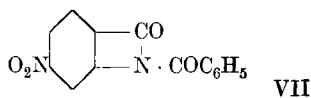
²⁾ A. v. Baeyer, B. 14, 1741 (1881); 15, 55 (1882).

auf eine bestimmte Formel geschlossen werden. Beim Ansäuern entsteht neben Phenyl-nitro-isatin eine gelbe Säure, wahrscheinlich die entsprechende Phenyl-nitro-isatinsäure. Näheres hierüber vergl. Diss. *W. Leonhardt*, Basel 1924.

Wird das bei der eingangs beschriebenen Einwirkung von Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure auf Nitro-phenyl-isatogen erhaltene rohe Phenyl-nitro-isatin umkrystallisiert, so erhält man aus der Mutterlauge noch zwei weitere Nebenprodukte, eine fast farblose Substanz vom Smp. 179° und in kleiner Menge eine gelbliche Säure vom Smp. 252°.

Die erstere Substanz (Smp. 179°) erwies sich als 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil (Formel VII oder IX), indem sie durch Spaltung in 4-Nitro-anthranilsäure (VIII) und Benzoesäure übergeführt wurde. Auf die Frage, ob für das Nitro-benzoyl-anthranil die Formel VII¹⁾ oder eine Sechsringformel²⁾ IX anzunehmen sei, soll hier nicht eingegangen werden.

Die zweite Substanz (Smp. 252°) war die entsprechende 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure (X). Sie wurde mit einem Produkt identifiziert, das durch Benzoylierung der bekannten 2-Amino-4-nitrobenzoësäure (VIII) erhalten war. Dasselbe ging weiterhin bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid unter Wasserabspaltung in Nitro-benzoyl-anthranil über, welches sich wiederum als identisch mit dem obengenannten Nebenprodukt vom Smp. 179° erwies.



Um festzustellen, wie die Ausbeute der in dieser Arbeit beschriebenen Nebenprodukte und des eingangs erwähnten Hauptproduktes („Oxyhydrochinon-triacetat“, Formel II) von den Arbeitsbedingungen, insbesondere vom Schwefelsäuregehalt abhängig ist, wurde eine Reihe von Versuchen möglichst quantitativ unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Je 3 gr Nitro-phenyl-isatogen wurden in 15 cm³ Essigsäure-anhydrid eingetragen, welches vorher mit der betreffenden Menge konz. Schwefelsäure (Prozente bezogen auf Essigsäure-anhydrid) vermischt worden war. Unter Rühren mit einem Thermometer wurde die spontane Temperatursteigerung verfolgt; nachdem das Maximum erreicht war, wurde erkalten gelassen und mit Kältemischung gekühlt, worauf die Trennung der Produkte nach den Angaben des experimentellen Teiles vorgenommen wurde. Die Ergebnisse der acht Versuche finden sich

¹⁾ *G. Heller*, B. **48**, 1183, 1184, 1189 (1915).

²⁾ *Angeli und Angelico*, G. **30**, II, 270 (1900).

in der folgenden Tabelle. Bei Versuch 2 wurde die Schwefelsäure erst nachträglich zugesetzt. Bei Versuch 1—4 erfolgte bei 65° klare Lösung, bei 5—8 nicht mehr.

Versuch No.	H ₂ SO ₄ %	Temperatur-Maximum	% Ausbeute ¹⁾ an		Farbe des rohen Nebenprod.
			rein. Triacetat	Nebenprodukten	
1	6,0	76°	45%	23%	rot
2	4,5	71°	46%	30%	„
3	4,5	70°	43%	32%	„
4	3,6	68°	42%	36%	„
5	3,0	52°	45%	34%	orangerot
6	2,4	41°	31%	50%	orange gelb
7	1,2	32°	17%	80%	gelb
8	0,4	25°	—	94%	„

Aus der Tabelle geht hervor, dass das Triacetat bei höherer Schwefelsäure-Konzentration (3—6%) vorwiegt, mit fallender Schwefelsäuremenge jedoch abnimmt und schliesslich ganz ausbleibt. Die Ausbeute an „Nebenprodukten“ nimmt mit fallender Schwefelsäuremenge kontinuierlich zu. Solange ihre Farbe rot bis orangerot ist (bei 6 bis 3% Schwefelsäure), bestehen sie grösstenteils aus dem Isatinderivat. Bei kleineren Schwefelsäuremengen sind sie gelb und nehmen an Menge beträchtlich zu, bis 94% des Ausgangsmaterials. Es zeigte sich nun, dass in diesen gelben Produkten Essigsäure-anhydrid-Additionsprodukte des Nitro-phenyl-isatogens vorliegen. Es entsteht vorwiegend ein labiles Additionsprodukt (1 Mol.:1 Mol.), welches trocken erwärmt bei 65—70°, in Lösung bereits bei 40—50° in seine Komponenten gespalten wird. Daneben bildet sich in kleinerer Menge ein stabileres Additionsprodukt gleicher Zusammensetzung, welches trocken bei etwa 170°, in Eisessig oder alkoholischer Salzsäure beim Kochen zerfällt, und das wir bereits früher²⁾ bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid ohne Schwefelsäure erhalten haben. Nachdem wir in diesem stabileren Additionsprodukt bereits eine Addition an die O = N = C-gruppe angenommen haben, kommen für das labile Produkt acetalartige Formeln in Betracht (vergl. Diss. W: Leonhardt).

Experimenteller Teil.

1(N)-Phenyl-6-nitro-isatin.

Formel III.

5 bis 10 gr des bei der Darstellung³⁾ des „Triacetats“ (1,3,5-Triacetoxy-2-phenyl-6-nitroindols, Formel II) aus Nitro-phenylisatogen er-

¹⁾ Die Ausbeute ist beim Triacetat in Prozent der Theorie an umkrystallisierter Substanz angegeben; bei den Nebenprodukten handelt es sich um die Ausbeute an rohem Gemisch in Gewichtsprozent des ursprünglichen Isatogens.

²⁾ Helv. 6, 596, 601 (1923).

³⁾ Helv. 7, 693, 694 (1924).

haltenen hellroten Gemisches der „Nebenprodukte“ werden in siedendem Eisessig gelöst, nötigenfalls rasch filtriert und das Gefäss in heisses Wasser gestellt. Bei langsamem Erkalten krystallisiert zuerst fast reines 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatin in grossen Nadeln aus (Fraktion I).

Ist die Temperatur der Lösung auf etwa 40—45° gesunken, so giesst man die überstehende Lösung in ein anderes Gefäss ab und lässt hier völlig erkalten. Man erhält so ein Gemisch gelblicher und roter Krystalle (Fraktion II). Das Filtrat wird mit viel Wasser versetzt, wodurch noch ein letzter Rest eines hellrosafarbenen Gemisches erhalten wird (Fraktion III). Die Fraktionen II und III werden zur völligen Trennung des Isatinderivats von den andern Produkten zweimal mit sehr verdünntem Ammoniak auf 50—60° erwärmt. Der gelbe Rückstand besteht aus 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil und 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure; seine Aufarbeitung wird weiter unten beschrieben. Die tiefrote ammoniakalische Lösung wird zur Trockne eingedunstet und das zurückbleibende Ammoniumsals in siedenden Eisessig eingetragen; beim Erkalten krystallisiert das freie Nitro-phenylisatin in fast reiner Form aus.

Durch nochmaliges Umkrystallisieren der Fraktion I aus Eisessig erhält man den Körper in ziegelroten leuchtenden Nadeln vom Smp. 232°; er ist leicht löslich in Alkali, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

20,495 mgr Subst. gaben 45,895 mgr CO₂ und 6,105 mgr H₂O

0,0820 gr Subst. gaben 7,62 cm³ N₂ (10°, 726 mm)

0,0988 gr Subst. gaben 9,03 cm³ N₂ (11°, 729 mm)

C₁₄H₈O₄N₂ Ber. C 62,66 H 3,01 N 10,45%

Gef. „ 62,51 „ 3,33 „ 10,51; 10,38%

Die Ausbeute aus 10 gr „Nebenprodukt“ betrug 7,5—8,0 gr reines Phenyl-nitro-isatin. Daneben wurden 0,5—0,6 gr 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil und 0,05—0,06 gr 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure erhalten, was insgesamt einer Ausbeute von 80—86%, bezogen auf das Rohprodukt, entspricht.

Ammoniumsals: 2 gr Phenyl-nitro-isatin werden in 30—40 cm³ verdünntem wässrigem Ammoniak langsam erwärmt; die Substanz löst sich allmählich mit tieferer Farbe auf. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumsals in glänzenden roten Blättchen aus, die aus wenig Wasser von 60—70° umkrystallisiert werden. Für die Analyse wurde das Salz einige Tage über Calciumchlorid getrocknet.

20,475 mgr Subst. gaben 41,965 mgr CO₂ und 8,070 mgr H₂O

0,0746 gr Subst. gaben 8,95 cm³ N₂ (11°, 728 mm)

C₁₄H₁₃O₅N₃ Ber. C 55,42 H 4,33 N 13,95%

Gef. „ 55,92 „ 4,41 „ 13,62%

Da das Salz einer Zusammensetzung: Phenyl-nitro-isatin + NH₃ + H₂O entspricht, kann es sich auch von der zugehörigen Isatinsäure ableiten.

Bei trockenem Erhitzen auf 150—160° entsteht unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser eine schwarzgrüne Schmelze, welche in Alkohol mit grüner Farbe löslich ist.

Kaliumsals: Dasselbe wird entweder durch Umsetzung einer angewärmten gesättigten Lösung des Ammoniumsalses mit Kaliumchloridlösung oder durch Verrühren von 1—2 gr Phenyl-nitro-isatin mit 3—6 cm³ 5-proz. Kalilauge erhalten. Aus wenig

warmem Wasser umkrystallisiert, bildet es leuchtend rote Blättchen, welche beim Erhitzen auf 120—140° ihre zwei Molekeln Krystallwasser abgeben.

0,1634 gr Subst. gaben bei 140° 0,0164 gr Gewichtsverlust.

$C_{14}H_9O_5N_2K, 2H_2O$ Ber. $2H_2O$ 10,00 Gef. 10,02%

0,3258 gr wasserfreies Salz gaben 0,0860 gr K_2SO_4

5,010 mgr wasserfreies Salz gaben 0,410 cm³ N₂ (20°, 720 mm)

$C_{14}H_9O_5N_2K$ Ber. K 12,07 N 8,65%

Gef. „ 11,85 „ 8,82%

Bariumsalz: 1 gr reines Ammoniumsalsz wird in etwa 200 cm³ dest. Wasser gelöst, filtriert und nach und nach mit verdünnter Bariumchloridlösung versetzt. Sofort scheiden sich hellrote glänzende Blättchen des Bariumsalzes $C_{28}H_{16}O_6N_4 Ba. 5H_2O$ ab, welches nicht umkrystallisiert werden konnte und daher etwas zu hohe Bariumwerte gab; im Vakuumexsiccator geht es rasch in dunkelrotes, wasserfreies Salz über.

Silbersalz und Methyläther: Durch Umsatz des Ammoniumsalszes mit Silbernitrat entsteht das Silbersalz. Kocht man 1,5 gr völlig trockenes Silbersalz mit 20 cm³ Aceton und 3 cm³ Methyljodid unter Rückfluss einige Minuten, so entsteht ein Methyläther vom Smp. 82°, der in goldrotglänzenden Blättchen krystallisiert und dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{15}H_{12}O_5N_2$ stimmte. Die Verbindung war auffallenderweise in Alkali löslich und konnte mit Diazomethan in Reaktion gebracht werden, wobei ein gelber krystallisierter Körper entstand, der nunmehr in kaltem Alkali unlöslich ist. Die Reaktion ist noch näher zu untersuchen.

1(N)-Phenyl-4-nitro-isatinsäure: Kocht man 1 gr des oben beschriebenen Bariumsalzes 5 Minuten mit 20 cm³ Eisessig, so scheidet sich beim Erkalten ein gelber Niederschlag ab, in welchem die Phenyl-nitro-isatinsäure vorzuliegen scheint; Smp. 288—290° unter Aufschäumen. In kaltem Alkali ist sie gelb löslich; in der Wärme wird die Färbung rot, indem offenbar das Isatin zurückgebildet wird.

5,785 mgr gaben 0,54 cm³ N₂ (26°, 716 mm)

$C_{14}H_{10}O_5N_2$ Ber. N 9,79 Gef. 9,69%

Phenylhydrazon des 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatins.

Formel V.

1 gr Phenyl-nitro-isatin wird in 25 cm³ Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt und zu der klaren Lösung 0,5 cm³ reines Phenylhydrazin zugegeben. Alsbald scheiden sich hellrote Nadeln ab, die nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt werden; die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet es lange ziegelrote Nadeln mit violettblauem Oberflächenglanz. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther und schmilzt unter Zersetzung bei 238°.

20,750 mgr Subst. gaben 51,020 mgr CO₂ und 7,885 mgr H₂O

0,1968 gr Subst. gaben 21,0 cm³ N₂ (13°, 744 mm)

0,0242 gr Subst. gaben in 0,1339 gr Kampfer 17,2° Erniedrigung

$C_{20}H_{14}O_3N_4$ Ber. C 67,01 H 3,94 N 15,65% Mol.-Gew. 358

Gef. „ 67,06 „ 4,23 „ 15,76% „ 375

Hydrazon des 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatins.

0,5 gr Phenyl-nitro-isatin werden in 20 cm³ Eisessig auf 80° erwärmt und mit einer Lösung von 0,5 cm Hydrazinhydrat in 5 cm³ Eisessig versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt allmählich von Orangerot in Gelb um; zugleich beginnt das Reaktionsprodukt

in gelben Blättchen auszufallen. Man lässt erkalten und krystallisiert das nach 1—2 Stunden völlig ausgeschiedene Produkt aus 80—90° warmem Eisessig um. (Aus kochendem Eisessig erhält man infolge Zersetzung ein braungefärbtes Produkt.) Das reine Hydrazon bildet gelbe Blättchen, die völlig unscharf zwischen 220—225° unter Aufschäumen schmelzen.

17,110 mgr Subst. gaben 37,390 mgr CO₂ und 5,065 mgr H₂O
 0,1592 mgr Subst. gaben 27,70 cm³ N₂ (9°, 735 mm)
 C₁₄H₁₀O₃N₄ Ber. C 59,55 H 3,37 N 19,86%
 Gef. „ 59,60 „ 3,55 „ 20,12%

Oxim des 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatins.

0,53 gr Phenyl-nitro-isatin wurden in 20 cm³ Eisessig zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 0,6 gr Hydroxylamin-chlorhydrat in 5 cm³ Wasser zugegeben. Sofort schlägt die Farbe in Gelb um; nach einigen Minuten wurde erkalten gelassen, der dick ausgefallene Krystallbrei nach 2 bis 3 Stunden abgesaugt und das Filtrat mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, wodurch noch eine weitere Portion Oxim erhalten wurde (Ausbeute 0,51 gr). Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert bildet der Körper feine hellgelbe Nadelchen, die bei 227 bis 230° unter Aufschäumen schmelzen. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und in wässrigem Alkali.

19,595 mgr Subst. gaben 42,540 mgr CO₂ und 5,610 mgr H₂O
 0,0669 gr Subst. gaben 8,55 cm³ N₂ (12°, 747 mm)
 C₁₄H₉O₄N₃ Ber. C 59,34 H 3,20 N 14,84%
 Gef. „ 59,21 „ 3,20 „ 14,85%

Oxim-methyläther.

0,3 gr Oxim wurden in wenig Äther aufgeschlämmt und mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurden die Blättchen des Methyläthers abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Prächtige goldgelbe klare rhombische Tafeln, die sich, ohne zu schmelzen, bei 170—175° zersetzen.

19,515 mgr Subst. gaben 43,375 mgr CO₂ und 6,305 mgr H₂O
 4,115 mgr Subst. gaben 0,543 cm³ N₂ (20°, 712 mm)
 C₁₅H₁₄O₄N₃ Ber. C 60,59 H 3,73 N 14,15%
 Gef. „ 60,62 „ 3,61 „ 14,18%

1(N)-Phenyl-6-nitro-indo-phenazin (Chinoxalinderivat).

(Formel IV).

0,5 gr Phenyl-nitro-isatin werden mit 0,5 gr reinem o-Phenylendiamin in 50 cm³ Eisessig 15 Minuten gekocht. Nach kurzem Stehen in der Kälte werden die bereits während des Kochens ausgefallenen gelben Krystalle des Reaktionsproduktes abgesaugt und zweimal aus viel Eisessig umkrystallisiert. Das Indophenazin bildet hellgelbe Nadelchen, die erst über 310° unter Zersetzung schmelzen.

17,585 mgr Subst. gaben 45,675 mgr CO₂ und 5,800 mgr H₂O
 4,525 mgr Subst. gaben 0,626 cm³ N₂ (17°, 712 mm)
 C₂₀H₁₂O₂N₄ Ber. C 70,56 H 3,56 N 16,47%
 Gef. „ 70,84 „ 3,69 „ 16,63%

Von Zinkstaub in Eisessig wird das Phenyl-nitro-phenazin zu einem in Mineralsäure leicht löslichen orangegelben Körper — anscheinend einer Aminoverbindung — reduziert.

1(N)-Phenyl-6-amino-isatin-3-phenylhydrazon.

(Formel VI).

0,47 gr reines Phenylhydrazon des Phenyl-nitro-isatins (Formel V) wurden mit 3 cm³ reinem Phenylhydrazin im Paraffinbad auf 160° erhitzt, bis nach etwa 30 Minuten die Stickstoffentwicklung beendet war. (Gemessen 94 cm³ N₂; berechnet 87 cm³ bei 18°, 735 mm). Die hellrote Flüssigkeit wurde warm in verdünnte Salzsäure gegossen und der schwerlösliche gelbe Niederschlag, offenbar das Chlorhydrat der Base, aus ammoniakhaltigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man die freie Aminoverbindung in leuchtend roten Nadeln vom Smp. 213° in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie; sie ist leichtlöslich in heissem Alkohol und Eisessig.

21,685 mgr Subst. gaben 58,200 mgr CO₂ und 9,590 mgr H₂O
 0,1457 gr Subst. gaben 21,35 cm³ N₂ (8°, 741 mm)
 C₂₀H₁₆ON₄ Ber. C 73,14 H 4,92 N 17,08%
 Gef. „ 73,20 „ 4,95 „ 17,17%

Diacetylderivat.

0,25 gr der Aminoverbindung wurden mit 3 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt, wobei sich zunächst farblose Blättchen bildeten, welche durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad in orangefelbe Nadeln übergangen. Letztere wurden abgesaugt und zweimal aus Eisessig umkrystallisiert. Goldgelbe Nadelchen vom Smp. 255—256°.

20,295 mgr Subst. gaben 52,135 mgr CO₂ und 8,905 mgr H₂O
 0,1426 gr Subst. gaben 16,80 cm³ N₂ (9°, 736 mm)
 C₂₄H₂₀O₃N₄ Ber. C 69,87 H 4,89 N 13,59%
 Gef. „ 70,06 „ 4,91 „ 13,65%

Isolierung von 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil (Formel VII oder IX) und 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure (Formel X) aus den Nebenprodukten der Darstellung des 1(N)-Phenyl-6-nitro-isatins.

Der bei der genannten Reaktion erhaltene, in sehr verdünntem Ammoniak unlösliche gelbe Rückstand wird durch fraktionierte KrySTALLISATION aus Alkohol zerlegt. Die ersten Fraktionen liefern fast reines Nitro-benzoyl-anthranil vom Smp. 178—179°, das nach wiederholter KrySTALLISATION schwach gelbstichige Nadeln vom Smp. 179° bildet.

19,900 mgr Subst. gaben 45,480 mgr CO₂ und 5,220 mgr H₂O
 0,0700 gr Subst. gaben 6,55 cm³ N₂ (11°, 733 mm)
 0,0684 gr Subst. gaben 6,37 cm³ „ (11°, 733 mm)
 C₁₄H₈O₄N₂ Ber. C 62,66 H 3,01 N 10,45%
 Gef. „ 62,62 „ 2,94 „ 10,70; 10,65%

Aus den letzten Fraktionen lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren reine 4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure in schwach gelblichen Blättchen vom Smp. 252° gewinnen.

0,0501 gr Subst. gaben 4,30 cm³ N₂ (9°, 740 mm)
 C₁₄H₁₀O₅N₂ Ber. N 9,79 Gef. 9,98%

Das 4-Nitro-N-benzoyl-anthranil konnte mit Alkali in Benzoesäure und 4-Nitro-2-amino-benzoesäure gespalten werden (vergl. Diss. *W. Leonhardt*); zur Aufklärung der Konstitution wurden die beiden obengenannten Verbindungen synthetisch dargestellt.

4-Nitro-N-benzoyl-anthranilsäure.

(Formel X).

4 gr reine 4-Nitro-anthranilsäure wurden mit 10 cm³ Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis die roten Nadeln in einen gelben Krystallbrei übergegangen waren. Die erkaltete Masse wurde darauf mit Alkohol verrührt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schwach gelbliche Blättchen vom Smp. 252^o erhalten, welche in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich sind. In warmem Alkali löst sich die Säure unter Salzbildung, bei längerem Kochen tritt Spaltung in Benzoesäure und Nitro-anthranilsäure ein. Die Nitro-benzoyl-anthranilsäure wurde mit dem obengenannten Reaktionsprodukt durch die Mischprobe identifiziert.

0,3260 gr Subst. gaben 27,85 cm³ N₂ (9^o, 736 mm)
 C₁₄H₁₀O₅N₂ Ber. N 9,79 Gef. N 9,87%

4-Nitro-N-benzoyl-anthranil.

(Formel VII oder IX).

2 gr reine 4-Nitro-benzoyl-anthranilsäure (voriges Präparat) wurden mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid fünf Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisierte das Nitrobenzoyl-anthranil in langen Nadeln aus, welche abgesaugt und nochmals aus 10 cm³ Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wurden. Lange, fast farblose Nadeln vom Smp. 179^o, welche mit dem oben erwähnten Produkt durch die Mischprobe identifiziert wurden.

0,2070 gr Subst. gaben 18,95 cm³ N₂ (9^o, 732 mm)
 C₁₄H₈O₄N₂ Ber. N 10,45 Gef. N 10,55%

Labiles Additionsprodukt von 1 Mol. Essigsäure-anhydrid an 1 Mol.

2-Phenyl-6-nitro-isatogen.

20 cm³ Essigsäure-anhydrid werden mit 0,02 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und bei 7—8^o 2 gr Nitro-phenyl-isatogen eingetragen. Beim Rühren mit einem Thermometer treten allmählich hellgelbe Krystallflocken auf, während die Temperatur steigt; letztere muss durch zeitweise Kühlung unter 16^o gehalten werden. Nach etwa 10 Minuten sind die roten Blättchen des Phenyl-nitro-isatogens verschwunden, und ein dicker Krystallbrei feiner gelber Nadeln hat sich abgeschieden, welcher nach halbstündigem Stehen abgesaugt wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit eiskaltem Äther wird der Körper im Vakuum getrocknet; Ausbeute 2,60 gr = 93% der Theorie. Für die Analyse wird die Substanz in wenig kaltem Chloroform aufgelöst, erforderlichen

Falles filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Es scheiden sich feine gelbe Nadeln ab, leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Essigsäure-anhydrid. Beim trockenen Erwärmen spalten sich das Produkt bei 65—70°, in Lösung bereits von 45° an in seine Komponenten.

20,165 mgr Subst. gaben 43,025 mgr CO₂ und 7,260 mgr H₂O

0,1169 gr Subst. gaben 7,50 cm³ N₂ (10,5°, 746 mm)

0,0835 gr verloren bei 100° 0,0232 gr an Gewicht.

C ₁₈ H ₁₄ O ₇ N ₂	Ber. C	58,36	H	3,81	N	7,57%
	Gef. „	58,19	„	4,03	„	7,48%

Gewichtsverlust durch Abspaltung von (CH₃CO)₂O Ber. 27,7 Gef. 27,6%

Das Essigsäure-anhydrid-Äther-Gemisch (Mutterlauge) wurde in 200 cm³ Wasser gegossen und tüchtig geschüttelt. Am andern Tage wurde das ausgefallene Produkt aus Essigester umkrystallisiert und ergab gelbe Nadelchen von Smp. 195°, welche durch die Mischprobe mit dem früher beschriebenen¹⁾ stabilen Additionsprodukt vom Smp. 194—196° identifiziert wurden; mit dem „Triacetat“ der Formel II, welches ebenfalls bei 194—195° schmilzt, wurde eine Depression von 20° erhalten.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

A propos de la séparation du mercure et de l'arsenic

par P. Wenger et M. Schilt.

(15. VII. 24.)

Au cours d'une étude faite sur l'arsenic et le mercure au point de vue analytique, nous avons pu mettre au point deux méthodes de séparation de ces éléments qui ne sont guère utilisées en analyse quantitative et qui cependant méritent de l'être. Ces méthodes sont:

1° Séparation des éléments par l'ammoniaque.

2° Séparation des ces éléments par le bicarbonate de sodium.

1. Séparation des éléments par l'ammoniaque.

Les deux éléments sont tout d'abord précipités à l'état de sulfures à partir d'une solution chlorhydrique, puis traités par l'ammoniaque. Dans ces conditions le sulfure d'arsenic se dissout dans ce réactif déjà à la température ordinaire, et quelle que soit la concentration de la solution ammoniacale.

Il faut remarquer toutefois qu'au moment de la filtration il est nécessaire d'introduire un électrolyte dans la solution pour éviter la formation de sulfure de mercure colloïdal. Cet électrolyte doit être

¹⁾ Helv. 6, 596, 601 (1923).

également utilisé pour le lavage jusqu'à ce que le liquide filtré présente une réaction neutre. Nous avons employé dans ce but le chlorure d'ammonium.

Lors de nos premiers essais nous avons dosé l'arsenic, en solution, en traitant cette dernière avec l'eau oxygénée, en concentrant puis en précipitant ensuite comme arséniate ammoniaco-magnésien. Les résultats trouvés ont été trop faibles et nous sommes arrivés à la conclusion que la précipitation de l'arsenic était incomplète et que d'autre part la méthode était trop longue.

En conséquence, dans les essais suivants nous avons dosé, après la séparation, le mercure à l'état de sulfure.

<i>Premier essai.</i>	<i>Résultat (pesé comme HgS)</i>
10 cm ³ As ₂ O ₃ (2%)	100,7%
10 cm ³ HgCl ₂ (2%)	
<i>Deuxième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃ (2%)	100,54%
10 cm ³ HgCl ₂ (2%)	
<i>Troisième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃	100,4%
10 cm ³ HgCl ₂	
<i>Quatrième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃	? 100,46%
10 cm ³ HgCl ₂	

Les résultats sont bons, quoique légèrement forts, ce qui provient certainement du lavage, mais non pas d'une erreur de principe dans la méthode.

Le procédé s'applique comme suit: le précipité est filtré à travers un filtre taré ou un creuset de *Gooch*; nous avons généralement travaillé avec le creuset.

Pour la détermination comme sulfure mercurique, la suite des opérations a été:

- a) Filtration à travers le *Gooch*;
- b) Dessiccation entre 105° et 120°;
- c) Lavage avec de l'eau contenant du chlorure d'ammonium, pour éviter l'état colloïdal;
- d) Trois lavages avec l'alcool et extraction du soufre libre au moyen du dispositif suivant:

Le sulfure de carbone vaporisé se condense sur le fond d'un ballon refroidi par l'eau froide et coule ainsi dans le creuset, retombe ensuite au fond du récipient après avoir dissout le soufre, se vaporise de nouveau et le processus recommence, jusqu'à ce que l'extraction soit complète.

- e) de nouveau lavage avec de l'alcool, puis finalement avec de l'éther;
- f) le creuset et son contenu sont ensuite séchés à la température indiquée plus haut et pesés.

2. Séparation de ces éléments par le bicarbonate de sodium.

Le procédé a été conduit de la même façon que le précédent à la seule différence cependant qu'il nous a fallu procéder à la séparation à chaud. En effet, une solution froide de bicarbonate de sodium ne dissout que très lentement le sulfure d'arsenic. Par contre, une fois cette dissolution effectuée, le sulfure ne reprécipite pas à froid.

Le réactif que nous avons employé était une solution de bicarbonate de sodium saturée à la température ordinaire. Les sulfures sont introduits dans un verre à précipiter dans lequel se trouve la dissolution du bicarbonate. On porte le tout au bain-marie, on laisse séjourner 6 à 8 heures, puis on filtre dans les conditions décrites précédemment. Pour la vérification de la méthode nous nous sommes tenus au dosage du sulfure de mercure.

<i>Premier essai.</i>	<i>Résultat (pesé comme HgS)</i>
10 cm ³ As ₂ O ₃ (2%)	101,22%
10 cm ³ HgCl ₂	
<i>Deuxième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃	104,8%
10 cm ³ HgCl ₂	
<i>Troisième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃	100,39%
10 cm ³ HgCl ₂	
<i>Quatrième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃	100,43%
10 cm ³ HgCl ₂	
<i>Cinquième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃	100,51%
10 cm ³ HgCl ₂	
<i>Sixième essai.</i>	
10 cm ³ As ₂ O ₃	100,46%
10 cm ³ HgCl ₂	

Ces deux méthodes fournissent, en utilisant les indications qui ressortent de notre étude, d'excellents résultats. Nous estimons qu'elles peuvent être introduites dans l'analyse quantitative. Elles ont en effet des avantages précieux, les opérations qu'elles nécessitent sont simples, elles sont rapides, ne demandent aucun appareillage spécial et peuvent par conséquent être effectuées dans n'importe quel laboratoire.

En présence du problème de la séparation de l'arsenic et du mercure, nous n'hésitons pas à recommander l'ammoniaque ou le bicarbonate de sodium comme agents de séparation.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique de l'Université.

Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd

von

Emil Baur und A. Perret.

(25. VII. 24.)

Durch die Mitteilungen von *A. Eibner*¹⁾ aus der Münchner Versuchsanstalt für Maltechnik über „Lichtwirkungen auf Malerfarbstoffe“ ist bekannt geworden, dass das Zinkoxyd ein photochemisch hervorragend interessanter Stoff ist. Es bewirkt als optischer Sensibilator sehr mannigfaltige Oxydations-Reduktions-Reaktionen. Eine grössere Reihe derselben ist von *Chr. Winther*²⁾ einer vergleichenden Untersuchung unterzogen worden. Unter ihnen wird auch die Wirkung von Zinkoxyd auf Silbernitratlösung im Licht vorübergehend erwähnt. Schon zuvor hatte *Tammann*³⁾ beobachtet, dass am Zinkoxyd unter Silbersalzlösungen im Licht ein dunkler Niederschlag entsteht, der aus Silberoxyd bestehen sollte. Mit Beziehung auf diesen Befund teilten kurz darauf *Kohlschütter* und *d'Almeida*⁴⁾ mit, dass der durch Lichtwirkung auf dem Zinkoxyd entstehende Belag metallisches Silber enthalte. Über die notwendig zu dieser Reduktion gehörende Oxydation wurde nichts ausgemacht, ausser dass die Bildung von Hydroperoxyd als wahrscheinlich erachtet wurde. Übrigens diente *Tammann's* Untersuchung mehr der Frage nach einem möglichen doppelten Austausch zwischen Zinkoxyd und Silbernitrat, diejenige *Kohlschütter's*, betitelt: „Über topochemische Reaktionsbeeinflussung und Formentwicklung“, diente der Morphologie der, sei es durch Licht, durch Reagenzien oder durch eine Phasengrenzkraft eingeleiteten und an der Phasengrenze lokalisierten, Silberrausscheidung.

Wir machten uns nun zur Aufgabe, die Photolyse als solche zu untersuchen.

Wie schon mehrfach erörtert, bedeutet eine optische Sensibilierung so viel wie eine „molekulare Elektrolyse“. Auf den vorliegenden Fall angewendet, wäre zu verlangen, dass das Zinkoxyd nach Absorption eines Energiequantums — das wirksame Licht liegt im letzten Violett und benachbarten Ultraviolett — in den Stand gesetzt ist, gleichzeitig einen kathodischen und einen anodischen Prozess einzuleiten,

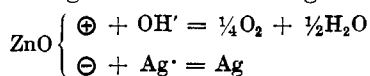
¹⁾ Ch. Z. **35**, 753, 774, 786 (1911) und *A. Eibner* und *L. Gerstacker*, Ch. Z. **37**, 137, 178, 197 (1913).

²⁾ „Über die optische Sensibilisierung“ III und V; Z. wiss. Phot. **21**, 147—167, 175—185 (1922).

³⁾ Z. an. Ch. **114**, 151 (1920).

⁴⁾ B. **54**, 1961 (1921).

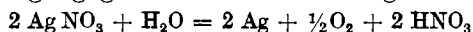
dessen Natur sich nach der Zusammensetzung der umgebenden Lösung richtet. Mit einer wässrigen Silbersalzlösung wäre z. B. zu erwarten:



Statt des Sauerstoffs könnte natürlich auch ein sekundäres Produkt auftreten. So wissen wir aus der Elektrolyse der Silbersalze, dass Peroxyde des Silbers von einigermaßen wechselnder Zusammensetzung anodisch sich bilden. Für eine Theorie, welche in den Photolysen Nachbilder der Elektrolysen erblickt, wäre es von besonderem Belang, wenn ein solches Peroxyd des Silbers sich bei der in Rede stehenden Photo-lyse nachweisen liesse.

Wir haben nun gefunden, dass der chemische Umsatz bei der Einwirkung von Sonnen- oder Tageslicht auf eine Suspension von Zinkoxyd in verdünnter wässriger Lösung von Silbernitrat oder -sulfat in folgenden Vorgängen besteht:

Der Hauptvorgang gehorcht der Gleichung:



Die Säure wird natürlich vom Zinkoxyd sofort neutralisiert. Vorübergehend aber tritt ein Peroxyd des Silbers auf, so dass anfänglich nur ein Teil des der obigen Gleichung entsprechenden Sauerstoffs frei wird. Die genaue Zusammensetzung des Peroxyds liess sich nicht ermitteln. In der Wärme zersetzt es sich in Silberoxyd und Sauerstoff und dies schon während der Belichtung. Es wird daher der Lösung mehr Silberion entzogen, als sich im Bodenkörper metallisches Silber vorfindet und als dem gleichzeitig gasförmig entwickelten Sauerstoff entspricht. Natürlich muss sich in der neutralen Lösung stets so viel Zinkion vorfinden, als der insgesamt der Lösung entnommenen Menge Silberion entspricht.

Die sichtlichen Veränderungen des belichteten Systems sind folgende: Im Sonnenlicht wird die weisse Milch zuerst tief schwarz. Diese Verfärbung rührt her von der Umkrustung der Zinkoxydkörner durch das Silberperoxyd. Hierauf beginnt Blasenbildung durch frei werdenden Sauerstoff. Zum Schluss, wenn die Silbersalzlösung der Erschöpfung entgegengeht, hellt sich der Bodenkörper wieder auf, und er kann, namentlich wenn die Flüssigkeit durch die Bestrahlung heiss geworden ist, die hellgraue bis ledergelbliche Farbe annehmen, die dem feinverteilten, sogenannten „molekularen“ Silber eigentümlich ist, wie man es z. B. durch Fällung von Silbernitrat mit Ferrosulfat zu erhalten pflegt. In diesem Zustand enthält der Bodenkörper kein Peroxyd mehr und nur noch wenig — wohl im Zinkoxyd sitzendes — Silberoxyd, dessen letzte Anteile der photolytischen Zerlegung in die Elemente nicht mehr oder nur noch sehr langsam anheim zu fallen scheinen.

Die metallglänzenden schwarzen Krystalle, die man bei der Elektrolyse von Silbersalz erhält, sind bekanntlich eine Art Molekelverbindung

aus Peroxyd und Silbersalz. Es bleibt dahingestellt, ob für den Peroxyd-Körper, der bei der Photolyse entsteht, das gleiche gilt. Auf die Feststellung des Auftretens von Peroxyd hat diese Nebenfrage keinen Einfluss. Das Peroxyd erkennt man daran, dass der schwarze Bodenkörper des belichteten Systems Kaliumjodidstärkepapier bläut. Mit Titanschwefelsäure erhält man keine Reaktion auf Hydroperoxyd. Mit Salzsäure erhitzt, entwickelt sich Chlor, das man in Kaliumjodidlösung auffangen und jodometrisch bestimmen kann. Richtiger aber ist es, das Peroxyd mit Schwefelsäure zu zersetzen und den entwickelten Sauerstoff zu messen.

Wir haben verschiedene Sorten von Zinkoxyd geprüft, die sich alle gegenüber Silbernitrat merklich gleich verhielten. Die unten angeführten Versuche sind mit *Kahlbaum's* Zinkoxyd D. A. B. 5 ausgeführt. Beim Stehen von Zinkoxyd mit Silbernitratlösung in der Dunkelkammer haben wir durchaus keine Verfärbung bemerkt. Blindversuche mit Zinkoxyd und Wasser allein oder Silbernitratlösung allein gaben bei der Belichtung unter gleichen Umständen wie im Hauptversuch keine chemisch nachweisbare Veränderung, also insbesondere Zinkoxyd mit Wasser kein Knallgas und kein Zinkperoxyd oder dergleichen.

Zur Untersuchung der Photolyse bedienten wir uns eines Glasrohres von etwa 2 m Länge und etwa 1 cm lichter Weite, an beiden Enden durch Glashähne verschlossen, von denen der eine eine weite Bohrung und ein entsprechend weites Ansatzstück besass, während der andere engere Hahn mit einem kapillaren Ansatzstück versehen war. Dieses Glasrohr konnte in eine Klammer eingespannt und vor dem Fenster durch einen passenden Antrieb in langsame Umdrehung versetzt werden. Durch den weiten Hahn wurden zunächst eine Anzahl Glasperlen eingefüllt, hierauf wurde die frisch angerührte Aufschlemmung von Zinkoxyd in Silbernitratlösung eingesogen, sodass noch etwa ein Zehntel der Röhre frei blieb. Hierauf wird der weite Hahn geschlossen und durch Verbindung des engen Hahnes mit der Wasserstrahlpumpe einige Stunden lang evakuiert, wobei der Inhalt der Röhre durch Umwickeln derselben mit Papier vor Licht geschützt wird. Die Silbernitratlösung wird durch Verdünnen einer Standlösung von Silbernitrat mit frisch ausgekochtem Wasser hergestellt. Um aber eine völlig luftleere Lösung zu haben, ist es nötig, sie in der Röhre mehrere Stunden lang durch kräftiges Saugen an der Pumpe in mässigem Sieden zu halten. Sodann wird der obere Hahn geschlossen und die Röhre exponiert. Bei den Umdrehungen bewirkt das Hin- und Herlaufen der Gasblase eine tüchtige Durchmischung, während das Herabrutschen der Glasperlen verhindert, dass an den Glaswandungen sich ein schwarzer Belag anheftet. Die beiden Glashähne müssen mit einem geeigneten Hahnfett sorgfältig geschmiert werden, um zu vermeiden, dass sie in der Sonne undicht werden.

Nach der Exposition, die jeweils mehrere Stunden dauerte und gewöhnlich in direktem Sonnenlicht geschah, werden die Ansatzstücke ausserhalb der Hähne mit Wasser gefüllt, das weitere Rohrende in ein Gefäss mit Wasser gestellt, das obere enge Rohrende mit einer Gasbürette verbunden, hierauf beide Hähne geöffnet und das Gas aus der Röhre in die Bürette übergeführt zur Messung und Analyse. Bestimmung des Sauerstoffs mit der Pyrogallolpipette. Das Gas bestand jeweils fast nur aus Sauerstoff. Ein kleiner unabsorbierter Gasrest musste als Stickstoff betrachtet werden. Auf Wasserstoff wurde mit negativem Erfolge geprüft.

Nun wird der Inhalt der Röhre entleert und filtriert. Im Filtrat wird durch Titration mit Rhodanid das noch übrige Silbersalz bestimmt. Der ausgewaschene Rückstand auf dem Filter, gewöhnlich eine schwarze Masse, wird in eine kleine kurzhalsige Kugelflasche gespült; die Flasche wird mit ausgekochtem Wasser bis zum Hals aufgefüllt und ein Kautschukstopfen aufgesetzt, der ein kapilläres Gasableitungsrohr, das mit einer Gasbürette verbunden wird, sowie einen Hahntrichter trägt, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure. Man lässt nun Schwefelsäure zufließen und erhitzt das Kölbchen vorsichtig. Dabei entweicht der Peroxydsauerstoff; er wird in der Bürette aufgefangen und analysiert wie oben. Zugleich lösen sich Zinkoxyd und Silberoxyd auf und es hinterbleibt ein hellgelbliches feines Pulver, welches aus metallischem Silber besteht. Dieses wird abfiltriert und hierauf im Filtrat der Gehalt an Silbersalz, wie oben, bestimmt. Schliesslich wird der Rückstand auf dem Filter in Salpetersäure gelöst und die Lösung ebenfalls, wie oben, titriert.

In der folgenden Tabelle I werden eine Anzahl Versuche wiedergegeben. Nr. 1—6 sind mit Silbernitrat, Nr. 7 und 8 mit Silbersulfat ausgeführt. Versuch 2 fällt aus wegen Undichtheit der Röhre. Die Menge der belichteten Lösung betrug zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ Liter. In ihr waren 6—8 gr Zinkoxyd aufgeschwemmt. In Spalte 5 ist das Volumen der Gasphase in der Belichtungsrohre angegeben, die hiefür kalibriert war, sowie der Druck am Ende des Versuches. Dieser ergibt sich aus dem Volumen, welches das Gas einnimmt, nachdem es in die Messbürette übergetrieben ist. Der Druck des Sauerstoffs, sowie die Temperatur der Lösung zur Zeit der Vornahme der Messung und das Volumen der Lösung müssen bekannt sein, um die Menge des in der Lösung befindlichen Sauerstoffs mit Hilfe seines Absorptionskoeffizienten (der *Winckler'schen* Tabelle entnommen) zu berechnen. Diese Rechnung enthält Spalte 7. Man muss hiezu annehmen, dass das Sättigungsgleichgewicht zwischen Gas und Lösung für die Temperatur, bei der gemessen wird, besteht. Durch die beständige Umdrehung des Belichtungsrohres ist dies wohl einigermassen gewährleistet. Doch wird das Gleichgewicht durch die unregelmässigen Änderungen der Temperatur während der Belichtung auch immer wieder gestört, sodass die in Spalte 7

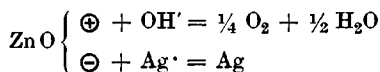
aufgeführten Werte für den gelösten Sauerstoff mit einer Unsicherheit behaftet ist, die man nicht zum voraus abschätzen kann. Die unten durchgeführte Berechnung wird zeigen, dass die Werte im Durchschnitt ungefähr richtig erhalten worden sind.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5		6	7	8	9	10
				Gasphase						
Versuchsnummer	Anfangskonzentration des Silberions Mole/Liter	Belichtungsdauer Stunden	Abnahme der Ag-Konzentration in % der Anfangskonzentration = Umsatz	Gasphase		Gemessener Sauerstoff im Gas cm ³ im Normalzustand	Berechneter Sauerstoff in der Lösung cm ³ im Normalzustand	Ans dem Peroxyd entwickelter Sauerstoff cm ³ im Normalzustand	gr Silber als Metall im Bodenkörper	gr Silber als Oxyd n. Peroxyd und event. als Salz im Bodenkörper
				Volam cm ³	Druck mm Hg					
1	0,0167	3	34%	100	47	3,18	1,1	1,77	0,104	0,320
3	0,0140	6	93%	15,5	490	7,8	10,5	1,90	0,465	0,346
4	0,0152	6	97%	19,5	550	11,3	14,75	2,30	0,686	0,482
5	0,0159	8	99%	34	545	20,0	11,7	0	0,865	0,084
6	0,0161	8	99%	14	1220	18,6	35	0	1,220	0,065
7	0,0052	8	100%	14	460	5,45	10,3	0	0,233	0,085
8	0,0097	7	100%	20	575	12,15	13,7	0,7	0,498	0,252

Die Versuche 1—6 verliefen vorwiegend bei Sonnenschein, 7 und 8 bei mehr bedecktem Wetter. Die Versuche mit 8-stündiger Belichtung geben kein Peroxyd. Der Bodenkörper sieht dann heller aus, als in den kürzer dauernden Versuchen. Der Vergleich der Spalte 8 und 10 zeigt, dass das in Form von Verbindungen im Bodenkörper vorhandene Silber mit dem Peroxydgehalt zu- und abnimmt, aber wenn dieser verschwunden ist, so hinterbleibt noch etwas Silber, wahrscheinlich als Oxyd, aber irgendwie unlöslich, da in der Lösung sich praktisch kein Silberion mehr vorfindet (Spalte 4). Man muss sich vorstellen, dass der photolytisch entwickelte Sauerstoff sich zunächst ganz oder teilweise an Silber-salz und Silberoxyd anlagert, das ihm von der Lösung dargeboten wird. Die peroxydische Verbindung — vielleicht Ag_2O_3 — dissoziiert später thermisch unter Zurücklassung von Ag_2O . Dieses kehrt durch Umsetzung mit Zinksalz in die Lösung zurück oder erleidet selbst photolytische Zersetzung in Silber und Sauerstoff. Wenigstens wird angegeben, dass Silberoxyd lichtempfindlich ist. Immerhin scheint ein Rest von gebundenem Silber aus dem Bodenkörper nicht mehr oder nur noch sehr langsam herauszugehen. Diese Folge von Reaktionen, die mannigfaltig — namentlich von der Temperatur — beeinflusst sind, schließt es aus, dass zwischen der Menge des gebundenen und des metallischen Silbers im Bodenkörper irgend eine feste Beziehung bestehen kann. Spalte 9 und 10 zeigen davon auch keine Andeutung. Dagegen muss

man verlangen, dass der insgesamt entwickelte Sauerstoff aus Spalte 6, 7 und 8 in stöchiometrischer Beziehung steht zum metallischen Silber aus Spalte 9. Die Photolysen-Gleichung

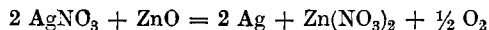


muss erfüllt sein, einerlei, ob zwischendurch ein Peroxyd auftritt oder nicht. Die Bilanz erfordert $1 \text{O}_2 = 4 \text{Ag}$. Ist sie erfüllt, so heisst dies: die obige Gleichung bestimmt die primäre Lichtwirkung. Die folgende Tabelle 2 enthält die rechnerische Prüfung. Der Umrechnungsfaktor für den Sauerstoff ist: $1 \text{ cm}^3 \text{O}_2$ (im Normalzustand) = 0,0193 gr Ag.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Sauerstoff		gr Ag met. nach Spalte 9 der Tabelle 1	Molar-Prozente Sauerstoff gefunden
	in cm^3 nach Spalte 6 + 7 + 8 der Tabelle 1	äquivalent gr Ag met. ($1 \text{O}_2 = 4 \text{Ag}$)		
1	6,05	0,116	0,104	112%
3	20,20	0,390	0,465	84%
4	28,35	0,550	0,686	80%
5	31,7	0,610	0,865	71%
6	53,6	1,030	1,220	85%
7	15,75	0,304	0,233	130%
8	26,55	0,515	0,498	103%
			Mittel: 95%	

Die letzte Spalte der Tabelle gibt an, wieviel Prozent Sauerstoff vom Sollwert von 100% durch die Analyse gefunden worden sind. Der Mittelwert erreicht den Sollwert nahezu; doch kommen einzelne starke Abweichungen vor, die wir dem nur indirekt und ohne Kontrolle auf Richtigkeit bestimmbarer Posten des gelösten Sauerstoffs zuschreiben müssen. Mit Rücksicht auf diesen etwas misslichen Umstand halten wir die Übereinstimmung der Einzelwerte mit dem Sollwert immerhin für ausreichend, um das Zutreffen einer Umsatzgleichung zu erhärten, die wir brutto so schreiben können:



Beim Lesen dieser Gleichung muss man sich gegenwärtig halten, dass die Auflösung des Zinkoxyds ein rein äusserlicher Nebenvorgang ist, der mit der Photolyse nichts zu tun hat. Auch kommt die intermediäre Peroxydbildung in ihr naturgemäss nicht zum Ausdruck.

Zürich, Physikal.-chem. Labor. der Eidgen. Techn. Hochschule.

Polysaccharide XXVII.
Zur Kenntnis der Lichenase¹⁾
von **P. Karrer** und **M. Staub.**
(29. VII. 24.)

Die Beobachtungen, über welche wir im folgenden Mitteilung machen, bilden eine Erweiterung und Ergänzung früherer Untersuchungen über das Reservecellulose (Lichenin) abbauende Enzym.

I. Über die Verbreitung pflanzlicher Lichenase.

Es schien uns von Interesse, zu verfolgen, wie während des Keimungsprozesses verschiedener Samen deren Gehalt an Reservecellulose sich ändert. Als Beobachtungsmaterial wählten wir Gerste, Spinatsamen und Maiskörner.

a) *Keimende Plata-Gerste*²⁾.

Portionen von je 70 gr Gerste wurden 36 Stunden in Wasser aufgeweicht und hierauf zwischen feuchtem Filtrierpapier zum Keimen angesetzt (Zimmertemperatur). Alle 24 Stunden wurde eine Portion aufgearbeitet, so dass die Gerste jedes Versuches 24 Stunden länger gekeimt hatte als die des vorangehenden.

Die Verarbeitung geschah in folgender Weise: die gekeimte Gerste wurde zermahlen, 24 Stunden mit 200 cm³ Wasser unter Toluolzusatz kalt extrahiert, die Masse koliert, ausgepresst und durch Faltenfilter filtriert. Hierauf unterwarfen wir das Filtrat zur Entfernung des Zuckers 72 Stunden lang in Kollodiumsäckchen der Dialyse (Toluolzusatz). Endlich wurde die dialysierte Enzymlösung jedes Versuches auf 275 cm³ ergänzt.

Hierauf setzte man mit jeder dieser Enzymlösungen zwei Versuche an, einen Blindversuch, zusammengesetzt aus

100 cm³ Wasser
40 cm³ Enzymlösung
20 cm³ Pufferlösung, p_H = 5,28
etwas Toluol

und einen Hauptversuch, der enthielt

100 cm³ Licheninlösung
40 cm³ Enzymlösung
20 cm³ Pufferlösung p_H = 5,28
etwas Toluol.

¹⁾ Letzte Mitteilung Helv. 7, 159 (1924).

²⁾ Dieser Versuch wurde von Herrn Dr. A. Weinbagen ausgeführt.

In beiden Reaktionsmischungen wurden nach 0 und nach 24 Stunden Proben von 20 cm³ entnommen und die Kupferwerte nach *Bertrand* bestimmt. Das Reduktionsvermögen des Blindversuches subtrahierte man von dem des Hauptversuches.

In bezug auf die Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerte ist zu sagen, dass letztere nur als Näherungswerte aufgefasst werden dürfen. Obwohl besonderes Gewicht auf möglichste Gleichartigkeit in der Ausführung der Versuche gelegt wurde, lassen sich Versuchsfehler nicht vermeiden. Zunächst kann die Extraktion des Enzyms aus den verschieden stark gekeimten Gerstensamen eine ungleichmässige sein; beim Auspressen des Extraktes können Ungleichheiten vorkommen; vor allem sind aber die Verluste an Enzym unkontrollierbar, die bei der Dialyse der Lösungen entstehen. Durch möglichst gleichartige Herstellung der Kollodiumsäckchen haben wir diese Fehler so weit wie möglich einzuschränken versucht.

Die Kurven der 24-stündigen Spaltung lassen sich graphisch wie folgt darstellen: Auf der Abscisse sind die Keimtage des Samens bis zur Extraktion des Enzyms aufgetragen. Auf der Ordinate steht die in einer Licheninlösung durch einen bestimmten Teil des Enzymextraktes hervorgerufene Spaltung. Sie ist ein direktes Mass der anwesenden Lichenase-Menge. Die anderen Kurven sind analog konstruiert und veranschaulichen die Lichenase-Konzentrationen in keimendem Mais und keimendem Spinat. (Siehe Fig. 1.)

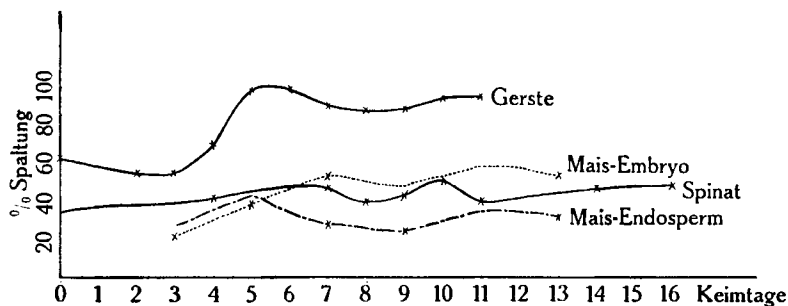


Fig. 1.

Keimzeit in Stunden	Licheninspaltung nach 24 Std.	
	1. Versuchsreihe	2. Versuchsreihe
0	53,8%	62,4
48	48,4%	54,0
72	45,6%	53,1
96	74,5%	69,0
120	70,2%	99,0
144	68,2%	99,0
168	74,2%	90,0
192	67,4%	87,6
216		88,5
240		94,0
264		95,4

Als feststehendes Ergebnis dieser Versuche zeigt sich, dass die Lichenase in keimender Gerste vom ersten bis zum elften Keimungstag vorkommt. Es scheint, dass ihre Menge nach den ersten Keimtag etwas zunimmt und nachher ziemlich konstant bleibt; doch sind diese Zahlen mit den vorerwähnten Ungenauigkeiten behaftet.

b) *Keimender Spinat*¹⁾.

Portionen von je 50 gr Spinatsamen wurden zwischen feuchtem Filtrierpapier bei Zimmertemperatur zur Keimung angesetzt. Zur Anfeuchtung jedes Versuches dienten täglich 100 cm³ Wasser.

Bei der Verarbeitung der einzelnen, verschieden lang gekeimten Portionen wurde der Same im Mörser zerstampft, mit Wasser 24 Stunden ausgelaugt, auf einem Coliertuch abgepresst und nachgewaschen. Die trüben Filtrate zentrifugierten wir zur Entfernung suspensierter Partikel und dialysierten sie (ihr Volumen betrug 150—170 cm³) in Kollodiumsäckchen während 3 Tagen. Nachher wurde jede Enzymflüssigkeit auf 200 cm³ aufgefüllt.

Für den Hauptversuch (Spaltungsversuch der Reservecellulose) und den Blindversuch wurde folgende Zusammensetzung gewählt:

Hauptversuch:	Blindversuch:
80 cm ³ Lichenlösung (mit 0,08408 gr Subst.)	80 cm ³ Wasser
10 cm ³ Enzymlösung	10 cm ³ Enzymlösung
10 cm ³ Pufferlösung p _H =5,28	10 cm ³ Pufferlösung, p _H =5,28
Toluol	Toluol

Aus beiden Proben wurden jeweilen nach 8¾ und 23 Stunden je 20 cm³ entnommen und die Kupferwerte nach *Bertrand* bestimmt. Das Reduktionsvermögen des Blindversuches wurde von dem des Hauptversuches subtrahiert.

Auch hier wird die Genauigkeit der Bestimmungen durch die oben erwähnten Umstände etwas beeinträchtigt. Ein weiterer Fehler kam bei den länger gekeimten Proben dadurch hinzu, dass deren Enzymextrakte in dreitägiger Dialyse noch nicht ganz zuckerfrei geworden waren. Nun hemmen aber Saccharide, wie wir früher zeigen konnten, die Schnelligkeit des enzymatischen Reservecellulose-Abbaues etwas; immerhin dürfte der dadurch hier erzeugte Fehler nicht sehr gross sein, jedenfalls kleiner als jene, die durch weitere Diffusion des Enzyms entstehen, wenn die Dialyse über 3 Tage hinaus erstreckt wird.

¹⁾ Diesen Versuch führte Herr B. Joos aus.

Die gemessenen Spaltungen waren die folgenden:

Keimungszeit	Licheninspaltung nach 8¾ Stunden	Licheninspaltung nach 23 Stunden
0 Tage (ungekeimt)	15,6	34,6
4 „	20,7	41,5
7 „	22,8	48,4
8 „	14,6? ¹⁾	38,6
9 „	15,6? ¹⁾	43,7
10 „	25,5	51,8
11 „	21,8	39,1
12 „	19,8	41,4
14 „	20,7	46,4
16 „	21,8	48,5

Dieser Versuch lehrt, dass das Reservecellulose spaltende Enzym im ruhenden und keimenden Spinatsamen anwesend ist. Während der ersten 16 Keimtage verändert sich seine Menge nur wenig; die beobachteten Differenzen liegen noch innerhalb der Versuchsfehler.

c) *Die Verteilung der Lichenase auf Endosperm und Embryo im keimenden Mais.*

Am keimenden Maiskorn haben wir geprüft, ob die Lichenase im Embryo und im Endosperm, oder nur in einem von beiden vorkommt. Der Versuch reichte bis zum 14. Keimtag.

6 Portionen zu 50 gr Mais werden zwischen stark angefeuchtetem Filtrierpapier bei Zimmertemperatur zur Keimung angesetzt. Am 3., 5., 7., 9., 11. und 14. Tag wird je eine Portion verarbeitet. Dazu werden Endosperm und Keimling separiert, die Gesamtmenge der Endosperme und die der Keimlinge für sich möglichst vollständig zerstampft, hierauf während 44 Stunden mit 50 cm³ Wasser ausgelaugt (18°, Toluolzusatz), nach dieser Zeit der Extrakt vom Ungelösten getrennt und während 48 Stunden in einem Kollodiumsäckchen dialysiert. Alle Kollodiummembranen sind möglichst gleichartig hergestellt.

In den dialysierten Enzymlösungen wird das allfällig vorhandene (stets sehr kleine²⁾) Reduktionsvermögen bestimmt (Blindwert) und im Hauptversuch berücksichtigt.

Letzterer bekommt folgende Zusammensetzung:

50 cm ³ Licheninlösung mit 0,06325 gr Substanz	} Brutschrank 36°
10 cm ³ Phosphatpuffer (p _H = 5,28)	
20 cm ³ Enzymlösung (aus Endosperm bzw. Embryo)	
Toluol	

¹⁾ Wahrscheinlich Versuchsfehler.

²⁾ Meist nur 0,1 cm³ 0,1-n. KMnO₄.

Die Resultate waren folgende (Spaltung nach 24 Stunden).

Keimtag	Spaltung mit Endosperm-Enzym	Spaltung mit Embryo-Enzym
3.	28,1%	17,5%
5.	38,3%	35,4%
7.	28,1%	53,0%
9.	24,2%	47,0%
11.	35,0%	58,1%
14.	32,0%	53,0%

Auch diese Messungen sind natürlich mit gewissen Fehlern behaftet, die wir durch möglichst gleichartiges Arbeiten bei der Extraktion und Dialyse des Enzyms tunlichst einzuschränken suchten.

Als Resultat der Versuche ergibt sich: Im keimenden Maiskorn hat die Lichenase ihren Sitz im Endosperm und im Embryo. Während der ersten Keimtage ist die Verteilung eine ziemlich gleichmässige, im vorgeschrittenen Keimstadium reichert sich die Lichenase im Keimling an; in dieser Beziehung liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Diastase des Maiskornes, die im Embryo in grösserer Menge als im Endosperm angetroffen wurde (*Krauch*).

d) *Nachweis der Lichenase in grünem Spitzgras.*

500 gr Spitzgras wurden fein zerhackt und 12 Stunden mit 1 l Wasser ausgelaugt (Toluol). Der Extrakt (400 cm³) kam im Pergamentschlauch in eine 4-tägige Dialyse. Volumen nach der Dialyse 430 cm³.

50 cm ³ Licheninlösung mit 0,0632 gr Subst.	} 36°, 50 Stunden
10 cm ³ Phosphatpuffer	
20 cm ³ dialysierter Extrakt aus Spitzgras	
Etwas Toluol	

20 cm³ der fermentierten Lösung schieden 22,9 mgr Cu ab, entsprechend 11,25 mgr Glucose. Der Blindversuch mit 10 cm³ Fermentextrakt (ohne Lichenin) gab 3,0 mgr Cu = 1,5 mgr Glucose.

Daher wurden aus 0,0632 gr Lichenin 42,0 mgr Glucose gebildet. Spaltung 59,8%.

II. Über den Nachweis von Lichenase im Magen von Säugetieren.

Alle Versuche, im Verdauungskanal der Wirbeltiere ein Gerüstcellulose abbauendes Ferment zu finden, fielen bekanntlich immer negativ aus. Auch die Lichenase soll den Vertebraten fehlen; eine einzige gegenteilige Angabe liegt vor: *v. Tschermak*¹⁾ hat das Ferment gelegentlich im Kaninchendarm beobachtet.

¹⁾ Bio. Z. 45, 452 (1912).

Wir haben den Magen des Rindes, des Schweines und des Saugkalbes auf Vorhandensein des Fermentes geprüft. Beim Saugkalb wurde es nicht gefunden. Dagegen trafen wir es im Rinds- und Schweinemagen reichlich an. Aber die Tiere, die uns zur Verfügung standen, hatten alle noch kurz vorher Futter erhalten, mit dem die Reservecellulase möglicherweise eingeschleppt worden ist. Wir sind daher nicht imstande zu entscheiden, ob das Enzym von aussen, oder was viel wahrscheinlicher scheint, aus dem Verdauungstraktus der Tiere stammt; dass es hier wirksam ist, steht dagegen fest. Die Bakterienflora ist für die Verzuckerung dieser Celluloseart nicht unentbehrlich.

a) *Versuche mit dem Mageninhalt eines Rindes, in dem noch reichlich Futterreste vorhanden sind.*

Art der Fermentflüssigkeit	Angewandte Licheninmenge	Dauer der Enzymeinwirkung	Reduz. mg Cu von 20 cm ³ Flüssigkeit	% Spaltung auf Glucose berechnet
10 cm ³ filtrierter Pansen-saft ¹⁾ . . .	100 cm ³ Licheninlösung mit 0,1295 gr Subst.	48 Stunden	27,3 mgr	50,1%
10 cm ³ filtrierter verd. Netzmagensaft ²⁾ .	„	26 „	19,7 mgr	35,7%
10 cm ³ verd. filtrierter ³⁾ Blättermagensaft .	„	24 „	16,84 mgr	29,8%
10 cm ³ verd. filtrierter Labmagensaft ⁴⁾ .	„	41 „	0	0

Um bakterielle Einflüsse auszuschalten, waren die Fermentlösungen vor dem Gebrauch zwei Stunden lang mit Toluol geschüttelt worden. Auch die Abbauversuche erhielten natürlich einen Toluolzusatz.

Bemerkt verdient zu werden, dass der Labmagen, der das verdaute Futter zuletzt empfängt, kein wirksames Enzym mehr enthält.

¹⁾ Eigenreduktionsvermögen von 10 cm³ = 4,5 mgr Cu (in den Versuchen in Abrechnung gebracht).

²⁾ Eigenreduktionsvermögen von 10 cm³ = 3,9 mgr Cu (in den Versuchen in Abrechnung gebracht).

³⁾ Eigenreduktionsvermögen von 10 cm³ = 5,7 mgr Cu (in den Versuchen in Abrechnung gebracht).

⁴⁾ Eigenreduktionsvermögen von 10 cm³ = 0,0 mgr Cu (in den Versuchen in Abrechnung gebracht).

b) *Versuch mit dem Mageninhalt von 4 Saugkälbern, die keine andere Nahrung wie Milch erhalten hatten.*

Art der Fermentflüssigkeit	Angewandte Lichenmenge	Dauer der Enzym-einwirkung	Reduz. mgr Cu v. 20 cm ³ Flüssigkeit	% Spaltung auf Glucose berechnet
20 cm ³ filtrierter Pansensaft ¹⁾ . .	50 cm ³ Lichenlösung mit 0,05 gr Substanz	18 Stunden	1,1 mgr	0
10 cm ³ filtrierter, etwas verdünnter Netzmagensaft ²⁾	25 cm ³ Lichenlösung mit 0,025 gr Substanz	17 „	5,4 mgr	fast keine
20 cm ³ filtrierter, wenig verdünnter Blättermagensaft ³⁾	50 cm ³ Lichenlösung mit 0,05 gr Substanz	14 „	6,0 mgr	0
20 cm ³ verdünnter filtrierter Labmagensaft, wenig verdünnt ⁴⁾ . .	50 cm ³ Lichenlösung mit 0,05 gr Substanz	16 „	18,2 mgr	0

c) *Versuche mit dem Mageninhalt eines Schweines, in dem noch reichlich Futterreste gefunden wurden.*

Art der Fermentflüssigkeit	Angewandte Lichenmenge	Dauer der Enzym-einwirkung	Reduz. mgr Cu v. 20 cm ³ Flüssigkeit	% Spaltung auf Glucose berechnet
10 cm ³ filtrierte Magenflüssigkeit ⁵⁾	100 cm ³ Lichenlösung m. 0,1295 gr Substanz	39 Stunden	25,4 mgr	46,7%

III. Über die Beeinflussung der enzymatischen Reservecellulose-spaltung durch Zusätze.

Schon in einer früheren Arbeit ist dieser Frage eine Untersuchung gewidmet worden; die Beeinflussung der Lichenase-wirkung durch Zusätze von Zuckern, Kochsalz, Seife, Eiweiss wurde aber damals nur bei einer p_H-Konzentration (5,28) geprüft. Das Ergebnis lautete alle untersuchten Zucker hemmen in den angewandten Konzentrationen die Schnelligkeit des fermentativen Abbaues; Kochsalz, Eiweiss, Seife sind von keinem oder sehr geringem Einfluss.

1) Eigenreduktion von 20 cm³ = 1,1 mgr Cu.

2) Eigenreduktion von 20 cm³ = 3,2 mgr Cu.

3) Eigenreduktion von 20 cm³ = 5,8 mgr Cu.

4) Eigenreduktion von 20 cm³ = 18,2 mgr Cu.

5) Eigenreduktion von 10 cm³ = 3,8 mgr Cu = 3,0 mgr Glucose.

Wir prüften jetzt die Einflüsse der Zusätze in verschiedenen sauren Medien ($p_H = 3,94$ bis $7,1$). Über die Resultate orientiert die folgende Tabelle.

Man kann ihr entnehmen, dass alle untersuchten Zucker (Glucose, Fructose, Galactose, Maltose, Rohrzucker, Cellobiose, Gentiobiose) in den gewählten Konzentrationen die Lichenasewirkung deutlich hemmen; Kochsalz tut es nicht, Eiweiss hat einen geringen Einfluss, der bei wechselndem p_H sich ändert und namentlich in schwach sauren Lösungen eine Verzögerung der Reservecellulosespaltung bewirken kann.

Die Versuchslösungen waren in folgender Weise zusammengesetzt:

60 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ _____
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
50 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 70 mgr Glucose
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
55 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 71 mgr Galaktose
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
55 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 71 mgr Fructose
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
55 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 70 mgr Rohrzucker
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
55 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 83 mgr Maltose
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
55 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 70 mgr Cellobiose
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
55 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 61 mgr Gentiobiose
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
30 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ 30 mgr NaCl
	+ 2 cm ³ Enzymlösung
60 cm ³ Licheninlösung mit 0,0535 gr Subst. + 10 cm ³ Puffer	+ Eiweiss ¹⁾
	+ 2 cm ³ Enzymlösung

Dazu kam je ein vollkommen analog zusammengestellter Blindversuch, in dem einzig das Lichenin fehlte. Sein Reduktionsvermögen wurde jeweilen zur selben Zeit wie das des Hauptversuchs gemessen.

Die Spaltungen wurden alle unter der Annahme berechnet, dass nur der zugesetzte Zucker die Licheninfermentation hemmt, die Abbauprodukte des Lichenins dagegen die Spaltung der durch das Enzym ebenfalls abbaubaren, zugesetzten Zucker (Cellobiose, Gentiobiose, zum Teil auch Rohrzucker) nicht. Das wird zweifellos in Wirklichkeit nicht zutreffen, sondern es wird in diesen Fällen eine wechselseitige Beeinflussung der Hydrolysen stattfinden, die sich aber einer genauen Berechnung entzieht. Unsere Messungen sind darum mehr nach der qualitativen als nach der quantitativen Seite von Wert; die Genauigkeit der Messungen geht auch nicht über 2 bis 3% hinaus. Die durch die verschiedenen Zusätze bewirkten Verzögerungen dürfen in bezug auf ihre Grösse nicht gegeneinander abgewogen werden, da für die durch das Enzym

¹⁾ $\frac{5}{1000}$ eines Hühnereiweisses, durch Dialyse von Kohlenhydraten befreit.

ebenfalls zerlegbaren Disaccharide die optimale H⁺-Konzentration nicht immer dieselbe ist, und sie auch von der optimalen Acidität für die Lichenfermentation manchmal abweicht.

$p_H = 3,94$	Spaltung nach 4 Stunden in %	Spaltung nach 24 Stunden in %
Lichenin allein	28,5	55,0
„ + Glucose	17,6	29,2
„ + Galactose	17,8	46,3
„ + Fructose	16,0	42,4
„ + Rohrzucker	20,7	50,7
„ + Maltose	18,5	45,4
„ + Cellobiose	16,2	32,6
„ + Gentiobiose	22,1	40,5
„ + NaCl	27,8	56,2
„ + Eiweiss (dialys.)	27,0	61,7
$p_H = 4,65$		
Lichenin allein	37,0	88,4
„ + Glucose	23,8	74,8
„ + Galactose	25,0	72,3
„ + Fructose	28,9	63,8
„ + Rohrzucker	30,0	83,8
„ + Maltose	28,3	78,5
„ + Cellobiose	18,8	64,2
„ + Gentiobiose	27,2	68,1
„ + NaCl	37,0	88,4
„ + Eiweiss	33,7	78,4
$p_H = 5,28$		
Lichenin allein	39,2	88,4
„ + Glucose	23,7	73,9
„ + Galactose	28,6	72,3
„ + Fructose	29,7	72,3
„ + Rohrzucker	30,2	78,8
„ + Maltose	31,0	77,4
„ + Cellobiose	24,2	69,9
„ + Gentiobiose	28,4	69,2
„ + NaCl	38,6	88,7
„ + Eiweiss	32,5	76,6
$p_H = 5,9$		
Lichenin allein	39,2	88,4
„ + Glucose	23,6	69,3
„ + Galactose	21,6	74,2
„ + Fructose	25,2	74,2
„ + Rohrzucker	31,7	82,2
„ + Maltose	31,6	74,3
„ + Cellobiose	25,1	69,6
„ + Gentiobiose	29,1	70,5
„ + NaCl	38,8	83,8
„ + Eiweiss	32,5	69,5

pH = 7,16	Spaltung nach	Spaltung nach
	4 Stunden in %	24 Stunden in %
Lichenin allein	32,2	56,2
„ + Glucose	17,3	41,6
„ + Galactose	20,2	43,8
„ + Fructose	19,3	48,8
„ + Rohrzucker	24,2	50,3
„ + Maltose	26,1	51,0
„ + Cellobiose	20,1	27,8
„ + Gentiobiose	23,2	40,2
„ + NaCl	32,2	54,7
„ + Eiweiss	24,3	39,2

Durch Zusatz von etwa zehnmal geringeren Zuckermengen wird die Schnelligkeit der Reservecellulose-spaltung natürlich weniger beeinflusst, aber die Verzögerung ist auch in diesem Fall, besonders zu Beginn des Lichenin-abbaus, für alle angewandten Zucker noch deutlich nachweisbar. Dies ergibt sich aus der folgenden Versuchsreihe:

Je 50 cm³ Reservecellulose-lösung mit 0,0640 gr Lichenin werden mit 10 cm³ Phosphatpuffer versetzt, dazu je 5 cm³ Zuckerpflösung, die 7,0 mgr Cellobiose, oder Maltose, oder Rohrzucker, oder Gentiobiose, oder Glucose, oder Galactose, oder Fructose enthielten, zugesetzt, endlich noch 2 cm³ Enzymlösung hinzugegeben, und die Versuche bei 36° aufbewahrt. Kontrollproben mit den Zuckern und der Enzymlösung allein (unter genau gleichen Bedingungen) dienten zur Feststellung des Reduktionsvermögens, das die benutzten Zucker nach den beobachteten Spaltungszeiten selber besaßen. Diese Werte wurden bei der Berechnung der Licheninspaltung berücksichtigt.

pH = 3,94	Spaltung nach	Spaltung nach
	6 Stunden in %	27 Stunden in %
Lichenin allein	14,8	33,4
„ + Cellobiose	10,8	32,0
„ + Maltose	10,3	34,0
„ + Gentiobiose	11,0	32,0
„ + Rohrzucker	12,2	31,1
„ + Glucose	10,3	32,5
„ + Galactose	10,3	32,0
„ + Fructose	11,7	32,0

pH = 5,28	Spaltung nach	Spaltung nach
	6 Stunden in %	27 Stunden in %
Lichenin allein	47,5	80,5
„ + Cellobiose	41,4	75,8
„ + Maltose	42,8	75,8
„ + Gentiobiose	38,8	71,8
„ + Rohrzucker	43,8	77,0
„ + Glucose	45,2	76,3
„ + Galactose	45,2	75,6
„ + Fructose	46,1	77,0

pH = 7,16	Spaltung nach	Spaltung nach
	6 Stunden in %	27 Stunden in %
Lichenin allein	22,3	34,8
„ + Cellobiose	17,9	31,0
„ + Maltose	18,8	30,1
„ + Gentiobiose	17,4	28,2
„ + Rohrzucker	18,0	32,0
„ + Glucose	19,0	30,1
„ + Galactose	18,0	32,0
„ + Fructose	19,0	32,0

IV. Über das Verhalten verschiedener Kohlenhydrate gegenüber einer durch Dialyse gereinigten Schnecken-lichenase.

Wie bereits früher entwickelt wurde, verliert der Schneckensaft bei der Dialyse eine ganze Reihe von Enzymen und ist es auf diese Art möglich, die Schnecken-lichenase von mehreren Begleitern zu befreien. Bei Wiederholung der früheren Versuche und bei ihrem weiteren Ausbau machten wir die Erfahrung, dass die Schnelligkeit, mit der die Inaktivierung einiger Begleit-enzyme während der Dialyse vor sich geht, nicht unwesentlichen Schwankungen unterworfen ist, und anscheinend u. a. damit zusammenhängt, wie die Schnecken vorher gelebt hatten. So verlor z. B. ein Extrakt aus Herbst-Schnecken sein Invertin rascher als ein solcher aus Mai-Schnecken. Auch in der Schnelligkeit der Lichenase-abschwächung (Näheres in einer späteren Abhandlung) fielen uns solche Unterschiede auf.

Zu den folgenden Prüfungen wurde ein Schnecken-enzym benutzt, das 11 Tage teils in Pergamentpapier, teils in Kollodiumhülsen dialysiert worden war.

In je 100 cm³ Wasser wurden aufgelöst: 0,2 gr Cellobiose, 0,139 gr Gentiobiose, 0,2 gr Maltose, 0,2 gr Rohrzucker, 0,2 gr Lactose, 0,2 gr Stärke, 0,2 gr Inulin, 0,24 gr Lichenin.

Jede dieser Lösungen wurde in 2 Hälften von 50 cm³ geteilt, je 10 cm³ Pufferlösung (Phosphatpuffer p_H = 5,28) zugesetzt, dann zur einen Hälfte 2 cm³ Enzymlösung, zur andern 2 cm³ Wasser. Brutschrank 37°. Etwas Toluolzusatz. Nach 24 und nach 48 Stunden wurden den Haupt- und den Blindversuchen je 10 cm³ entnommen und das Reduktionsvermögen nach *Bertrand* bestimmt. Die verwendete KMnO₄-Lösung enthielt 3,849 gr KMnO₄ pro Liter.

Diese Versuche lehren, dass die durch mehrtägige Dialyse gereinigte Schnecken-lichenase weder ein Stärke, noch Inulin, Maltose, Lactose, β -Methylglucosid oder β -Glucosido-salicylsäure-ester spaltendes Enzym besitzt, Invertin höchstens noch in Spuren; dagegen werden von dem Ferment ausser Lichenin noch Cellobiose und Gentiobiose zerlegt.

Art des Zuckers	Reduktionskraft		
	Ohne Enzymzusatz nach 24 Stunden	Nach Enzymzusatz	
		nach 24 Stunden	nach 48 Stunden
<i>1. Versuchsreihe, mit Puffer.</i>			
Cellobiose . . .	3,4 cm ³ KMnO ₄ ¹⁾	4,5 cm ³ KMnO ₄	4,5 cm ³ KMnO ₄
Gentiobiöse . . .	2,15 cm ³ „	3,1 cm ³ „	3,1 cm ³ „
Maltose	2,4 cm ³ „	2,4 cm ³ „	2,4 cm ³ „
Rohrzucker . .	0,4 cm ³ „	0,8 cm ³ „	1,6 cm ³ „
Lactose	3,0 cm ³ „	3,1 cm ³ „	3,3 cm ³ „
Stärke	0,2 cm ³ „	0,2 cm ³ „	0,2 cm ³ „
Inulin	0,2 cm ³ „	0,2 cm ³ „	0,2 cm ³ „
Lichenin	0,2 cm ³ „	2,5 cm ³ „	3,3 cm ³ „
<i>2. Versuchsreihe, ohne Puffer.²⁾</i>			
Cellobiose . . .	3,7 cm ³ KMnO ₄ ¹⁾	4,25 cm ³ KMnO ₄	4,7 cm ³ KMnO ₄
Gentiobiöse . .	2,35 cm ³ „	3,0 cm ³ „	3,5 cm ³ „
Maltose	2,8 cm ³ „	2,8 cm ³ „	2,9 cm ³ „
Rohrzucker . .	0,4 cm ³ „	0,6 cm ³ „	0,6 cm ³ „
Lactose	3,35 cm ³ „	3,7 cm ³ „	3,7 cm ³ „
Stärke	0,15 cm ³ „	0,15 cm ³ „	0,15 cm ³ „
Inulin	0,2 cm ³ „	0,2 cm ³ „	0,3 cm ³ „
Lichenin	0,2 cm ³ „	2,0 cm ³ „	2,7 cm ³ „
β-Methylglucosid	0,12 cm ³ „	0,2 cm ³ „	
β-Glucosido-salicyl- säure-methylester	0,1 cm ³ „	0,1 cm ³ „	

Für die Cellobiose ist dies ohne weiteres verständlich, da Reservecellulose Cellobiosekomplexe enthält, zu deren Hydrolyse im Enzymkomplex der Lichenase eine Cellobiase enthalten sein muss³⁾. Aber auch die Angreifbarkeit der Gentiobiöse durch Lichenase ist von grossem Interesse.

Aus den Ergebnissen der Phosphorpentabromidspaltung haben *P. Karrer* und *A. P. Smirnoff* seinerzeit geschlossen⁴⁾, dass in der Cellulose 1,6-glucosidische Verkettungen von Traubenzuckerresten vorkommen müssen (6-*α*-Glucosido-glucosereste [Maltose] oder 6-*β*-Glucosido-glucosereste [nach Ergebnissen neuer Untersuchungen von *Haworth*,

¹⁾ 1 cm³ = 0,003849 gr KMnO₄.

²⁾ In je 100 cm³ gelöst 0,2 gr Cellobiose, 0,139 gr Gentiobiöse, 0,2 gr Maltose, 0,2 gr Rohrzucker, 0,2 gr Lactose, 0,2 gr Stärke, 0,2 gr Inulin, 0,192 gr Lichenin, 0,1 gr β-Methylglucosid, 0,1 gr β-Glucosido-salicylsäure-methylester. Davon 50 cm³ + 2 cm³ Enzymlösung bei 37° angesetzt. Titrationen mit 10 cm³. Blindversuch: die restlichen 50 cm³ Kohlenhydratlösung mit 2 cm³ Wasser bei derselben Temperatur. (β-Glucosid und β-Glucosido-salicylsäure-methylester erhielten sogar 5 cm³ Enzymlösung.)

³⁾ Vergl. auch *P. Karrer, M. Staub* und *B. Joos*, *Helv.* **7**, 154 (1924). In Gerste und Malz wurde die Cellobiase von *Holderer* entdeckt, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **28**, 733 (1910).

⁴⁾ *Helv.* **5**, 188 (1922).

Zemplén und *Hudson* Gentiobiose]). Die Tatsache, dass der Komplex der gereinigten Lichenase die Gentiobiose ungefähr mit derselben Schnelligkeit abbaut wie Cellobiose und Lichenin, scheint uns eine Stütze jener Auffassung zu werden; die Maltosegruppierung fällt für die Konstitution der Reservecellulose bei dem negativen Verhalten des Enzyms zu Maltose vielleicht ausser Betracht; dagegen weist die Abbaufähigkeit der Gentiobiose darauf hin, dass neben Cellobiosebindungen wahrscheinlich Gentiobiosegruppen der Molekel der Reservecellulose angehören.

Dem naheliegenden Einwand, die Lichenase könnte eine „ β -Glucosidase“ enthalten und aus diesem Grunde die β -glucosidischen Disaccharide Cellobiose und Gentiobiose zerlegen, wird durch das Verhalten von β -Methylglucosid und β -Glucosido-salicylsäure-methylester gegen das gereinigte Schneckenferment begegnet. Beide Glucoside werden nicht angegriffen, ein emulsinartiges Enzym findet sich also in der gereinigten Schnecken-lichenase nicht vor.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Polysaccharide XXVIII ¹⁾.

Zur Kenntnis der Reservecellulose (Lichenin)

von P. Karrer und M. Staub.

(29. VII. 24.)

In der Stärke ist bekanntlich eine phosphorhaltige Substanz enthalten, die in der Amylopektinfraktion angereichert werden kann. Sie wird für verschiedene Eigenschaften der nativen Stärke verantwortlich gemacht²⁾.

Uns interessierte, ob die Reservecellulose (Lichenin), die wie die Stärke in der Pflanze einem steten Auf- und Abbau unterliegt, auch Phosphor enthält. Dies ist der Fall; der Phosphorgehalt ist allerdings sehr klein, in einem Licheninpräparat fanden wir nur 0,0055%. Doch lassen sich die Verhältnisse mit den an der Stärke beobachteten nicht ohne weiteres vergleichen³⁾. Denn zur Reinigung des Lichenins bedarf es eines vielfachen Umlösens aus kochendem Wasser; dabei kann ein erheblicher Teil der Phosphorverbindung (Phosphorsäure-ester) verloren gehen, wie dies bekanntlich auch bei der Stärke der Fall ist, die beim Umlösen nach *Malfitano*⁴⁾ schliesslich vollkommen phosphorfrei wird⁵⁾.

¹⁾ XXVII. Mitteilung vorstehend.

²⁾ *Malfitano*, C. R. **143**, 400 (1906); *Samec* und Mitarbeiter z. B. Kolloidchem. Beih. **4**, 171 (1913); **13**, 272 (1921); **16**, 89 (1922); C. R. **173**, 321 (1921).

³⁾ Kartoffelstärke besitzt etwa 0,076% Phosphorgehalt.

⁴⁾ C. R. **154**, 443 (1912).

⁵⁾ *M. Samec* und *S. Jencic*, Kolloidchem. Beih. **7**, 137 (1915).

Unserem Versuch kommt daher nur nach der qualitativen Seite Bedeutung zu; er beweist, dass im Lichenin etwas Phosphor gebunden ist. Die Analogie zwischen den beiden Reservekohlenhydraten ist in dieser Hinsicht vorhanden.

Der Aschegehalt unserer gereinigten Licheninpräparate beträgt 0,9 bis 1%. Die Zusammensetzung der Asche bietet keine Besonderheiten; wir wiesen darin nach: viel Calcium, wenig Magnesium und Eisen, Kieselsäure nur in Spuren.

Das Verhalten des Lichenins bei der Destillation im Vakuum war bisher noch nicht untersucht. Bei rasch geleiteter Destillation (12 mm) erhielten wir Lävoglucosan; dies war bei der nahen Verwandtschaft des Lichenins zur Gerüstcellulose zu erwarten, da sich die letztere nach *A. Pictet* bekanntlich ebenso verhält.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die optisch aktive α,β -Dibrom-propionsäure und α,β -Dichlor-propionsäure

von **P. Karrer** und **W. Klarer**.

(29. VII. 24.)

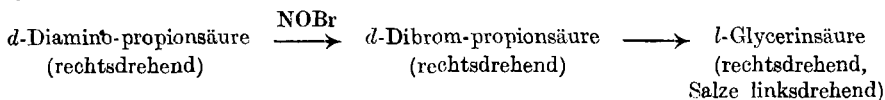
Die α,β -Dibrom- und α,β -Dichlor-propionsäuren sind in ihren optisch aktiven Formen noch nicht bekannt.

Nachdem durch die Arbeit von *P. Karrer* und *A. Schlosser*¹⁾ die *d*- α,β -Diamino-propionsäure aus dem natürlichen Asparagin leicht zugänglich geworden war, haben wir versucht, sie in die optisch aktiven Dihalogen-propionsäuren zu verwandeln. Dazu wurde der übliche Weg des Ersatzes der Aminogruppe durch Nitrosylhalogenid gewählt.

Die *d*- α,β -Diamino-propionsäure geht hierbei in die rechtsdrehende α,β -Dibrom-propionsäure und die rechtsdrehende α,β -Dichlor-propionsäure über. Beide krystallisieren sehr schön. Für die *d*- α,β -Dichlor-propionsäure fanden wir $[\alpha]_D^{20} = +18,8^{\circ}$ (Wasser) und den Schmelzpunkt 36° . An der *d*- α,β -Dibrom-propionsäure wurden $[\alpha]_D = +6,5$ bis $+7,0^{\circ}$ und Smp. $64-66^{\circ}$ beobachtet. Es ist immerhin möglich, dass die Dibromverbindung bereits teilweise racemisiert ist, da beim Ersatz der Aminogruppe durch Brom an anderen Verbindungen häufig und in viel grösserem Mass als beim Austausch gegen Chlor, teilweise Inaktivierung festgestellt worden ist.

¹⁾ Helv. 6, 412 (1923).

Der Ersatz der Bromatome in der *d*- α , β -Dibrom-propionsäure führt zu der rechtsdrehenden *l*-Glycerinsäure. Die Amino-, Chlor- und Hydroxylverbindungen stehen somit in folgendem Zusammenhang:



Experimentelles.

*α , β -Dibrom-propionsäure aus *d*-Diamino-propionsäure-bromhydrat.*

10 gr *d*-Diamino-propionsäure-bromhydrat wurden in dem kalten Gemisch von 10 gr konz. Schwefelsäure und 30 cm³ Wasser gelöst; hiezu 15 gr fein pulverisiertes Kaliumbromid und 24 gr Brom gegeben. In dieses Gemisch wurde während 4 Stunden unter gleichzeitigem Kühlen mit Eiswasser und Rühren ein kräftiger Strom Stickoxyd eingeleitet. Nach dieser Zeit wurden nochmals 4 gr Brom zugegeben und das Einleiten von Stickoxyd 1—2 Stunden fortgesetzt.

Um das überschüssige Brom zu entfernen, wurde solange Schwefeldioxydgas in die Flüssigkeit eingeführt, bis letztere farblos geworden war.

Die Dibrom-propionsäure haben wir mit Äther ausgezogen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet, den Äther abgedampft und den Rückstand im Vakuum destilliert.

Die *d*-Dibrom-propionsäure siedet unter einem Druck von 9 mm bei 129°. Ausbeute: 5,5 gr.

Die so gewonnene Substanz wurde in wenig absolutem Äther gelöst und dieser Lösung ein Überschuss von Ligroin zugegeben. Nach einigem Stehen scheidet sich die *d*- α , β -Dibrom-propionsäure in grossen, wasserhellen, prismenartigen Krystallen aus, die wir über Phosphorpentoxyd getrocknet haben. Smp. 64—66°.

0,012582 gr Subst. gaben 0,02052 gr AgBr.
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$ Ber. Br 68,94% Gef. Br 69,40%

Polarisation:

0,3237 gr Substanz gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 13,2974 gr;

$l = 1$ dm; $d = 1,015$; $\alpha_D^{20} = +0,175^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +7,08^\circ$.

0,5434 gr Subst. gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 14,0088 gr;

$l = 1$ dm; $d = 1,017$; $\alpha_D^{20} = +0,255^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = +6,42^\circ$.

*Optisch aktive Dichlor-propionsäure aus *d*-Diamino-propionsäure-chlorhydrat.*

5 gr *d*-Diamino-propionsäure-chlorhydrat wurden in 5 cm³ konz. Salzsäure und 5 cm³ Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorgas gesättigt. Hierauf wurden während 4 Stunden unter Kühlen und Rühren Chlorgas und Stickoxyd getrennt in die Flüssigkeit geleitet; dann die

Lösung mehrmals ausgeäthert, der Äther über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Die Dichlor-propionsäure siedet konstant bei 113° und 12 mm Quecksilbersäule. Das Destillat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die erst beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt und hernach auch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fest bleibt. Sie kann durch Umkrystallisieren aus Petroläther rein erhalten werden: Zu diesem Zweck wurde sie in Petroläther durch blosses Erwärmen mit der Hand gelöst. Hierauf giesst man die klare Flüssigkeit ab und stellt dieselbe gut verschlossen in eine Kältemischung, wobei die Dichlor-propionsäure in langen dünnen Nadeln auskrystallisiert. Die Krystalle werden nun auf eine gut gekühlte Nutsche gebracht, vom Lösungsmittel möglichst rasch befreit und dann sofort im Vakuum mit vorgeschaltetem Phosphor-pentoxydrohr völlig getrocknet. Smp. 36°.

Analysen: Eine C-H-Bestimmung wurde unterlassen, da die Dichlorpropionsäure ausserordentlich hygroskopisch ist und augenblicklich an der Luft zerfließt.

Die für die Cl-Bestimmungen gemachten Einwägen wurden in einem gut verschliessbaren Wägegläschen vor dem Wägen noch einmal 1—1½ Stunden im Vakuum mit vorgelegtem Phosphor-pentoxydrohr getrocknet.

0,02109 gr Subst. gaben 0,04215 gr AgCl

0,01466 gr Subst. gaben 0,02945 gr AgCl

C₃H₄O₂Cl₂ Ber. Cl 49,61 Gef. Cl 49,44; 49,70%

Polarisation: Die Dichlor-propionsäure wurde in Wasser gelöst.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+0,34 \times 13,117}{1 \times 1 \times 0,2372} = +18,80^{\circ}.$$

Überführung der d-α, β-Dibrom-propionsäure in Glycerinsäure.

Diese wurde in derselben Art vorgenommen wie sie *Beckurts* und *Otto*¹⁾ an der inaktiven Verbindung ausgeführt haben. Die erhaltene Lösung von Glycerinsäure war sehr schwach rechts drehend. Auf Zusatz von etwas Alkali schlug das Drehungsvermögen nach links um. Zur Charakterisierung der entstandenen Glycerinsäure wurde mittelst Bleicarbonat noch das Bleisalz hergestellt, dessen Analyse allerdings, wie bei der amorphen Beschaffenheit des Produktes zu erwarten stand, nicht genau stimmte.

C₆H₁₀O₈Pb Ber. Pb 49,65% Gef. Pb 51,8%

Zürich, Chemische Laboratorium der Universität.

¹⁾ B. 18, 238 (1885).

Sur une hexahexosane retirée de l'amidon

par Amé Pictet et Paul Stricker.

(7. VIII. 24.)

R. *Jahn* et l'un de nous ont montré¹⁾ que l'amidon de pomme de terre se dépolymérise lorsqu'on le chauffe à 200° avec de la glycérine. La coloration que le mélange donne avec l'iode passe peu à peu du bleu au violet, puis au rouge, pour enfin, au bout de trois quarts d'heure environ, ne plus se produire. Si l'on chasse alors la glycérine par distillation dans le vide, on obtient comme résidu une *trihexosane* ($C_6H_{10}O_5$)₃²⁾.

La succession des colorations que l'on observe au cours de cette opération montre que la dépolymérisation de l'amidon s'effectue en plusieurs phases. Nous avons entrepris d'en étudier les produits intermédiaires, et nous nous sommes attachés tout d'abord à isoler celui qui est coloré en rouge par l'iode. Pour cela, nous avons interrompu l'opération au moment où cette coloration nous a paru la plus intense; pour éloigner la glycérine, il ne pouvait plus être question d'employer la distillation dans le vide, toute action ultérieure de la chaleur devant nécessairement achever la dépolymérisation; nous avons dû recourir à un traitement par l'alcool; ayant transvasé dans un mortier le mélange refroidi, nous l'avons trituré à plusieurs reprises avec de l'alcool à 95%, et cela jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une poudre parfaitement sèche et blanche. Cette poudre, redissoute dans l'eau, donnait avec l'iode une coloration d'un rouge un peu plus violacé que le mélange primitif; nous en avons conclu qu'elle contenait encore des traces de polymères supérieurs. Nous avons d'abord cherché l'en débarrasser par la dialyse. La solution aqueuse ayant été introduit dans un dialyseur *Graham*, nous avons constaté, au bout de quelque jours, que la majeure partie de la substance avait diffusé à travers la paroi de parchemin. Ce qui restait dans le dialyseur donnait avec l'iode une coloration d'un violet pur, ce qui avait passé à l'extérieur une coloration d'un rouge vif. L'évaporation de cette dernière solution nous fournit de nouveau une poudre blanche. Mais l'examen cryoscopique de cette substance nous montra qu'elle n'était pas encore homogène; nous obtinmes, en effet, comme poids moléculaires des valeurs comprises entre celles qui correspondent aux formules ($C_6H_{10}O_5$)₆ et ($C_6H_{10}O_5$)₃; nous avons donc probablement affaire à un mélange de ces deux corps.

¹⁾ A. *Pictet* et R. *Jahn*, *Helv.* **5**, 640 (1922).

²⁾ H. *Pringsheim* et K. *Wolfsohn* ont fait récemment (*B.* **57**, 887 [1924]) la constatation intéressante que notre trihexosane ne provient pas de l'amidon tout entier, mais seulement de l'amylopectine qui en forme les 83%.

Renonçant alors à la purification par la dialyse, nous avons essayé de séparer les substances en présence par précipitation fractionnée au moyen de l'alcool. On sait, en effet, que les polyhexosanes sont d'autant moins solubles dans l'alcool que leur poids moléculaire est plus élevé. Ce procédé nous a conduits au but; en ajoutant progressivement de l'alcool à la solution aqueuse de notre produit brut, nous avons obtenu d'abord des précipités que l'iode colorait en violet, puis d'autres qu'il colorait en rouge; enfin les derniers dépôts n'étaient plus colorés et étaient formés, ainsi que leur examen cryoscopique nous l'a montré, de trihexosane.

En reprenant les précipités donnant la coloration rouge, et en les purifiant de la même manière, nous avons fini par obtenir un produit présentant les caractères de l'homogénéité, et que l'analyse et la cryoscopie nous ont montré être une *hexahexosane* (C₆H₁₀O₅)₆.

0,1673 gr subst. ont donné 2,715 gr CO₂ et 0,0968 gr H₂O

Calculé pour C₆H₁₀O₅ C 44,42 H 6,22%

Trouvé „ 44,27 „ 6,47%

Cryoscopie: 0,5306 gr subst. — 17,38 gr H₂O — abais. 0,059°

0,5664 gr subst. — 15,38 gr H₂O — abais. 0,070°

Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₆ 972

Trouvé 958, 973

L'hexahexosane ainsi préparée est une poudre amorphe, qui se décompose vers 225° sans fondre. Elle est facilement soluble dans l'eau et insoluble dans les dissolvants organiques usuels. Elle ne réduit pas la liqueur de *Fehling*. Sa solution aqueuse est colorée, même à l'état très dilué, en rouge vif par l'iode.

Ces propriétés montrent qu'elle n'est identique, ni à l'*α*-hexamylose, ni au *β*-hexamylose de *Schardinger* et de *Pringsheim*, qui sont des orps cristallisés, peu solubles dans l'eau et que l'iode ne colore qu'en solution très concentrée. Elle s'en rapproche cependant en ce sens qu'elle est, comme eux, dépolymérisée par l'acétylation. En la chauffant avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude, nous avons obtenu le *nono-acétate de trihexosane* décrit par *Pictet* et *Jahn* (point de fusion des deux composés, ainsi que de leur mélange: 153—154°).

Nous croyons que l'hexahexosane est différente aussi de l'*achroo-dextrine II* que *Lintner* et *Kirschner*¹⁾ ont obtenue dans l'hydrolyse de l'amidon par la diastase et à laquelle ils assignent aussi la formule (C₆H₁₀O₅)₆. Cette substance n'est, en effet, pas colorée par l'iode, elle réduit la liqueur de *Fehling*, et elle fournit par l'anhydride acétique un acétate [C₆H₈O₅(C₂H₃O)₂]₆.

Nous poursuivons l'étude de l'hexahexosane.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

¹⁾ Z. ang. Ch. 36, 119 (1923).

Sur la trihexosane

par Amé Pictet et Rachel Salzmänn.

(7. VIII. 24.)

Au cours d'essais entrepris pour déterminer la constitution de la trihexosane, produit ultime de la dépolymérisation de l'amidon par la chaleur, nous avons trouvé que ce corps est attaqué par l'émulsine, et dédoublé en *glucose* et *dihexosane*.

A 1 gr. de trihexosane, dissous dans 10 cm³ d'eau, nous avons ajouté quelques gouttes d'une solution d'émulsine, fraîchement extraite des amandes amères, et nous avons maintenu le tout pendant 48 heures à la température de 40°; puis nous avons concentré la solution au bain-marie jusqu'à la consistance de sirop. En triturant ce sirop à plusieurs reprises avec de l'alcool froid, nous avons pu en retirer deux substances distinctes.

La partie soluble dans l'alcool, et qui forme presque exactement le tiers du mélange, a été caractérisée par son osazone (point de fusion 204°) et par ses autres propriétés comme étant du *glucose*.

La partie insoluble dans l'alcool a été redissoute dans l'eau. Nous avons constaté que cette solution n'est plus attaquée par l'émulsine, et qu'elle ne réduit pas la liqueur de *Fehling*. Après l'avoir concentrée de nouveau, nous y avons ajouté de l'alcool. Il se dépose alors lentement un corps cristallisé en petits prismes incolores et transparents. Purifié par de nouvelles précipitations par l'alcool, et séché à 110° dans le vide, ce corps fond à 209—210° en se décomposant.

La détermination de son poids moléculaire par cryoscopie dans l'eau nous a montré qu'il constitue une *dihexosane*.

Cryoscopie: 0,2302 gr subst. — 16,17 gr H₂O — abaiss. 0,082°

0,2770 gr subst. — 18,0 gr H₂O — abaiss. 0,088°

Poids moléculaire calculé pour (C₆H₁₀O₅)₂ 324

Trouvé 321, 323

Pouvoir rotatoire: $c = 1,584$; $l = 1$ dm; $t = 29^\circ$; $\alpha = +2,11^\circ$; $[\alpha]_D = +133,2^\circ$.

Cette dihexosane est extrêmement soluble dans l'eau et insoluble dans les dissolvants organiques. Elle attire rapidement l'humidité de l'air et s'y liquéfie. Sa saveur est fade et non sucrée.

Bien que possédant un pouvoir rotatoire très voisin de celui du diamylose obtenu par *Pringsheim*¹⁾ dans l'acétolyse du tétramylose, la dihexosane ne lui est cependant pas identique, ainsi que nous l'a montré sa comparaison avec un échantillon de diamylose que nous a obligeamment fourni M. *Karrer*. Les points de fusion sont très différents (209—210° et 280—282°), la saveur, la solubilité dans l'eau,

¹⁾ B. 45, 2533 (1912).

l'hygroscopicité ne sont pas les mêmes. Notre dihexosane est-elle en revanche identique à celle que *Pringsheim* et *Wolfsohn*¹⁾ ont obtenue récemment en chauffant l'amylose avec de la glycérine, c'est ce que de nouvelles recherches auront à décider. Nous désirons nous réserver celles de ces recherches qui porteront spécialement sur la dihexosane retirée de la trihexosane, ainsi que sur la détermination de sa constitution.

Quelle que soit, du reste, cette constitution, il nous semble ressortir dès maintenant de nos expériences que la trihexosane est une β -glucosyl-dihexosane. On peut dès lors, croyons-nous, en déduire que l'existence d'un radical glucosyle, uni au reste de la molécule par une liaison β , doit aussi être admise chez l'amidon (ou plus exactement chez l'amylopectine). C'est sans doute à la présence de ce groupe qu'est due la formation de la lévoglucosane dans la distillation de l'amidon dans le vide, ainsi que celle de l'isomaltose qui a été maintes fois observée dans l'hydrolyse de l'amidon par les ferments.

Du reste *R. Kuhn* est arrivé tout récemment²⁾ et par une voie plus directe encore, à la même conclusion, en observant que l'amidon peut être saccharifié par l'émulsine.

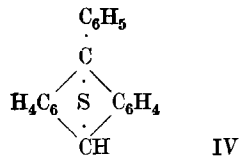
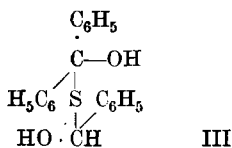
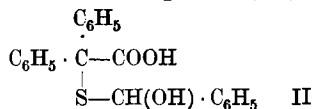
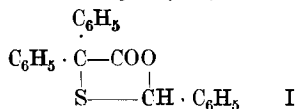
Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Schwefel als Brückenatom im Mittelring einiger Anthracen-abkömmlinge II

von A. Bistrzycki und Alfons Traub.

(18. VIII. 24.)

Lässt man auf den Benzyliden-ätherester der Thiobenzilsäure (I) — aus der Säure und Benzaldehyd erhalten — bei gewöhnlicher Temperatur konz. Schwefelsäure einwirken, so geht er zu etwa einem Drittel in Phenyl-mésothioanthracen-dihydrid (IV) über. *Bistrzycki* und *Brenken*³⁾ deuten diese merkwürdige Reaktion in der Art, dass der Ester zunächst zur entsprechenden Oxysäure (II) verseift wird, die dann Kohlenoxyd (III) und schliesslich Wasser abspaltet (IV).



¹⁾ B. 57, 890 (1924).

²⁾ H. 135, 12 (1924).

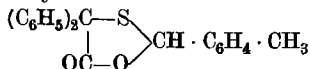
³⁾ Helv. 5, 23 (1922).

Die eingehende Untersuchung des Endproduktes stellte seine Konstitution ausser Frage.

Dieser Mesothioanthracenkörper und ein Chlorderivat desselben (aus p-Chlorbenzaldehyd) sind unseres Wissens die einzigen bisher bekannten Verbindungen, in denen Schwefel als Brückenatom eines Ringes nachgewiesen worden ist. Es schien uns daher der Mühe wert, diese völlig neue Körperklasse näher zu studieren und zwar zunächst weitere Vertreter dieser Gruppe aus substituierten Benzaldehyden darzustellen, um den Geltungsbereich ihres eigenartigen Bildungsvorganges und den eventuellen Einfluss verschiedener Substituenten festzustellen. Zugleich sollte versucht werden, Bedingungen aufzufinden, welche diese Verbindungen leichter als bisher zugänglich machten. Auch sollte der Konstitutionsbeweis durch Wiederholung an einem weiteren Gliede der Gruppe (dem Produkte aus p-Toluylaldehyd) geprüft werden.

Thiobenzilsäure und p-Toluylaldehyd:

p-Methylbenzyliden-thiobenzilsäure-ätherester,



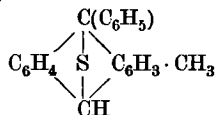
Leitet man in eine etwa 45° warme Lösung von 10 gr p-Toluylaldehyd (1 Mol.) und 20,3 gr Thiobenzilsäure (1 Mol.) in 70 cm³ Eisessig trockenen Chlorwasserstoff etwa 1½ Stunden ein, so färbt sich die anfangs gelbliche Lösung bräunlich. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich aus ihr ein bald erstarrendes Öl ab, das abgesaugt und mit verdünnter Sodalösung verrieben wird. Der entstandene Ätherester hinterbleibt in fast theoretischer Ausbeute (27,5 gr).

Er krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Smp. 100—100,5°. Leicht löslich in kaltem Benzol oder kochendem Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Alkohol oder Äther.

0,1570 gr Subst. gaben 0,4371 gr CO₂ und 0,0752 gr H₂O

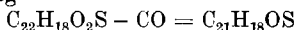
$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$	Ber. C 76,25	H 5,23%
	Gef. „ 75,93	„ 5,32%

2-Methyl-9-phenyl-mesothioanthracen-9,10-dihydrid.



Der vorstehend beschriebene, staubfein gepulverte Ätherester wird grammweise mit je 15—20 cm³ konz. Schwefelsäure (D = 1,84) übergossen und das Gemisch so lange kräftig umgerührt, bis starke Kohlenoxydentwicklung¹⁾ auftritt.

¹⁾ Ein quantitativer Versuch (vergl. Helv. 5, 22, Anm. 1) lieferte fast genau ein Drittel der nach der Gleichung



berechneten Menge.

0,2735 gr Subst. gaben 7,2 cm³ feuchtes CO (16°; 712 mm)

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S} - \text{CO}$	Ber. CO 8,08%	Gef. CO 2,87%
--	---------------	---------------

Dabei geht die Substanz in Lösung zunächst mit gelber Farbe, die schnell in Orangerot und hierauf in ein tiefes violettstichiges Rot übergeht. Nach einigen Minuten tritt ein schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Die etwas trüben schwefelsauren Lösungen werden nach eintägigem Stehen in Wasser filtriert und zwar derart, dass man je zehn einzelne Lösungen nacheinander, durch denselben Trichter (über Glaswatte) in ungefähr 600 cm³ Wasser filtriert, indem man das wässrig-schwefelsaure Filtrat sich auf etwa 60—70° (jedoch nicht höher) erwärmen lässt. Dabei scheidet sich ein Produkt in anfangs gelben Wolken aus, die sich immer dunkler, schliesslich schwarz-grün färben. Bei etwa eintägigem Stehen bildet sich auf dem Filtrat eine dicke, schwarz-grüne Kruste, die dann abgehoben und mit konz. Ammoniakwasser so lange kräftig verrührt wird, bis man eine gelbe Suspension erhält. Nun setzt man unter Umrühren Aceton hinzu, bis sich gelbe Flocken ausscheiden, die sich leicht absaugen lassen und auf Ton getrocknet werden. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 0,28 gr aus je einem Gramm Ätherester = $\frac{1}{3}$ der Theorie.

Aus seiner tief braunen Lösung in warmem Aceton scheiden sich nach etwa eintägigem Stehen gelbe, zu Büscheln vereinigte Krystalle aus, die abfiltriert und nochmals aus Aceton und hierauf mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert werden. So erhält man grünstichig-gelbe Nadelchen vom Smp. 99,5—100,5° und zwar 0,16 gr reine Substanz aus je 1 gr Ätherester. Diese Ausbeute ist noch erheblich geringer als bei dem analogen Produkt von *Bistrzycki* und *Brenken* (bis zu 0,28 gr), doch scheint uns unsere Arbeitsweise weniger umständlich.

Auch in dem vorliegenden Falle lässt sich eine grössere Menge Substanz nicht dadurch gewinnen, dass man grössere Mengen des Ätheresters auf einmal in konz. Schwefelsäure löst. Es würde die absolute Menge des Produktes dadurch nicht wesentlich gesteigert werden. Analoges geben *Bistrzycki* und *Brenken* auch für das Phenyl-mesothioanthracen-dihydrid an. Man darf nur je ein Gramm Ätherester auf einmal in der Schwefelsäure lösen. Um die für diese Untersuchungen notwendigen Mengen Substanz zu erhalten, wurde 300 mal je 1 Gramm Ätherester in der genannten Weise verarbeitet.

Die Analyse stimmt auf das erwartete Methyl-phenyl-mesothioanthracen-dihydrid. Die Stellung der CH₃-Gruppe ergibt sich aus dem Bildungsschema.

0,1847 gr Subst.	gaben 0,5660 gr CO ₂ und 0,0937 gr H ₂ O	
0,1658 gr Subst.	gaben 0,1282 gr BaSO ₄	
C ₂₁ H ₁₆ S	Ber. C 83,94	H 5,37 S 10,68%
	Gef. „ 83,57	„ 5,62 „ 10,61%

Die Verbindung ist in der Hitze sehr leicht löslich in Ligroin oder Eisessig, ebenso in kaltem Benzol, ziemlich leicht in warmem Aceton, mässig in kochendem absoluten Äthylalkohol, sehr schwer in siedendem Methylalkohol. Alle Lösungen fluorescieren

gelbgrün. Von kalter konz. Schwefelsäure wird die Verbindung mit grünstichig-gelber Farbe aufgenommen, die beim Erhitzen eine schwach rötlich-braune Nuance annimmt.

Bei 5-stündigem Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung blieb der Mesothiokörper unverändert, desgleichen bei 3-stündigem Kochen mit einer etwa 10-proz. alkoholischen Natronlauge. Diese Versuche sprechen durchaus für die angenommene Bindung des Schwefels als Ringglied. Würde er in Form der Thioketogruppe $>CS$ vorliegen, wie z. B. im Xanthion¹⁾, so wäre er unter den genannten Bedingungen sicherlich abgespalten worden. Aus dem acetonisch-ammoniakalischen Filtrat von der Verarbeitung der oben erwähnten Kruste lässt sich durch Übersättigen mit Salzsäure ein schmutzig graugrüner Niederschlag ausfällen, der bisher leider nicht charakterisiert werden konnte.

Da das Phenyl-mesothioanthracen-dihydrid bei der Destillation über Zinkstaub Phenylanthracen ergeben hatte, war zu erwarten, dass das oben beschriebene Produkt das 2-Methyl-9-phenyl-anthracen liefern würde. Entsprechende Versuche, bei denen der Zinkstaub zunächst nur mässig erhitzt wurde, führten indessen nur zu öligen Destillaten, aus denen sich kein krystallisiertes Produkt isolieren liess, auch dann, wenn die Destillation im Wasserstoffstrom vorgenommen worden war. Erst als der Zinkstaub zu starker Rotglut erhitzt wurde, gelang es, ein festes Destillat zu erhalten, weisse Blättchen neben gelblich bis braun gefärbten Produkten. Die aus 16 mal 0,5 gr Methyl-phenyl-mesothioanthracen-dihydrid erhaltenen Destillate wurden vereinigt, mit kaltem Alkohol mehrmals verrieben und der gelbliche Rückstand aus Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, drei- bis viermal krystallisiert. So gewann man 0,15 gr schwach gelblich gefärbte Blättchen, die nach geringem Erweichen bei 199—200° schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch nach der Sublimation beibehielten. Den gleichen Schmelzpunkt hat *C. Liebermann*²⁾ für das β -Methylanthracen angegeben, das er mit *Otto Fischer* bei der Destillation von Chrysophansäure über glühenden Zinkstaub erhalten hatte.

Die Löslichkeitsverhältnisse unseres Präparates stimmen mit den Angaben von *Weiler*³⁾ für β -Methylanthracen überein. Eine weitere Charakterisierung unserer Verbindung war bei ihrer kleinen Menge nicht durchführbar.

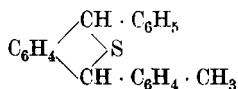
Dass das erwartete 2-Methyl-9-phenyl-anthracen nicht erhalten worden war, dürfte darauf beruhen, dass die Destillation über Zinkstaub bei wesentlich höherer Temperatur vorgenommen werden musste, als sie *Bistrzycki* und *Brenken* angewandt hatten. Dabei dürfte die Phenylgruppe abgespalten worden sein.

¹⁾ *R. Meyer* und *Szanecki*, B. **33**, 2580 (1900).

²⁾ *C. Liebermann*, A. **183**, 170 (1876).

³⁾ B. **7**, 1186 (1874).

*1-Phenyl-3-(p-tolyl)-thiophthalan*¹⁾
 [α -Phenyl- β -(p-tolyl)-o-xylylsulfid],



In Analogie zum Phenyl-mesothioanthracen-dihydrid, das bei mässiger Reduktion 1,3-Diphenyl-thiophthalan geliefert hatte, sollte der vorliegende Mesothiokörper ein Phenyl-p-tolyl-thiophthalan ergeben. Das ist in der Tat der Fall, wenn man 1 gr des Mesothioderivates in 25 cm³ Eisessig löst, mit 10 gr geraspelttem Zink versetzt und die Lösung unter allmählichem Zusatz von 6—8 cm³ rauchender Salzsäure am Rückflusskühler bis zur fast vollständigen Entfärbung (etwa 1½ Stunden) kocht. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten, oder auf vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen Wasser, seidenglänzende Nadelchen (0,7 gr) ab. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 103—104⁰.

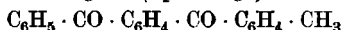
0,1624 gr Subst. gaben 0,4975 gr CO₂ und 0,0911 gr H₂O

0,1357 gr Subst. gaben 0,1062 gr BaSO₄

C ₂₁ H ₁₆ S	Ber. C 83,38	H 6,00	S 10,61%
	Gef. „ 83,54	„ 6,30	„ 10,76%

Dass die Reduktion den Mesothiokörper nicht etwa in ein Mercaptan übergeführt hat, ergibt sich daraus, dass das Produkt durch alkoholische Jodlösung nicht verändert wird.

1-Benzoyl-2-(p-tolyl)-benzol,



Bistrzycki und *Brenken* hatten die Oxydation ihres Phenyl-mesothioderivates mit Hilfe einer Lösung von Perhydrol in Eisessig durchgeführt. Im vorliegenden Falle bewährte sich dieses Verfahren nicht, sondern lieferte harzige Produkte. Dagegen gelang die gewünschte Oxydation, als zur siedend heissen Lösung von 1 gr Methyl-phenyl-mesothio-anthracen-dihydrid in 100 cm³ Eisessig tropfenweise 14—16 cm³ einer 4-proz. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat so lange hinzugesetzt wurden, bis die gelblich-grüne Färbung verschwunden war. Wurde die erkaltete Lösung allmählich mit Wasser versetzt, so schied sich ein etwas gelblich gefärbter Niederschlag aus, der nach drei- bis viermaliger Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in farblose Prismen überging, die bei 143—144,5⁰ schmolzen.

0,1522 gr Subst. gaben 0,4672 gr CO₂ und 0,0764 gr H₂O

C ₂₁ H ₁₆ O ₂	Ber. C 83,96	H 5,37%
	Gef. „ 83,72	„ 5,64%

Das gleiche Diketon haben *Guyot* und *Valette*²⁾, ausgehend vom p-Tolylphtalid, dargestellt. Wir verdanken der Güte des Herrn Prof.

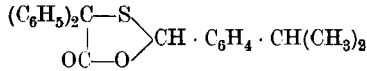
¹⁾ Zur Bezifferung vergl. *Meyer-Jacobson*, Lehrbuch II, 3, 35.

²⁾ A. Ch. Ph. [8], 23, 368ff. (1911); vergl. auch *L. Gresly*, A. 234, 235 (1886).

Dr. *Guyot* eine prächtig krystallisierte Probe seines Präparates, die sich mit dem unsern in jeder Hinsicht als identisch erwies. Eine Mischung beider Proben schmolz ebenfalls bei der genannten Temperatur.

Thiobenzilsäure und Cuminol:

Thiobenzilsäure-p-isopropylbenzyliden-ätherester;



In ganz ähnlicher Weise, wie aus p-Toluyaldehyd, lässt sich aus Cuminol (3,0 gr) und Thiobenzilsäure (4,8 gr) der entsprechende Ätherester gewinnen; doch empfiehlt es sich, eine geringere Menge Eisessig hinzuzusetzen (3 cm³) und das Salzsäuregas nur 45 Minuten lang einzuleiten, wobei das Gemisch schliesslich fast schwarz wird. Beim Ein-giessen desselben in Wasser scheidet sich ein Öl aus, das bald erstarrt und in der eingangs angegebenen Weise weiter verarbeitet wird. Aus-beute 7,2 gr = 83% der Theorie. Der Ätherester krystallisiert aus Propylalkohol + Wasser in farblosen, langen, schmalen Prismen vom Smp. 100—100,5°.

Leicht löslich in kaltem Benzol oder Äther sowie in siedendem Eisessig oder Alkohol.

0,2120 gr Subst. gaben 0,5988 gr CO₂ und 0,1165 gr H₂O

0,1685 gr Subst. gaben 0,1040 gr BaSO₄

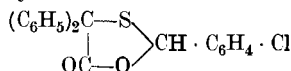
C₂₄H₂₂O₂S Ber. C 76,95 H 5,92 S 8,56%

Gef. „ 77,03 „ 6,17 „ 8,27%

Kalte konz. Schwefelsäure löst die Verbindung anfänglich mit grünstichig-gelber Farbe, die bald in Hellrot übergeht unter schwacher Gasentwicklung. Giesst man diese Lösung in kaltes Wasser, so scheidet sich ein gelblich-grüner Niederschlag aus, der sehr wahrscheinlich das gesuchte Mesothioanthracenderivat enthält; doch gelang es bisher nicht, das letztere in reinem Zustand zu isolieren. Erfolgreicher waren die Versuche mit Chlorbenzaldehyden.

Thiobenzilsäure und o-Chlorbenzaldehyd:

o-Chlorbenzyliden-thiobenzilsäure-ätherester;



Wird in eine Lösung von o-Chlorbenzaldehyd (2 gr) und Thiobenzil-säure (3,5 gr) in Eisessig (8 cm³) bei 40° Chlorwasserstoff eingeleitet, so erstarrt schon nach 15 Minuten der Inhalt des Kölbchens fast voll-ständig. Das fast quantitativ erhaltene Rohprodukt wird abgesaugt und wie in den vorigen Fällen weiterverarbeitet.

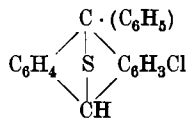
Es krystallisiert aus Alkohol + Wasser in farblosen Prismen vom Smp. 105,5°. Leicht löslich in kaltem Benzol sowie in kochendem Ligroin oder Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol.

0,1960 gr Subst. gaben 0,4954 gr CO₂ und 0,0745 gr H₂O

C₂₁H₁₅O₂ClS Ber. C 68,73 H 4,12%

Gef. „ 68,72 „ 4,21%

9-Phenyl-4-chlor-mesothioanthracen-9,10-dihydrid;



Die Überführung des chlorierten Ätheresters in den entsprechenden Mesothioanthracenabkömmling erfolgte so, wie für den methylierten Ätherester oben angegeben. Die erhaltene tief violettstichig-rot gefärbte schwefelsaure Lösung ergab beim Filtrieren in Wasser (ohne Abkühlung) gelblich-grüne Flocken, die abfiltriert und mit Wasser ausgekocht wurden, wobei sie in ein sandiges Pulver übergingen. Es wurde auf Ton getrocknet und mit Aceton wiederholt ausgekocht. Lässt man die dunkelbraune acetonische Lösung langsam zum grössten Teile verdunsten, so scheiden sich derbe Prismen aus (0,23 gr pro Gramm des Ätheresters), die nochmals in Aceton gelöst werden. Aus der nunmehr nur schwach gelblich gefärbten, grün fluorescierenden Lösung krystallisieren bei teilweisem Verdunsten des Acetons schwach grüne Prismen, die, schliesslich 2—3 mal aus einem Gemisch von Eisessig + Alkohol + Wasser umkrystallisiert, bei 89° schmelzen.

Diese Krystalle weisen eine starke Tribolumineszenz auf. Zerdrückt man sie in einem dunkeln Raume in einem Glasmörser, oder besser, zerreibt man sie zwischen einseitig mattierten Glasplatten, so strahlen sie ein bläulich-weisses Licht (Funken) aus.

0,1547 gr Subst. gaben 0,4240 gr CO₂ und 0,0599 gr H₂O

0,1672 gr Subst. gaben 0,0819 gr AgCl

0,1306 gr Subst. gaben 0,0939 gr BaSO₄

C₂₀H₁₃ClS Ber. C 74,85 H 4,09 Cl 11,06 S 10,00%

Gef. „ 74,75 „ 4,35 „ 11,20 „ 9,87%

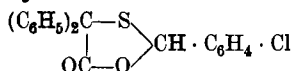
Die Stellung des Chloratoms folgt wiederum aus dem angenommenen Bildungsschema.

Leicht löslich in kaltem Benzol oder heissem Ligroin, ziemlich leicht in kochendem Eisessig, mässig in Äthylalkohol, schwer löslich in Methylalkohol. Alle Lösungen fluorescieren grün mit schwach bläulicher Nuance. Die Lösung der Verbindung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte hellgelb und wird beim Erhitzen rotstichig braun.

Als der vorliegende Mesothiokörper mit etwa 12-proz. alkoholisch-wässrigem Ammoniak zwei Stunden im Rohr auf 220—230° erhitzt wurde, gab er weder Schwefel noch Chlor ab, was wiederum als Beweis dafür betrachtet werden darf, dass der Schwefel nicht als Thioketogruppe vorliegt.

Thiobenzilsäure und m-Chlorbenzaldehyd:

m-Chlorbenzyliden-thiobenzilsäure-ätherester;



Darstellung wie die des o-Chlorätheresters; doch ist ein längeres (2-stündiges) Einleiten des Salzsäuregases zweckmässig. Ausbeute fast

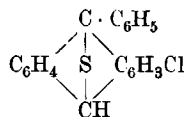
quantitativ. Das Rohprodukt krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die oft zu Büscheln vereinigt sind und bei 83—84° schmelzen.

Leicht löslich in kaltem Benzol sowie in heissem Eisessig oder Aceton oder Alkohol.

0,1679 gr Subst. gaben 0,4222 gr CO₂ und 0,0687 gr H₂O

C ₂₁ H ₁₅ O ₂ S	Ber. C 68,73	H 4,12%
	Gef. „ 68,58	„ 4,54%

9-Phenyl-3-chlor-mesothioanthracen-9,10-dihydrid;



Darstellung wie die des 4-Chlorderivates. Die zunächst ausgeschiedenen gelblich-grünen Flocken werden auf Ton getrocknet und so lange mit Wasser gekocht, bis der üble Geruch der entweichenden Dämpfe fast vollständig verschwunden ist. Man erhält so ein bräunliches Öl, das von der darüberstehenden Suspension getrennt und mit öfters erneuertem Wasser digeriert wird, bis es fast vollständig erstarrt. Es wird dann auf porösem Ton getrocknet und in Aceton gelöst. Bei teilweisem Verdunsten des letztern scheiden sich gelbe Krystalle aus (0,21 gr pro Gramm Ätherester), die aus Aceton + Wasser umkrystallisiert werden. Dabei erhält man entweder rhombenförmige Täfelchen oder feine Nadelchen, bisweilen beide nebeneinander. Beide Formen schmelzen bei 102—103,5°, auch in Mischung.

Leicht löslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Aceton oder Ligroin, mässig in heissem Alkohol, aber auffallenderweise sehr schwer löslich in kochendem Methylalkohol. Alle diese Lösungen fluorescieren gelblichgrün und zwar bedeutend intensiver als die des 4-Chlorisomeren, jedoch nicht so stark wie die des p-Toluylderivates. Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht.

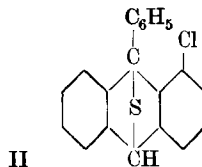
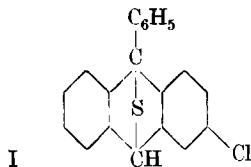
0,1728 gr Subst. gaben 0,4722 gr CO₂ und 0,0698 gr H₂O

0,1487 gr Subst. gaben 0,0670 gr AgCl

0,1556 gr Subst. gaben 0,1151 gr BaSO₄

C ₂₀ H ₁₃ ClS	Ber. C 74,85	H 4,09	Cl 11,06	S 10,00%
	Gef. „ 74,53	„ 4,54	„ 11,14	„ 10,15%

In diesem Falle lässt das Bildungsschema zwei Möglichkeiten für die Konstitution des Körpers zu, von denen wir II für weniger wahrscheinlich halten als I. Die Formel II stellt nämlich in bezug auf den



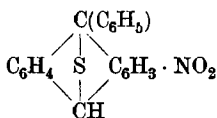
chlorierten Benzolkern ein 1,2,3-Derivat vor, und bekanntlich bilden sich vizinale Triderivate im allgemeinen nicht leicht, zumal wenn,

wie hier, die Möglichkeit der Entstehung eines asymmetrischen Derivates gegeben ist.

Den p-Chlorätherester und den zugehörigen Mesothioanthracenkörper haben bereits *Bistrzycki* und *Brenken*¹⁾ beschrieben.

Auch o- und m-Nitrobenzaldehyd haben die Genannten mit Thiobenzilsäure vereinigt. Einige Versuche, aus dem Produkte der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf den o-Nitroätherester den entsprechenden Mesothiokörper zu isolieren, waren bisher erfolglos. Dagegen gelang dies bei dem m-Nitroätherester.

9-Phenyl-3-nitro-mesothioanthracen-9,10-dihydrid.

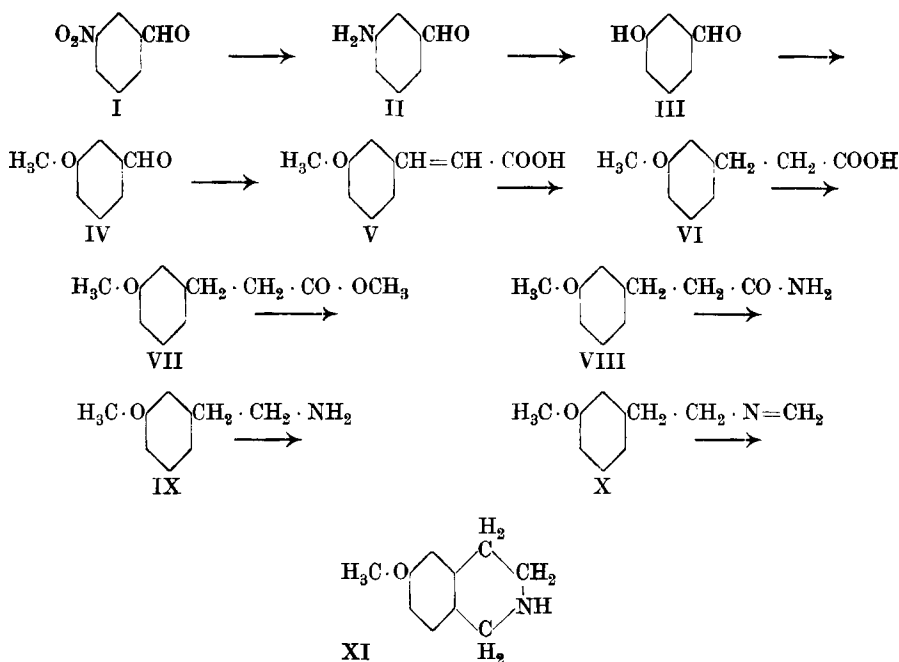


Die Lösung des m-Nitroätheresters in konz. Schwefelsäure — erhalten wie beim p-Toluylderivat beschrieben — ergab beim Eingiessen in Wasser einen Niederschlag, der abfiltriert, mit konz. Ammoniakwasser verrieben und auf Ton getrocknet wurde; sodann wurde er wiederholt mit Tetrachlormethan ausgekocht. Der grösste Teil des Rohproduktes blieb dabei ungelöst und konnte bisher nicht näher charakterisiert werden. Aus dem bräunlich-gelben Filtrat wurde das Tetrachlormethan abdestilliert und das hinterbleibende rot-braune Öl mit heissem Aceton aufgenommen. Diese Lösung wurde filtriert und so lange in einem offenen Kölbchen stehen gelassen, bis sich ein orangefarbiger Niederschlag (0,15 gr) ausschied, der mehrmals, mit grossen Verlusten, aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Feine orangefarbige Nadelchen, in der Hitze sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Tetrachlormethan oder Benzol. Die benzolische Lösung ist gelb gefärbt, während die gesättigte, aber erheblich minder konzentrierte alkoholische Lösung intensiver und zwar bräunlich-gelb gefärbt ist. Die Lösung in Aceton ist grünstichig gelb. Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, schwach grünstichiger Farbe. Einen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht. Erhitzt man sie langsam im Schwefelsäurebade, so färbt sie sich bei 137—138° dunkler und schmilzt dann bei 151°. Wird dagegen das Röhrchen mit der Substanz in ein Bad von 135° getaucht und rasch weiter erhitzt, so schmilzt jene wider Erwarten erheblich tiefer, z. B. schon bei 142°, jedoch nicht konstant.

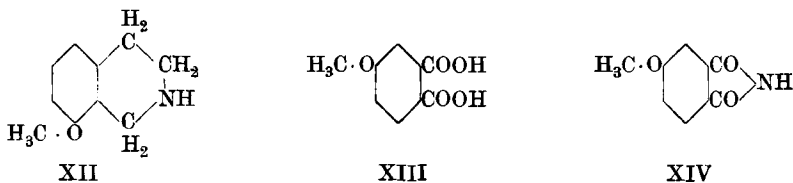
0,1662 gr Subst.	gaben 0,4411 gr CO ₂	und 0,0651 gr H ₂ O
0,1861 gr Subst.	gaben 7,4 cm ³ N ₂	(23°; 711 mm)
0,1570 gr Subst.	gaben 0,1101 gr BaSO ₄	
C ₂₀ H ₁₃ O ₂ NS	Ber. C 72,46	H 4,22 S 9,68 N 4,22%
	Gef. „ 72,38	„ 4,40 „ 9,63 „ 4,18%

Auch für dieses Derivat sind zwei Formeln in Betracht zu ziehen wie für den analogen Chlorabkömmling. Die geringe zur Verfügung stehende Menge des Nitroproduktes gestattete seine Reduktion zum Aminoderivat bis jetzt nicht.

¹⁾ *Helv.* **3**, 458 (1920) und **5**, 27 (1922).



J'ai admis a priori la formule XI pour la nouvelle base isoquinoléique. La cyclisation du dérivé méthylénique X aurait cependant aussi pu conduire — chose peu probable il est vrai — au composé XII.



La question a été tranchée par l'oxydation. En effet l'acide XIII et l'imide XIV que j'ai obtenus, et que j'ai pu identifier, ne pouvaient provenir que d'une substance dont la constitution correspond à la formule XI.

L'excellent rendement obtenu lors de la synthèse de XI à partir de X peut être comparé à celui que *P. Fritsch*¹⁾ cite à l'occasion de la préparation de la 7-oxy-isoquinoléine et de ses dérivés alcoylés à partir des benzal-acétalamines correspondantes. Il est à remarquer que dans les deux cas la chaîne latérale vient se souder au noyau benzénique en position „para“ par rapport au substituant. La facilité avec laquelle ce genre de condensation s'opère, confirme une fois de plus la règle bien connue à ce sujet.

¹⁾ A. 286, 1 (1895).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Aldéhyde 3-méthoxy-benzoïque IV.

L'aldéhyde 3-nitro-benzoïque I, préparée selon les indications de *F. Tiemann* et *R. Ludwig*¹⁾, a été réduite en aldéhyde 3-amino-benzoïque à l'aide d'hydrosulfite de sodium²⁾. Ce procédé fournit une solution chlorhydrique de II que l'on peut utiliser sans autre pour la diazotation. On décompose le diazoïque aussi lentement que possible, afin d'éviter la formation d'une trop grande quantité de matière résineuse. L'aldéhyde 3-oxo-benzoïque III résultant de ces opérations fond à 104°—105°.

Le rendement à partir de l'aldéhyde nitrée est d'environ 40% de la théorie.

Le sulfate de méthyle permet de transformer l'aldéhyde III en aldéhyde 3-méthoxy-benzoïque IV³⁾ qui bout entre 109° et 110° sous 12 mm.

Acide 3-méthoxy-cinnamique V⁴⁾.

J'ai constaté que le rendement de cette préparation peut être augmenté jusqu'à 85% de la théorie en prolongeant la durée du chauffage au-delà du triple du temps indiqué dans la littérature. Point de fusion 117—118°.

Acide β -[3-méthoxyphényl]-propionique VI.

La réduction de l'acide V en acide VI réussit très bien avec un amalgame de sodium à 4%. Le rendement atteint alors 96%. Plusieurs fois recristallisé dans l'eau, l'acide 3-méthoxyphényl-propionique fond à 50°⁵⁾.

β -[3-Méthoxyphényl]-propionate de méthyle VII.

Cet éther-sel s'obtient normalement. C'est un liquide incolore, à odeur étherée très faible. Lorsqu'il est très pur, on arrive à le faire cristalliser.

Point de fusion 29—30°, point d'ébullition 150—152° sous 14 mm.

0,1957 gr subst.	ont donné 0,4846 gr CO ₂	et 0,1297 gr H ₂ O
0,1382 gr subst.	ont donné 0,3432 gr CO ₂	et 0,0925 gr H ₂ O
Calculé pour C ₁₁ H ₁₄ O ₃	C 68,00	H 7,27%
Trouvé	„ 67,76; 67,75	„ 7,44; 7,49%

β -[3-Méthoxyphényl]-propionamide VIII.

L'amide VIII peut être préparée en passant par le chlorure de l'acide VI, mais le procédé suivant donne de meilleurs résultats.

¹⁾ B. 15, 2045 (1882).

²⁾ D.R.P. 218364; Frdl. 10, 162 (1910—1912).

³⁾ *Th. Curtius*, J. pr. [2] 85, 423 (1912); *Th. Posner*, J. pr. [2] 82, 431 (1910).

⁴⁾ *H. Bauer*, *P. Vogel*, J. pr. [2] 88, 430 (1913).

⁵⁾ *F. Tiemann*, *R. Ludwig*, B. 15, 2051 (1882).

On agite 50 gr. d'éther méthylique VII avec 650 cm³ d'une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque. Lorsque l'huile a disparu entièrement, on évapore toute la solution à sec au bain-marie. Le résidu est purifié par distillation dans le vide. L'amide se présente sous la forme d'aiguilles incolores qui fondent à 56°. Elle bout entre 218° et 219° sous 9 mm. Rendement: 45,2 gr. = 98%.

0,1551 gr subst. ont donné 0,3795 gr CO₂ et 0,1028 gr H₂O

0,1100 gr subst. ont donné 7,85 cm³ N₂ (19°; 724 mm)

Calculé pour C₁₀H₁₃O₂N C 67,00 H 7,31 N 7,82%

Trouvé „ 66,75 „ 7,41 „ 7,95%

β-[3-Méthoxyphényl]-éthylamine IX.

54 gr. de l'amide VIII finement divisée sont suspendus dans 600 cm³ d'eau. Ce mélange est ajouté rapidement à une solution d'hypobromite de potassium fraîchement préparée à partir de 52 gr. de brome et de 500 gr. d'une solution de potasse caustique à 25%. L'amide se dissout de suite et lorsqu'on a chauffé une heure et demie à 60°, la nouvelle base surnage la solution alcaline à l'état d'une huile brune. On extrait par l'éther et on purifie par distillation dans le vide. Rendement: 28,1 gr. = 61%.

La *β*-[3-méthoxyphényl]-éthylamine est une base forte, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et le chloroforme. Au contact de l'air apparaissent les prismes incolores d'un carbonate. Elle bout entre 122° et 123° sous 7 mm et entre 247° et 248° sous 738 mm.

0,1321 gr subst. ont donné 0,3453 gr CO₂ et 0,1031 gr H₂O

0,1390 gr subst. ont donné 11,2 cm³ N₂ (15°; 744 mm)

Calculé pour C₉H₁₃ON C 71,47 H 8,67 N 9,27%

Trouvé „ 71,31 „ 8,73 „ 9,35%

Le chlorhydrate est hygroscopique. Son point de fusion est 145°—146°.

Lorsqu'on ajoute une solution de picrate de sodium à celle du chlorhydrate, le picrate de la base se précipite à l'état pâteux. Si l'on redissout ce précipité dans l'eau bouillante, de belles aiguilles jaunes se déposent ensuite par refroidissement. Point de fusion 134°.

Le chloroplatinate fond avec décomposition à 204—205°.

Méthylène-β-[3-méthoxyphényl]-éthylamine X.

A. Pictet et Th. Spengler¹⁾ ont préparé la tétrahydro-isoquinoléine directement à partir de la *β*-phényléthylamine à l'aide du méthylal. En appliquant cette méthode à la base IX on obtient cependant un produit amorphe et de nature très complexe qui ressemble à celui qui résulte de l'action du même réactif sur l'homopipéronylamine²⁾. L'aldéhyde formique réagit par contre en donnant un dérivé méthylénique qu'on peut transformer aisément en base isoquinoléique.

¹⁾ B. 44, 2030 (1911).

²⁾ H. Decker, P. Becker, A. 395, 342 (1912).

Le dérivé méthylénique X se prépare comme suit: 25 gr. d'une solution d'aldéhyde formique à 20% sont introduits goutte à goutte et en agitant continuellement dans 24,5 gr. de β -[3-méthoxyphényl]-éthylamine. Le mélange, d'abord homogène et limpide, s'échauffe sensiblement. Il finit par se troubler et par se séparer en une huile et un liquide aqueux. La réaction est terminée après une heure de chauffage au bain-marie. On reprend l'huile par du benzène et on lave la solution benzénique avec de l'eau. Après distillation du benzène on obtient une huile incolore et très visqueuse. Rendement quantitatif.

6-Méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-isoquinoléine XI.

26,5 gr. du dérivé méthylénique X sont dissous dans 32 gr. d'acide chlorhydrique à 20%. Lorsqu'on évapore cette solution au bain-marie, des cristaux apparaissent bientôt sur les bords de la capsule. C'est le chlorhydrate de la base isoquinoléique. Le sel brut, obtenu par évaporation à sec, peut servir sans autre. On le dissout dans peu d'eau et on ajoute, en refroidissant, une solution concentrée de potasse caustique. La base mise en liberté vient surnager. On peut la reprendre par de l'éther. La distillation dans le vide fournit un produit pur. Rendement à partir de 24,5 gr. de β -[3-méthoxyphényl]-éthylamine: 21,3 gr. = 80%.

La 6-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-isoquinoléine bout entre 143° et 144° sous 6 mm. Lorsqu'on essaie de la distiller à la pression ordinaire, la plus grande partie se décompose en se transformant en une huile rouge, très visqueuse. Il n'y a qu'une petite quantité de la substance qui passe entre 279° et 281° sous 738 mm.

Le nouveau dérivé isoquinoléique est une base forte qui attire l'anhydride carbonique de l'air pour donner un carbonate cristallisé. Cette base est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et le chloroforme.

0,1374 gr subst. ont donné 0,3702 gr CO₂ et 0,1024 gr H₂O

0,1314 gr subst. ont donné 9,8 cm³ N₂ (15°; 742 mm)

Calculé pour C₁₀H₁₃ON C 73,57 H 8,03 N 8,59%

Trouvé „ 73,50 „ 8,34 „ 8,63%

Le chlorhydrate cristallise en aiguilles plates et incolores, fondant à 233—234°.

Le picrate, préparé comme celui de l'amine IX, se présente sous la forme de belles aiguilles jaunes qui fondent en se décomposant entre 173° et 174°.

Le chloroplatinate est de couleur rouge-orange et fond à 198°.

La nitrosamine est une huile jaune qui donne la réaction de *Liebermann* avec une belle coloration bleue.

En oxydant la 6-méthoxy-1,2,3,4-tétrahydro-isoquinoléine en milieu alcalin avec du permanganate de potassium, on peut isoler une petite quantité d'un acide difficile à séparer des impuretés qui l'accompagnent. Il ne renferme pas d'azote et sa solution aqueuse donne avec le chlorure

ferrique une coloration jaune qui se transforme bientôt en un précipité de même couleur. Son point de fusion est difficile à déterminer à cause de la formation d'un anhydride que l'on obtient mieux en chauffant l'acide pendant quelque temps à environ 170—180°. Cet anhydride se laisse purifier par recristallisation dans l'acide acétique. Il fond alors à 98°, ce qui démontre qu'il constitue l'anhydride de l'acide 4-méthoxy-1,2-benzène-dicarbonique XIII¹⁾. Pour l'acide lui-même, j'ai observé un point de fusion de 170°.

Mais le principal produit d'oxydation se trouve mélangé au peroxyde de manganèse. On peut l'en séparer par extraction à l'alcool bouillant. Cette substance, qui n'est autre chose que l'imide XIV de l'acide mentionné ci-dessus, fond à 231°, chiffre qui est un peu supérieur à celui qu'indique la littérature.

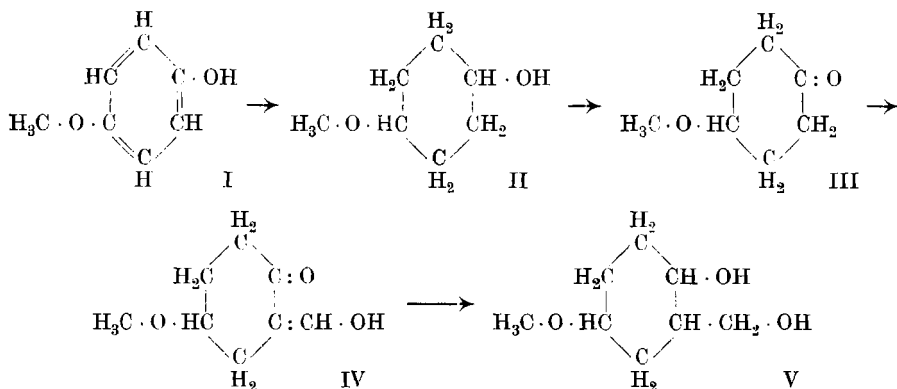
Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Sur le 2-oxy-5-méthoxy-cyclohexylcarbinol

par Louis Helfer.

(20. VIII. 24.)

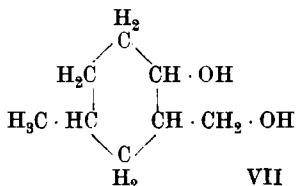
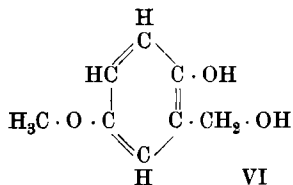
Au cours de mes essais de synthèse des hydro-isoquinoléines, j'ai eu l'occasion d'effectuer celle du 2-oxy-5-méthoxy-cyclohexylcarbinol V à partir de l'éther monométhylique de l'hydroquinone I. Ce nouveau composé hydroaromatique prend naissance comme suit :



Lorsqu'on hydrogène, en présence de noir de platine, l'alcool phénolique VI qui se forme par condensation de l'aldéhyde formique avec l'éther I, on obtient divers produits. Ceux-ci proviennent de ce que

¹⁾ W. H. Bentley, *Ch. Weizmann, Soc.* **91**, 103 (1907).

l'hydrogénation du noyau benzénique est accompagnée, suivant les conditions, d'une élimination plus ou moins complète de l'hydroxyle et du méthoxye.



Des essais parallèles à la synthèse du carbinol V m'ont conduit au 2-oxy-5-méthyl-cyclohexylcarbinol VII.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Ether monométhylique de l'hydroquinone I.

Lorsqu'il s'agit de préparer une quantité un peu considérable de cet éther, les indications de *Fr. Ullmann*¹⁾ doivent être légèrement modifiées. Voici comment j'ai obtenu le meilleur rendement :

110 gr. d'hydroquinone sont dissous dans une solution de 100 gr. de soude caustique dans 600 cm³ d'eau. Après addition de 100 cm³ de sulfate de méthyle, cette solution est agitée pendant deux heures en vase clos. On filtre ensuite pour séparer la liqueur alcaline de l'éther diméthylique et on acidule avec de l'acide chlorhydrique. Le dérivé monométhylé apparaît alors sous la forme d'une huile brune; on reprend celle-ci par du benzène, dans lequel l'hydroquinone est difficilement soluble. Il est possible ainsi de séparer ces deux produits. La solution benzénique est séchée sur du chlorure de calcium fondu et l'éther brut est ensuite rectifié par distillation fractionnée dans une atmosphère de gaz carbonique. Point de fusion 53°, point d'ébullition 239° sous 736 mm. Rendement: 66 gr. = 55%.

*Ether monométhylique du cyclohexane-diol-1,4 II*²⁾.

La méthode de *Sabatier* permet d'hydrogéner facilement l'éther méthylique de l'hydroquinone. J'ai exécuté cette opération à l'aide de l'appareillage décrit dans la littérature. Un catalyseur très actif, obtenu par réduction de l'hydrate de nickel entre 300° et 305° et incorporé à des fragments d'assiette poreuse, est introduit dans un tube placé lui-même dans un four électrique. L'éther monométhylique, liquéfié par faible chauffage, tombe goutte à goutte dans le tube, dont

¹⁾ A. 327, 116 (1903).

²⁾ Le répertoire de littérature chimique organique de *R. Stelzner*, vol. 1914—1915, page 414, cite sous C₇H₁₄O₂ l'éther monométhylique de la quinite. Il s'agit là d'une erreur, car le travail original de *W. Ipatjew et Lugowoy*, *ЖК.* 46, 470 [1914] ne mentionne que l'éther diméthylique de l'hydroquinone hexahydrogénée (point d'ébullition de la fraction qui contient ce produit: 165°—190°) obtenu à partir du produit non-hydrogéné (point d'ébullition 205°).

la température est maintenue entre 130° et 135°. En réglant convenablement la vitesse du courant d'hydrogène et l'arrivée de l'éther, on peut recueillir en moyenne 50 gr. de produit hydrogéné en 8 heures. Celui-ci contient toujours des traces d'eau et de cyclohexane, et une petite quantité de cyclohexanol, dont on peut le débarrasser par distillation fractionnée à la pression ordinaire. Le rendement en produit pur peut atteindre 90% de la théorie.

Il est à remarquer que la quantité des produits accessoires augmente sensiblement lorsque l'hydrogénation a lieu à une température de 150° environ.

L'éther monométhylrique du cyclohexane-diol-1,4 est un liquide incolore à odeur étherée, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, l'éther de pétrole et la ligroïne. Il bout entre 204° et 205° sous 731 mm. Sa solution aqueuse décolore une solution de permanganate de potassium. Elle ne donne pas de coloration avec le chlorure ferrique.

0,1408 gr. subst. ont donné 0,3337 gr. CO₂ et 0,1386 gr. H₂O

0,1404 gr. subst. ont donné 0,3333 gr. CO₂ et 0,1376 gr. H₂O

Calculé pour C₇H₁₄O₂ C 64,56 H 10,84%

Trouvé „ 64,64; 64,74 „ 11,02; 10,97%

Le dérivé acétylé a été préparé selon la méthode préconisée par J. B. Senderens et J. Aboulenc¹⁾. C'est une huile incolore à odeur étherée plus prononcée que celle de l'acétate de cyclohexyle. Son point d'ébullition est situé à 102°—103° sous 12 mm.

0,1558 gr. subst. ont donné 0,3600 gr. CO₂ et 0,1337 gr. H₂O

Calculé pour C₉H₁₆O₃ C 62,74 H 9,37%

Trouvé „ 63,02 „ 9,60%

L'hydrogénation de l'éther I dissous dans l'acide acétique dilué et en présence de noir de platine fournit un liquide qui contient du cyclohexane, du cyclohexanol, de l'éther méthylrique de ce dernier et de l'éther II. La proportion dans laquelle ces produits se trouvent être mélangés après l'absorption de la quantité d'hydrogène correspondant à 6 atomes, semble dépendre de la concentration de l'acide acétique.

4-Méthoxy-cyclohexanone III.

Une solution de 90 gr. de bichromate de potassium dans 120 gr. d'acide sulfurique dilué avec 400 cm³ d'eau est refroidie par de l'eau glacée et agitée énergiquement. On introduit d'un seul coup 58,5 gr. de l'éther II. La température du mélange s'élève rapidement à environ 70° et la couleur de la solution chromique vire au brun, puis au vert. L'agitation est poursuivie jusqu'à ce que la température soit tombée à celle du début. Une mince couche huileuse recouvre alors la surface du liquide, mais la plus grande partie de la cétone reste dissoute et il faut l'extraire avec de l'éther. La solution étherée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On rectifie la cétone brute par distillation

¹⁾ C. R. 155, 169 (1912).

fractionnée dans le vide. Point d'ébullition 72° sous 9 mm. Rendement : 31,5 gr. = 55 %. La cétone distille entre 200° et 201° sous 726 mm, mais elle acquiert alors une odeur empyreumatique.

La 4-méthoxy-cyclohexanone est un liquide incolore sans odeur marquée. Elle est soluble dans l'eau et dans les principaux dissolvants organiques. Sa semicarbazone, qui se prépare à l'aide du réactif de *Zelinsky*¹⁾, fond à 178°.

0,1517 gr. subst. ont donné 0,3644 gr. CO₂ et 0,1283 gr. H₂O

Calculé pour C₇H₁₂O₂ C 65,57 H 9,45%

Trouvé „ 65,51 „ 9,46%

En appliquant à la substance II le procédé de déshydrogénation catalytique élaboré par *L. Bouveault*²⁾, on constate qu'elle n'est pas modifiée tant qu'on opère dans un vide d'environ 20 mm. et à des températures de 220° à 260°. A la pression ordinaire et entre 300° et 310° il se produit une déshydratation. On recueille alors, à côté de la substance primitive, de l'eau et une fraction huileuse insoluble dans l'eau qui possède une forte odeur terpénique. Cette fraction ne renferme pas de cétone. Je n'ai pas poursuivi plus loin son examen.

2-Oxyméthylène-4-méthoxy-cyclohexanone IV.

Dans un ballon muni d'un agitateur à cloche, d'un réfrigérant ascendant portant un tube à chlorure de calcium et d'un entonnoir à robinet, on introduit 300 cm³ d'éther absolu et la quantité d'éthylate de sodium préparée à partir de 10 gr. de sodium finement granulé et de 20 gr. d'alcool absolu. On plonge le ballon dans de la glace, et on ajoute lentement un mélange de 55 gr. de 4-méthoxy-cyclohexanone et de 50 gr. de formiate d'isoamyle. Une masse gélatineuse remplit peu à peu le récipient. On laisse reposer une nuit, puis on dissout le dérivé sodique dans 300 cm³ d'eau. Cette solution est lavée à plusieurs reprises avec de l'éther et additionnée ensuite de 100 gr. d'acide acétique à 30%. Le dérivé oxyméthylénique, extrait par l'éther et séché sur du sulfate de sodium anhydre forme une huile brune. On peut le purifier par distillation dans le vide, mais il ne bout pas sans une notable décomposition et ce moyen de le purifier diminue sensiblement le rendement. Point d'ébullition 108°—110° sous 10 mm.

Fraîchement préparé, c'est un liquide incolore et sans odeur remarquable. Il est soluble dans l'eau et sa solution donne une coloration violette avec le chlorure ferrique. On ne peut pas le conserver, car même en tube scellé et à l'abri de la lumière, il se transforme en une huile rouge très visqueuse. Il réagit avec la semicarbazide, mais il n'est pas possible d'obtenir un produit cristallisé.

0,1492 gr. subst. ont donné 0,3382 gr. CO₂ et 0,1073 gr. H₂O

Calculé pour C₈H₁₂O₃ C 61,50 H 7,75%

Trouvé „ 61,82 „ 8,05%

¹⁾ B. 30, 1541 (1897).

²⁾ Bl. [4] 3, 120 (1908).

2-Oxy-5-méthoxy-cyclohexylcarbinol V.

15,6 gr. du dérivé oxyméthylénique IV, dissous dans 350 cm³ d'alcool absolu, sont réduits à l'aide de 30 gr. de sodium. Après la disparition du métal, on ajoute de l'eau et on chasse l'alcool par distillation. Le résidu est extrait par l'éther. On obtient ainsi une huile brune très épaisse. Celle-ci fournit par distillation dans le vide une fraction principale ayant un point d'ébullition de 171°—176° sous 13 mm. et une très forte quantité de résidu brun ne distillant pas sans décomposition. Rendement 3,8 gr. = 24%.

Le 2-oxy-5-méthoxy-cyclohexylcarbinol est une huile incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Point d'ébullition 172°—174° sous 13 mm.

0,1718 gr. subst. ont donné 0,3774 gr. CO₂ et 0,1548 gr. H₂O
 0,1857 gr. subst. ont donné 0,4084 gr. CO₂ et 0,1676 gr. H₂O
 Calculé pour C₈H₁₆O₃ C 59,95 H 10,07%
 Trouvé „ 59,91; 59,98 „ 10,08; 10,10%

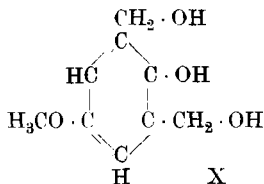
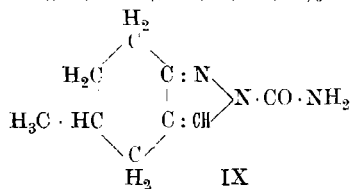
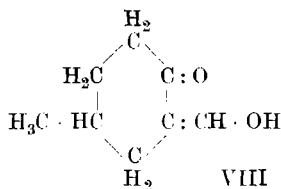
2-Oxyméthylène-4-méthyl-cyclohexanone VIII.

La 2-oxyméthylène-4-méthyl-cyclohexanone déjà mentionnée par H. K. Sen-Gupta¹⁾, a été préparée de la même manière que le dérivé IV. Elle bout sans décomposition entre 81° et 82° sous 10 mm. Avec le chlorure ferrique elle donne une coloration rouge-violet. Sa stabilité est médiocre.

0,1504 gr. subst. ont donné 0,3769 gr. CO₂ et 0,1205 gr. H₂O
 Calculé pour C₈H₁₂O₂ C 68,52 H 8,63%
 Trouvé „ 68,35 „ 8,96%

Le produit que l'on obtient avec la semicarbazide cristallise et fond à 161°. L'analyse fournit des valeurs qui permettent d'admettre, par analogie avec ce que A. Wallach²⁾ a constaté dans d'autres cas semblables, que ce composé est une semicarbazone cyclique, ayant la formule IX.

0,1873 gr. subst. ont donné 0,4156 gr. CO₂ et 0,1228 gr. H₂O
 0,1232 gr. subst. ont donné 25,4 cm³ N₂ (16°; 721 mm)
 0,1316 gr. subst. ont donné 27,2 cm³ N₂ (16°; 719 mm)
 Calculé pour C₉H₁₃ON₃ C 60,29 H 7,31 N 23,46%
 Trouvé „ 60,52 „ 7,34 „ 23,13; 23,10%



¹⁾ Soc. 107, 1361 (1915).

²⁾ A. 329, 117 (1903).

2-Oxy-5-méthyl-cyclohexylcarbinol VII.

La réduction du dérivé oxyméthylénique VIII, effectuée comme celle du composé IV, fournit, à côté d'un résidu également considérable et ne distillant pas sans décomposition, une fraction principale entre 142° et 156° sous 12 mm. Rendement 4,8 gr. = 29%.

Cette fraction, dissoute dans l'éther acétique, cristallise en prismes incolores fondant à 70°. La cristallisation fractionnée ne donne pas d'autre produit. Ces prismes constituent le carbinol VII et sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et dans la ligroïne bouillante, insolubles dans l'éther de pétrole.

0,1500 gr. subst. ont donné	0,3670 gr. CO ₂	et	0,1512 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₈ H ₁₆ O ₂	C 66,61	H	11,19%
Trouvé	„ 66,73	„	11,28%

Alcool 2-oxy-5-méthoxybenzylique VI.

L'action de l'aldéhyde formique sur l'éther monométhylrique de l'hydroquinone I est conforme à ce que *O. Mannasse* et *L. Lederer*¹⁾ ont observé les premiers dans d'autres cas semblables. J'ai essayé différents agents condensateurs tels que la soude, les hydrates de baryum et de calcium, le carbonate de potasse, les oxydes de plomb et de zinc. C'est l'hydrate de calcium fraîchement préparé qui a donné les meilleurs résultats. Voici comment on opère de préférence:

20 gr. de chaux éteinte finement pulvérisée sont ajoutés à une suspension de 62 gr. d'éther I dans 400 cm³ d'eau additionnés de 45 gr. d'aldéhyde formique à 35%. On agite énergiquement et on laisse ensuite reposer pendant 4 jours en vase clos. On acidule ensuite avec de l'acide acétique et on extrait l'alcool VI avec de l'éther, dans lequel le dialcool X n'est que très peu soluble. La solution étherée laisse par évaporation un résidu huileux jaune qu'on redissout dans un volume égal de benzène. L'addition d'éther de pétrole provoque le dépôt de paillettes incolores qui fondent à 81°. Rendement variant entre 15 et 20 gr.

L'alcool 2-oxy-5-méthoxybenzylique ne se laisse pas distiller sans décomposition. Il est peu soluble à froid dans l'eau, l'éther, le chloroforme, le benzène et le xylène, soluble dans l'alcool et l'acétone, insoluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole. Sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue.

0,1542 gr. subst. ont donné	0,3508 gr. CO ₂	et	0,0908 gr. H ₂ O
0,1573 gr. subst. ont donné	0,3575 gr. CO ₂	et	0,0906 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₈ H ₁₀ O ₃	C 62,31	H	6,54%
Trouvé	„ 62,05; 61,99	„	6,58; 6,45%

Pendant la préparation décrite ci-dessus, il se dépose au sein du mélange réagissant et des extraits étherés un produit cristallisant en

¹⁾ *O. Mannasse*, B. 27, 2409 (1894); *L. Lederer*, J. pr. [2] 50, 225 (1894).

paillettes incolores dont le point de fusion est 127°. C'est le dialcool X qui ne se distingue de l'alcool VI que par son insolubilité encore plus accentuée dans les différents solvants organiques.

0,1638 gr. subst. ont donné	0,3540 gr. CO ₂	et	0,0962 gr. H ₂ O
0,1462 gr. subst. ont donné	0,3155 gr. CO ₂	et	0,0864 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₉ H ₁₂ O ₃	C 58,66		H 6,57%
Trouvé	„ 58,94; 58,85		„ 6,57; 6,61%

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

Sur la couleur des quinone-imines simples et de leurs sels.

(2^e communication)¹⁾.

Quelques nouvelles quinone-imines et remarques sur leur stabilité

par Benjamin Cordone.

(15. VIII. 24.)

L'énorme instabilité des quinone-imines les plus simples, obtenues par oxydation du p-aminophénol et de la p-phénylènediamine en solution étherée séchée par l'oxyde d'argent²⁾, n'en avait permis qu'une description restreinte; par contre, la substitution d'un nombre variable d'hydrogènes du noyau par des restes aliphatiques, avait accru la stabilité de ces groupements importants de façon considérable, sans modifier aucunement leurs propriétés essentielles; l'étude complète et la préparation à l'état de pureté des bases et de leurs sels avait été ainsi rendue possible³⁾.

Des deux réactions de décomposition qui se partagent l'influence sur la stabilité de ces substances — extraordinaire tendance à la polymérisation spontanée et facile décomposition en quinone — la première se trouve profondément atténuée dans les homologues et l'étude de la variation de la stabilité des quinone-imines en fonction du nombre et de la nature des substituants n'est pas sans présenter un certain intérêt.

Le but de ces recherches était particulièrement l'examen du cas d'un seul méthyle dans le noyau, les imines obtenues se rapprochant le plus de celles dérivées du benzène.

La comparaison des propriétés des différentes quinone-imines simples et de leurs sels que j'ai eu l'occasion de préparer jusqu'ici (I—VII)⁴⁾ m'a permis en outre de déduire les quelques considérations, parfois inattendues, qui suivent:

¹⁾ Première communication: *Kehrmann et Cordone*, B. 56, 2398 (1923).

²⁾ *Willstätter et Pfannenstiel*, B. 37, 4605 (1904).

³⁾ *Kehrmann et Cordone*, loc. cit.

⁴⁾ Voir la page 959 de ce travail.

Dans la règle, bases et sels sont sensibles aux deux réactions de décomposition indiquées plus haut, et selon les conditions d'expérience, l'une d'entre elles l'emporte à l'exclusion de l'autre; la polymérisation se traduit par un brunissement ou un bleuissement général, — sauf pour les picrates qui, jaunes au début, deviennent verts — tandis que la deuxième transformation se reconnaît à la formation de quinone.

D'une manière toute générale on peut dire qu'entre tant de facteurs qui jouent un rôle décisif dans ces phénomènes complexes, c'est surtout la présence ou l'absence d'eau qui déterminera la direction de la réaction. La transformation en quinone avec formation d'ammoniaque a lieu seulement en présence d'eau; sa vitesse dépend surtout de la température de la solution aqueuse; à la température ordinaire, elle est généralement très lente, mais d'autant plus rapide, toutes choses égales, semble-t-il, que la molécule est plus chargée de radicaux; à la température d'ébullition, la décomposition est instantanée et quantitative.

En l'absence d'eau, c'est la polymérisation qui est de beaucoup la réaction la plus intéressante; elle s'effectue spontanément et limite par suite la conservation des imines. Des quatre facteurs qui en modifient la rapidité: lumière, acides, température et complexité de la molécule, le dernier est certainement le plus important.

La lumière et les vapeurs acides catalysent nettement cette réaction, mais on élimine facilement leur influence en conservant les produits en tubes scellés dans le vide, à l'obscurité.

L'influence de la température ambiante est plus importante; une variation de quelques degrés suffit pour diminuer énormément la stabilité des imines et rend particulièrement difficile le travail pendant la saison chaude; à titre d'exemple, de deux échantillons de thymoquinone-monoimine préparés simultanément, l'un qui avait été maintenu à la température de l'eau courante (10 à 15°) s'est gardé tout l'été (plus de quatre mois), tandis que l'autre, laissé à la température ambiante, présentait au bout de deux mois déjà des signes de décomposition.

Enfin, la tendance à la polymérisation des bases (voir aussi les picrates) est, toutes choses égales, profondément atténuée par la présence d'un ou plusieurs restes aliphatiques dans le noyau, et cela d'autant plus que le nombre des substituants est plus grand.

Un seul radical, même petit, suffit déjà pour apporter une extraordinaire stabilisation de la molécule; on est donc conduit à admettre qu'il agit non seulement en protégeant la place qu'il occupe, mais aussi en exerçant une influence considérable sur les trois autres positions encore libres.

Tandis que la benzoquinone-monoimine ne se conserve que quelques instants, même en hiver, et n'a jamais supporté l'analyse, la tolu-quinone-monoimine, gardée dans l'exsiccateur à vide et à l'obscurité, ne présentait pas après plus d'un mois (en hiver) d'altération

notable, mais seulement une légère coloration brune, toute superficielle; il n'y a, non plus, aucune proportionalité entre les stabilités relatives des imines dérivées de la benzo-, de la tolu- et de la thymo-quinone, la duro-quinone-diimine n'étant plus polymérisable.

Conformément aux prévisions, la présence de ce radical en position voisine du groupe imino, semble apporter une plus grande stabilité que s'il se trouve en ortho du groupe cétonique¹⁾ (cf. les deux toluquinone-imines).

Influence des acides: Elle mérite une mention spéciale par la diversité de ses effets.

A l'état sec (vapeurs acides), ou en solution étherée sèche, la transformation en quinone n'étant pas possible, c'est la polymérisation qui a lieu plus ou moins lentement selon les bases, mais en tout cas fortement accrue par l'addition des acides.

Si à la solution étherée très stable de la tolu-quinone-monoimine, dérivée du p-amino-m-crésol, on ajoute les réactifs acides aussi en solution étherée, en même temps que la salification, il se produit immédiatement des produits de polymérisation violacés; les sels des imines, préparés dans ces conditions doivent toujours être rapidement filtrés et lavés à l'éther sec; enfin, en présence des vapeurs acides, les bases s'altèrent beaucoup plus rapidement.

Comme nouvelle preuve de l'influence polymérisante des acides, la tendance habituelle à la «quinonisation» des bases en solution aqueuse peut être parfois changée en une polymérisation en leur présence.

Ainsi la même toluquinone-monoimine est relativement stable en solution aqueuse et tend, à chaud, à se transformer en quinone; l'addition d'acides minéraux donne aussitôt lieu à des condensations.

Par contre, dans les dérivés des homologues du benzène contenant au moins deux alcoyles dans le noyau, la limite de la tendance à la polymérisation n'est pas atteinte; en solution aqueuse les acides minéraux orientent la réaction nettement en faveur d'une «quinonisation» exclusive, ce qui a été utilisé pour l'analyse. Les chlorhydrates sont en général encore plus sensibles que les sulfates à cette transformation.

L'acide picrique, au contraire, n'a aucune influence hydrolysante; à l'état sec, ses sels suivent de près les bases dans leur prédisposition relative à donner des produits de condensation, à un degré moindre cependant; l'acide picrique agit simplement comme un retardateur.

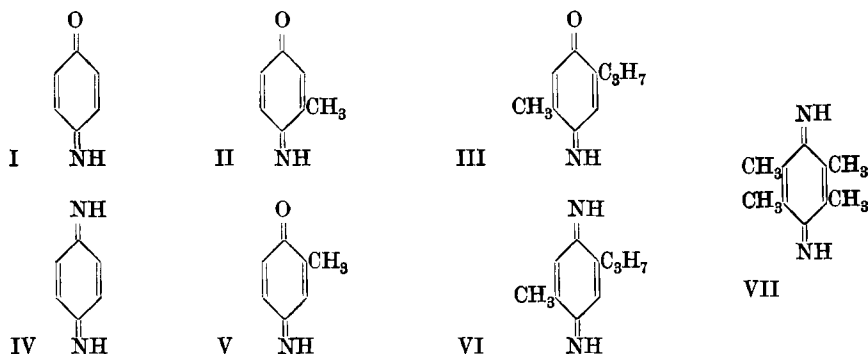
A l'appui de ce qui précède, les deux picrates de la duroquinone-diimine (modifications jaune et rouge) conservés en tubes scellés dans le vide et à l'obscurité depuis plus d'une année ne présentent pas trace d'altération, tandis que les mêmes sels des deux thymoquinone-imines et ceux des toluquinone-monoimines, après respectivement quelques mois pour les premiers et plusieurs semaines pour les seconds, montrent

¹⁾ Cette règle demande à être vérifiée encore par de nouvelles expériences.

nettement des signes profonds de décomposition; enfin les picrates des deux benzoquinone-imines se polymérisent très rapidement.

Enfin, quoique ceci n'ait plus fait l'objet d'aucun doute, la préparation des deux toluquinone-monoimines par la méthode de *Willstätter* prouve de façon définitive que l'oxydation de la toluylène-diamine par le chlorure ferrique¹⁾ conduit à un produit de polymérisation.

Je me réserve de reprendre cette étude par la suite, pour la compléter et l'étendre en particulier aux dérivés de l'ortho-benzoquinone (ortho-quinone-imines) actuellement si mal connus.



I. Benzoquinone-monoimine; II. toluquinone-monoimine (dérivée du p-amino-m-crésol); III. thymoquinone-monoimine; IV. benzoquinone-diimine; V. toluquinone-monoimine (dérivée du p-amino-o-crésol); VI. thymoquinone-diimine; VII. duro-quinone-diimine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Thymoquinone-diimine.

On obtient le p-diamino-cymène nécessaire, en nitrosant le thymol, en transformant la monoxime en dioxime avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, selon les indications de *Kehrmann* et *Messinger*²⁾, et enfin en réduisant cette dernière par le chlorure stanneux.

La deuxième réaction est délicate et ce n'est qu'après toute une série d'essais comparatifs qu'il m'a été possible de préciser davantage les conditions d'expériences et d'améliorer le rendement en obtenant directement une dioxime pure, totalement exempte de monoxime; on évite ainsi des cristallisations peu avantageuses; les deux substances, de propriétés très voisines, présentent à peu près la même solubilité dans les différents solvants.

A une solution bouillante (réfrigérant à reflux et bain d'huile) de 21,6 gr. de monoxime (cristallisée dans l'alcool) dans 100 cm³ d'alcool distillé sur la chaux, on ajoute, par petites quantités et en laissant se redissoudre la monoxime précipitée, une solution de 16,6 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 100 cm³ d'eau qui dilue l'alcool à 50%.

¹⁾ *Schmidt* et *Saager*, B. 37, 1680 (1904).

²⁾ B. 23, 3557 (1890).

On chauffe ensuite à l'ébullition cette solution alcoolique saturée; après une demi-heure, il apparaît un petit précipité jaune (sinon, diluer légèrement avec un peu d'eau) qui augmente constamment mais lentement; après 4 heures, le précipité n'augmentant plus, on filtre rapidement à chaud en veillant bien à ce que de la monoxime ne se dépose pas par refroidissement et on lave avec un peu d'alcool à 50% chaud (les eaux-mères sont concentrées d'autant); cette première fraction, séchée dans l'exsiccateur à vide, est très pure.

On continue à chauffer le filtrat; de temps en temps on lui ajoute de 3 à 5 cm³ d'une solution aqueuse de bicarbonate de soude à 50%.

On filtre aussi de temps en temps, lorsque le précipité est lourd et bien formé; on obtient en tout quatre fractions différentes, toutes très pures, après addition du bicarbonate (100 cm³ exactement); l'opération est terminée après 12 à 20 heures de chauffage continu.

Par des précipitations successives, avec davantage d'eau, on obtient encore quelques fractions moins pures.

Détermination de la pureté de chaque fraction par des essais d'éprouvette comparatifs: On dissout le produit dans de la soude caustique à 2% et précipite le dinitroso-cymène avec un excès de ferriocyanure de potassium en solution diluée; après filtration, les solutions sont acidulées avec l'acide acétique glacial.

Une bonne dioxime donne une solution alcaline jaune, un précipité de dinitroso-cymène abondant, un filtrat peu coloré, et ne précipite pas avec l'acide.

Une dioxime impure, au contraire, est jaune rougeâtre, en solution alcaline, le précipité avec l'oxydant est beaucoup plus faible, le filtrat encore très coloré précipite naturellement avec l'acide; la comparaison des deux dépôts donne la proportion de dioxime et de monoxime.

Enfin, en présence de soude caustique, la monoxime seule est brun rouge; elle ne donne pas de dépôt de nitrosodérivé, mais un volumineux précipité avec les acides.

Généralement, seules les fractions obtenues par dilution contiennent de la monoxime; toutes les autres, représentant une grande partie du nitrosothymol employé, peuvent servir directement, sans cristallisation, pour la réduction.

Plutôt que de recourir à des cristallisations fractionnées on peut encore isoler de petites quantités de dioxime, acide plus faible que la monoxime, par précipitation avec un courant d'anhydride carbonique dirigé dans la solution alcaline du produit à purifier; la dioxime précipite la première.

Enfin, il est préférable de garder les toutes dernières fractions pour une nouvelle opération.

La réduction ne présente rien de particulier; il est avantageux de précipiter le chlorhydrate de la diamine, à partir de sa solution étherée avec une solution saturée d'acide chlorhydrique gazeux dans l'éther sec, de préférence à l'emploi préconisé d'acide concentré aqueux.

Le sel, tout à fait blanc, filtré, lavé à l'éther sec et séché dans l'exsiccateur à vide est assez pur pour l'oxydation.

Pour cette dernière réaction, on procède comme dans le cas du diamino-durène: 0,5 gr. de chlorhydrate, dissous dans très peu d'eau, sont décomposés par un excès de soude caustique; après plusieurs extractions de la base par de l'éther bien neutre (éther ordinaire agité avec une solution alcaline, puis redistillé) on sèche soigneusement la solution étherée sur la potasse en bâtons, puis avec du sulfate de soude anhydre; on l'agite avec 1 gr. d'oxyde d'argent et environ 10 gr. de sulfate de soude anhydre pendant 2 heures.

Après l'oxydation, la solution étherée de l'imine, qui doit être au plus jaune très clair, est concentrée par la méthode habituelle; malheureusement, cette base beaucoup trop soluble, ne peut être obtenue dans de bonnes conditions; même en évaporant complètement, ou presque, refroidissant ensuite énergiquement, l'imine se trouve sous forme de gouttelettes huileuses parfois fortement colorées par des impuretés formées pendant la concentration; en frottant les parois de l'éprouvette avec une baguette de verre, on ne l'obtient toujours qu'en très mauvais rendement, sous forme d'un trouble ou d'un petit dépôt cristallin tout à fait blanc, souvent accompagné de produits de décomposition; la thymoquinone-diimine est donc bien incolore comme doivent l'être toutes les diimines simples.

Devant l'inutilité de plusieurs essais, en variant les conditions d'expérience, pour obtenir la base, j'ai dû me résoudre à n'isoler que les sels, directement après l'oxydation.

Pour l'analyse, un monopicate a été obtenu en ajoutant à un léger excès d'acide picrique en solution dans l'éther absolu la solution de la diimine provenant d'oxydation dans l'éther de pétrole; le précipité ainsi obtenu, ocre à rouge orange, filtré, lavé à l'éther absolu et séché dans l'exsiccateur à vide, a donné les résultats suivants:

0,2100 gr. subst. ont donné 35,2 cm³ N₂ (19°, 712 mm.)

C₁₆H₁₇O₇N₅ (monosel) Calculé N 17,90%

Trouvé „ 17,94%

C₂₂H₂₀O₁₄N₈ (disel) Calculé „ 18,07%

Pour pouvoir déterminer sûrement si c'est un mono- ou di-picate, j'ai fait aussi l'analyse en transformant l'acide picrique en picrate d'ammonium: pour cela, on met le sel en suspension dans un peu d'eau tiède, le décompose par l'acide sulfurique dilué et extrait l'acide picrique et la quinone formée complètement par de l'éther pur; ensuite la solution étherée est encore agitée avec un peu d'ammoniaque diluée; l'extrait aqueux, ne contenant que l'acide picrique sous forme de picrate d'ammonium est concentré au bain-marie et enfin porté à sec dans un petit becher taré, à l'étuve (110°).

0,2445 gr. subst. ont donné 0,1398 gr. de picrate d'ammonium

monosel Calculé 0,1533 gr. de picrate d'ammonium

disel 0,1940 gr. de picrate d'ammonium

Le picrate de la thymoquinone-diimine présente la même particularité que celui de la duroquinone-diimine, c'est-à-dire qu'il peut aussi exister sous deux formes, jaune et rouge; suivant les conditions d'expérience, on obtient directement une des deux modifications; souvent aussi le précipité jaune, floconneux, du début, se transforme rapidement en un dépôt rouge, cristallin, plus dense. Comme le picrate de la thymoquinone-monoimine, conservé dans le vide et à l'obscurité, il se décompose au bout de quelques mois déjà.

Le sulfate peut aussi être facilement préparé, si l'on prend soin de ne pas ajouter d'excès de réactif (solution étherée très diluée d'acide sulfurique concentré); il faut rapidement le filtrer, puis le laver à l'éther absolu, sécher entre deux feuilles de papier filtre et dans l'exsiccateur à vide; sec, il est jaune très clair, presque blanc.

La salification s'accompagne ici d'un approfondissement aussi net que dans le cas de la duroquinone-diimine; si à la solution de l'imine dans l'éther ou l'éther de pétrole, parfaitement incolore, même en couche épaisse, après traitement par le noir animal à froid, on ajoute à la fin de l'oxydation le réactif acide, il se forme immédiatement le précipité jaune clair du sel.

Ce sel permet aussi de vérifier facilement les propriétés oxydantes de l'imine; on l'ajoute à une solution d'iodure de potassium, en présence d'empois d'amidon; cependant tous les essais de détermination du pouvoir oxydant par iodométrie ne m'ont donné que des résultats inadmissibles, la majeure partie de l'iode mis en liberté entrant vraisemblablement dans le noyau.

Enfin, le sulfate, comme le chlorhydrate, en solution aqueuse, se transforme avec une extrême facilité en quinone; à froid, trouble au bout d'un moment; à chaud, réaction instantanée.

En partant d'une quantité connue de chlorhydrate de p-diamino-cymène après décomposition par la soude et extraction complète de la base par l'éther, puis en transformant toute l'imine en quinone par addition d'acide sulfurique dilué tiède (le sulfate de la diamine ne donne pas cette réaction), directement après oxydation et filtration, on peut montrer, si l'on tient compte de petites pertes inévitables dues à toutes ces opérations et à la volatilité de la quinone, que l'oxydation est bien quantitative; il suffit pour cela d'extraire la quinone à l'éther, sécher soigneusement cette solution sur du sulfate de sodium anhydre, puis l'évaporer jusqu'à poids constant dans un petit becher taré.

0,9700 gr. de chlorhydrate de p-diamino-cymène ont donné 0,5732 gr. de thymoquinone, correspondant à un rendement de 85,4% (calculé 0,6712 gr.).

Toluquinone-monoimine (dérivée du p-amino-m-crésol).

L'étude qualitative de la toluquinone-monoimine avait déjà montré que cette base, qui jouit de toutes les propriétés communes aux monoimines, présente une extraordinaire stabilité, beaucoup plus voisine, toutes proportions gardées, de celle de la thymoquinone-monoimine (qui contient en plus le gros radical isopropyle) que de la quinone-monoimine la plus simple.

J'ai repris son étude, dans le but de confirmer sa constitution par le dosage de l'azote et de déterminer la stabilité du picrate.

Pour le p-amino-m-crésol il faut procéder exactement comme pour le p-amino-thymol.

Ainsi qu'il a déjà été dit, l'imine s'obtient sans difficultés spéciales de sa solution étherée jaune clair.

On peut la garder très longtemps dans l'exsiccateur; un échantillon, en hiver, après plus d'un mois, à l'obscurité, ne présentait qu'une légère coloration brune, de surface seulement, et donnait encore complètement toutes les réactions des imines; en particulier, la solution étherée légèrement rouge, fournissait un picrate très pur.

0,1077 gr. subst. ont donné 11,3 cm³ N₂ (19°, 718 mm.)

C₇H₇ON Calculé N 11,57%

Trouvé „ 11,32%

La solution aqueuse de la base est assez stable; à chaud, décomposition très rapide en quinone.

Mais les solutions alcalines et surtout acides donnent instantanément lieu à la formation de produits de condensation, rouges violacés.

De même, si on essaye d'isoler les monosels — par la méthode habituelle, à partir de la solution étherée stable de la base — on obtient immédiatement aussi, sauf dans le cas du picrate, une polymérisation.

Par contre, la solution jaune du disel, dans l'acide sulfurique concentré est au contraire stable.

Enfin, le picrate peut être isolé très facilement et ne présente rien de particulier; il est généralement jaune (mais existe aussi sous les deux formes habituelles), plus stable que la base et ne commence à se décomposer, en tube scellé, qu'au bout de deux mois en hiver.

Toluquinone-monoimine (dérivée du p-amino-o-crésol).

La grande stabilité de la monoimine précédente pouvait en quelque sorte être attribuée au fait que le reste aliphatique protecteur se trouve en position voisine du groupe imino — dont la présence provoque la grande tendance à la polymérisation tandis que les p-quinones, au contraire, ne donnent qu'exceptionnellement lieu à cette réaction — et il était à prévoir que l'isomère, obtenu par oxydation du p-amino-o-crésol, serait moins stable. Malheureusement, sa trop grande solubilité ne m'a permis de l'isoler que sous forme de son picrate, mais toutefois, l'étude de ce dernier sel et des solutions étherées de la base semble accuser une certaine différence de stabilité, assez faible cependant.

0,5 gr. de p-amino-o-crésol (obtenu exactement comme l'isomère), dissous dans 30 cm³ d'éther absolu ou d'éther de pétrole, sont agités avec environ 10 gr. de sulfate de sodium anhydre et, comme d'habitude, le double de la théorie d'oxyde d'argent pendant au moins 2 heures à la machine.

Pas plus que la thymoquinone-diimine, la base ne se laisse isoler dans de bonnes conditions par concentration de sa solution étherée jaune clair qui, après traitement par le charbon animal à froid, est encore légèrement colorée, examinée sous une épaisseur suffisante;

après plusieurs essais infructueux, j'ai isolé le picrate, directement après l'oxydation, comme d'habitude, pour l'analyse (séché dans l'exsiccateur à vide.)

0.0950 gr. subst. ont donné 13.9 cm³ N₂ (14,8°, 714 mm.)

C₇H₇ON + C₆H₂(NO₂)₃OH Calculé N 16,00%

Trouvé .. 16,03%

La réduction d'une notable partie de l'oxyde d'argent employé en argent métallique qui peut être dosé, ainsi que la grande tendance à la transformation en quinone de la solution éthérée après l'oxydation, enfin la polymérisation immédiate des sels minéraux et celle beaucoup plus lente du picrate, montrent bien que l'oxydation a eu lieu et que le produit analysé jouit de toutes les propriétés des quinone-imines.

Le picrate n'offre aucun intérêt particulier; il se présente sous la forme d'une poudre amorphe jaune clair susceptible souvent d'exister aussi sous la seconde modification, plus dense, cristalline, rouge orange; il est assez stable et se conserve jusqu'à deux mois, en l'ouvrant, en tube scellé.

Enfin les autres sels, trop instables, n'ont pu être isolés.

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Couleur et Constitution IX.

Quelques mots sur l'histoire des découvertes des diverses colorations, que décèlent les matières colorantes dérivées de la quinone-imine lors de la salification de leurs chromophores. Réponse à M. Jean Piccard¹⁾

par F. Kehrman.

(15. VIII. 24.)

En poursuivant des recherches, commencées en 1890²⁾, sur les rapports entre la couleur et la constitution des substances organiques, j'ai montré en 1908³⁾ que la transformation en sels des substances colorées de caractère basique est souvent accompagnée de changements de couleur tantôt positifs, tantôt négatifs, qui sont en relation étroite avec une modification de la nature chimique de leurs chromophores.

J'ai indiqué comme exemples *l'approfondissement* de la nuance lors de la transformation en sels de la phénanthrène-quinone, de certaines bases iminiques dérivées du triphényl-méthane et de la phénazine, et *l'éclaircissement* qui se produit en revanche, lorsque l'aposafranone, la rosindone et d'autres corps semblables se combinent aux acides.

¹⁾ Helv. **7**, 789 (1924).

²⁾ Einiges über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, Ch. Z. **14**, No. 31 ff. (1890).

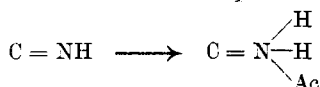
³⁾ B. **41**, 2340 (1908).

En 1913¹⁾, en spécifiant la nature des diverses modifications, dont les chromophores sont susceptibles à la suite de leur salification, j'ai insisté sur le fait qu'un approfondissement apparaît surtout, lorsque la fixation de l'acide au chromophore ne comporte qu'un changement de son état de saturation, à l'exclusion de tout autre modification de sa constitution. Au contraire les éclaircissements se produisent, souvent à la suite d'une transformation plus profonde du chromophore due à sa salification, par exemple la transformation d'un chromophore paraquinoïdique en chromophore orthoquinoïdique.

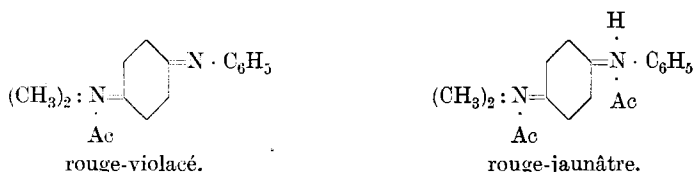
En 1922²⁾ enfin, j'ai entrepris de coordonner et de grouper tous les résultats importants obtenus par d'autres et par moi-même, pour autant qu'ils ont trait aux changements de couleur qui peuvent se produire par suite de la salification des corps organiques en général.

Les faits, dont j'avais alors connaissance, semblèrent justifier la tentative de formuler la règle générale suivante:

«L'addition des acides aux groupements non saturés a pour conséquence un approfondissement de la couleur si l'état de non-saturation persiste après la salification, même si, à la suite de cette salification, l'azote trivalent se transforme en azote pentavalent, p. ex.:



J'aurais sans doute été amené à restreindre cette règle, s'il ne m'avait pas échappé une observation de M. *Jean Piccard*, qui trouva en 1913³⁾ que certaines quinone-diimines et tout particulièrement le produit d'oxydation de la p-diméthylamino-diphénylamine produisent un éclaircissement marqué, quand leurs monosels se convertissent en disels.



En publiant récemment en collaboration avec M. *Cordone*⁴⁾ une étude sur la couleur des quinone-imines simples et de leurs sels, nous avons pu confirmer l'observation de M. *J. Piccard*. Nous avons en outre constaté que la phénylquinone-diimine non méthylée se comporte de la même manière. Elle forme des sels monoacides rouge-fuchsine et des sels biacides rouge-orange, tandis qu'auparavant, en 1913, M. *Piccard* avait observé pour les mêmes sels des nuances assez différentes, à savoir rouge-orange pour le monosel et jaune pour le disel. A notre avis ces dernières observations de M. *Piccard* doivent être erronées. Les conditions

¹⁾ B. 46, 3036 (1913).

²⁾ Helv. 5, 158 (1922).

³⁾ B. 46, 1843 (1913).

⁴⁾ B. 56, 2398 (1923).

d'expérience qu'il a choisies sont peu favorables à l'observation exacte de la vraie couleur de ces sels, la diimine en question étant très instable en solution acide diluée. Ayant constaté ces inconvénients, nous n'avons pas, comme le suggère M. *Piccard*¹⁾, oxydé en solution, en négligeant de calculer exactement la quantité nécessaire de l'oxydant, mais nous avons dissout la diimine fraîchement préparée et pure dans l'acide acétique glacial, afin d'observer la couleur rouge-fuchsine du monosel, qui se forme ainsi à l'exclusion de tout autre produit, tandis que pour voir la couleur rouge-orange du disel nous avons dissout la même diimine dans l'acide sulfurique concentré. Jusqu'à preuve du contraire, nous devons maintenir notre prétention, d'avoir observé pour la première fois les véritables couleurs des deux sels de la phénylquinone-diimine. Cette constatation n'enlève du reste rien au mérite de M. *J. Piccard*. Ayant dûment établi ce qui précède, la deuxième règle de ma communication de l'an 1922 demande à être modifiée et complétée de la manière suivante. «L'addition des acides aux groupements non saturés a le plus souvent pour conséquence un approfondissement de la couleur, si l'état de non saturation persiste après la salification, même si, à la suite de cette salification, l'azote trivalent se transforme en azote pentavalent. Cet approfondissement apparaît régulièrement, si le chromophore ne contient qu'un point d'attaque pour les acides, p. ex. un groupe=NH comme dans les cétone-imines. En cas de présence de deux groupes basiques, comme dans les quinones et quinone-imines, la neutralisation du premier groupe comporte, elle aussi, régulièrement un approfondissement, tandis que la neutralisation du second groupe, qui amène en général le même résultat, peut exceptionnellement être suivi d'un éclaircissement.»

Je saisis l'occasion pour répondre à d'autres critiques que M. *Piccard* a formulées à mon égard dans un travail récemment publié²⁾. Tout d'abord il n'est pas d'accord avec un passage qui se trouve dans une communication³⁾ que j'ai faite, il y a deux ans, en collaboration avec *Roy* et *Ramm*.

Malheureusement il ne le cite pas in extenso, ce qui aurait permis au lecteur de se former une idée exacte de sa signification.

Nous disons l. c. p. 157: «Un fait qui mérite d'être retenu, c'est que les bases imonium des benzidines tétraalcoylées, tout en étant biacides, ne forment que *l'unique série* de sels biacides et ne présentent par conséquent *qu'une seule nuance* en solution neutre et acide.

C'est en effet exactement ce que le caractère ammonium complet de ces sels permet de conclure a priori. En revanche, les sels imonium des benzidines incomplètement alcoylées ou exemptes de groupe «alcoyle» à l'azote doivent exister dans *deux* séries de nuances *différentes*. Nous nous proposons de vérifier ces prévisions théoriques».

M. *J. Piccard* l'accompagne de la remarque suivante: «Il a échappé à *Kehrmann*, que ces prévisions avaient déjà été faites et étudiées par nous».

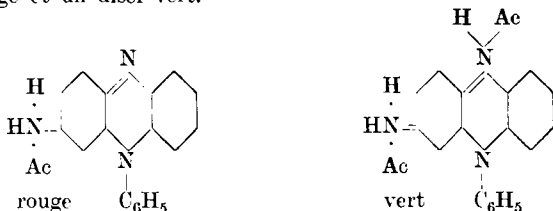
Je me suis donné beaucoup de peine sans résultat pour trouver l'endroit, où M. *J. Piccard*, avant la parution de notre publication incriminée (l. c.), a consigné ses observations sur l'existence de deux séries de sels de couleurs différentes des bases imonium

¹⁾ Helv. 7, 794 (1924), note 4.

²⁾ Helv. 7, 794 (1924).

³⁾ Helv. 5, 153 (1922).

de la benzidine; mais même en admettant son existence, je me permets de lui rappeler que l'on savait depuis longtemps, grâce aux nombreux travaux de *Nietzki*, *Bernthsen* et d'autres que p. ex. l'aposafranine et l'apothionine qui sont des paraquinone-diimines, forment avec les acides deux séries de sels de couleurs différentes. L'aposafranine donne un monosel rouge et un disel vert.



D'autre part j'avais trouvé plus tard en collaboration avec Mlle. *Zybs*¹⁾ que le violet de *Lauth* méthylé à l'azote du noyau ne fournit que des sels biacides colorés en bleu verdâtre, tandis que le violet non méthylé est monoacide et fournit, lui aussi, un sel biacide bleu verdâtre. En présence de ces faits nous étions entièrement fondés de formuler le passage incriminé par *Piccard*, sans qu'il eut été nécessaire de mentionner particulièrement son observation sur les deux séries de sels des phénylquinone-diimines qui n'est qu'un fait entre beaucoup d'autres. Nous ne pouvons pas reconnaître ici le bien fondé de sa réclamation de priorité.

M. *Piccard* nous reproche ensuite de n'avoir pas cité les publications de *Willstätter* et *Kalb*²⁾ et *Willstätter* et *Piccard*³⁾ sur les sels imonium de la tétraméthyl-benzidine. Là aussi il est dans l'erreur. Nous avons, bien au contraire, cité les dits travaux en leur lieu et place, mais nous n'avons pas jugé nécessaire de répéter ces citations dans la suite. Nous ne nous doutions pas qu'on en conclurait que nous voulions taire la part que d'autres avaient eue avant nous dans ces recherches.

A lire M. *Piccard*, on pourrait croire que nous n'avions fait que répéter les expériences de M. *Willstätter* et de ses collaborateurs, sans mentionner les premiers auteurs. Ce n'est absolument pas le cas; nous avons rencontré d'une manière tout à fait inattendue les sels imonium des benzidines tétraalcoylées, en étudiant la nature des produits accessoires formés lors de l'oxydation de certains leucodérivés de matières colorantes triphényl-méthaniques par le bioxyde de plomb. Ce n'est qu'après que nos observations nous ont fait constater la formation de sels imonium que nous pouvions et que nous avons été en effet rendus attentifs au fait, que ces sels avaient déjà été préparés antérieurement par une autre voie et étudiés par *Willstätter* et ses collaborateurs.

M. *J. Piccard* n'est pas d'accord avec l'opinion exprimée dans ma VI^e communication sur les rapports entre la couleur et la constitution des matières colorantes dérivées du triphényl-méthane, à savoir que depuis l'énoncé de la théorie de *v. Baejer* sur la valence en zigzag, le problème n'avait plus fait de progrès. Je suis obligé à mon grand regret de maintenir intégralement cette opinion en ce qui concerne le temps écoulé entre la théorie de *v. Baejer* et ma VI^e communication.

La théorie mériquinonique des matières colorantes dérivées du triphényl-méthane ne réalise à mes yeux aucun progrès. Elle spécifie que la couleur profonde des mériquinones, dont les molécules sont unies par des valences accessoires (ou si l'on préfère résiduelles) aussi bien que des matières colorantes triphényl-méthaniques, est due à la même cause.

Cette idée ne comporte rien de nouveau, puis qu'on sait d'une manière générale et non pas uniquement des matières colorantes triphényl-méthaniques, que l'existence simultanée du chromophore et des groupes amino etc. peut engendrer une intense et profonde coloration, surtout lorsque auxochrome et chromophore ne se rencontrent pas dans le même noyau. Cela est juste tout aussi bien pour les couleurs triphényl-

¹⁾ B. 52, 137 (1919).

²⁾ B. 37, 3761 (1904).

³⁾ B. 41, 3250 (1908).

méthaniques que pour la très grande majorité des matières colorantes en général, telles les safranines, thiazines, oxazines, oxy-quinones et bien d'autres. Pour obtenir ce résultat il est à mon avis foncièrement indifférent que ce soient des valences *résiduelles* qui unissent les noyaux chromophoriques aux noyaux porteurs des amino, ou bien des valences *ordinaires* ainsi que c'est le cas pour la plupart des autres matières colorantes.

A la fin de sa polémique, M. J. Piccard cite quelques passages cueillis dans d'anciens travaux publiés par mes collaborateurs et moi en cherchant à me mettre en opposition avec moi-même. Il y ajoute quelques remarques qui prouvent qu'il n'a pas bien compris.

Ainsi que cela ressort de la connexion des passages dans l'original, la remarque de *kehrmann* et *Cordone* «L'on peut ainsi voir qu'on a trouvé ici la confirmation de certaines conclusions qu'on aurait pu tirer antérieurement avec un haut degré de probabilité, de la comparaison d'un certain nombre de faits connus» se rapporte uniquement aux faits prouvés tout récemment par nous que les quinone-imines les plus simples ne sont pas incolores mais jaunes et que ce sont seulement les diimines qui sont incolores ou presque, et non à l'importante découverte déjà ancienne de *Willstätter*, que les quinone-imines les plus simples ne sont pas profondément mais peu colorées voire même incolores. Très certainement on aurait pu entrevoir depuis longtemps déjà la vraie couleur des quinone-imines et -diimines simples, si l'on avait su tirer une conclusion de la comparaison de la cétone de *Michler* jaune avec son imine qui est incolore et forme des sels jaunes, ou de la comparaison de la benzo-quinone jaune avec la quinone-chlorimine jaune claire et la quinone-dichlorimine incolore.

Personne avant la découverte inattendue de *Willstätter* n'avait tiré cette conclusion, mais ce résultat que les travaux de ce savant ont permis déjà d'entrevoir partiellement, n'a été acquis définitivement et clairement qu'après nos propres recherches.

Avec *Willstätter* et *Nietzki*, l'auteur de ces lignes a, lui aussi, longtemps cru à la couleur profonde des quinone-imines. L'influence considérable des groupes auxochromiques était à peine connue et étudiée à cette époque. Toute la polémique de M. Piccard qui débute par les mots, page 795: «le point de départ etc.» est sans objet réel¹⁾.

Lausanne, fin Juillet 1924, Lab. org. de l'Université.

Recherches sur l'obtention du chrome par voie électrolytique

par J. Sigrist, P. Winkler et M. Wantz.

(1. IX. 24.)

L'importance du chrome métallique au point de vue industriel va croissant d'année en année. Sa grande dureté et ses propriétés de résistance aux agents chimiques (acide nitrique, hydrogène sulfuré, ammoniac) et atmosphériques le rendent propre à de nombreux usages. En outre, le chrome allié aux métaux, notamment à l'acier, communique à l'alliage sa dureté. C'est pourquoi l'obtention du chrome pur est un problème dont la résolution a tenté de nombreux auteurs. La voie électrolytique, qui fournit généralement des produits très purs, a paru particulièrement indiquée pour le but proposé.

¹⁾ La rédaction déclare la discussion de ces sujets comme close, pour ce qui la concerne.

Il ressort des divers travaux que la préparation électrolytique du chrome est soumise à de multiples conditions et constitue une opération délicate. Il existe du reste une grande divergence dans les résultats publiés par les auteurs, et une mise au point, basée sur l'étude systématique des nombreux facteurs affectant l'électrolyse, nous a paru indiquée.

La nature de l'électrolyte permet, dès l'abord, une distinction fondamentale qui nous a conduits à diviser notre étude en deux parties:

A. Electrolyse de l'acide chromique.

B. Electrolyse des sels de chrome.

A. La plupart des travaux publiés sur l'électrolyse des solutions d'acide chromique, ont mis en évidence la nécessité d'additionner le trioxyde de chrome d'électrolytes étrangers pour l'obtention d'un dépôt de chrome.

*Sargent*¹⁾ en particulier fit une étude systématique sur l'addition du sulfate chromique et cet auteur arrive à la conclusion que la solution contenant 0,3% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ et 24,5% CrO_3 est celle qui donne les meilleurs résultats.

Nous avons admis ces chiffres comme point de départ et nous avons étudié successivement les différents facteurs qui jouent un rôle dans le processus électrolytique, soit: 1^o la tension de décomposition du système pour l'obtention d'un dépôt de chrome; 2^o la densité de courant Δ ; 3^o la température; 4^o la nature du métal de base constituant l'électrode; 5^o la durée de l'électrolyse; 6^o l'addition du sulfate de chrome. Nous résumons brièvement les résultats de cette étude qui a comporté de nombreuses séries d'essais²⁾.

1^o La tension minimum pour l'obtention d'un dépôt de chrome est de 3,4 volts environ dans les conditions où l'on opère. Au-dessous de cette tension, on n'obtient que de l'hydrogène.

2^o La densité de courant agit de deux façons: a) sur le rendement, b) sur la qualité du dépôt.

a) Il y a forte augmentation du rendement avec la densité de courant ainsi que le montre le tableau suivant:

Densité de courant en Amp./dm ²	Rendement en gr. de Cr par Amp.-heure
13	0,01
26,1	0,027
60	0,121
88	0,136
153	0,156
180	0,108

¹⁾ *Sargent*, Tr. Am. El. Ch. Soc. **37**, 479 (1920).

²⁾ Pour plus de détails, voir la thèse de *M. Wantz*, Genève 1924.

Le rendement maximum est obtenu pour une densité de courant de l'ordre de 160 Amp./dm².

b) Le dépôt par contre est lisse et galvanoplastique pour de faibles densités de courant; il a une tendance d'autant plus marquée à l'arborescence, que la densité de courant est forte. La limite d'un bon dépôt adhérent peut cependant être reculée au-delà de 160 Amp./dm² par l'emploi d'une cathode rotative.

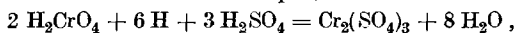
3° L'augmentation de température nuit au rendement et à la qualité du dépôt. Ainsi, à conditions électriques égales, le rendement est devenu environ quatre fois plus faible à 50° qu'à 20°. La température ordinaire est la plus favorable.

4° Le métal de base constituant l'électrode agit par son état physique (degré de polissage, etc.) et peut devenir déterminant pour la qualité du dépôt; au début de l'électrolyse, il exerce une influence sur la tension de décomposition du système.

Nous avons étudié successivement le platine, le plomb, le cuivre, l'argent, le maillechort, et c'est avec une cathode d'argent que nous avons obtenu le meilleur rendement, soit 0,17 gr. de Cr par Amp.-heure ($\Delta = 186$ Amp./dm²) correspondant à un rendement théorique de 52% en chrome hexavalent.

5° La durée de l'électrolyse n'affecte pas la quantité du dépôt et le chrome se dépose encore après une durée de huit heures avec une très bonne adhérence. Nous avons obtenu de cette manière, sur cathode rotative de cuivre, des dépôts pesant environ 7 grammes et de 1,5 mm. d'épaisseur avec un rendement d'environ 0,15 gr. par Amp.-heure, ayant absorbé pour leur formation une dépense électrique de 35 Kw.-heure par kilogramme de chrome.

6° Enfin, pour pouvoir définir le rôle du sulfate de chrome, nous avons effectué des électrolyses dans des conditions électriques semblables, avec des solutions de trioxyde de chrome contenant du sulfate chromique ou exemptes de ce sel. Les résultats ont toujours été négatifs dans le deuxième cas. Cette constatation nous a conduits à admettre que le sulfate de chrome participe seul au dépôt de chrome, l'acide chromique régénérant sans cesse le sulfate au fur et à mesure de sa destruction, à la faveur de la réduction cathodique,



l'acide sulfurique étant fourni par les anions SO_4 '' déchargés.

La préparation électrolytique du chrome à partir de trioxyde de chrome pur, quoique très intéressante pour des placages ou pour l'obtention de petites quantités de chrome, ne constitue pas apparemment une méthode susceptible d'une application industrielle, vu la cherté des produits employés. En revanche, le ferro-chrome nous a paru être un point de départ intéressant et nous avons entrepris une série d'essais pour nous orienter sur son utilisation.

Sans employer directement le ferro, nous avons considéré :

1^o des solutions contenant les impuretés éventuelles qui pourraient être introduites par dissolution du ferro-chrôme, soit le fer comme sulfate ou comme chromate ferrique.

2^o l'influence des produits secondaires, soit les sulfates de calcium et de sodium, introduits par l'élimination chimique du fer sous forme d'hydrate par les hydroxydes de calcium ou de sodium, le sulfate de calcium étant surtout intéressant a priori vu sa faible solubilité et le bas prix de la chaux.

Les conclusions de ces essais ont malheureusement été défavorables. Les dépôts que nous avons obtenus dans les différentes conditions ont en effet toujours été moins bons, et les rendements inférieurs à ceux obtenus avec le trioxyde de chrome. En outre, les dépôts contenaient dans certains cas du fer. Cette impureté n'aurait cependant pas présenté un grand inconvénient, si le dépôt s'était effectué dans de bonnes conditions, car on eût obtenu de cette manière, à partir d'un ferro-chrôme riche en carbone, un ferro-chrôme décarburé dont on sait la haute valeur.

B. Avec les sels de chrôme, en particulier les chlorures et les sulfates que nous avons étudiés, il est nécessaire d'utiliser un diaphragme. Celui-ci n'exclut cependant pas totalement la diffusion entre les deux compartiments électrolytiques; la composition, sans cesse variable de l'électrolyte avec la durée, est alors la source d'une nouvelle complication. On connaît d'autre part la diversité des sels de chrôme (sels violets et verts, sels dissimulant une ou plusieurs molécules d'acide¹), sels violets se transformant en sels verts par le passage du courant même au-dessous de la température de transition (60°).

Nous nous sommes limités à l'étude d'un chlorure de chrôme (préparé en saturant à froid l'acide chlorhydrique par de l'hydrate de chrôme fraîchement précipité), d'un sulfate vert en paillettes (*Kahlbaum*) et d'un sulfate violet (*Poulenc*). Des nombreux essais effectués dans un but d'orientation, on peut déduire que les conditions qui doivent être remplies pour l'obtention d'un dépôt de chrôme sont: 1^o une très forte concentration de la solution en chrôme métal; 2^o la présence d'une certaine concentration en ions hydrogènes mesurable par l'électrode d'hydrogène.

1^o Le rendement en chrôme croît avec la concentration de la solution. C'est en particulier avec une solution contenant 161 gr. de chrome métallique par litre, obtenu par dissolution à chaud du sulfate vert en paillettes, que nous avons réalisé le meilleur rendement dans l'électrolyse des sels de chrôme, soit 0,16 gr. de chrome par Amp.-heure ($\Delta = 73,7$).

¹) Voir sur ce sujet *Urbain et Sénéchal*, Chimie des complexes.

2° Au-dessous d'une certaine concentration en ions hydrogène, il se forme des boues cathodiques d'hydrate de chrome, empêchant le passage du courant. Par contre, au-dessus d'une certaine valeur de l'acidité, il n'y a plus de dépôt. Nous avons cherché à délimiter dans cet intervalle une zone dans laquelle le dépôt s'effectue bien, cette zone pouvant être caractérisée par des valeurs particulières de l'exposant d'hydrogène p_H .

Une série d'essais à acidité variable ne nous a pas permis de fixer cette valeur, le dépôt étant presque toujours arborescent, constitué d'aiguilles d'aspect noirâtre, dont la nature métallique pure est douteuse. Dans quelques cas seulement, le dépôt s'est montré brillant, tout en étant de moins bonne qualité que lors de l'électrolyse de l'acide chromique. De plus les rendements ont été très faibles.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention allouée par les Etablissements *Bertolus* à Bellegarde auxquels nous adressons nos remerciements les plus vifs.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Grundzüge der anorganischen Chemie, von Dr. *Ludwig Wolf*. Leipzig und Berlin, Franz Deuticke 1924.

Biochemische Tagesfragen, herausgegeben von Prof. Dr. *W. Küster*. Bd. II. Die Beziehungen zwischen Pflanze und Tier im Lichte der Chemie, von Prof. *Tschirch*. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1924.

Biochemische Tagesfragen, herausgegeben von Prof. Dr. *W. Küster*. Bd. III. Vom chemischen Wesen und der biologischen Bedeutung des Eiweiss, von *William Küster*. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1924.

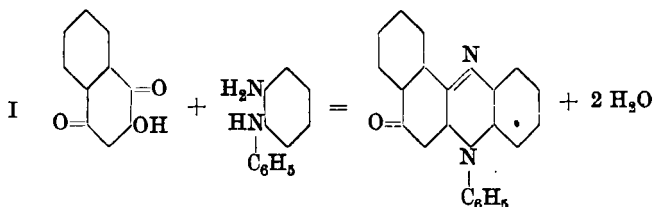
Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe.

V. Über Synthesen ausgehend von Oxybenzochinon

von **F. Kehrman** und **François Cherpillod**¹⁾

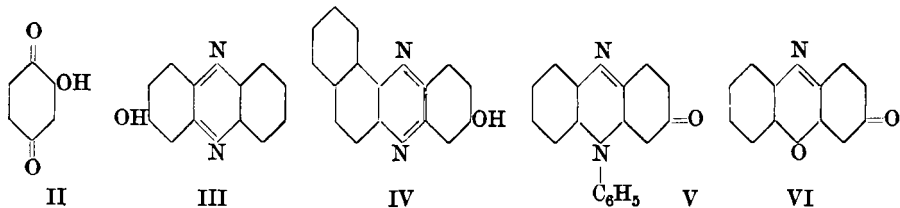
(15. IX. 24.)

Die Verwendung des β -Oxy- α -naphthochinons (I) zu Synthesen in der Klasse der Chinon-imid-farbstoffe hat bereits vor längerer Zeit zu interessanten Resultaten geführt. Wir erinnern in dieser Beziehung an die Synthese des Rosindons²⁾, welche entsprechend folgendem Schema verläuft



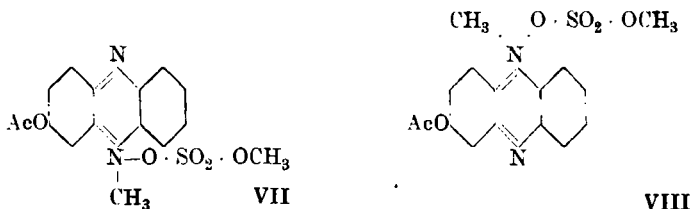
Nachdem nun dank den Untersuchungen von *Thiele* und von *Willstätter* das einfachste Oxychinon (II) zu den leicht zugänglichen Substanzen gehört, lag es nahe, es in derselben Weise, wie das Naphthalin-isologe zum Ausgangspunkt synthetischer Versuche zu machen, und es ist ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, verschiedene Synthesen, die bereits seit langem in der Naphthalinreihe durchgeführt worden waren, auf die Benzolreihe zu übertragen.

Mit *o*-Phenylendiamin kondensiert sich Oxychinon recht glatt und liefert bis 85% Ausbeute an dem bisher unbekanntem β -Oxy-phenazin (III), während mit *o*-Toluyldiamin ein Methylhomologes desselben, und mit 1,2-Naphthylendiamin endlich ein bisher ebenfalls unbekanntes Oxy-naphthophenazin entstehen. Letzteres ist, nach seinen Eigenschaften zu urteilen, das 3-Oxy-naphthophenazin (IV). Mit *N*-Phenyl-*o*-phenylendiamin resp. mit *o*-Aminophenol entstehen in allerdings unbefriedigender Ausbeute Aposafraon (V) resp. Phenazoxon (VI).

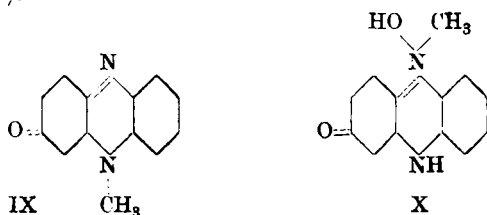


¹⁾ Auszug aus der Diss. *F. Cherpillod*, Lausanne 1924; vgl. auch *Helv.* **7**, 471 (1924). ²⁾ *Kehrman* und *Messinger*, *B.* **24**, 584 (1891).

Das *o*-Acetylderivat des β -Oxy-phenazins addiert Methylsulfat unter Bildung der beiden theoretisch vorausgesehenen isomeren Azoniumsalze VII und VIII;



das erstere verwandelt sich unter dem Einfluss des siedenden Wassers unter Verseifung der Oxacetylgruppe und Verlust von Methylschwefelsäure in *N*-Methyl-aposafraon (IX), während das andere durch Alkalien in einen sehr unbeständigen blauen Körper übergeht, der, nach bereits bekannten Analogiefällen in der Naphthalinreihe zu schliessen, entweder das Methyl-prasindon oder wahrscheinlicher ein Hydrat desselben ist (X).



Mit Anilin bildet Oxychinon mindestens drei verschiedene Anilinderivate, welche sämtlich bekannt sind und mit symmetrischem Dianilinochinon, Anilino-oxy-chinon-anilid und Anilino-oxy-chinon identifiziert werden konnten.

Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen verwendete Oxychinon, welches nach der Vorschrift von *R. Willstätter* und *Fritz Müller*¹⁾ aus *Thiele's*²⁾ Oxyhydrochinon dargestellt war, bildete schön goldgelbe glänzende Krystalle, die beim Zerreiben ein rein gelbes Pulver lieferten.

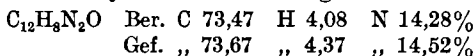
β -Oxy-phenazin.

Zu einer kühl gehaltenen Suspension von 3,5 gr Oxychinon in 50 cm³ Eisessig wurden in Anteilen 3,7 gr *o*-Phenylendiamin-base innerhalb einiger Minuten hinzugefügt. Die alsbald eintretende Reaktion ist von deutlicher Wärmeentwicklung begleitet und die Lösung färbt sich zuerst blutrot und dann ziemlich rasch bräunlichgelb. Die blutrote Farbe rührt von einem Zwischenprodukt, wahrscheinlich einem offenen Anilid her, welches sich dann rasch zum Azin-ring schliesst. In der gelb gewordenen Lösung bilden sich alsbald ebensolche Krystalle, deren Aus-

¹⁾ B. 44, 2180 (1911).

²⁾ B. 31, 1247 (1898).

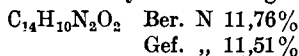
scheidung durch reichlichen Wasserzusatz vervollständigt wird. Lauwarme verdünnte Natronlauge löst sie leicht mit gelblichroter Farbe unter Hinterlassung von etwas Fluorindin. Das Filtrat scheidet nach dem Ansäuern mit Essigsäure einen reichlichen dunkelroten krystallinischen Niederschlag aus. Dieser ist eine Krystallwasserbindung des Azins und verwandelt sich durch Erhitzen auf 110°, sowie durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in das goldgelbe wasserfreie Azin. Letzteres schmilzt unter Zersetzung bei ungefähr 253 bis 254°. Die Ausbeute betrug bis 87% der Theorie. Zur Analyse wurden die gepulverten gelben Krystalle bei 110° getrocknet.



Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dichroitisch, olivengrün in dünner, blutrot in dicker Schicht. Auf Wasserzusatz wird sie goldgelb. Die Lösung in Laugen ist gelblichrot gefärbt und die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich.

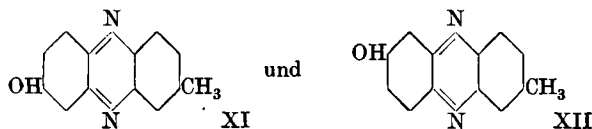
Das Acetyl-derivat

bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln des Oxy-azins mit der mehrfachen Menge Essigsäure-anhydrid und etwas entwässertem Zinkchlorid. Zunächst erscheint eine rote krystallinische Ausscheidung des Chlorozinkats, welche rasch verschwindet, indem eine hellgelbe Lösung entsteht. Sobald sich deren Farbton nicht mehr ändert, ist die Umwandlung zu Ende. Man zerstört nun, wie gewöhnlich, durch Zusatz von viel Wasser das überschüssige Essigsäure-anhydrid, wobei Erhitzung möglichst zu vermeiden ist, filtriert den nach 24 Stunden ausgeschiedenen gelblichen krystallinischen Niederschlag, wäscht mit Wasser, trocknet und krystallisiert aus Benzol oder Alkohol. Hellgelbe Krystalle vom scharfen Schmelzpunkt 152°, unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. Wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Oxy-methylphenazin.

Die Theorie sieht die Möglichkeit der Bildung von zwei Isomeren (XI und XII) voraus, wenn sich das gewöhnliche o-Toluyldiamin ($\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) mit Oxychinon kondensiert.



Wir haben nur einen Körper, und zwar in mangelhafter Ausbeute, erhalten und vermögen noch nicht zu entscheiden, welche der beiden denkbaren Formeln ihm zukommt.

1,9 gr o-Toluyldiamin-chlorhydrat, 3 gr Natriumacetat, 30 cm³ Eisessig und 10 cm³ Wasser wurden vermischt und in Anteilen bei Zimmertemperatur 1,8 gr Oxychinon zugesetzt. Die nach einigen Stunden braungelb gewordene Lösung wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag abfiltriert. Das wässrige Filtrat schied nach einigen Tagen

noch etwas unreines Azin aus, welches zusammen mit der Hauptmenge mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen, filtriert und mit Essigsäure gefällt wurde. Der Niederschlag des Azins, der sehr unrein war, wurde getrocknet und, wie oben beim niedern Homologen beschrieben, acetyliert. Durch Umkrystallisieren des rohen Acetylierungsproduktes aus Benzol wurde reines Acetylderivat in hellgelben Krystallen erhalten, Smp. 207°. Diese wurden durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Lauge verseift und das Oxy-azin durch verdünnte Säure abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren des Niederschlags aus Alkohol wurden orangerote Krystalle erhalten, welche bei 248° schmolzen, in Wasser fast unlöslich, kaum löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich gut in siedendem Alkohol löslich waren und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{13}H_{10}N_2O$ Ber. N 13,33% Gef. N 13,20%

Die alkoholische Lösung fluoresciert deutlich gelblich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rötlich-gelbbrauner Farbe, welche auf Zusatz von Wasser nach gelb umschlägt. Natronlauge löst mit rein goldgelber Farbe.

3-Oxy-naphthophenazin.

(Siehe Formel IV weiter vorn.)

Dieses Isomere des schon lange bekannten 6-Oxy-naphthophenazins¹⁾, welches letztere durch Kondensation von Oxy-naphthochinon mit o-Phenylendiamin entsteht, wurde aus Oxy-benzochinon und 1,2-o-Naphthylendiamin zugleich mit einem azinartigen Nebenprodukt unbekannt gebliebener Konstitution in wenig befriedigender Ausbeute erhalten.

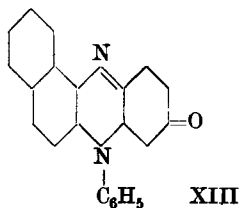
Auch hier sieht die Theorie die gleichzeitige Bildung von 2-Oxy-naphthophenazin voraus. Wir haben aber Grund, den von uns erhaltenen Körper für das 3-Isomere anzusehen, und zwar wegen seiner grossen Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Isorosindon.

1,4 gr o-Naphthylendiamin-chlorhydrat, 0,9 gr Natriumacetat, 15 cm³ Eisessig und 5 cm³ Wasser wurden vermischt und ohne zu erwärmen portionsweise 0,8 gr Oxychinon eingetragen. Das nach einigen Stunden mit Wasser gefällte Rohprodukt wurde mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei ein in Laugen unlösliches Nebenprodukt zurückbleibt, und die alkalische reingelbe Lösung mit verdünnter Säure gefällt. Der orangerote flockige Niederschlag wurde, nach dem Trocknen, aus einer Mischung von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil Benzol in ziegelroten kleinen Nadelchen erhalten, welche sich, ohne zu schmelzen, zwischen 285° und 287° zersetzten und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{16}H_{10}N_2O$ Ber. N 11,39% Gef. N 11,22%

¹⁾ B. 23, 846, 2446 (1890).

Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Alkohol mit orange-gelber Farbe und schwacher Fluoreszenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist fuchsinrot und wird auf Wasserzusatz orange-gelb.



Das Isorosindon (XIII), welches von *Fischer* und *Hepp*¹⁾ durch Kondensation von Phenyl- β -naphthylamin mit Nitrosophenol erhalten worden ist, zeigt die gleichen Farbreaktionen, nur sind sämtliche Farbtöne etwas nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Das Studium der Ein-

wirkung des Methylsulfats auf das von uns erhaltene Oxy-naphthophenazin wird die Frage nach dessen Konstitution zur Entscheidung bringen.

Das oben erwähnte, in Laugen unlösliche Nebenprodukt erscheint nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in dunkelroten Kryställchen, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit trüber grünlich-blauer Farbe. Zusatz von Wasser fällt dunkelrote Flocken. Die ätherische Lösung fluoresciert deutlich grün.

Die Acetylierung verläuft genau wie bei dem β -Oxy-phenazin und das Acetylderivat krystallisiert aus Benzol in hellgelben, bei 216,5° ohne Zersetzung schmelzenden Nadelchen.

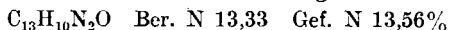
Einwirkung von Dimethylsulfat auf Acetyl- β -oxy-phenazin.

Hierbei entstehen, wie in der Einleitung erwähnt, zwei isomere Azoniumsalze, welche nach folgendem Verfahren getrennt und rein dargestellt wurden.

Eine Lösung von 2 gr Acetoxy-phenazin in 20 bis 30 gr Nitrobenzol wird eben zum Sieden erhitzt, dann auf 120° abgekühlt und mit frisch gereinigtem Dimethylsulfat in geringem Überschuss versetzt. Dann wird noch eine Minute auf 130° erwärmt, erkalten gelassen und nach 4—5-stündigem Stehen mit dem mehrfachen Volum Äther vermischt, welcher den grössten Teil der gebildeten Additionsprodukte als krystallinischen gelbbraunen Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit Äther gewaschen, Mutterlauge und Waschäther zweimal mit etwas Wasser ausgeschüttelt und der abgesaugte Niederschlag mit dem Ausschüttelungswasser extrahiert. Auf dem Filter bleiben etwas Harz und unangegriffenes Ausgangsmaterial. Der rotgelbe wässrige Auszug wird mit genügend Überchlorsäure von 25% versetzt und das nach 12-stündigem Stehen ausgeschiedene Perchlorat abgesaugt. Dieses besteht ausschliesslich aus dem Perchlorat des Methyl-aposafranons, während die davon abfiltrierte, noch stark rotgelb gefärbte Lauge ausser diesem die ganze Menge des isomeren Salzes enthält. Um beide voneinander zu trennen, versetzt man die Lösung mit ziemlich viel Natriumacetat, wodurch das Methyl-aposafranon in Freiheit gesetzt und durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform vollständig

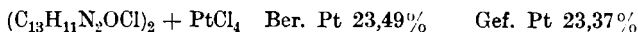
¹⁾ B 29, 2755 (1896).

der Lösung entzogen wird. Aus seinem krystallisierten Perchlorat wird der Hauptanteil in gleicher Weise nach Zusatz von Natriumacetat zur wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen, die vereinigten beiden fuchsinrot gefärbten Chloroformauszüge abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisiert. So wurden dunkelrote glänzende Krystallblätter erhalten, welche in kaltem Wasser ziemlich, in siedendem recht leicht löslich sind und bei 185° ohne Zersetzung schmelzen.

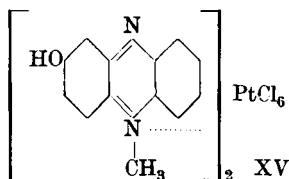
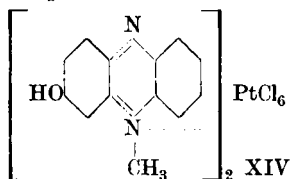


In Alkohol, Benzol, Eisessig, Äther und Chloroform ist der Körper leicht löslich, ebenso in verdünnten Mineralsäuren. Letztere Lösungen sind goldgelb gefärbt und enthalten die ziemlich beständigen Salze, welche leicht krystallisieren und wohl der Azonium-form entsprechen.

Das Chlorid bildet glänzende orangegelbe Nadeln. Seine schwach mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung erzeugt mit Platinchlorwasserstoffsäure ein im Wasser kaum lösliches Chloroplatinat, metallisch glänzende orangefote Blättchen, die zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

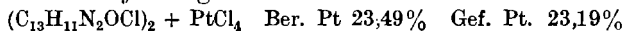


Es entspricht der Formel XIV.



Konz. Schwefelsäure löst Methyl-aposafanon und seine Salze mit in dünner Schicht olivengrüner, in dicker fuchsinroter Farbe. Auf Wasserzusatz erscheint dann die orangegelbe Farbe der einsäurigen Salze und nach dem Neutralisieren mit Alkalien die gelblich fuchsinrote des Aposafanons.

Die oben erwähnte, durch Ausschütteln mit Chloroform nach Zusatz von Natriumacetat vom Methylaposafanon befreite, noch intensiv orangegelbe Mutterlauge enthält das isomere Perchlorat. Durch Sättigen mit festem Natriumnitrat wird das entsprechende Nitrat in Gestalt orangegelber, in Wasser fast ohne Hydrolyse lösliche Nadeln fast völlig ausgesalzen. Versetzt man deren wässrige Lösung mit Platinchlorwasserstoff, so fällt das zugehörige Chloroplatinat (XV) in orangefoten, in Wasser fast unlöslichen Krystallen fast vollständig nieder. Deren Analyse ergab nach dem Trocknen bei 100°:



Die diesen Salzen entsprechende intensiv violettblau gefärbte Base in festem Zustande abzuscheiden, gelang bisher nicht. Versetzt man die wässrige Lösung des Perchlorats oder Nitrats mit etwas Natriumcarbonat, so entsteht eine violettblaue Lösung, die an Chloroform und

Äther nichts abgibt, demnach ein Hydrat enthält. Säuren bilden die orangegelben Salze zurück. Zusatz von Ätznatron zur blauen Lösung bewirkt sehr schnelles Verschwinden der blauen Farbe unter Bildung einer gelblichbraunen Lösung, welche durch Ansäuern die Salze nicht mehr zurückbildet. Es handelt sich daher im letzteren Falle um eine weitergehende Zersetzung, die wir zunächst nicht studiert haben.

Die Lösung des Perchlorats in konz. Schwefelsäure zeigt fast genau dieselbe Farbe, wie diejenige des Methyl-aposafanon-perchlorats: grünlichgelb in dünner, purpurrot in dicker Schicht bei durchfallendem Licht. Zusatz von Wasser erzeugt die orangegelben einsäurigen Salze.

Kondensation des Oxychinons mit o-Amido-diphenylamin.

Synthese des Aposafanons (V).

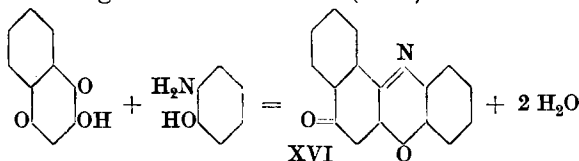
Das früher nach verschiedenen Methoden dargestellte Aposafanon¹⁾ entsteht, in allerdings recht mangelhafter Ausbeute, durch Kondensation aus den vorstehenden Komponenten, wenn man wie folgt arbeitet.

Gleiche Molekeln o-Amido-diphenylamin-base und Oxybenzochinon werden ohne Wärmezufuhr in der eben ausreichenden Menge Eisessig gelöst und die Lösung 1—2 Stunden sich selbst überlassen. Dann wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus stark verdünntem Alkohol (1 Teil auf 4 Teile Wasser), welcher etwas Fluorindin zurücklässt, umkrystallisiert. Die so erhaltenen rubinroten glänzenden Krystalle wurden durch Schmelzpunkt 242° und Schwefelsäurereaktion mit aus Aposafranin durch Kochen mit verdünnter Lauge dargestelltem Aposafanon verglichen und damit identisch befunden. Die Ausbeute betrug weniger als 1% der Theorie. Sonstige gut charakterisierte Reaktionsprodukte konnten bisher aus den Mutterlauge nicht isoliert werden. Wahrscheinlich verläuft die Hauptreaktion in anderer Richtung. Wir behalten uns weitere Versuche darüber einstweilen vor.

Kondensation von Oxychinon mit o-Aminophenol.

Synthese des Phenazoxons (VI).

Dieser Körper war bisher nur durch Oxydation von Phenazoxin mit Ferrichlorid²⁾ erhalten worden, während das eine von beiden Naphthalinderivaten³⁾ durch Kondensation von Oxy-naphthochinon mit o-Amido-phenol dargestellt worden ist (XVI).



¹⁾ B. 28, 275 und 1716 (1895); 29, 1819 (2896).

²⁾ Kehrman und Saager, B. 35, 341 (1902).

³⁾ B. 28, 354 (1895).

Während nun letzteres sich mit einer Ausbeute von 50—60% der Theorie bildet, konnten wir die analoge Kondensation mit Oxybenzochinon nur mit einer minimalen Ausbeute durchführen. Oxychinon wirkt auf o-Aminophenol hauptsächlich oxydierend unter Bildung grosser Mengen von Triphen-dioxazin.

0,5 gr Oxychinon und 0,8 gr o-Aminophenol-base wurden mit 5 cm³ Eisessig schnell bis zum Sieden erhitzt. Lässt man nun erkalten, so erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei von Triphen-dioxazin. Auf Zusatz von genügend Wasser fällt dieses ziemlich vollständig aus und wird abgesaugt. Das Filtrat wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und dieser zuerst solange mit verdünnter Salzsäure gewaschen, als sich die Waschsäure noch violett färbt (Triphen-dioxazin-chlorhydrat) und bis die restierende ätherische Lösung nicht mehr grünlich fluoresciert. Schüttelt man jetzt den Äther mit verdünnter Natronlauge, so nimmt dieser ein zweites alkalilösliches Nebenprodukt mit rotbrauner Farbe auf. Die schliesslich verbleibende Ätherlösung, die weder an verdünnte Säure noch an Lauge noch etwas abgibt, ist hellgelb gefärbt. Sie wird einmal mit etwas reinem Wasser gewaschen und schliesslich auf ein kleines passendes Volum eingeengt, bis kleine gelbe Kryställchen erscheinen, die mit Phenazon durch Schmelzpunkt und Reaktionen identifiziert werden können. Die Ausbeute beträgt, ausgehend von den oben angegebenen Mengen, weniger als ein Milligramm reiner Substanz.

Einwirkung von Anilin auf Oxychinon.

Versetzt man eine frisch bereitete Lösung des Chinons in Alkohol mit 2—3 Molekeln Anilin, so färbt sie sich zuerst rot, und dann braun. Versetzt man jetzt mit Wasser und etwas Natronlauge, so entsteht ein brauner, krystallinischer Niederschlag, der durch seine Reaktionen mit dem von *A. W. Hofmann* entdeckten symmetrischen Dianilinochinon¹⁾ identifiziert wurde. Die davon abfiltrierte Lösung, mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert, scheidet einen violetten krystallinischen Niederschlag aus. Extrahiert man nun das ganze mit Äther, so löst sich die violette Substanz leicht mit roter Farbe, während ein olivengrünes Pulver zurückbleibt. Dieses konnte mit dem Anilino-oxychinon-anilid von *Zincke* und *Hagen*²⁾ durch direkten Vergleich identifiziert werden. Die rote ätherische Lösung gibt an verdünnte Natronlauge Anilino-oxychinon³⁾ ab, welches durch Essigsäure in Gestalt violetter Krystalle niedergeschlagen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten wurde.

Lausanne, Organisches Universitätslaboratorium. 1. April 1924.

¹⁾ *J.* **1863**, 415.

²⁾ *B.* **18**, 788 (1885).

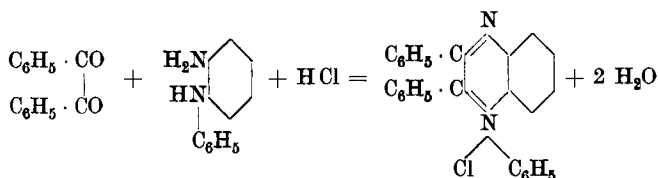
³⁾ *Kehrmann* und *Bahatryan*, *B.* **31**, 2399 (1893).

Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe.
VI. Über einige sich vom Stilbazonium ableitende Farbstoffe der
Aposafranreihe

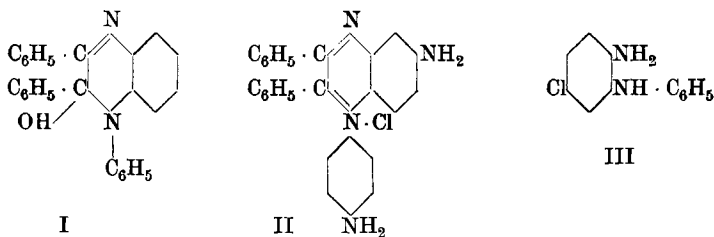
von **F. Kehrmann** und **Eduard Falke**.¹⁾

(15. IX. 24.)

Wie der Eine von uns und *J. Messinger*²⁾ schon vor längerer Zeit mitgeteilt haben, kondensiert sich Benzil mit alkylierten oder arylierten o-Diaminen unter Bildung von Stilbazonium-verbindungen, z. B.



Letztere weisen den allgemeinen Charakter der nicht amidierten Azoniumsalze auf, sind gelb gefärbt, schmecken bitter und werden durch Alkalien in Pseudobasen der Formel I verwandelt.



Schon die oben genannten Autoren³⁾ haben — sich auf die damals angenommene, bald darauf als unrichtig erkannte Formel des Pheno-safranins stützend — den Versuch gemacht, durch Einführung von Aminresten an Stelle der entsprechenden Wasserstoffatome, Farbstoffe vom Charakter der Safranine (II) darzustellen. Die erhaltenen Farbstoffe wichen jedoch in verschiedener Hinsicht von den echten Safraninen ab, besaßen insbesondere schwächere Basizität und viel geringere Farbstärke.

Nachdem nun jetzt die Konstitution der Safranine seit längerer Zeit genau bekannt ist, konnte das damals beobachtete scheinbar

¹⁾ Teilweiser Auszug aus der Diss. von *Eduard Falke*, Lausanne 1924.

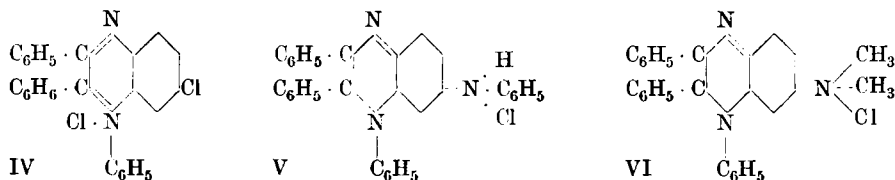
²⁾ B. 24, 1239 (1891).

³⁾ B. 25, 1633 (1892).

abnorme Verhalten seine Ursache möglicherweise in der nicht entsprechenden Stellung der Aminreste haben und wir hielten es daher nicht für überflüssig, den Versuch zu machen, die wirklichen Analogen wenigstens der Aposafranine¹⁾ in dieser Reihe darzustellen.

Ein gut gangbarer Weg bot sich in der Verwendung des Chlor-o-aminodiphenylamins der Formel III (s. o.).

Diese Base kondensiert sich in der Tat mit Benzil in normaler Weise unter Bildung eines chlorierten Phenyl-stilbazoniums mit beweglichem Chlor (IV), welches sich darin ohne Schwierigkeit gegen Aminreste austauschen lässt. Wir haben so die zwei folgenden wahren Aposafranine dieser Gruppe (V und VI) dargestellt, indem wir

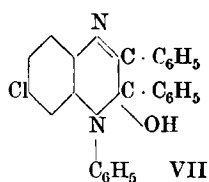
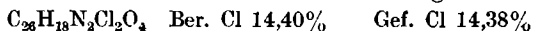


das Chlor gegen die Reste des Dimethylamins und Anilins austauschten. Die so erhaltenen Farbstoffe zeigen in der Tat mit dem Aposafranin, was Farbton und Farbstärke betrifft, viel Ähnlichkeit, weichen jedoch darin ab, dass sie sich zum Teil sehr leicht in analoge hellgelbe Pseudobasen verwandeln, wie die nicht amidierten Stilbazoniumsalze.

Experimenteller Teil.

3-Chlor-phenyl-stilbazonium (IV).

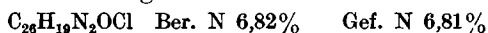
Die alkoholischen Lösungen von je 1 Molekel Benzil und 1 Mol. Chlor-o-amino-diphenylamin-chlorhydrat wurden vermischt und während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die grünlich-gelbe Lösung erstarrte nach dem Erkalten zu einer Krystallmasse, welche abgesaugt wurde. So dargestellt bildet das Salz glänzend-grünlichgelbe Nadeln, welche in Wasser nicht leicht, besser in heissem Alkohol löslich sind. Versetzt man ihre wässrige oder alkoholische Lösung mit verdünnter Überchlorsäure, so krystallisiert das Perchlorat in schwerlöslichen, zitronengelben Nadeln. Sie wurden bei 110° getrocknet.



Konz. Schwefelsäure löst mit weinroter Farbe (zweisäuriges Salz), welche beim Verdünnen mit Wasser nach zitronengelb umschlägt. Auf Zusatz von Laugen zu den Salzlösungen fällt die Pseudiform der Base (VII) als hellgelber krystallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol in hellgelblichen

¹⁾ Vollkommene Analoge der Safranine sind hier deswegen nicht möglich, weil die para-Stellung zum Azinstickstoff in den Stilbazoniumsalzen nur einmal vorhanden ist.

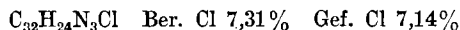
körnigen Krystallen erhalten wurde, deren Stickstoffbestimmung nach dem Trocknen bei 110° ergab:



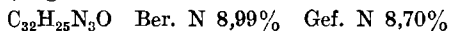
In Wasser unlöslich, löslich mit hellgelber Farbe in Alkohol, Äther und Benzol. Die

Einwirkung von Anilin auf die Salze des Chlor-phenyl-stilbazoniums

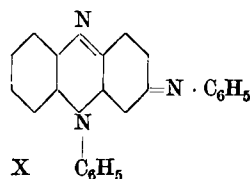
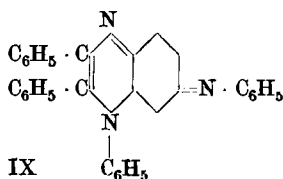
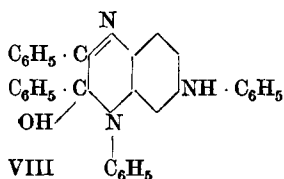
findet leicht statt, wenn man z. B. das beschriebene Chlorid, gelöst in der eben ausreichenden Menge Anilin, kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung schnell intensiv rotviolett färbt. Sobald die Tiefe der Farbe nicht mehr zunimmt, wird mit verdünnter Salzsäure das Anilin gelöst, während das Chlorid des Farbstoffs in Form eines violetten Pulvers ausfällt, welches nach dem Abfiltrieren, aus Alkohol in hübschen braunvioletten messingglänzenden Nadeln krystallisiert erhalten werden kann. Die Analyse dieser bei 110° getrockneten Krystalle ergab:



In Wasser unlöslich, löst sich dieses Salz leicht mit klarer rotvioletter Farbe in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot und wird auf Wasserzusatz zuerst blaugrün und dann rotviolett. Sehr eigentümlich ist das Verhalten der alkoholischen Lösung der Salze zu Alkalien. Zusatz einiger Tropfen Natronlauge bewirkt bei Zimmertemperatur momentanes Umschlagen der rotvioletten Farbe in ein reines dunkelblau. Diese Farbe verblasst aber in wenigen Sekunden und die Lösung färbt sich hellgelb, indem die Pseudobase (VIII) entsteht, welche in ihrem Verhalten ganz der Pseudobase des Chlorderivates entspricht. Sie fällt auf Wasserzusatz aus der gelb gewordenen alkalischen Lösung als braungelbes Pulver, welches nach dem Abfiltrieren und Trocknen über Calciumchlorid aus Ligroin in kleinen gelben Nadeln erhalten wurde, die zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.



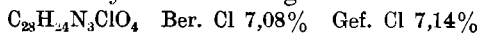
In Wasser unlöslich, löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe und starker hellgrüner Fluorescenz. Versetzt man die grünfluorescierende alkoholische Lösung mit einem Tropfen Lauge, so verschwindet die Fluorescenz, wahrscheinlich infolge der Bildung eines Phenolats der Base, hingegen bewirkt Zusatz von einer Spur Mineralsäure sehr schnell das Erscheinen der violetten Farbe der Säuresalze.



Ob in dem unbeständigen blauen Körper die Chinoniminform der Base (IX) entsprechend den Chinoniminbasen der Aposafrafin- und Rosindulin-reihe (X) vorliegt, vermögen wir vorderhand nicht zu entscheiden, jedoch ist dieses keineswegs unwahrscheinlich. Die

Einwirkung des Dimethylamins

findet weit schwieriger statt, wie diejenige des Anilins, wenn man das Chlorid der chlorierten Base mit alkoholischer Dimethylamin-lösung von 33% 6—12 Stunden im Einschlussrohr bei 150° bis höchstens 180° behandelt. Die Lösung wird nach dem Öffnen des Rohres in einer Schale mit etwas Alkohol verdünnt und an der Luft verdunsten gelassen, wobei sich etwas Leukoderivat an der Luft zum Farbstoff oxydiert. Dem Rückstand entzieht man durch wiederholtes Auskochen mit Wasser den Farbstoff, dessen fuchsinrote Lösung zweckmässig als *Perchlorat* gefällt wird. Dieses, ein rotviolettes krystallinisches Pulver, wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



Dieses Salz ist in kaltem Wasser kaum, ein wenig mehr in siedendem mit violettroter Farbe löslich. Es kann aus Alkohol und aus Eisessig in dunkelroten messingglänzenden Nadeln erhalten werden. Die Lösungen schmecken intensiv bitter, ähnlich wie Chinin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist trüb kirschrot und wird auf Zusatz von wenig Wasser grün, durch viel Wasser dann violettrot. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Laugen sofort gelb, hier ohne das Erscheinen der blauen Zwischenstufe. Diese gelbe Lösung fluoresciert grün und enthält offenbar die Pseudobase.

Lausanne, Organisches Universitätslaboratorium. 9. August 1924.

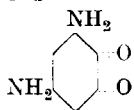
Neue Synthesen in der Gruppe der Chinon-imid-farbstoffe.

VII. Über 1-Amino-phenazin

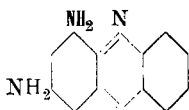
von F. Kehrman und Pierre Prunier¹⁾.

(15. IX. 24.)

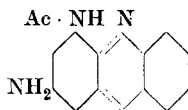
Das von *Nietzki* und *Moll*²⁾ durch Luftoxydation des 3,5-Diaminobrenzcatechins dargestellte sog. Diimino-brenzcatechin verhält sich gegenüber o-Diaminen wie ein Diamino-o-chinon (I).



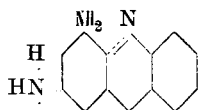
I



II



III

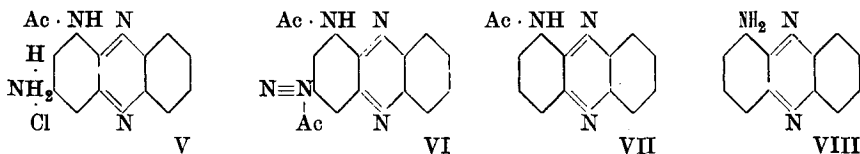


IV

¹⁾ Auszug aus der Diss. von *Pierre Prunier*, Lausanne 1924; vgl. auch *Helv.* **7**, 471 (1924). ²⁾ *B.* **26**, 2184 (1893).

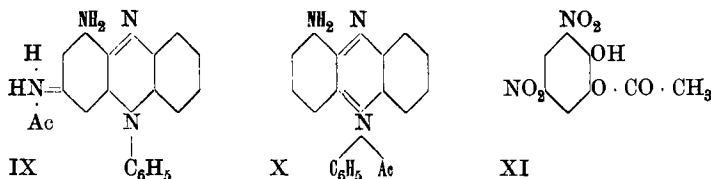
Mit o-Phenylendiamin insbesondere liefert es ein neues Diamino-phenazin, das 1,3-Derivat (II). Behandelt man dieses als einsäuriges Chlorhydrat mit Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, so wird nur die in 1 befindliche Aminogruppe acetyliert und es entsteht das Derivat Formel III.

Man begreift dieses Verhalten am besten, wenn man annimmt, dass das einsäurige Salz des Diamino-phenazins der parachinoiden Formel IV entspricht. Es ist dann verständlich, warum kaltes Essigsäureanhydrid nur die Aminogruppe angreift. Wird dieses Monoacetylderivat, gelöst in starker Schwefelsäure, mit Nitrit behandelt, so reagiert es als orthochinoides Salz (V), die Iminogruppe wird zur



Aminogruppe, welche dann normalerweise diazotiert wird (VI). Behandelt man den Diazoniumkörper mit Alkohol, so wird die Diazoniumgruppe durch Wasserstoff ersetzt und es resultiert 1-Acetamino-phenazin, welches durch Verseifen in 1-Amino-phenazin verwandelt wird (VII und VIII).

Kondensiert man dasselbe Diamino-o-chinon mit Phenyl-o-phenylendiamin-chlorhydrat, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute als anscheinend einziges Reaktionsprodukt ein Isomeres des Phenosafrafrans (IX), welches



vor mehreren Jahren auf ganz verschiedenem synthetischem Wege von dem Einen von uns mit *O. Kramer*¹⁾ erhalten worden war. Aus diesem Isoafranin wurde dann etwas später²⁾ die Iminogruppe nach Verwandlung in die Aminogruppe mittelst starker Schwefelsäure durch Entazotieren entfernt und so das 1-Amino-phenyl-phenazonium (X) erhalten, nachdem die entstehende Aminogruppe durch Acetylieren gegen salpetrige Säure reaktionslos gemacht worden war.

Der jetzt festgestellte Parallelismus der Eigenschaften und Umwandlungen des 1,3-Diamino-phenazins und des 1,3-Isoafranins ist sehr instruktiv. Da für das grüne einsäurige Salz des Isoafranins nur die parachinoide Formel in Betracht kommt³⁾, so wird auch das genau gleichfarbige einsäurige Salz des 1,3-Diamino-phenazins dieser

¹⁾ B. 32, 2608 (1899); B. 33, 3074 (1900).

²⁾ B. 44, 2627 (1911).

³⁾ A. 414, 145 (1917).

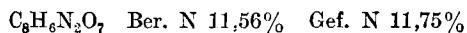
Konstitution entsprechen. Hiermit stimmt sein Verhalten bei der Acetylierung völlig überein.

Die hier mitgeteilten Tatsachen weisen nochmals aufs eindringlichste darauf hin, dass beide Körper in zwei Zuständen existieren können, welche man am besten als orthochinoiden und parachinoiden bezeichnet. Es handelt sich um einen eklatanten Fall von Desmotropie. Alle Versuche, die *Werner*'schen Vorstellungen auf diese Farbstoffe zu übertragen, müssen unbefriedigend bleiben, wenn man hierbei ihr chemisches Verhalten nicht berücksichtigen will.

Bei Gelegenheit der Darstellung des Diamino-brenzcatechins durch Nitrieren und Reduzieren des Diacetyl-brenzcatechins haben wir gefunden, dass bei der Nitrierung immer eine Acetylgruppe entfernt wird. Man erhält also nicht, wie *Nietzki* und *Moll*¹⁾ geglaubt haben, Dinitro-diacetyl-brenzcatechin, sondern Dinitro-**mon**acetyl-brenzcatechin der Formel XI. Dieses stark saure Phenol gleicht weitgehend der Pikrinsäure und liefert mit Basen gut krystallisierte goldgelbe Salze. Das Diacetylderivat, welches *Nietzki* und *Moll* nicht in Händen gehabt haben, erhielten wir aus dem Mono-derivat durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid. Es ist vollkommen farblos und schmilzt bei 114°.

Experimenteller Teil.

Verschiedene Versuche, durch gemässigte Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetyl-brenzcatechin ein Mono-nitroderivat darzustellen, sind resultatlos geblieben. Sobald weniger als 2 Molekeln der Säure angewandt wurden, blieb ein Teil des Diacetyl-brenzcatechins unverändert, während der Rest in Dinitroderivat verwandelt wurde. Zur Darstellung des Dinitro-derivates haben wir nach der Vorschrift von *Nietzki* und *Moll* gearbeitet und erhielten ein Produkt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Wasser hellgelbe, bei 120° schmelzende Nadeln lieferte. (*Nietzki* und *Moll* 124°.) Analyse und Eigenschaften liessen keinen Zweifel darüber bestehen, dass es sich um ein Dinitro-monoacetyl-brenzcatechin handelt. Der Körper wurde bei 100° getrocknet.



Er ist schon in kaltem Wasser merklich, ziemlich leicht in siedendem löslich und lässt sich aus diesem Lösungsmittel gut umkrystallisieren. Man erhält seine goldgelb gefärbten Alkalisalze durch Vermischen mit der äquivalenten Menge der betreffenden Acetate und Auflösen in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers, wonach sie während des Erkaltes krystallisieren. Diese Salze haben viel Ähnlichkeit mit den entsprechenden Pikraten.

¹⁾ l. c.

Dinitro-diacetyl-brenzcatechin.

Erhitzt man das Monacetylderivat während einer Viertelstunde mit Essigsäure-anhydrid zum Sieden unter Zusatz von etwas Zinkchlorid, so erhält man eine nahezu farblose Lösung, welche auf Wasserzusatze ebensolche Prismen oder Nadeln abscheidet, die aus dem Diacetylderivat bestehen. Es lässt sich aus Alkohol oder Benzol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt wurde bei raschem Erhitzen bei 112—114° gefunden. Unlöslich in kaltem Wasser, wird aber beim Kochen damit rasch zum Monacetylderivat verseift. Es ist offenbar die neben der Nitrogruppe befindliche Acetylgruppe, welche hierbei entfernt wird. Wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{10}H_8N_2O_8$ Ber. N 9,85% Gef. N 10,35%

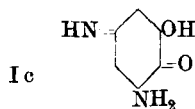
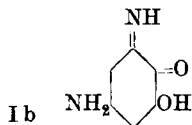
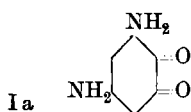
3,5-Diamino-brenzcatechin.

Die Reduktion des Dinitrokörpers geschah nach den Angaben von *Nietzki* und *Moll*, jedoch wurde die Base als Sulfat ausgeschieden, indem die eingedampfte Reduktionslösung mit genügend Schwefelsäure versetzt und dann mit dem doppelten Volum Alkohol und dem 5—6-fachen Volum Äther gefällt wurde. Nach 12-stündigem Stehen hatte sich ein Sulfat sehr vollständig krystallinisch ausgeschieden. Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen und enthielt nur noch Spuren von Zinn, die beim Auflösen in Wasser infolge von Hydrolyse zurückblieben.

Diamino-o-chinon (Formel I).

Es zeigte sich bald, dass die Operation der Oxydation des Diaminobrenzcatechins leicht misslingt, wenn man hierbei nicht bestimmte Bedingungen einhält. Nach folgendem Verfahren wurden fast theoretische Ausbeuten erhalten. Je 6 gr Sulfat wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und die Lösung filtriert, wobei etwas Stannihydroxyd flockig zurückblieb. Das Filtrat wurde in einem Zweiliterkolben auf 1 Liter verdünnt und unter tüchtigem Umschütteln tropfenweise mit wässrigem Ammoniak versetzt. Hierbei färbt sich die Lösung schnell violett, um sich gleich darauf unter Ausscheidung dunkelbrauner, fast schwarzer Nadeln zu entfärben. Der Zusatz von Ammoniak und das Schütteln wurde fortgesetzt, bis keine Violett färbung mehr eintrat und sich an den Kolbenwandungen keine neuen Krystalle mehr bildeten. Nun wird sofort abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man kann diese Krystalle ohne Veränderung im Calciumchloridexsiccator aufbewahren, wenn sie vorher bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet worden sind. Bei richtig geleiteter Operation sind die wässrigen Mutterlaugen nahezu farblos, sonst braun gefärbt.

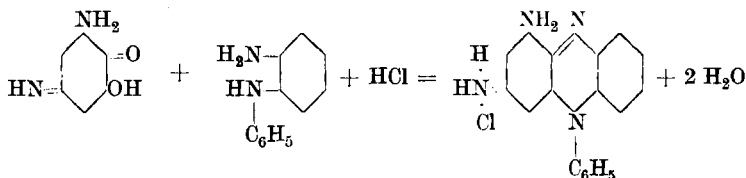
Theoretisch kommen für den Körper drei Formeln in Betracht,



welche untereinander im Verhältnis der Tautomerie stehen und zwischen welchen eine Entscheidung vorläufig nicht möglich ist. Gegenüber o-Diaminen reagiert die Substanz nach Art der Oxychinone¹⁾, weswegen wir hier die Formel Ic benützen.

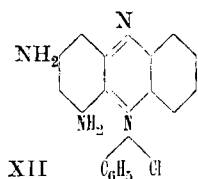
Iso-phenosafranin.

Die Kondensation mit o-Amino-diphenylamin verläuft ausschliesslich nach folgender Gleichung:



Das Gemisch gleicher Molekeln der Komponenten wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit der zehnfachen Gewichtsmenge Eisessig übergossen und unter zeitweisem Umschütteln während einiger Stunden auf 30 bis höchstens 40° erwärmt. Es entsteht eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe bald konstant wird. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und durch Zusatz von Überchlorsäure das Perchlorat fast völlig in Gestalt dunkelgrüner Krystallkörner ausgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol war der Körper völlig rein. Ein genauer Vergleich der Eigenschaften ergab absolute Identität mit dem Iso-safranin, welches von dem Einen von uns und *Kramer*²⁾ durch Reduktion und darauf folgende Oxydation von Pikryl-phenyl-o-phenylendiamin vor mehreren Jahren erhalten worden war.

Das Isomere der Formel XII, welches ebenfalls entstehen könnte, konnte in den Mutterlaugen nicht aufgefunden werden.



1,3-Diaminophenazin (II).

Die Kondensation des Diamino-o-chinons mit dem Chlorhydrat des o-Phenylendiamins verläuft unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen. Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes des Diamins in Eisessig ist es zweckmässig, etwas Wasser zuzusetzen.

¹⁾ B. 23, 2446 (1890).

²⁾ l. c.

Um die Reaktion zu Ende zu führen, erwärmt man schliesslich einige Zeit auf 40°, verdünnt dann die grüne Lösung mit viel Wasser und fällt mit Überchlorsäure das grüne, schwerlösliche, einsäurige Perchlorat. Ein starker Überschuss der Überchlorsäure ist zu vermeiden, da sonst das rote, zweisäurige, leicht lösliche Salz entsteht. Das Salz lässt sich aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von einer Spur Überchlorsäure gut umkrystallisieren und erscheint dann in glänzenden dunkelgrünen kurzen Prismen. Es gleicht ganz dem Perchlorat des Iso-phenosafranins, unterscheidet sich jedoch sofort dadurch von Letzterem, dass es durch viel reines Wasser teilweise zur roten Base hydrolysiert wird. Um diese darzustellen, fällt man die ursprüngliche Kondensationslösung anstatt mit Perchlorsäure direkt mit Ammoniak, trocknet das abgesaugte Produkt und extrahiert es im Soxhleth mit Benzol. Die rote Lösung scheidet die reine Base in Gestalt ziegelroter glänzender Krystallblättchen zum Teil schon während des Siedens aus. Sie schmolzen unter teilweiser Zersetzung bei 255° und wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

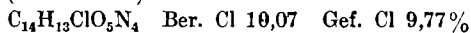
$C_{12}H_{16}N_4$ Ber. N 26,66% Gef. N 26,60%

In kaltem Wasser wenig, etwas besser in siedendem mit kirschroter Farbe löslich, leichter in Alkohol und heissem Benzol. Essigsäure löst mit dunkelolivengrüner Farbe unter Bildung des einsäurigen Acetats. Die Lösungsfarbe ist die gleiche, wie diejenige des einsäurigen Iso-phenosafranins, d. h. dichroitisch, grün in dünner, purpurfarben in dickerer Schicht bei durchfallendem Licht. Die gelbbraune Lösung in konz. Schwefelsäure (dreisäuriges Salz) wird beim Verdünnen zuerst fuchsinrot (zweisäuriges Salz) und dann grün (einsäuriges Salz). Auch hier entsprechen die Farben genau denen des Iso-safranins.

1-Acetamino-4-amino-phenazin (III).

1 Teil feingepulvertes Monoperchlorat des Diamins wurde in 5 Teilen Essigsäure-anhydrid suspendiert, wobei es teilweise in Lösung geht. Nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung dunkelroter Krystalle, während die anfangs dunkelgrüne Lösung violettrot wird. Sobald sich keine neuen Krystalle mehr bilden, wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Monoperchlorat des Monacetyl-diamino-phenazins wird so in Gestalt eines rotbraunen krystallinischen Pulvers erhalten, welches sich in heissem Wasser mit fuchsinroter Farbe auflöst. Erwärmen muss bei dieser Darstellung vermieden werden, da sich sonst Diacetylderivat bilden kann. Letzteres entsteht schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn etwas freie Mineralsäure zugegen ist, oder wenn man etwas Zinkchlorid zusetzt. Man muss also darauf achten, dass der Kolben, in welchem man die Umwandlung vor sich gehen lässt, keine Spur Schwefelsäure enthält, da sonst die Darstellung

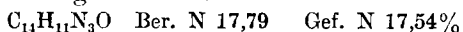
misslingt. Das umkrystallisierte Perchlorat wurde zur Analyse bei 110° getrocknet (Formel V).



Versetzt man seine wässrige Lösung mit Ammoniak, so wird sie orange-rot und scheidet ebenso gefärbte Kryställchen der Base aus, die in den Eigenschaften sehr dem 3-Amino-phenazin gleicht. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe, welche durch Wasser in fuchsinrot übergeht.

1-Acetamino-phenazin (VII).

Man löst eine Molekel des acetylierten Perchlorats unter Eiskühlung in der eben ausreichenden Menge Schwefelsäure von 1,68 spez. Gew. und versetzt diese Lösung unter fortgesetztem Kühlen in Anteilen mit $1\frac{1}{8}$ Molekeln sehr fein gepulverten Natriumnitrits, indem man nach jedesmaligem Zusatz gut umschüttelt. Die anfangs rote Lösung wird orangefarben. Nach einstündigem Stehen in Eis ist die Diazotierung beendet und man giesst unter fortwährendem gutem Kühlen in das dreifache Volum vorher abgekühlten Alkohols, wobei man sehr bald deutlichen Geruch nach Acetaldehyd wahrnimmt. Nach nochmals einer Stunde giesst man auf viel zerkleinertes Eis, um jede Erwärmung zu vermeiden. Wenn die Operation gut gelungen ist, so enthält die gelbliche Lösung nur wenig flockigen Niederschlag; sie wird mit festem Natriumcarbonat nahezu neutralisiert — die Reaktion muss deutlich sauer bleiben — und nun wiederholt mit unter 100° siedendem Petroläther ausgeschüttelt, bis sich dieser nicht mehr gelb färbt. Der Auszug, auf dem Wasserbade passend konzentriert, scheidet hübsche gelbe Nadeln des neuen Körpers aus. Sie wurden zur Analyse bei 110° getrocknet.

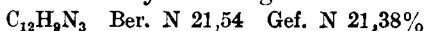


Die Operation kann misslingen, wenn man entweder die Einwirkung der Salpetrigsäure nicht lange genug oder zu lange vor sich gehen lässt und nicht für genügende Abkühlung sorgt.

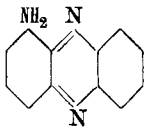
Im Wasser fast unlöslich, ziemlich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther und Benzol mit rein gelber Farbe. Die gelblich-blutrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit wenig Eis goldgelb, mit viel Wasser dann kirschrot.

1-Amino-phenazin (VIII).

Erwärmt man die Lösung des Acetylderivats in Schwefelsäure von 1,68 spez. Gew. einige Stunden auf 40°, so wird die Acetylgruppe abgespalten. Man verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Ammoniak und äthert aus. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende dunkelrote Rückstand wird aus Alkohol in schwarzroten glänzenden Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 172° gefunden wurde. Die Analyse der bei 110° getrockneten Krystalle ergab:

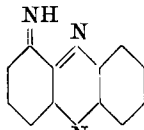


In Wasser unlöslich, leicht löslich mit dunkelroter Farbe in Äther und Alkohol. Auf Zusatz von ziemlich viel Eisessig wird die alkoholische Lösung rein dunkelblau unter Bildung des einsäurigen Acetats. Die zitrongelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser zunächst grün (Mischfarbe) und dann, fast neutralisiert, blau. Macht man dann alkalisch, so erscheint die rote Farbe der Base. Genau die gleichen Farben zeigen die früher¹⁾ beschriebenen Salze des 1-Amino-phenyl-phenazoniums, jedoch die freien Basen sind ganz verschieden. Während die Base des 1-Amino-phenazins rot ist, ist die ätherlösliche Base der Azoniumverbindung dunkelblau, ein sicherer Beweis, dass beide Basen ganz verschieden konstituiert sind, während die beiden einsäurigen Salze eine ähnliche Konstitution besitzen müssen. Man kann diese Verschiedenheit durch die beiden folgenden Formeln VIII und XIII zum Ausdruck bringen.



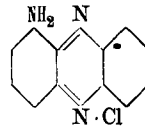
VIII

in Äther lösliche Base des
1-Amino-phenazins,
rot



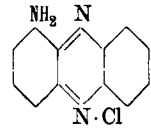
XIII

1-Amino-phenyl-
phenazoniums, blau



XIV

beide gleich gefärbt, grünlich-blau.



XV

Bei der Bildung der einsäurigen Salze verschwindet diese Konstitutionsverschiedenheit, z. B. XIV und XV.

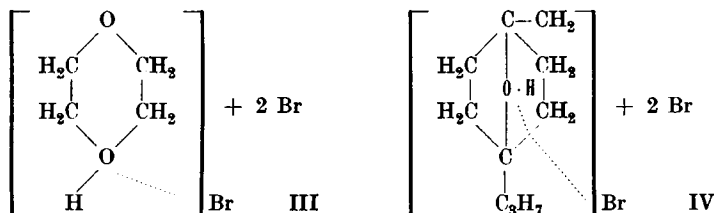
In der folgenden kleinen Tabelle sind die Eigenschaften der Monamino-phenazine, die nunmehr beide bekannt sind, miteinander verglichen.

	<i>1-Amino-phenazin</i>	<i>2-Amino-phenazin</i>
Konz. H ₂ SO ₄	rein gelb, zweisäuriges Salz .	braunrot, dreisäuriges Salz . .
Zusatz von w _p Wasser	„ „ „ „ .	grün. zweisäuriges „ . .
Neutralisi ¹	blau, einsäuriges „ .	kirschrot, einsäuriges „ . .
Be	rot	orange gelb

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität. August 1924.

¹⁾ B. 44, 2627 (1911).

dass wahrscheinlich auch die von *Würtz*¹⁾ aus Äthylenoxyd und Brom dargestellte rote krystallisierte Verbindung, welche der Entdecker als eine Additionsverbindung von 2 Atomen Brom an Diäthylenoxyd aufgefasst hat, in Wirklichkeit eine andere Zusammensetzung habe und wohl ebenfalls als ein Oxonium-perbromid anzusprechen sei. Auch hier haben wir diese Ansicht analytisch bestätigen können. Den *Würtz*'schen Krystallen kommt die Zusammensetzung $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{Br}_2 + \text{HBr}$ zu, und die Koordinationsformel III.



Im Jahre 1884 endlich haben *Wallach* und *Brass*²⁾ durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von Cineol in Petroläther grosse rote Prismen erhalten, denen sie, der Analyse zufolge, mit Vorbehalt die Formel eines Additionsproduktes aus 1 Mol. Cineol und 2 Atomen Brom erteilten. Die Meinung des Einen von uns, dass es sich auch in diesem Falle höchstwahrscheinlich um ein Oxonium-perbromid handeln dürfte, hat sich durch unsere neue Untersuchung bestätigt. Dem Körper kommt die Formel IV zu.

Experimenteller Teil.

Tribromid des Diäthyl-oxoniums.

5 cm³ ungereinigten Äther versetzt man in einem Reagensglas tropfenweise mit Brom. Sobald die Mischung zu sieden beginnt³⁾, unterbricht man den Zusatz und kühlt mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz ab, wonach sehr bald glänzende rote blättrige Krystalle zu erscheinen beginnen, die bisweilen in kurzer Zeit die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Man bringt dann die Krystalle sofort auf einen vorher abgekühlten Tonteller und presst mit kaltem Filtrierpapier. Die Operation gelingt am besten im Winter im Freien bei Temperaturen unter 0°.

Zur Bestimmung des addierten Broms bringt man die Krystalle nach dem Abwägen im geschlossenen Wägegläschen sofort in die genügende Menge 10-proz. Kaliumjodidlösung und titriert das freigemachte Jod mit Thiosulfat.

Zur Bestimmung des Gesamt-Broms wird eine andere Portion durch chemisch reines Bisulfit zersetzt und das Halogen als Silberbromid bestimmt. Im wesentlichen dasselbe Verfahren haben wir auch zur Analyse der übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Perbromide angewandt.

¹⁾ A. ch. [3] 69, 321 (1863).

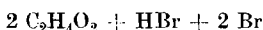
²⁾ A. 225, 291 (1884).

³⁾ Die Temperaturerhöhung rührt von der Bildung des Bromwasserstoffs her.

I.	0,159 gr gaben	0,279 gr AgBr
II.	0,114 gr gaben	0,202 gr AgBr
III.	0,221 gr verbrauchten	12,1 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
IV.	0,175 gr verbrauchten	10,5 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
C ₄ H ₁₁ Br ₃ O	Ber. Br ₃ 76,19	Br ₂ 50,79%
	Gef. I. 74,66	II. 75,39 III. 43,75 IV. 48,00%

In Anbetracht der labilen Natur der Krystalle stimmen die Resultate genügend mit der Theorie überein.

Oxonium-tribromid der Essigsäure.



Durch ein in einem Reagensglase befindliches Gemisch gleicher Molekeln Brom und Essigsäure wurde solange ein Strom trocknen Bromwasserstoffs geleitet, bis die Flüssigkeit zu einer roten Krystallmasse erstarrt war. Diese Krystalle wurden alsdann behandelt wie die vorige Verbindung und darin das addierte und das Gesamtbrom bestimmt.

I.	0,142 gr gaben	0,221 gr AgBr
II.	0,106 gr gaben	0,161 gr AgBr
III.	0,154 gr verbrauchten	8,3 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
IV.	0,180 gr verbrauchten	9,5 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
C ₄ H ₆ O ₄ Br ₃	Ber. Br ₃ 66,48	Br ₂ 44,43%
	Gef. I. 66,22	II. 64,64 III. 43,11 IV. 42,22%

wonit die bereits von *Steiner* gefundene Zusammensetzung bestätigt erscheint. Scharf stimmende Zahlen darf man mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit hier ebensowenig erwarten, wie im vorhergehenden Falle.

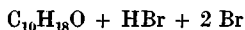
Oxonium-tribromid des Diäthylen-dioxyds.

Ein Gemisch von Äthylenoxyd und Brom im Verhältnis von 2 Molekeln des ersteren zu einer Molekel des Letzteren, welches im zugeschmolzenen Rohr über Nacht in einer Kältemischung stehengeblieben war, zeigte sich am nächsten Morgen teilweise zu einem gelbroten Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden der gleichen Behandlung wie angegeben unterworfen und analysiert.

I.	0,328 gr gaben	0,580 gr AgBr
II.	0,264 gr gaben	0,440 gr AgBr
III.	0,2720 gr verbrauchten	15,8 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
IV.	0,1435 gr verbrauchten	7,0 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃
C ₄ H ₈ O ₂ Br ₃	Ber. Br ₃ 72,94	Br ₂ 48,63%
	Gef. I. 75,24	II. 70,92 III. 46,47 IV. 38,74%

Obwohl auch hier die Genauigkeit der Zahlen zu wünschen übriglässt, bleibt doch kein Zweifel an der von *Würtz* vollkommen übersehenen Tatsache bestehen, dass die Krystalle neben Brom noch Bromwasserstoff enthalten, demnach es sich auch hier um ein Oxoniumperbromid handelt, welchem ziemlich sicher die vorstehend gegebene Formel zukommt. Dass diese Krystalle nicht Äthylenoxyd, sondern Diäthylen-dioxyd enthalten, ist bereits von *Würtz* festgestellt worden.

Oxonium-tribromid des Cineols.



Die Darstellung geschah im allgemeinen nach den Angaben von Wallach und Brass¹⁾. Mit dem mehrfachen Volum Äther verdünntes Cineol wurde mit 3 Atomen Brom versetzt und dann mit Bromwasserstoff gesättigt. Bald begannen sich schön orangerote glänzende lange Nadeln abzuscheiden, die schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf dem Tonteller ergaben sich die folgenden Zahlen:

I. 0,116 gr gaben	0,160 gr AgBr		
II. 0,2011 gr gaben	0,276 gr AgBr		
III. 0,200 gr verbrauchten	9,9 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃		
IV. 0,155 gr verbrauchten	7,8 cm ³ 0.1-n. Na ₂ S ₂ O ₃		
C ₁₀ H ₁₉ OBr ₃	Ber. Br ₃ 60,76	Br ₂ 40,60%	
	Gef. I. 58,68	II. 58,40	III. 39,60 IV. 40,25%

Wie man sieht, stimmen hier die analytischen Daten recht befriedigend auf die angenommene Formel. Es erklärt sich dieses durch die weit grössere Beständigkeit der Verbindung, welche höher schmilzt wie die früher beschriebenen und durch kaltes Wasser nur langsam zersetzt wird.

Durch die mitgeteilte Untersuchung ist der Beweis geliefert, dass zum Zustandekommen der krystallisierten Verbindungen, welche früher meistens für blosse Additionsprodukte des Broms an die betreffenden sauerstoffhaltigen Körper gehalten worden waren, überall Bromwasserstoff nötig ist. In der Fähigkeit der Bildung von Perbromiden schliessen sich auch die einfachsten Oxoniumsalze ganz den Ammonium- und Sulfoniumverbindungen an.

Lausanne, Organisches Laboratorium der Universität. August 1924.

Synthetische Versuche in der Chininreihe IV.²⁾

Über die Gewinnung aliphatischer Chinatoxine und monocyclischer China-ketone und -carbinole

von L. Ruzicka, C. F. Seidel³⁾ und Fr. Liebl.

(20. IX. 24.)

In einer früheren Abhandlung⁴⁾ wurden die Gesichtspunkte auseinandergesetzt, die bei den Versuchen zur Gewinnung der im Titel genannten Körper, welche zu den sogenannten chininähnlichen Ver-

¹⁾ l. c.

²⁾ III. Mitt. vgl. Helv. 4, 486 (1921).

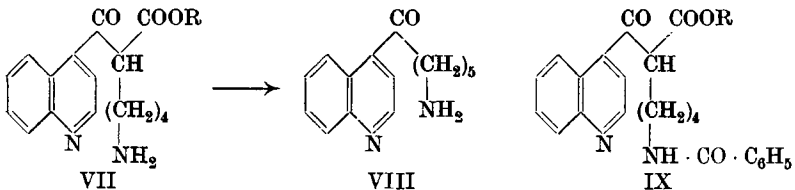
³⁾ Vgl. auch C. F. Seidel, Diss. Zürich 1922.

⁴⁾ Helv. 4, 482 (1921).

Das neu hergestellte aliphatische Chinatoxin zeigt wie auch die anderen Vertreter der Gruppe keine Neigung zur Krystallisation¹⁾ und wurde als Dipikrolonat charakterisiert.

Es wurde schon früher²⁾ hervorgehoben, dass im Gegensatz zu den δ -Aminosäure-lactamen, welche zu 50—60% in die Kondensationsprodukte III übergehen, die ε -Aminosäure-lactame bei der gleichen Reaktion eine wesentlich geringere (bis höchstens 20%³⁾) Ausbeute liefern; im obigen Falle entstand das Reaktionsprodukt (V) in kaum 5-proz. Ausbeute⁴⁾. Da diese Verbindungen zu präparativen Zwecken weiter verarbeitet werden sollten, wurde versucht, durch Abänderung der Reaktion die Ausbeuten zu erhöhen. Da Variationen der Reaktionsbedingungen nicht zum gewünschten Ziele führten, wurden dann weiter die Aminosäure-lactame durch andere Verbindungen ersetzt. Schon früher⁵⁾ gelang es uns durch Anwendung des ε -Benzoylamino-capronsäure-lactams die Ausbeute am Kondensationsprodukt mit Cinchoninsäure-ester gegenüber der mit dem nichtbenzoylierten Lactam erhaltenen zu verdoppeln. Als weitere Modifizierungen wurden jetzt noch anstelle der Lactame die entsprechenden Aminosäure-ester und Benzoyl-aminosäure-ester angewandt.

Bei der Kondensation des Cinchoninsäure-esters mit dem ε -Amino-capronsäure-ester wurde das Kondensationsprodukt VII in ähnlicher



Ausbeute (ca. 17%) erhalten, wie das analoge Produkt aus dem Lactam derselben Aminosäure. Der Ketoester VII konnte als Pikrat nur in annähernd analysenreiner Form gewonnen werden, dagegen liess sich das daraus durch Spaltung mit Salzsäure erhaltene [γ -Chinolyl]-[ε -aminopentyl]-keton VIII mit dem früher⁶⁾ synthetisierten Produkt identifizieren. Ebenso war auch bei der Kondensation des Cinchoninsäure-esters mit ε -Benzoylamino-capronsäure-ester die Ausbeute am Ketoester IX nur 17%. Von allen untersuchten Darstellungsmethoden des Ketons VIII

¹⁾ Es wurden nur in einem Falle Krystalle beobachtet, Helv. 4, 493 (1921), die sich übrigens nicht reinigen liessen. Es ist möglich, dass auch in anderen Fällen bei noch länger ausgedehnten Krystallisationsversuchen langsames Erstarren der aliphatischen Chinatoxine zu beobachten wäre.

²⁾ Helv. 4, 489 (1921).

³⁾ Es betrifft dies Reaktionen mit Cinchoninsäure-ester.

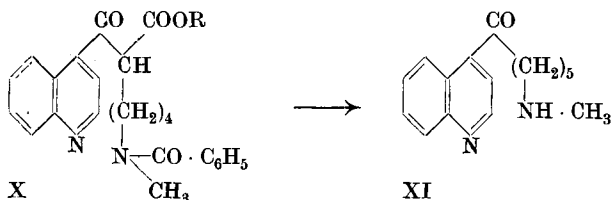
⁴⁾ Auch bei anderen mit Chininsäure-ester durchgeführten Kondensationsreaktionen beobachteten wir durchwegs geringere Ausbeuten als bei den analogen Umsetzungen des Cinchoninsäure-esters.

⁵⁾ Helv. 4, 501 (1921).

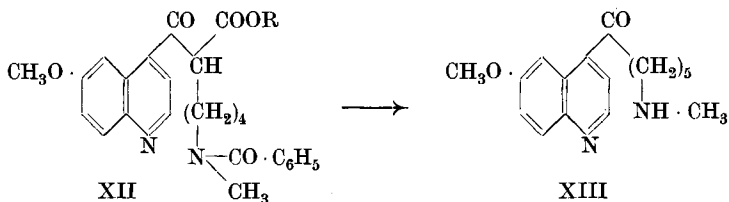
⁶⁾ Daselbst, 500.

ist also die oben erwähnte über das ε -Benzoylamino-capronsäure-lactam die ausgiebigste.

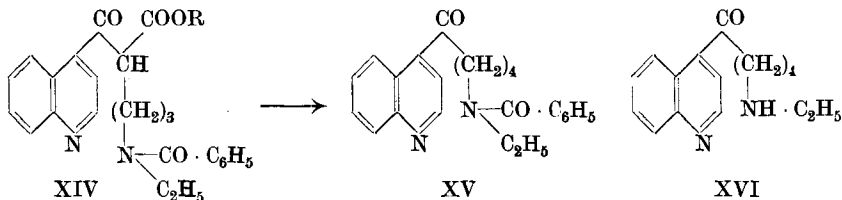
Während früher¹⁾ das Kondensationsprodukt aus Cinchoninsäure-ester und dem Lactam der ε -Methylamino-capronsäure in nur etwa 17-proz. Ausbeute erhalten werden konnte, gelang es uns jetzt, den Ketoester X aus Cinchoninsäure-ester und ε -Benzoylmethylamino-capronsäure-ester zu 45% zu gewinnen. Das daraus durch Verseifung glatt entstehende Keton XI wurde mit dem über das Lactam erhaltenen Präparat²⁾ identifiziert.



Weiter konnte auch der Chininsäure-ester mit dem ε -Benzoylmethylamino-capronsäure-ester in 35-proz. Ausbeute zu dem Ketoester XII kondensiert werden, woraus bei der Verseifung wieder das erwartete Keton XIII resultierte.



Eine entsprechende Kondensation wurde dann noch in der Reihe der Valeriansäure ausgeführt und zwar erhielt man aus δ -Benzoyl-äthylamino-valeriansäure-ester und Cinchoninsäure-ester den Ketoester XIV in fast 60-proz. Ausbeute. Durch gelinde Verseifung mit Salzsäure konnte daraus das unzersetzt destillierbare Benzoyl-keton XV gewonnen werden. Für die präparative Darstellung des Ketons XVI haben diese Benzoylprodukte jedoch kein Interesse, denn das Keton XVI



(wie auch ähnlich das entsprechende Methyl-analogon) lässt sich in besserer Ausbeute und glatter vom δ -Äthylamino-valeriansäure-lactam ausgehend gewinnen³⁾.

¹⁾ Dasselbst, 502.

²⁾ Dasselbst, 503.

³⁾ Helv. 4, 496 (1921).

Übersieht man die bei den verschiedenen ähnlichen Kondensationsreaktionen erzielten Ausbeuten, so kann man allgemein sagen, dass dieselben herabgesetzt werden, (unter 20%), wenn das Aminosäurederivat basische (wie bei dem ϵ -Amino-capronsäure-ester) oder saure (wie bei den Lactamen der nicht alkylierten δ - und ϵ -Aminosäuren oder dem Benzoylamino-capronsäure-ester) Eigenschaften aufweist. Die anderen praktisch neutralen Aminosäurederivate liefern befriedigende Ausbeuten (bis 65%); allerdings macht hier das ϵ -Methylamino-capronsäure-lactam eine Ausnahme, indem es sich bezüglich der Ausbeute am Kondensationsprodukt den oben erwähnten Derivaten mit sauren bezw. basischen Eigenschaften anschliesst.

Alle diese erwähnten Kondensationsreaktionen sind nur möglich, worauf wir schon für einen Teil derselben hingewiesen hatten¹⁾, infolge der besonderen Reaktionsfähigkeit des Carboxäthyls im Chinolinkern. Es lassen sich ja bekanntlich bei höheren Fettsäure-estern keine gewöhnlichen Acetessigester-kondensationen ausführen. Als einziges Analogon speziell mit den Kondensationen der Benzoyl-aminosäure-ester wäre die Kondensation des Cinchoninsäure-esters mit dem Benzoyl-homo-cincholoipon-äthylester zu erwähnen²⁾.

Nachdem so eine Reihe aliphatischer Chinatoxine verhältnismässig einfach zugänglich war, wurden einige Cyclisationsversuche zu den monocyclischen Chinaketonen unternommen. Letztere sind ziemlich unbeständige Verbindungen; in keinem Falle wurde Neigung zur Krystallisation beobachtet und auch die Charakterisierung durch analysenreine feste Derivate gelang nicht in allen Fällen. Es besteht also zwischen den aliphatischen Chinatoxinen und den monocyclischen Chinaketonen der gleiche graduelle Unterschied bezüglich Beständigkeit wie bei den entsprechenden aus den natürlichen Alkaloiden gewonnenen Derivaten: die Chinaketone sind merklich unbeständiger als die Chinatoxine. Es konnte demzufolge auch nur in einem Falle bei der Reduktion eines monocyclischen Chinaketons ein krystallisiertes Carbinol erhalten werden³⁾. Die bei den Reduktionsversuchen der anderen Ketone erhaltenen Produkte blieben amorph und wurden, da die Bedingungen der Reduktion nicht eindeutig genug sind, keiner näheren Untersuchung unterzogen. Im folgenden sei kurz auf die erzielten Resultate hingewiesen.

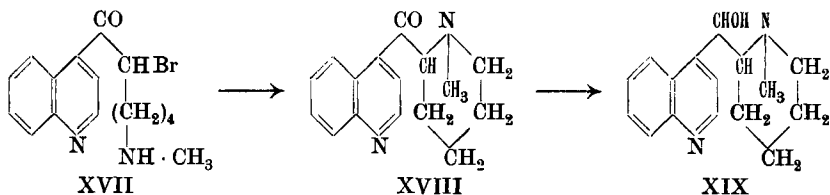
Am erfolgreichsten waren die Umwandlungen des [γ -Chinoly]-[ϵ -methylamino-pentyl]-ketons (XI). Das daraus durch Einwirkung von Brom in Bromwasserstofflösung gewonnene Bromderivat XVII

¹⁾ Dasselbst, 487.

²⁾ P. Rabe und K. Kindler, B. 51, 1360 (1918); vgl. auch P. Rabe, K. Kindler und O. Wagner, B. 55, 532 (1922), wo die analoge Darstellung vinylfreier Chinatoxine und -ketone beschrieben wird.

³⁾ Diese Versuche müssten allerdings, um ein abschliessendes Urteil zu erlauben, bei ganz gelinden Bedingungen wiederholt werden.

liefert beim Behandeln seines Dibromhydrats mit Alkali das cyclische Keton XVIII, dessen Chlorhydrat nur schlecht krystallisiert, das aber über das Monopikrolonat und Dipikrat charakterisiert werden konnte.



Da eine genügende Reinigung des Ketons XVIII nicht möglich war, kam für die Reduktion der Ketogruppe ein katalytisches Verfahren nicht in Betracht. Wegen der leichten Hydrierbarkeit des Chinolin-kernes hatten sonst nur ganz gelinde Reduktionsmethoden einige Aussicht. Am geeignetsten war die von *P. Rabe* und *K. Kindler*¹⁾ für die Reduktion der Chinaketone zu den Carbinolen mit Erfolg angewandte Einwirkung von Aluminium und Natriumäthylat²⁾. Es entstand dabei unter Einhaltung besonderer Reaktionsbedingungen das gut krystallisierende bei 113° schmelzende Carbinol XIX. Man muss zu diesem Zwecke wegen der besonderen Empfindlichkeit des Ketons XVIII bei tiefer Temperatur und geringer Konzentration des Alkalis arbeiten. Energischere Reaktionsbedingungen ergeben amorphe Produkte.

Bei den anderen durchgeführten Versuchen gelang es, nur die monocyclischen Chinaketone mit einiger Sicherheit durch krystallisierte Derivate zu charakterisieren. Die Umwandlung des [γ -Chinolyl]-[δ -methylamino-butyl]-ketons über das Bromderivat XX³⁾ in ein bei 185° schmelzendes Chlorhydrat, dessen Analyse auf das 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Monochlorhydrat des Ketons XXI stimmte, wurde schon früher beschrieben⁴⁾. Zur Bromwasserstoffabspaltung wurde damals mit überschüssiger wässriger Pottaschelösung behandelt. Dieses Verfahren änderten wir jetzt ab, indem mit berechneter Menge alkoholischer Natronlauge gearbeitet wurde. Es sollte so die schädliche Wirkung des Alkalis auf das entstehende Keton XXI vermieden werden. Nach der Umwandlung des Reaktionsproduktes in Chlorhydrate konnte neben den schon früher beobachteten, bei 185° und bei 300° schmelzenden zwei Körpern noch ein neues bei 100° schmelzendes Produkt erhalten werden, dessen Analyse auf das Monochlorhydrat des Ketons XXI

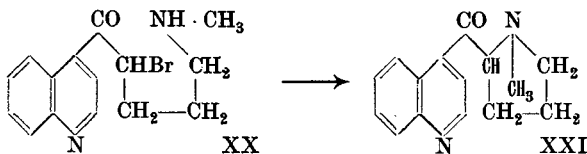
¹⁾ B. 51, 466 (1918).

²⁾ Andere Metalle wie Magnesium, Eisen, Zink und Zinn waren nach unseren orientierenden Versuchen nicht so gut zu gebrauchen.

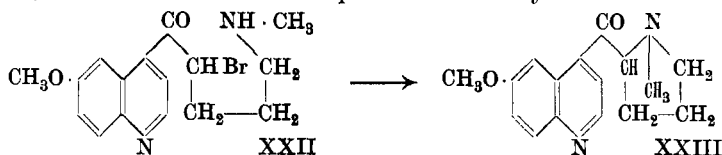
³⁾ Während in unserer letzten Abhandlung die Bromderivate als N-Bromverbindungen formuliert wurden, möchten wir im Anschluss an die Arbeiten von *P. Rabe*, B. 55, 529 und 533 Anm. 2 (1922) für die durch direkte Bromierung hergestellten Bromderivate die Formulierung als C-Bromverbindungen vorziehen.

⁴⁾ Helv. 4, 495 (1921).

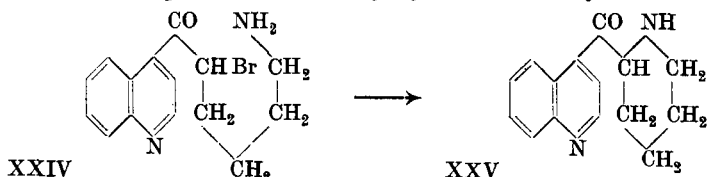
hindeutete. Worin der Unterschied zwischen den einzelnen Chlorhydraten bedingt ist, liess sich wegen den geringen Ausbeuten an gereinigten Produkten bisher nicht ermitteln.



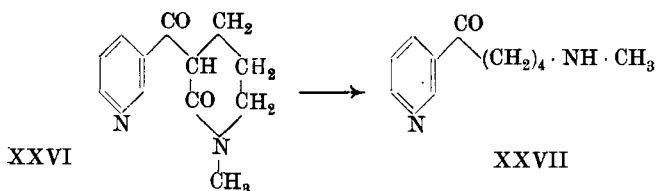
Ähnliche Versuche wurden ferner mit der der Formel XX analogen N-Äthylverbindung ausgeführt; das so erhaltene cyclische Keton (analog der Formel XXI) konnte aber nur als Dipikrolonat charakterisiert werden. Ebenso liess sich auch aus γ -[p-Methoxy-chinoly]-[δ -methylamino-brombutyl]-keton XXII das cyclische Keton XXIII gewinnen, das als Mono- und Dipikrolonat analysiert wurde.



Schliesslich gelangte noch das Bromderivat des [γ -Chinoly]-[ϵ -amino-pentyl]-ketons XXIV zur Cyclisation. Das erhaltene Keton XXV wurde als Dipikrat des Phenylhydrazons analysiert.



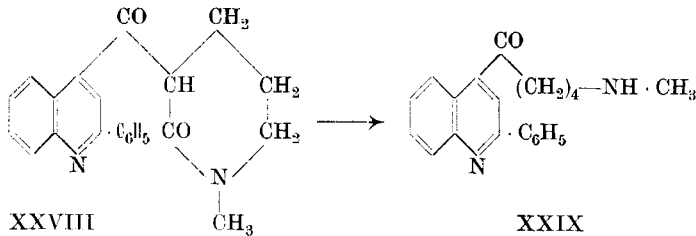
Zur pharmakologischen Prüfung wurden noch zwei andere den aliphatischen Chinotoxinen analoge Verbindungen hergestellt. Durch Kondensation des Nicotinsäure-esters mit dem δ -Methylamino-valeriansäure-lactam wurde das Produkt XXVI in 30-proz. Ausbeute¹⁾ erhalten, das bei der Spaltung mit Salzsäure das feste Dichlorhydrat des Ketons XXVII lieferte.



Da sich gewisse Derivate des α -Phenyl-chinolins durch besondere physiologische Wirkungen auszeichnen, wurde dann auch α -Phenyl-

¹⁾ Bemerkenswert ist, dass sich bei dem analogen Kondensationsversuch des α -Methoxy-nicotinsäure-esters kein Umsetzungsprodukt erzielen liess, Helv. 4, 504 (1921).

cinchoninsäure-ester mit dem δ -Methylamino-valeriansäure-lactam zum Kondensationsprodukt XXVIII vereinigt, woraus durch Aufspaltung das Dichlorhydrat des Ketons XXIX erhalten wurde.



Von Interesse war es, die Wirkung der hergestellten Präparate auf Protozoen kennen zu lernen. Herr Prof. Dr. G. Giemsa in Hamburg, dem wir einige Untersuchungen in dieser Richtung verdanken, berichtet, dass die Wirkung der Dichlorhydrate von VIII, XI, XXVII, XXIX, ferner von $\text{C}_6\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NHCH}_3$ (XXX), $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NHCH}_3$ (XXXI) und $\text{C}_6\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$ (XXXII) auf Trypanosomen und Spirochäten bei Nagana- und Rekurrens-mäusen keine uennswerte ist. Auch gegenüber den empfindlichen Colpidien zeigte sich nicht ganz die Hälfte der Toxicität des Chinins. Die *biologische Abteilung* der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel hatte die Freundlichkeit, einige Präparate auf die Wirksamkeit gegenüber Paramäzieren zu prüfen und berichtete, dass die Dichlorhydrate von XI, XVI und XXX nur einen kleinen Bruchteil der Chininwirksamkeit zeigen. Die Verbindungen VIII und XXXI zeigen annähernd die gleiche Toxicität wie Chinin. Dagegen ist die antipyretische Wirkung ganz gering. Von cyclischen Verbindungen wurde bisher nur die Wirkung des bei 185° schmelzenden Chlorhydrats von XXI auf Paramäzieren untersucht, die dabei etwa einem Viertel der Chininwirksamkeit entsprach.

Experimenteller Teil.

Zur Herstellung des N-Methyl- α -piperidons¹⁾. (δ -Methylamino-valeriansäure-lactam.)

Die katalytische Hydrierung des N-Methyl- α -pyridons gelingt in der Regel nur vollkommen bei Anwendung einer grösseren Menge von Platin. Bei Benützung des Platinaktivierungsverfahrens durch Schütteln mit Luft nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz²⁾ kann die Hydrierung auch mit ganz geringen Mengen des Katalysators beendet werden. Es wurden so wiederholt Portionen von mehreren Hundert Gramm N-Methyl- α -pyridon, gelöst in der halben Gewichtsmenge Eisessig, in Gegenwart von $\frac{1}{300}$ Gewichtsteil Platinschwarz bei 70 — 80° hydriert. Nach etwa 8-stündigem Schütteln sinkt die Aktivität des Katalysators bis unter $\frac{1}{10}$ der anfänglichen, um nach erfolgtem Aktivieren fast vollständig wiederhergestellt zu werden. Fast bis ans Ende der Reduktion findet so eine ziemlich gleichmässige Wasserstoffaufnahme statt.

¹⁾ Vgl. die Vorschrift Helv. 4, 474 (1921).

²⁾ B. 54, 113 (1921).

Zur Herstellung des $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\alpha\text{-N-methyl-pyrrolidyl}]\text{-ketons}$
(Formel XXI).

Nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ konnten bei der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromhydrat des Bromketons XX mit wässrigem Alkali schliesslich etwa 30% an krystallisierten Chlorhydraten erhalten werden, die aber kaum mehr als zur Hälfte aus dem bei 185° schmelzenden Chlorhydrat des Ketons XXI bestehen; den Rest bildet ein bisher nicht näher aufgeklärtes Chlorhydrat vom Smp. 300°. Nach folgendem Verfahren durch Arbeiten in alkoholischer Lösung konnte die Gesamtausbeute der Chlorhydrate auf 60% gebracht und der Anteil des 300°-Körpers zurückgedrängt werden.

20 gr des Dibromhydrats werden mit 100 cm³ Alkohol übergossen und zu der auf -10° gekühlten Suspension unter Umschütteln in einigen Portionen eine Auflösung von 2,95 gr Natrium in 75 cm³ Alkohol (gleichfalls auf -10° vorgekühlt) zugefügt, wobei unter geringer Färbung rasche Auflösung stattfindet. Durch Zusatz von 1 Liter eisgekühlten Äthers wurde das Natriumbromid ausgefällt, durch ein Faltenfilter filtriert und bei -10° mit 1 Mol. ätherischer Chlorwasserstofflösung versetzt. Die entstandene fast farblose Fällung vermehrt sich bei eintägigem Stehen bei 0° und beträgt nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuumexsiccator 7,2 gr. Beim Auflösen des bei 120—130° unscharf schmelzenden Produkts in heissem Alkohol bleibt eine geringe Menge des 300°-Körpers ungelöst. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich zuerst das früher¹⁾ genauer beschriebene Chlorhydrat vom Smp. 185° ab. Die Mutterlauge wurde weiter fraktioniert mit Äther gefällt, wobei nach Abtrennung einiger Zwischenfraktionen ein bei 100° schmelzendes Chlorhydrat isoliert werden konnte, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Alkohol-Äthergemisch den Smp. nicht ändert. Es muss dabei aber rasch und vorsichtig gearbeitet werden, da sonst Verschmierung eintritt.

0,1110 gr Subst. gaben 0,0578 gr AgCl²⁾

C₁₅H₁₆ON₂ · HCl Ber. Cl 12,86 Gef. Cl 12,88%

Es könnte danach das Chlorhydrat des Ketons XXI vorliegen, das aber intolge seiner grossen Zersetzlichkeit zur Herstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist. Ausserdem liegen die Bedingungen der Entstehung des 185°- und des 100°-Chlorhydrats so nahe beieinander, dass es bisher nicht möglich war, das eine oder das andere in grösserem Mengenverhältnis absichtlich zu gewinnen.

$[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\alpha\text{-N-äthyl-pyrrolidyl}]\text{-keton}$
(Formel analog XXI).

Die Bromwasserstoffabspaltung aus dem früher beschriebenen³⁾ Dibromhydrat des $[\gamma\text{-Chinolyl}]\text{-}[\delta\text{-äthylamino-}\alpha\text{-brom-butyl}]\text{-ketons}$

¹⁾ Helv. 4, 495 (1921).

²⁾ Die verdünnte salpetersaure Lösung der Substanz wurde mit Silbernitrat gefällt.

³⁾ Helv. 4, 497 (1921).

(Formel analog XX) wurde in der oben beim Methylprodukt XX beschriebenen Weise durchgeführt. Da aus der ätherischen Lösung nach dem Versetzen mit 1 Mol. Chlorwasserstoff kein krystallisiertes Produkt gewonnen werden konnte, wurde die Lösung im Vakuum verdunstet und nach dem Übersättigen des Rückstands mit Pottaschelösung das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Das gelbbraune Produkt krystallisierte nicht.

Dipikrolonat. Die alkoholische Lösung des Ketons wurde zu einer heissen Lösung von 3 Mol. Pikrolonsäure in Alkohol zugegeben und das Reaktionsgemisch nach dem Abgiessen von einer dunkeln, schmierigen Abscheidung zur Krystallisation stehengelassen. Das gelbe Dipikrolonat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 170—172° unter Zersetzung.

0,1451 gr Subst. gaben 0,2925 gr CO₂ und 0,0618 gr H₂O

C₃₆H₃₄O₁₁N₁₀ Ber. C 55,24 H 4,38%
Gef. „ 55,04 „ 4,75%

Bei der Behandlung des Ketons mit Aluminiumgries und alkoholischem Natron entstand ein amorphes Produkt.

Kondensation des Cinchoninsäure-äthylesters mit δ-Benzoyl-äthylamino-valeriansäure-äthylester¹⁾.

37 gr des Benzoylestere und 26,5 gr Cinchoninsäure-ester wurden mit 8,5 gr Natriumäthylat in 50 cm³ Benzol 12 Stunden geschüttelt und hierauf 24 Stunden auf 65° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in kaltem Wasser aufgenommen und die Benzollösung abgetrennt. Aus letzterer kann noch über 9 gr des Benzoylestere regeneriert werden. Durch Sättigen der wässrigen Lösung mit Kohlendioxyd werden 33 gr des Ketoesters XIV erhalten (58-proz. Ausbeute), der ein gelbbraunes zähes Öl darstellt, das mit alkoholischem Ferrichlorid eine Rotfärbung gibt.

Nach 15-stünd. Erwärmen des Ketoesters mit 20-proz. Salzsäure am Wasserbade zeigt das Produkt keine Ferrichloridreaktion mehr und besteht in der Hauptsache aus dem [γ-Chinoly]-[δ-benzoyl-äthylamino-butyl]-keton (Formel XV). Durch Aufnehmen in Äther, Ausschütteln mit Pottaschelösung und Destillieren im Hochvakuum wurde es als eine bei 260° siedende zähe, fast glasige, gelbe Masse erhalten. Bei nochmaliger Destillation wurde der unveränderte Sdp. beobachtet.

0,1273 gr Subst. gaben 0,3570 gr CO₂ und 0,0790 gr H₂O

0,1336 gr Subst. gaben 0,3767 gr CO₂ und 0,0830 gr H₂O

0,1480 gr Subst. gaben 10,2 cm³ N₂ (20°, 723 mm)

0,1192 gr Subst. gaben 8,6 cm³ N₂ (21°, 723 mm)

C₂₃H₂₄O₂N₂ Ber. C 76,67 H 6,66 N 7,78%
Gef. „ 76,52; 76,93 „ 6,94; 6,95 „ 7,64; 7,97%

¹⁾ Über dessen Gewinnung s. Helv. 4, 476 (1921).

Beim Versetzen des Benzoylketons in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure wurde ein gut krystallisiertes gelbes Pikrat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 90—91° schmilzt.

0,1345 gr Subst.	gaben 0,2900 gr CO ₂ und 0,0580 gr H ₂ O	
0,1008 gr Subst.	gaben 0,2177 gr CO ₂ und 0,0412 gr H ₂ O	
0,1048 gr Subst.	gaben 11,7 cm ³ N ₂ (24,5°, 723 mm)	
C ₂₃ H ₂₇ O ₉ N ₆	Ber. C 59,09	H 4,57 N 11,89%
	Gef. „ 58,83; 58,95	„ 4,82; 4,58 „ 12,19%

γ-[*p*-Methoxy-chinoly]-[*α*-*N*-methyl-pyrrolidyl]-keton
(Formel XXIII).

Das Dibromhydrat des Bromketons XXII wurde mit alkoholischer Natronlauge nach der oben beim methoxylfreien Produkt beschriebenen Methode behandelt. Da dabei kein krystallisiertes Chlorhydrat erhalten wurde, löste man das Reaktionsprodukt in Wasser und nahm das durch Pottasche abgeschiedene Keton XXIII in Äther auf. Da dasselbe nicht krystallisierte, wurde es durch die Doppelverbindungen mit Pikrolonsäure charakterisiert.

Monopikrolonat. Das Keton XXIII und Pikrolonsäure wurden in warmen, konzentrierten alkoholischen Lösungen in molekularem Verhältnis gemischt. Beim Erkalten schied sich das Monopikrolonat als hellgelbe, voluminöse Krystallmasse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 155—157° schmilzt.

0,1293 Subst.	gaben 0,2767 gr CO ₂ und 0,0557 gr H ₂ O	
C ₂₆ H ₂₆ O ₇ N ₆	Ber. C 58,43	H 4,91%
	Gef. „ 58,38	„ 4,82%

Dipikrolonat. Das gelbe Pulver sintert nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 140° und schmilzt unscharf bei ca. 155° unter Zersetzung.

0,1392 gr Subst.	gaben 0,2768 gr CO ₂ und 0,0592 gr H ₂ O	
0,1524 gr Subst.	gaben 0,3047 gr CO ₂ und 0,0622 gr H ₂ O	
C ₃₀ H ₃₄ O ₁₂ N ₁₀	Ber. C 54,13	H 4,30%
	Gef. „ 54,23; 54,53	„ 4,76; 4,56%

Bei der Reduktion des Ketons XXIII mit Aluminiumgries und alkoholischer Natronlauge wurde kein krystallisiertes Produkt erhalten.

[*γ*-Chinoly]-[*α*-piperidyl]-keton. (Formel XXV).

Aus dem schon beschriebenen [*γ*-Chinoly]-[*ε*-amino-pentyl]-keton¹⁾ wurde in Bromwasserstofflösung mit Brom nach einem früher angegebenen Verfahren²⁾ das Dibromhydrat des [*γ*-Chinoly]-[*ε*-amino-*α*-brom-pentyl]-ketons (Formel XXIV) in guter Ausbeute erhalten. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185° und stellt ein fast farbloses Krystallpulver dar.

0,2532 gr Subst.	gaben 0,2923 gr AgBr	
C ₁₅ H ₁₉ ON ₂ Br ₂	Ber. Br 49,65	Gef. 49,13%

Die in der üblichen Weise (vgl. S. 1003) durchgeführte Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung des cyclischen Ketons XXV ergab

¹⁾ Helv. 4, 500 (1921).

²⁾ Helv. 4, 494 (1921).

kein krystallisiertes Chlorhydrat. Das Reaktionsprodukt wurde daher mit Pottasche versetzt und das abgeschiedene Keton XXV in Äther aufgenommen. Das ölige Produkt wurde über das Dipikrat des Phenylhydrazons charakterisiert. 1,6 gr des Ketons wurden mit 0,72 gr Phenylhydrazin in 20 cm³ 50-proz. Essigsäure 5 Stunden auf ca. 60° erwärmt. Nach dem Übersättigen mit Sodalösung wurde mit Äther ausgeschüttelt (worin sich nur geringe Mengen eines Öls lösen), wobei eine in Äther schwerlösliche zähe Masse zurückblieb. Diese wurde mit Wasser gewaschen, in wenig Alkohol aufgenommen und in überschüssige heisse Pikrinsäurelösung eingegossen. Das gut krystallisierte schmutzig-gelbe Pulver schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 179—180° unter Zersetzung.

0,0971 gr Subst. gaben 0,1775 gr CO₂ und 0,0337 gr H₂O

C₃₃H₂₈O₁₄N₁₀ Ber. C 50,23 H 3,58%
Gef. „ 49,87 „ 3,88%

Bei der Reduktion des Ketons XXV mit Aluminium und alkoholischem Natron entstand ein amorphes Produkt.

Kondensation des Cinchoninsäure-äthylesters mit ε-Benzoylamino-capronsäure-äthylester¹⁾.

6,6 gr des Benzoylestere und 5 gr Cinchoninsäure-ester wurden mit 3,8 gr Natriumäthylat (= über 2 Mol.) in 30 cm³ Benzol 24 Stunden geschüttelt und dann 2 Tage am Wasserbad erwärmt. Der wässrige Auszug des Reaktionsproduktes wurde nach Abtrennung der Benzollösung, woraus noch unveränderter Benzoyl ester gewonnen werden kann, mit Kohlendioxyd gesättigt. Dabei werden 1,8 gr des Ketoesters IX als bräunlichgelbe, zähe Masse entsprechend 17% der Theorie gefällt. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Ketoesters mit Pikrinsäure wurde das gelbgefärbte Pikrat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 153—154° unter Zersetzung schmilzt.

0,1175 gr Subst. gaben 0,2487 gr CO₂ und 0,0495 gr H₂O

C₃₁H₂₉O₁₁N₅ Ber. C 57,50 H 4,48%
Gef. „ 57,75 „ 4,71%

Kondensation von Cinchoninsäure-äthylester mit ε-Amino-capronsäure-äthylester²⁾.

14 gr Cinchoninsäure-ester und 11,2 gr des ε-Amino-capronsäure-esters wurden in 100 cm³ Benzol nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode kondensiert. Von dem durch Kohlendioxyd gefällten Öl löst sich 1 gr in Äther und der Rest von 2,5 gr in Chloroform (zusammen ca. 17% Ausbeute an Ketoester VII). Beide Produkte geben eine starke Ferrichloridreaktion und wurden zur Analyse in die Pikrolonate übergeführt. Das Pikrolonat des ätherlöslichen Anteils (a)

¹⁾ Vgl. die Herstellung Helv. 4, 478 (1921).

²⁾ Über die Herstellung vgl. Helv. 4, 479 (1921).

schmilzt bei 187° unter Zersetzung und dasjenige des chloroformlöslichen (b) unscharf bei 130—160° (beide nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol).

- a) 0,0950 gr Subst. gaben 0,2046 gr CO₂ und 0,0425 gr H₂O
 0,0956 gr Subst. gaben 12,0 cm³ N₂ (18°, 723 mm)
 b) 0,0992 gr Subst. gaben 0,2144 gr CO₂ und 0,0453 gr H₂O
 0,0825 gr Subst. gaben 10,7 cm³ N₂ (19°, 721 mm)
 $C_{28}H_{30}O_8N_6$ Ber. C 58,13 H 5,19 N 14,53%
 Gef. a) ,, 58,76 ,, 5,00 ,, 14,01%
 ,, b) ,, 58,96 ,, 5,11 ,, 14,38%

Die Analysen stimmen also annähernd auf das Pikrolonat des erwarteten Kondensationsproduktes VII. Beim Verseifen des gesamten Produkts durch Erwärmen mit 20-proz. Salzsäure am Wasserbade und darauffolgendem Absaugen im Vakuum bei 60° zur Trockne wurde ein krystallisierter Rückstand erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 206° schmilzt und nach der Mischprobe mit dem früher beschriebenen¹⁾ Dich'orhydrat des [γ -Chinoly]-[ϵ -amino-pentyl]-ketons (Formel VIII) identisch ist.

*Kondensation von Chininsäure-äthylester mit Cyclohexanon-isoxim
 (ϵ -Amino-capronsäure-lactam).*

Durch zweitägiges Erwärmen von 77,5 gr Chininsäure-ester, 38 gr Cyclohexanon-isoxim und 45 gr Natriumäthylat in 350 cm³ Benzol wurden nach der üblichen Aufarbeitung beim Fällen mit Kohlendioxyd nur etwa 3 gr des Kondensationsprodukts V erhalten. Das amorphe Produkt wurde nicht näher untersucht, sondern durch Erwärmen mit Salzsäure ins γ -[*p*-Methoxy-chinoly]-[ϵ -amino-pentyl]-keton (Formel VI) umgewandelt, das man nach dem Verdampfen im Vakuum zur Trockne durch Zusatz von Natronlauge abschied und in Äther aufnahm. Das gelbbraune Öl wurde durch das Dipikrolonat charakterisiert. Das gelbe Pulver schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 229—230°.

- 0,1317 gr Subst. gaben 0,2635 gr CO₂ und 0,0573 gr H₂O
 $C_{36}H_{36}O_{12}N_{10}$ Ber. C 54,00 H 4,50%
 Gef. ,, 54,58 ,, 4,87%

Kondensation des Cinchoninsäure-äthylesters mit ϵ -Benzoyl-methylamino-capronsäure-äthylester²⁾.

Aus 75 gr des Benzoylestere und 54 gr Cinchoninsäure-ester mit 25 gr Natriumäthylat in 200 cm³ Benzol wurden 55 gr des Ketoesters X erhalten (=45% Ausbeute). Letzterer ist eine zähe gelbe amorphe Masse, die mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine intensive Rotfärbung gibt.

Zur Charakterisierung wurden davon krystallisierte Derivate hergestellt. Das Pikrolonat stellt nach dem Umkrystallisieren aus

¹⁾ Helv. 4, 501 (1921).

²⁾ Über dessen Herstellung vgl. Helv. 4, 481 (1921).

Alkohol ein bei 110° unter Zersetzung schmelzendes gelbes Pulver dar. Das ähnlich aussehende Pikrat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 105° unter Zersetzung.

0,1068 gr Subst. gaben 0,2255 gr CO₂ und 0,0450 gr H₂O

C₃₂H₃₁O₁₁N₅ Ber. C 58,09 H 4,69%
Gef. „ 57,61 „ 4,82%

Gelinde Verseifung des Ketoesters. Nach 10-stünd. Erwärmen mit 10-proz. Salzsäure am Wasserbade zeigt das Produkt keine Ferrichloridreaktion mehr. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Pottasche bis zur alkalischen Reaktion und Ausziehen mit Äther. In der alkalischen Lösung sind nur geringe Mengen Benzoesäure enthalten. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das nicht krystallisierende [γ -Chinolyl]-[ϵ -benzoyl-methylamino-pentyl]-keton (Benzoylderivat analog Formel XI) im Hochvakuum destilliert, wobei es unzersetzt bei ca. 250° als zähe schwach gelbe Masse siedet.

0,1398 gr Subst. gaben 0,3932 gr CO₂ und 0,0826 gr H₂O

C₂₃H₂₄O₂N₂ Ber. C 76,67 H 6,60%
Gef. „ 76,72 „ 6,61%

Vollständige Verseifung des Ketoesters. Bei andauerndem Kochen mit 20-proz. Salzsäure, am besten unter Druck bei 140°, wird auch die Benzoylgruppe vollständig abgespalten und es bildet sich das schon früher¹⁾ beschriebene [γ -Chinolyl]-[ϵ -methylamino-pentyl]-keton (Formel XI), das durch Smp. und Mischprobe der krystallisierten Derivate identifiziert wurde. Das Keton lässt sich im Hochvakuum nicht ganz unzersetzt destillieren, aber aus dem Destillat können dennoch leicht die unveränderten krystallisierten Derivate gewonnen werden.

Herstellung des [γ -Chinolyl]-[α -N-methyl-piperidyl]-ketons.
(Formel XVIII).

Das Keton XI wurde zunächst nach dem beschriebenen Verfahren²⁾ in das [γ -Chinolyl]-[ϵ -methylamino- α -brom-pentyl]-keton (Formel XVII) übergeführt, dessen Dibromhydrat nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als ein fast farbloses, bei 136° schmelzendes Pulver erhalten wurde.

0,1518 gr Subst. gaben 0,1720 gr AgBr

C₁₆H₂₁ON₂Br₃ Ber. Br 48,28 Gef. 48,25%

Die Bromwasserstoffabspaltung wurde in der auf S. 1003 angegebenen Weise durchgeführt. Es konnten so nur geringe Mengen eines krystallinischen Monochlorhydrats vom Smp. 159—160° gewonnen werden, das aber nicht ganz analysenrein war. Es wurde daher das ganze Chlorhydrat mit Alkali versetzt und das abgeschiedene Keton XVIII mit Äther ausgezogen. Zur Charakterisierung wurden aus der öligen Verbindung in der bekannten Weise krystallisierte Derivate hergestellt.

¹⁾ Helv. 4, 503 (1921).

²⁾ Helv. 4, 494 (1921).

Monopikrolonat. Die hellgelben Nadelchen schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188—189°.

0,1463 gr Subst. gaben 0,3224 gr CO₂ und 0,0664 gr H₂O
 $C_{26}H_{26}O_6N_6$ Ber. C 60,23 H 5,05%
 Gef. „ 60,12 „ 5,08%

Dipikrat. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das gelbe Pulver bei 145°.

0,1177 gr Subst. gaben 0,2042 gr CO₂ und 0,0394 gr H₂O
 $C_{28}H_{24}O_{15}N_8$ Ber. C 47,19 H 3,40%
 Gef. „ 47,33 „ 3,74%

[*γ-Chinolyl*]-[*α-N-methyl-piperidyl*]-carbinol (Formel XIX).

Bei unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Reduktionsversuchen des Ketons XVIII mit Aluminium und alkoholischer Natronlauge erwies sich die Notwendigkeit, zur Gewinnung eines krystallisierten Reduktionsproduktes folgende vorsichtige Arbeitsbedingungen einzuhalten.

2,5 gr des Ketons XVIII wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst, mit 100 gr Aluminiumgries versetzt und zur mit Wasser gekühlten Mischung während 10 Tagen jeweils unter Umschütteln täglich 1 cm³ 30-proz. Natronlauge zugegeben. Es ist dabei andauernde schwache Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Zur Aufarbeitung wurde vom Aluminiumgries abfiltriert und mit Alkohol gut nachgewaschen. Nach dem Absaugen des Alkohols bei 35° im Vakuum wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und oftmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum bei 90° getrocknet und mit absolutem Äther digeriert. Es bleiben so geringe Mengen ungelöster Flocken zurück und in der ätherischen Lösung befinden sich 1,5 gr einer zähen, hellgelben Masse, die beim Stehen allmählich fast vollständig krystallisiert. Die etwas klebrige Substanz wurde mit wenig Äther verrieben, wobei sie pulverig wird und bei ca. 106° schmilzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmilzt das feinkrystallinische Pulver scharf bei 113—114°. Das so erhaltene Carbinol XIX weist bitteren Geschmack auf, und gibt mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung einen wenig gefärbten Niederschlag im Gegensatz zum Keton XVIII, das dabei eine braunrote Lösung liefert. Beim Erhitzen im Glühröhrchen verkohlt das Carbinol nicht (wiederum im Gegensatz zum Keton), sondern es destilliert ein fast farbloses zähes Öl über.

0,1204 gr Subst. gaben 0,3314 gr CO₂ und 0,0862 gr H₂O
 5,105 mgr Subst. gaben 0,495 cm³ N₂ (13°, 724 mm)
 9,960 mgr Subst. gaben 0,976 cm³ N₂ (13°, 724 mm)
 $C_{16}H_{20}ON_2$ Ber. C 74,96 H 7,89 N 10,93%
 Gef. „ 75,09 „ 8,01 „ 11,03; 11,14%

Dipikrat. Das beim Versetzen mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäurelösung entstehende Dipikrat stellt nach dem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel ein bei etwa 110° unter Zersetzung schmelzendes gelbes Pulver dar.

11,40 mgr Subst. gaben 19,41 mgr CO₂ und 3,52 mgr H₂O
 $C_{28}H_{26}O_{15}N_8$ Ber. C 47,06 H 3,64%
 Gef. „ 46,45 „ 3,45%

Dipikrolonat. Beim Zusammengiessen molekularer Mengen des Carbinols und Pikrolonsäure in alkoholischer Lösung schied sich ein öliges Produkt ab. Nach dem Zuzügen eines zweiten Mols Pikrolonsäure bildet sich eine feste Additionsverbindung. Das gelbe Pulver schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 179–180° unter Zersetzung.

0,1084 gr Subst. gaben 0,2180 gr CO₂ und 0,0448 gr H₂O
 $C_{36}H_{36}O_{11}N_{10}$ Ber. C 55,10 H 4,61%
 Gef. „ 54,87 „ 4,62%

*Reduktion des [γ-Chinolyl]-[α-N-methyl-piperidyl]-ketons (XVIII)
 mit Aluminiumamalgam.*

4 gr des Ketons wurden in 100 cm³ Äther gelöst, mit 200 gr amalgamierten¹⁾ Aluminiums versetzt und unter Wasserkühlung während 5 Stunden allmählich 5 cm³ Wasser zugegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung fast aufgehört hatte, wurde einige Stunden gekocht und dabei nochmals 5 cm³ Wasser tropfenweise zugefügt. Die anfänglich rötlichbraune Färbung der ätherischen Lösung verschwindet während der Reduktion bald und die Lösung wird fast farblos. Die heisse ätherische Lösung wurde abgegossen und das Aluminium mehrmals mit Äther ausgekocht. Im Äther sind geringe Mengen einer amorphen Substanz gelöst, die sich nicht näher charakterisieren liess. Zur Isolierung der anderen Reduktionsprodukte wurde das Aluminium einigemal mit Alkohol ausgekocht; der Rückstand der alkoholischen Lösung ist in Chloroform vollständig löslich und kann durch Digerieren mit Aceton, worin ein Drittel aufgenommen wird, weiter zerlegt werden. Auch der acetonlösliche Anteil liess sich nicht in ein analysenreines Derivat überführen.

Das in Aceton unlösliche Hauptprodukt der Reduktion ist zwar auch amorph, liefert aber, mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, ein gut krystallisiertes Additionsprodukt. Dieses ist bei Zimmertemperatur unverändert haltbar, zersetzt sich dagegen schon bei gelindem Erwärmen mit Alkohol, so dass es nicht umkrystallisiert werden kann. Zur Analyse wurde es daher einigemal mit Alkohol gut verrieben, abgenutscht und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Bei 125° fängt es unter Verkohlung an zu sintern und schmilzt bei etwa 150° unter Gasentwicklung. Der Analyse nach liegt wahrscheinlich das Dipikrat des aus dem Keton XVIII entstandenen Pinakons $C_{32}H_{38}O_2N_4$ vor.

0,1293 gr Subst. gaben 0,2606 gr CO₂ und 0,0571 gr H₂O
 0,1052 gr Subst. gaben 13,4 cm³ N₂ (16,5° und 724 mm)
 $C_{44}H_{34}O_{16}N_{10}$ Ber. C 54,54 H 4,60 N 14,45%
 Gef. „ 54,99 „ 4,94 „ 14,31%

Kondensation des Chininsäure-äthylesters mit ε-Benzoyl-methylamino-capronsäure-äthylester.

Nach der beschriebenen Methode wurden aus 17 gr Chininsäureester, 20 gr des genannten Benzoylestere und 7,5 gr Natriumäthylat

¹⁾ Durch Stehenlassen mit einer ätherischen Lösung von Sublimat.

11 gr des Ketoesters XII erhalten. Das hellgelbe zähe Öl zeigt starke Ferrichlorid-reaktion und gibt mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein flüssiges Pikrat. Bei langem Kochen des Ketoesters mit konz. Salzsäure findet Verseifung zum γ -[p-Methoxy-chinoly]-[ϵ -methyl-amino-pentyl]-keton (Formel XIII) statt. Das Dipikrat desselben ist ein gelbes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 145° unter Zersetzung schmilzt.

0,1159 gr Subst. gaben 0,2000 gr CO₂ und 0,0408 gr H₂O

0,1238 gr Subst. gaben 16,8 cm³ N₂ (12,5° und 729 mm)

C₂₈H₂₈O₁₆N₈ Ber. C 46,77 H 3,76 N 15,05%
Gef. „ 47,08 „ 3,94 „ 15,56%

Kondensation des Nikotinsäure-äthylesters mit N-Methyl- α -piperidon
(δ -Methylamino-valeriansäure-lactam).

13,4 gr Nikotinsäure-äthylester und 10 gr N-Methyl- α -piperidon wurden mit 6,6 gr Natriumäthylat in 25 cm³ Petroläther 24 Stunden gekocht. Da beim Sättigen der wässrigen Lösung des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd keine Fällung entsteht, wurde im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Extrakt, welcher das Kondensationsprodukt XXVI (erkennbar an der starken Ferrichlorid-reaktion) und das unveränderte N-Methyl- α -piperidon enthält, wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft und mehrmals mit Petroläther digeriert, wobei das N-Methyl- α -piperidon in Lösung geht und das Produkt XXVI als hellgelbes Öl zurückbleibt (= 6 gr). Zur Charakterisierung wurde die Additionsverbindung an Pikrolonsäure hergestellt, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 204—205° unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse des hellgelben Pulvers deutet auf das Mono-pikrolonat des β -Pyridyl- β -[N-methyl- α -piperidonyl]-ketons hin.

0,1171 gr Subst. gaben 0,2349 gr CO₂ und 0,0513 gr H₂O

C₂₂H₂₂O₇N₆ Ber. C 54,77 H 4,60%

Gef. „ 54,72 „ 4,90%

[β -Pyridyl]-[δ -methylamino-butyl]-keton (Formel XXVII).

Das Produkt XXVI wurde durch mehrstündiges Kochen mit konz. Salzsäure gespalten. Da das Keton XXVII wasserlöslich ist, wurde die salzsaure Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit gesättigter Pottaschelösung versetzt und mehrmals mit Äther ausgezogen. Das Keton wurde so als gelbes Öl erhalten.

Dipikrolonat. Das gelbe Pulver schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei ca. 153° unter Zersetzung.

0,1165 gr Subst. gaben 0,2209 gr CO₂ und 0,0488 gr H₂O

C₃₁H₃₂O₁₁N₁₀ Ber. C 51,67 H 4,44%

Gef. „ 51,73 „ 4,68%

Dichlorhydrat. Beim Versetzen des Ketons mit gesättigter alkoholischer Salzsäure in geringem Überschusse fällt nach einigem Stehen das Dichlorhydrat als farbloses Pulver aus.

Kondensation des α -Phenyl-cinchoninsäure-äthylesters mit N-Methyl- α -piperidon (δ -Methylamino-valeriansäure-lactam).

277 gr des α -Phenyl-cinchoninsäure-esters und 113 gr N-Methyl- α -piperidon wurden mit 68 gr Natriumäthylat in der üblichen Weise kondensiert. Beim Digerieren mit viel Wasser scheiden sich 50 gr einer zähen, amorphen Masse ab, die nach allen Eigenschaften aus dem Kondensationsprodukt XXVIII besteht. Die wässrige Lösung wurde mit Essigsäure fast neutralisiert und dann durch Sättigen mit Kohlendioxyd die Hauptmenge des Produkts XXVIII ausgefällt (= 100 gr). Dasselbe gibt mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung eine violette Färbung. Zur Charakterisierung des bei ca. 135° schmelzenden Pulvers wurde die Additionsverbindung an Pikrinsäure hergestellt, deren Analyse auf das Mono-pikrat des γ -[α -Phenyl-chinolyl]- β -[N-methyl- α -piperidonyl]-ketons (Formel XXVIII) stimmt. Das gelbe Pulver schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 174°.

3,889 mgr Subst. gaben 8,39 mgr CO₂ und 1,44 mgr H₂O

4,686 mgr Subst. gaben 0,512 cm³ N₂ (22°, 736 mm)

C₂₈H₂₃O₉N₅ Ber. C 58,61 H 4,03 N 12,21%

Gef. „ 58,84 „ 4,14 „ 12,24%

γ -[α -Phenyl-chinolyl]-[δ -methylamino-butyl]-keton (Formel XXIX).

Das Kondensationsprodukt XXVIII wurde durch mehrstündiges Kochen mit konz. Salzsäure gespalten, mit Wasser verdünnt und von geringen Mengen abgeschiedener Schmierer abgegossen. Beim Versetzen mit überschüssiger Sodalösung fällt das Keton XXIX aus, das durch Aufnehmen in Äther isoliert wurde. Das zähe gelbbraune Produkt zeigt keine Ferrichlorid-reaktion mehr. Beim Versetzen mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure und Verdunsten im Vakuum krystallisiert der erhaltene Rückstand nach längerem Stehen. Dieses Dichlorhydrat stellt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein bei 110—120° unscharf unter Zersetzung schmelzendes farbloses Pulver vor. 0,1538 gr Subst. in Wasser gelöst, verbrauchen 8,00 cm³ 0,1-n. Ba(OH)₂ (Phenolphthaleïn).

$\frac{1}{2}$ C₂₁H₂₄ON₂Cl₂ Äquiv. Gew. Ber. 195,6 Gef. 192,3

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Über den Einfluss der Teilchengrösse von Farbstoffen auf den Färbevorgang

(IV. Mitteilung über Färbevorgänge)

von Paul Ruggli und Albert Fischli.

(25. IX. 24.)

Es ist schon lange bekannt, dass für das Aufziehen vieler Farbstoffe die Frage ihrer kolloiden oder krystalloiden Lösung bzw. ihrer Teilchengrösse von Bedeutung ist. So sind Baumwollfarbstoffe in der Regel kolloid, wie man durch Ermittlung ihrer Molekulargrösse, ihres geringen Diffusionsvermögens und durch ultramikroskopische Untersuchungen feststellen konnte, während Wollfarbstoffe in der Regel hochdispers sind.

Will man die Teilchengrösse verschiedener Farbstoffe untereinander vergleichen, so bedient man sich heutzutage am besten der Ultrafiltration durch Filter von bekannter Porengrösse oder der vergleichenden Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten in Gallerten, wie letztere z. B. von J. Traube und M. Shikata¹⁾ sowie von R. Auerbach²⁾ für eine Reihe von Farbstoffen ausgeführt wurden.

Da uns von einer frühern Untersuchung her eine Reihe gereinigter Säurefarbstoffe³⁾ des Orange II-Typus (Sulfanilsäure \rightarrow β -Naphthol) mit verschiedener Anzahl und Stellung der Sulfogruppen zur Verfügung stand, haben wir diese — vorläufig in Form ihrer Natriumsalze — sowie die früher untersuchten Baumwollfarbstoffe⁴⁾ unter Hinzuziehung einiger weiterer charakteristischer Beispiele auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit in 4-proz. Gelatinegallerte untersucht.

Von den 9 orange-sulfosauren Natriumsalzen wurden Lösungen von 0.25 Millimol. in 100 cm³ destilliertem Wasser hergestellt, während die übrigen Farbstoffe als 0,05-proz. Lösungen vorlagen, ausser Krystallviolett, das zur Prüfung der Abhängigkeit des Diffusionsvermögens von der Konzentration in 0,1, 0,05 und 0,01-proz. Lösung verwendet wurde.

Der letztere schon von R. Auerbach⁵⁾ neben andern Beispielen untersuchte Farbstoff diente einerseits als Standard⁶⁾, anderseits zur Bestätigung der Tatsache, dass die Konzentration der Lösung nur von geringfügigem Einfluss ist im Vergleich zu den grossen Unterschieden, welche sich aus der Natur der Farbstoffe ergeben.

Die Ergebnisse der in üblicher Weise⁷⁾ ausgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die nach 12, 36, 60, 84 Stunden durchwanderten Wege wurden in Millimetern ausgedrückt. Vom Orange II wurden 2 verschiedene Präparate mit gleichem Ergebnis untersucht.

¹⁾ Koll. Z. **32**, 313 (1923).

²⁾ Koll. Z. **29**, 190 (1921).

³⁾ Vgl. Helv. **7**, 496 (1924).

⁴⁾ Helv. **7**, 516 (1924).

⁵⁾ Koll. Z. **29**, 190 (1921).

⁶⁾ Wenn unsere absoluten Zahlenwerte von denen Auerbachs abweichen, so beruht dies wohl zum Teil auf der verschiedenen Qualität der verwendeten Gelatine.

⁷⁾ Vgl. Diss. A. Fischli, Basel 1924, S. 48.

Farbstoffe		12 Std.	36 Std.	60 Std.	84 Std.	
<i>Saure und basische Farbstoffe</i>						
Sulfo- säuren	Nr.	Formel				
Mono-	I.	Anilin \longrightarrow Schäffersalz	9,5	16,0	20,0	24,0
	II.	Sulfanilsäure \longrightarrow β -Naphthol	9,5	15,5	20,5	23,0
Di-	III.	Anilin \longrightarrow R-Salz . .	12,0	20,0	26,0	31,5
	IV.	Anilin \longrightarrow G-Salz . .	11,5	19,5	26,0	31,0
	V.	Sulfanilsäure \longrightarrow Schäffersalz	9,5	15,0	23,0	26,5
Tri-	VI.	Anilin \longrightarrow Naphthol- trisulfosäure	10,0	17,0	23,0	26,5
	VII.	Sulfanilsäure \longrightarrow R-Salz	11,0	18,5	24,0	29,0
Tetra-	VIII.	Sulfanilsäure \longrightarrow G-Salz	10,5	17,0	22,5	27,0
	IX.	Sulfanilsäure \longrightarrow Naph- toltrisulfosäure . .	8,5	15,0	20,0	23,0
	Krystallviolett 0,1%	10,0	18,5	26,0	29,0
	„ 0,05%	10,0	18,0	24,5	29,0
	„ 0,01%	8,5	15,0	21,0	25,0
<i>Substantive Farbstoffe</i>						
	Erika B		4,5	7,0	8,0	10,0
	Chrysophenin G		3,0	5,0	6,0	7,0
	Diaminreinblau		1,0	4,0	6,0	7,0
	Diaminschwarz R 0		1,5	4,0	5,0	5,5
	Benzopurpurin 4B.		0,5	1,0	1,5	1,5
	Benzoazurin G		0	0	0	0

Legen wir das Ergebnis des 84-Stunden-Versuches als Beispiel zugrunde, so zeigt sich der bekannte Unterschied zwischen den rasch diffundierenden sauren und basischen Farbstoffen (31–23 mm) einerseits und den langsam (10–0 mm) diffundierenden substantiven Farbstoffen. Bei den Orange-sulfosäuren unter sich lässt sich eine klare Abhängigkeit vom Sulfierungsgrad noch nicht erkennen. Von den substantiven Farbstoffen diffundiert am raschesten das im Ultramikroskop optisch leere Erika B, das auch von R. Auerbach unter 15 substantiven Farbstoffen als am schnellsten diffundierend gefunden wurde; es ist einer der wenigen substantiven Mono-Azofarbstoffe.

Im Zusammenhang mit der Teilchengrösse ist nun das interessante Verhalten gewisser violettblauer Halbwollfarbstoffe zu beachten, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie auch in neutralem Bade auf Baumwolle mehr blau und auf Wolle mehr korinthrot aufziehen. Beispiele hierfür sind:

- Diaminblau 3 R (Äthoxybenzidin \longrightarrow 2 Mol. 1-Naphthol-4-Sulfosäure)
- Benzoazurin G (Dianisidin \longrightarrow 2 Mol. 1-Naphthol-4-Sulfosäure)
- Azoblau (Tolidin \longrightarrow 2 Mol. 1-Naphthol-4-Sulfosäure)
- Benzoblau 4 R (Benzidin \longrightarrow 1 Mol. β -Naphtholsulfosäure B, 1 Mol. Amino-naphtholsulfosäure S)

Diaminschwarz R 0 (Benzidin \rightarrow 2 Mol. 2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure)
 Direktgrau R. (Benzidin \rightarrow 2 Mol. Dioxy-naphtoölsulfosäure).

Ihr eigentümliches Verhalten wurde zuerst von *Ed. Justin-Muller*¹⁾ durch Annahme der Existenz verschiedenfarbiger Hydrate zu erklären versucht. Er spricht von einem wasserreicheren Hydrat, das blaue Farbe zeigt und von einem wasserärmeren roten Hydrat. Nach genanntem Autor soll die Farbe der Lösung gegenüber der Färbung mehr rötlich sein, was auf die uns unwahrscheinlich vorkommende Existenz der wasserärmeren Form in Lösung hinweisen würde. Nach eigenen Beobachtungen ist dies jedoch nicht überall der Fall. *R. Haller*²⁾ andererseits erklärt die Verschiedenheit der Färbungen aus der Anwesenheit verschieden disperser Teilchen. Diese Befunde veranlassten uns, mit mehreren Farbstoffen dieser Art eine Reihe von Versuchen anzustellen. Es wurden drei Serien von Färbversuchen ausgeführt, eine mit Baumwolle ohne jeglichen Zusatz, eine zweite ebenfalls mit Baumwolle aber mit Zusatz von etwa 30 cm³ Alkohol und eine dritte mit Wolle ohne Zusatz.

Die Nuancen der Lösungen (Flotten), der Färbungen und der gebrauchten Flotten oder Mutterlaugen wurden dann miteinander verglichen und mit Hilfe einer Farbenskala, welche eine Reihe von Violettönen enthielt, klassifiziert. Für Blau wurde eine 0,05-proz. Lösung von Wasserblau (Geigy), für Rot eine 0,1-proz. Lösung von Naphtolrot 0 (Höchst) verwendet. Durch Mischen von 10, 9, 8 . . . usw. bis 0 cm³ Blaulösung mit 0, 1, 2 . . . usw. bis 10 cm³ Rotlösung wurden 11 Standardlösungen erhalten, welche die verschiedenen Violett Nuancen zwischen Blau und Rot repräsentierten. Durch Mischen der Lösungen untereinander wurden Halbtteile dieser Skala hergestellt, zwischen denen man noch Viertelteile schätzen konnte. Alle Blau-Violett-Rot-Töne wurden in Nummern dieser Skala ausgedrückt, wobei also die grössern Nummern einem röttern und die kleinern einem blauern Violett entsprechen. Die Lösungen der Farbstoffe und die Färbeflotten mussten zum Vergleich mit der Skala entsprechend verdünnt werden. Beim Verdünnen fand eine merkbliche Änderung des Farbtones nicht statt. Der Vergleich wurde in Reagensgläsern in der Durchsicht gegen Tageslicht ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Ergebnisse: Betrachten wir die Farbveränderungen, wie sie durch die Zahlen der Tabelle dargestellt sind, so lassen sich zunächst einige allgemeine Tatsachen feststellen.

Temperaturerhöhung verschiebt in der Regel die Nuance der Farbstofflösung etwas nach Rot. Dies kann als Vergrößerung der Dispersität gedeutet werden in dem Sinn, dass sich das System in der Hitze dem Zustand der echten Lösung nähert. Wir haben hier in

¹⁾ Revue gén. mat. col. 11, 262 (1903).

²⁾ Koll. Z. 29, 95 (1921); 30, 249 (1922).

Farbstoffe	Ursprüngliche Lösung		Reversibel	Baumwolle		Baumwolle mit Alkohol		Wolle		Alkohol	Essigsäure	Alkali (NaOH)
	kalt	heiss		Strang	M L ¹⁾	Strang	M L ¹⁾	Strang	M L ¹⁾			
Diaminblau 3 R	6 ¼	5 ¼	sofort	3 ½	6	3	6 ¾	6	5	röter	Kein Einfluss	röter
Benzozanrin G	3	5 ¼	sofort	1 ½	3 ½	3 ½	6	3	2 ¾	röter	Kein Einfluss	röter
Azoblau	3 ¼	6	sofort, aber nur bis 4 ½	3 ½	3	3—4	6 ¼	5—6	5 ¼	röter	Kein Einfluss	Kein Einfluss
Benzoblau 4 R	6 ¼	7 ¼	sofort	3-3 ¼	6	2 ¾-3	6 ¾	5	6 ¾	kann verändert	blauer in einigen Sek.	blauer in einigen Sek.
Diamin-schwarz R 0	3 ½	8	sehr langsam	gran violett	2 ¾	3	3	schwach grau violett etwas röter als M L	3 ¾	röter	reiner blauer unter Klärung	trüber, farb-schwächer
Direkt grau R	7 ¼	8 ½	sofort	2 ½	4 ¾	2 ½	7 ¼	schmutzig violett	8	röter	stark blauer	etwas röter

Lösung ein Analogon der Bügelunechtheit. Eine etwas abweichende Stellung nimmt das Diaminblau 3 R ein, welches durch Erwärmen etwas blauer wird, mit einem Maximum bei 60°; durch stärkeres Erwärmen geht die Blaufärbung wieder etwas zurück. Erklären liesse sich diese Tatsache durch Annahme einer teilweisen Koagulation bei 60°, während über 60° wieder teilweise Annäherung an die echte Lösung stattfindet. Doch scheint die in unserm Besitz befindliche Probe von Diaminblau 3 R nicht ganz einheitlich zu sein, da sie beim Aufblasen auf feuchtes Filtrierpapier neben vorwiegend violetten auch einige rein rote Farbflecke ergab, die auch beim Trocknen ihre besondere Farbe behielten. Wir führen es aber an, da es in den Arbeiten anderer Autoren erwähnt wird²⁾. Die durch Erwärmen eintretende Farbänderung war im allgemeinen beim Erkalten rasch und völlig reversibel. Beim Diaminschwarz R 0 trat die Änderung zur ursprünglichen Farbe der Lösung nur sehr langsam ein, beim Azoblau konnte rasche, aber nur teilweise Reversibilität beobachtet werden, doch muss letzterer Farbstoff gesondert betrachtet werden, da die Lösung einen blauen Bodensatz zeigte.

Ein Vergleich der Baumwoll- mit der Wollfärbung bestätigte, dass die Wolle durchwegs röter angefärbt wird als die Baumwolle.

Von besonderem Interesse erschien nun ein Vergleich der Färbungen mit der Farbe der gebrauchten Flotten (Mutterlaugen = ML.). Wenn beim Färben von Baumwolle eine Auswahl der blauen Teilchen erfolgt,

¹⁾ ML = Mutterlauge (gebrauchte Flotte).

²⁾ Auch das technische Direktgrau R scheint nach der Blasprobe nicht ganz einheitlich zu sein.

so muss die verbleibende Flotte röter erscheinen. Ebenso müsste nach einer Wollfärbung die verbleibende Flotte blauer erscheinen. In der Tat wurde festgestellt, dass die Baumwoll-mutterlaugen durchwegs röter waren als die Baumwoll-färbungen, mit Ausnahme von Azoblau, über welches weiter unten noch gesprochen wird. Diese Beobachtung gilt für den Vergleich der Baumwoll-mutterlauge mit der *Baumwoll-färbung*. Ein gleiches sollte logischerweise auch für den Vergleich der Baumwoll-mutterlauge mit der *ursprünglichen Lösung* gelten. *Dies ist aber nicht der Fall*. Der Unterschied war in der Regel sehr gering, doch war die Baumwoll-mutterlauge eher etwas blauer als die ursprüngliche Lösung; einzig beim Benzoazurin könnte schwache Neigung gegen Rot angenommen werden. Beim Direktgrau R war die Änderung der Farbe gegen blau ausserordentlich gross.

Vergleicht man die „Woll-mutterlauge“ mit der Woll-färbung, so sollte erstere blauer sein, falls die Wolle die rötern Teilchen aufnimmt. Das ist der Fall beim Diaminblau 3 R, beim Benzoazurin G und beim Diaminschwarz R 0; beim Azoblau ist es zweifelhaft. Beim Benzoblau 4 R ist das Umgekehrte der Fall, Direktgrau R konnte nicht verglichen werden. — Vergleicht man nun die Woll-mutterlauge mit der ursprünglichen Lösung, so sollte die Mutterlauge blauer sein. Das ist in 2 von 6 Fällen zu beobachten, beim Diaminblau 3 R und beim Benzoazurin G. In den übrigen Fällen konstatiert man das Umgekehrte.

Es wurden, wie aus der Tabelle hervorgeht, auch Baumwoll-färbungen mit Zusatz von Alkohol ausgeführt. Da die Flotte hierbei röter erscheint, so wurde das Verhalten von Alkohol an sich gegenüber der ursprünglichen Farbstofflösung untersucht. Durch Alkoholzusatz wird die verdünnte Farbstofflösung durchwegs röter. *Krafft*¹⁾ hat gezeigt, dass zahlreiche Farbstoffe in Alkohol zur Bildung von echten, d. h. hochdispersen Lösungen neigen, während sie in Wasser Molekular-aggregate d. h. kolloide Lösungen bilden. Der Alkoholzusatz scheint also hier wie dort dispergierend zu wirken. Nur Benzoblau 4 R wurde kaum verändert.

Endlich wurde noch der Einfluss eines Zusatzes von Essigsäure und verd. Alkali zu den Farbstofflösungen untersucht. Sofern überhaupt ein Einfluss vorhanden war, verschob Alkali die Farbe mehr gegen rot und Säure mehr gegen blau. Nur beim Benzoblau 4 R erhöhten beide Zusätze nach wenigen Sekunden die Blaufärbung.

Eine interessante Stellung unter diesen Farbstoffen nimmt das Azoblau ein. Die kalte Lösung, welche viel blauer (nach unserer empirischen Bezifferung $3\frac{1}{4}$) ist als die heisse (6), ist trüb und lässt sich schon durch ein gewöhnliches Filter in zwei Anteile zerlegen. Das Filtrat ist röter (7), der auf dem Filter zurückbleibende Rückstand ist blau, beim Eintrocknen metallglänzend. Mit destilliertem Wasser ausgekocht gibt er eine violette Lösung mit blauem Schaum, indem sich die gröber dispersen Anteile bekanntlich in der Oberfläche anreichern. Bei fortgesetztem Auskochen mit destilliertem Wasser

¹⁾ *Krafft*, B. 32, 1608 (1899).

entstehen immer blautichigere Filtrate und es bleibt ein blauer Niederschlag zurück. Es scheint, dass die grössten Anteile des Azoblau die zum Färben erforderliche Teilchengrösse überschreiten, gilt doch das Azoblau als einer der grösstdispersen substantiven Farbstoffe. Das Ausfärben einer Reihe von Baumwollsträngen (hintereinander) in derselben Flotte ergab wieder einen abfiltrierbaren grobdispersen dunklen Niederschlag, der in einer rosafarbenen Lösung zurückgeblieben war. Letzte färbte nach dem Filtrieren Wolle stumpf rosa an.

Angesichts genannter Beobachtungen kann man sich zur Erklärung, an Stelle der erwähnten Anschauungen von *Ed. Justin-Müller*, eher denjenigen von *R. Haller*¹⁾ anschliessen, welcher die Existenz verschieden grosser Teilchen in diesen Lösungen bewiesen hat. Die groben, blauen Teilchen haben mehr Baumwollaffinität, während die korinthroten, feineren mehr Affinität zur Wolle haben. Diese Anschauungen vermögen manche Tatsachen verständlich zu machen, sind aber nicht restlos ausreichend, so dass zur vollständigen Klärung der Fragen noch weiteres experimentelles Material herbeigeschafft werden muss.

Es ist denkbar, dass die Natur des Adsorbens (Baumwolle, Wolle) oder die Art seiner Oberfläche einen Einfluss auf die Dispersität des Farbstoffs ausüben, ähnlich wie *V. Kohlschütter* und *N. Neuenschwander*²⁾ dies an rein anorganischen Beispielen festgestellt haben.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone II

OBTENTION DU CAMPHRE

par *E. Briner*, *Th. Egger* et *H. Paillard*.

(30. IX. 24.)

Dans l'introduction d'un mémoire précédent³⁾, nous avons fait ressortir l'intérêt qu'il y avait à rechercher les conditions, encore imparfaitement précisées, d'une meilleure utilisation de l'ozone comme agent d'oxydation. A la suite, nous avons relaté les résultats obtenus dans une première série d'essais ayant porté sur la préparation de la vanilline. L'obtention du camphre constituant aussi une application de l'ozone d'un certain intérêt technique⁴⁾, nous l'avons étudiée en nous servant des procédés de travail déjà décrits et résumons ci-après les principaux résultats enregistrés⁵⁾.

¹⁾ Koll. Z. **29**, 95 (1921); **30**, 249 (1922).

²⁾ Z. El. Ch. **29**, 246 (1923). Herr Prof. *Kohlschütter* machte uns freundlichst auf die Möglichkeit dieser Analogie aufmerksam.

³⁾ *E. Briner*, *R. Patry* et *E. de Luserna*, Helv. **7**, 62 (1924).

⁴⁾ Cf. sur le sujet notamment *Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie, **III**, p. 260; *A. Meyer*, Bl. [4] **25**, 1 (1924) et pour l'emploi de l'ozone, *Chimie et Industrie* **4**, 144, 1134 (1920).

⁵⁾ Une relation détaillée de ces recherches a fait l'objet de la thèse de *Th. Egger*, Genève 1924.

Le bornéol (ou l'isobornéol) dissous dans un dissolvant approprié a été soumis, dans des conditions bien déterminées, à l'action du gaz ozoné. La marche de l'opération est alors caractérisée par ce que nous avons appelé d'une façon générale le rendement de l'ozonation. Appliqué au problème traité ici, ce terme a la signification suivante: Lors du passage du gaz ozoné dans la solution de bornéol (ou d'isobornéol), une partie de l'ozone est consommée dans l'ampoule à réaction, une autre se retrouve dans les absorbeurs placés après; la partie consommée elle-même se partage en trois fractions: une fraction utile, celle portée sur la formation du camphre lui-même, une fraction absorbée par d'autres réactions chimiques, oxydation du dissolvant et du camphre, et une fraction correspondant à l'ozone décomposé spontanément par le barbotage. Cela posé, le rendement de l'ozonation, et le terme se justifie de lui-même, désigne la fraction qui a servi à la formation du camphre; elle est exprimée en % de l'ozone total consommé dans l'ampoule. Ce chiffre permettra, si l'on connaît le rendement énergétique des ozonateurs, de calculer l'énergie électrique à dépenser pour produire une quantité donnée de camphre.

Dosage du camphre. — Pour atteindre notre but, il importait de disposer d'un moyen de dosage du camphre approprié à nos expériences. Le camphre engendré dans le dissolvant est accompagné du bornéol ou de l'isobornéol non transformé et d'une certaine quantité d'acide camphorique provenant de l'oxydation du camphre lui-même lorsque l'expérience dure assez. Nous avons eu recours à la méthode proposée par *H. C. Fuller*¹⁾ qui nous a donné entière satisfaction. En principe, elle consiste à traiter le camphre, en solution alcaline et alcoolique, par le chlorhydrate d'hydroxylamine. La titration de l'hydroxylamine disparue dans la formation de l'oxime de camphre, fournit la quantité de camphre formé. Comme le camphre sublime très facilement et à température assez basse, il est nécessaire de former l'oxime dans la solution même. Ni le bornéol, ou l'isobornéol, ni l'acide camphorique, ne sont attaqués par l'hydroxylamine; le procédé était donc tout indiqué. D'ailleurs, des essais à blanc, effectués sur des mélanges de bornéol ou d'isobornéol et de camphre, ont montré que les erreurs commises ne dépassent pas l'ordre de 2%, ce qui est largement suffisant pour les besoins de nos expériences.

Choix du dissolvant. — Parmi les divers dissolvants qui ont été proposés, nous avons surtout utilisé l'acide acétique qui convient pour la température ordinaire, le tétrachlorure de carbone et l'hexane, qui se prêtent surtout aux opérations pratiquées aux basses températures. Nous avons dû laisser de côté d'autres dissolvants tels que l'oxychlorure de carbone ou l'éther de pétrole qui, ainsi que nous l'avons reconnu, consomment passablement d'ozone pour leur propre oxydation.

¹⁾ *J. Ind. Eng. Chem.* 3, 791 (1911).

Pertes par le barbotage. — Comme dans chaque oxydation, une certaine partie de l'ozone produit est détruit par le barbotage, il y avait lieu de rechercher, dans quelles conditions ces pertes sont les plus faibles. Les résultats obtenus en faisant varier la température et la concentration, facteurs à prendre surtout en considération dans nos essais, sont résumés dans le tableau suivant :

No. de l'essai	Dissolvant	Concentration O ₃ en % en vol.	Température	% O ₃ détruit
8	CCl ₄	4,1	20	33,9
9	»	4,1	0	10,1
10	»	4,1	-20	6,4
11	hexane	4,1	-70	1,9
12	CCl ₄	8,9	20	59,7
13	»	8,9	0	35,6
14	»	8,9	-20	7,9
15	hexane	8,9	-70	1,1
16	CCl ₄	13,2	20	42,1
17	»	13,2	0	31,8
18	»	13,2	-20	8,7
19	hexane	13,2	-70	2,1

Ainsi qu'on le voit d'après ces données, qui présentent un certain intérêt général pour le problème de l'utilisation de l'ozone, l'influence de la concentration est relativement faible, mais celle de la température est considérable. On a donc déjà, pour cette seule raison, le plus grand intérêt à réaliser l'ozonation à des températures aussi basses que possible, ce qui, en outre, permet d'opérer à des concentrations plus élevées sans pertes sensiblement plus fortes en ozone.

Obtention du camphre à partir du bornéol. De nos nombreuses mesures, nous extrayons les chiffres groupés dans les tableaux suivants dont il est aisé de dégager les conditions qui sont les plus favorables à la formation du camphre.

Influence de la durée.

No. de l'essai	Dissolvant	Durée	Concentration O ₃ en % en vol.	Température	Rendement de l'ozonation
20	ac. acét.	1 h.	7,7	20	16,1
21	»	2 h.	7,7	20	20
22	»	3 h.	7,7	20	12,8
23	»	4 h.	7,7	20	8,7
24	CCl ₄	1 h.	8,5	20	53,5
25	»	3 h.	8,5	20	25,1
26	»	5 h.	8,5	20	11,8
27	»	7 h.	8,5	20	7,7

En faisant varier la durée, on voit que le rendement d'ozonation diminue, ce qui est dû au fait que le camphre lui-même consomme de l'ozone, en se transformant en acide camphorique.

Influence de la température.

No. de l'essai	Dissolvant	Durée	Concentration O ₃ en % en vol	Température	Rendement de l'ozonation
28	CCl ₄	1 h.	8,5	20	53,3
29	»	1 h.	8,5	0	32,7
30	»	1 h.	8,5	-20	63,7
31	hexane	1 h.	8,5	-20	65,1
32	»	1 h.	8,5	-80	92,7

Le rendement de l'oxydation est fortement accru par l'abaissement de la température. L'excellent rendement de 93% réalisé à la température de -80° mérite d'être noté spécialement.

Influence de la concentration de l'ozone.

No. de l'essai	Dissolvant	Durée	Concentration O ₃ en % en vol.	Température	Rendement de l'ozonation
33	CCl ₄	1 h.	7,7	20	43,2
35	»	1 h.	13,1	20	17,3
36	»	1 h.	8,5	-20	63,7
37	»	1 h.	9,9	-20	71,2

Si à la température ordinaire l'accroissement de la teneur en ozone entraîne un fléchissement marqué du rendement, il n'en est pas de même aux températures suffisamment basses (-20° et au-dessous); à ces températures l'oxydation peut être conduite avec un gaz plus concentré sans risquer des pertes sensibles en ozone.

Obtention du camphre à partir de l'isobornéol.

Relativement à l'influence de la température et de la concentration, les conclusions de nos essais sont semblables à celles qui ont été énoncées ci-dessus pour l'obtention du camphre à partir du bornéol. Cependant en comparant toutes choses égales l'oxydation du bornéol à celle de l'isobornéol, on a trouvé dans le premier cas des rendements de 10% environ plus élevés.

Obtention du camphre en partant du camphène.

En conduisant l'oxydation du camphène par l'ozone en solution, nous avons reconnu, comme d'autres expérimentateurs¹⁾, qu'elle ne

¹⁾ Notamment *Harries et Palmén*, B. 43, 1432 (1910).

fournissait pas du camphre mais d'autres produits, un ozonide qui est scindé par l'eau en deux autres produits, la δ -oxylactone de l'acide camphénylonique et la camphénylone.

En revanche, selon le brevet de *Nordheim*¹⁾ il se formerait du camphre en soumettant les vapeurs de camphène à l'action de l'air ozoné. En répétant ces essais, nous avons toujours obtenu ainsi du pinène et jamais du camphre en quantité appréciable. Ces mélanges gazeux sont d'ailleurs dangereux à manipuler en raison de leur forte explosivité. Le bornéol et l'isobornéol sont donc seuls à considérer pour l'obtention du camphre au moyen de l'ozone.

En résumé, il ressort de ces recherches que, dans la préparation du camphre, comme dans celle de la vanilline étudiée précédemment, l'ozone est d'autant mieux utilisé que l'on opère à des températures plus basses. A froid, on peut en outre, sans accroître notablement les pertes en ozone, faire agir ce corps à des concentrations relativement fortes. La cause principale de la diminution du rendement ne réside pas dans la formation de résines, ce qui était surtout le cas dans l'obtention de la vanilline, mais dans une oxydation ultérieure du camphre en acide camphorique. A défaut d'un moyen, encore à rechercher, permettant de soustraire le camphre à cette oxydation, il est donc indiqué de ne pas atteindre des concentrations trop élevées en camphre.

Quant à l'énergie dépensée, les rendements enregistrés dans les meilleures conditions de travail conduisent à l'évaluer à 7 kilowatts-heure environ par kilogramme de camphre, si le rendement de production de l'ozone lui-même est de 50 grammes d'ozone au kilowatt-heure.

Déjà dans ces conditions, une étude du prix de revient basée sur les expériences comparatives faites par nous, montre que l'ozone peut être avantageusement utilisé dans l'industrie du camphre, concurremment avec d'autres moyens d'oxydation: oxydation électrolytique et emploi de certains agents chimiques tels que le permanganate. Le prix de l'ozonation bénéficiera en outre de l'amélioration de rendement qui pourrait être réalisée dans la fabrication de l'ozone.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention accordée par l'Aluminium-Fonds Neuhausen. Nous nous permettons d'exprimer ici nos plus vifs remerciements au Comité de cette Fondation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève. Octobre 1924.

¹⁾ D. R. P. 64180 (1890); Frdl. 3, 882.

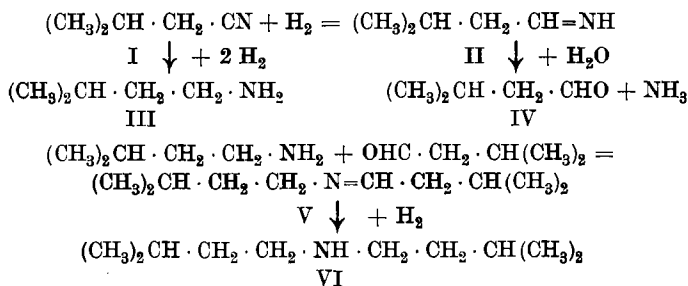
Die katalytische Reduktion des Isobutylycyanides und des α -Cyancamphers

von H. Rupe und E. Hodel.

(13. X. 24.)

Reduktion des Isobutylycyanides.

Die katalytische Reduktion von Isobutylycyanid verläuft ganz analog wie die schon früher¹⁾ beschriebenen Reduktionen aliphatischer Nitrile. Auch hier wird zuerst unter Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff an eine Molekel Nitril I das Aldim II gebildet, eine zweite Molekel Nitril wird vollkommen reduziert bis zum primären Amin III, das Aldim wird durch Hydrolyse zerlegt in Ammoniak und Aldehyd IV, Aldehyd und primäre Base kondensieren sich zur *Schiff'schen* Base V und diese wird schliesslich reduziert zum sekundären Amin VI.



Das zur Darstellung des Isobutylycyanides benützte Isobutylybromid wurde aus Isobutylylalkohol mit Phosphortribromid dargestellt; Sdp. 91–92°. Das Cyanid wurde erhalten durch Kochen von 75 gr Bromid und 40 gr Kaliumcyanid in 240 cm³ 60-proz. Alkohol während 48 Stunden, Übertreiben mit Wasserdampf, Ausäthern usw. Zur Befreiung von Isonitril wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 128–129°.

Der Ansatz zur Reduktion bestand aus: 30 gr Isobutylycyanid, 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser, 35 cm³ Essigester und 60 gr Nickelkatalysator. Beim Schütteln mit Wasserstoff wird dieser anfangs rasch aufgenommen. Nach einer Stunde liess die Aufnahme nach und verlief regelmässig abnehmend bis zum vollkommenen Stillstand. In 23½ Stunden wurden 17,7 Liter Wasserstoff verschluckt. Berechnet für 2 H₂ = 17,3 Liter.

¹⁾ Helv. 5, 937 (1922); Helv. 6, 865 (1923).

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	6	7	
aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit	3 540	1 680	1 310	1 100	1 115	1 010	820	
Total	3 540	5 220	6 530	7 630	8 645	9 655	10 475	
Zeit in Stunden	8	9	10	11	14	17	20	23 ½
aufgenommen cm ³ H ₂ in der Zeiteinheit	720	1 045	655	625	1 490	1 125	1 130	460
Total	11 195	12 240	12 895	13 520	15 010	16 135	17 265	17 725

Beim Öffnen der Schüttelflasche machte sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden zuerst Alkohol und Essigester übergetrieben, dann ging ein Öl von basischem Geruch über, das sich zum Teil schon im Wasser auflöste. Das Destillat wurde kongosauer gemacht und ausgeäthert zwecks Entfernung von nichtbasischen Körpern, solche waren indes nicht vorhanden. Die salzsaure Lösung engte man durch Eindampfen auf dem Wasserbad etwas ein, machte mit Natronlauge alkalisch und nahm die ausgefällte Base in Äther auf, trocknete über geglühtem Magnesiumsulfat usw. Unter 13 mm Druck destillierte bei 70—75° eine leichtbewegliche, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit. Unter Eiskühlung erstarrte sie zu farblosen Blättchen, bei Zimmertemperatur war sie flüssig¹⁾. Es liegt das sek. Di-isoamylamin vor.

Das Chlorhydrat des sek. Di-isoamylamins entsteht durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Umkrystallisieren aus heissem Wasser. Perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 289°.

0,2426 gr Subst. gaben 15,55 cm³ N₂ (14°, 743 mm)

0,3460 gr Subst. gaben 0,2580 gr AgCl

C₁₀H₂₄NCl Ber. N 7,23 Cl 18,31%

Gef. „ 7,34 „ 18,45%

Da der von der Base abdestillierte Äther stark basisch roch, wurde er mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Es entstand ebenfalls das Chlorhydrat der sek. Base.

0,1568 gr Subst. gaben 0,1161 gr AgCl

C₁₀H₂₄NCl Ber. Cl 18,31%

Gef. „ 18,30%

Die Base ist also mit Ätherdämpfen etwas flüchtig.

Das Nitrosamin, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt, ist ein gelbes Öl, das im Eiskochsalzgemisch nicht fest wurde. Es gab sehr deutlich die *Liebermann'sche* Reaktion.

Aus 30 gr Isobutylecyanid wurden im ganzen 23,2 gr der sek. Base erhalten.

¹⁾ *Bell*, B. 10, 1867 (1877), Sdp. 185—187°; *Custer*, B. 10, 1333 (1877), Sdp. 187°.

Reduktion des α -Cyanamphers. α -Camphomethylamin.

Die katalytische Reduktion des α -Cyanamphers bot in verschiedener Hinsicht Bemerkenswertes. Es werden 2 Molekeln des Cyanderivates gleichzeitig reduziert, aber die Wasserstoffanlagerung erfolgt in ungleicher Weise. Eine Molekel wird unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff reduziert bis zum primären Amin I, eine zweite nimmt nur 2 Atome Wasserstoff auf, wobei das Aldim II entsteht, das dann durch Hydrolyse in Campheraldehyd III und Ammoniak gespalten wird. Nun sind zwei Möglichkeiten vorhanden: Der Campheraldehyd verbindet sich als solcher mit dem primären Amin zu einer *Schiff'schen* Base IV oder aber der Campheraldehyd lagert sich in Oxymethylencampher V um, und dieser ist es dann, der sich mit dem primären Amin kondensiert zu einem Oxymethylencampherderivat VI.

Wir geben der letzteren Auffassung den Vorzug, weil bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base ein Körper entsteht, der zweifellos ein Nitrosamin VII ist, da das ölige Reaktionsprodukt deutlich die *Liebermann'sche* Reaktion gibt.

Auch gibt uns die Spaltung des Chlorhydrates der Base mit Salzsäure in Oxymethylencampher und das Chlorhydrat des Camphomethylamins VIII, einer stark basischen Substanz, mit Sicherheit Aufschluss, dass hier das erstmals gefundene Methylencampher- α -camphomethylamin vorliegt. *Rupe* und *Kussmaul*¹⁾ beobachteten eine analoge Spaltung beim Methylencampher-diäthylamin in Oxymethylencampher und Diäthylamin. Sehr wahrscheinlich ist es der Einfluss der Doppelbindung, welcher den Verband von Kohlenstoff und Stickstoff soweit lockert, dass Spaltungen an dieser Stelle möglich sind. In der Tat hat schon *Emde*²⁾ die geringe Haftfestigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung in quartären Ammoniumverbindungen nachgewiesen, wenn in der Molekel eine olefinische Doppelbindung vorhanden ist.

Das langgesuchte³⁾ α -Camphomethylamin stellt als primäre Base wie als Campherderivat eine interessante Substanz dar, weil durch seine Auffindung eine Lücke in der Campherchemie ausgefüllt wird.

Das Endresultat der Reduktion des Cyanamphers ist in letzter Linie darauf zurückzuführen, dass die entstandene Base VI merkwürdigerweise nicht weiter reduziert wird, während der Oxymethylencampher bekanntlich sehr leicht katalytisch hydriert wird.

Ein ähnlicher Fall ist schon von *Rupe* und *Becherer*⁴⁾ aufgefunden worden. Die katalytische Hydrierung des β -Naphthonitriles lieferte fast ausschliesslich eine *Schiff'sche* Base. Damals wurde das Ergebnis zweifellos richtig auf die Weise erklärt, dass die *Schiff'sche* Base wegen ihrer aussergewöhnlich grossen Schwerlöslichkeit sofort ausfiel und

¹⁾ Helv. 3, 71 (1920).

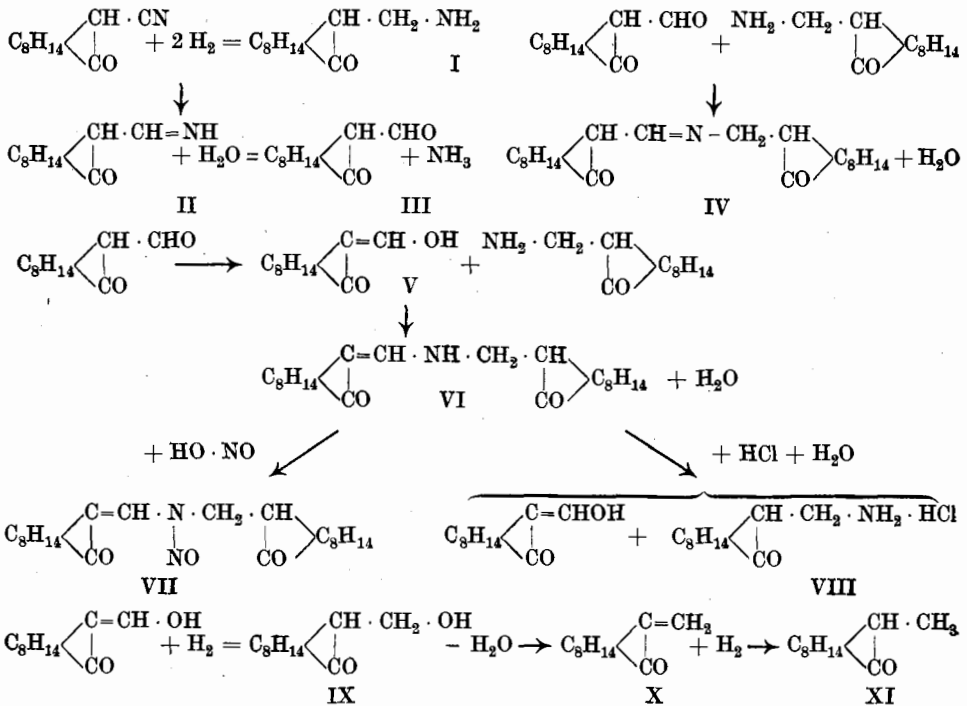
²⁾ B. 42, 2590 (1909); C. 1909, II. 514, 1438; C. 1911, I. 1207.

³⁾ *Rupe* und *Kussmaul*, Helv. 3, 517 (1920).

⁴⁾ Helv. 6, 880 (1923).

sich dadurch der weitem Reduktion entzog. Eine solche Schwerlöslichkeit kommt für das hier gefundene Kondensationsprodukt VI nicht in Frage, sondern es dürfte die ziemlich stark basische Natur des Körpers der Grund sein, welcher einer raschen Addition von Wasserstoff entgegensteht.

Ein kleiner Teil des Oxymethylenamphers wird gleich weiter zum Camphylcarbinol IX reduziert, das seinerseits durch Wasserabspaltung in Methylencampher X und durch weitere Anlagerung von Wasserstoff in Methylcampher XI übergeht.



α -Cyanampher wurde nach dem von *Lapworth*¹⁾ bedeutend verbesserten Verfahren von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*²⁾ durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf eine alkalische Lösung von Oxymethylenampher in quantitativer Ausbeute erhalten.

56 gr Cyanampher in einer Lösung von 900 cm³ Alkohol, 300 cm³ Wasser und 900 cm³ Essigester wurden mit 120 gr frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 23 ¼ Stunden waren 10,94 Liter Wasserstoff aufgenommen worden. Nach der oben gegebenen Formulierung, wonach für zwei Molekeln Cyanampher im ganzen 3 H₂ nötig sind, würde die Theorie 11,38 Liter verlangen; es sind also 96,1% aufgenommen worden. Der Inhalt der Schüttel-

¹⁾ Soc. 77, 1058 (1900).

²⁾ A. 281, 349 (1894).

flasche noch deutlich nach Ammoniak. Es wurde jetzt wie üblich vom Nickelkatalysator abfiltriert, der Rückstand mehrfach mit heissem Alkohol ausgewaschen und Wasserdampf eingeleitet. Nachdem Alkohol und Essigester abdestilliert waren, ging eine kleine Menge eines stark campherartig riechenden Öles über, das in verdünnter Salzsäure unlöslich war, also keine Base sein konnte. Es wurde ausgeäthert und vom Lösungsmittel befreit. Unter 10 mm Druck destillierte die Hauptmenge von 91—93° und erstarrte beim Abkühlen zu einer wachsartigen Masse, welche den Smp. 35—36° besass und alle Eigenschaften des Methylcamphers zeigte. Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf war ein dunkelgelbes bis braunes harziges Öl, das in der Kälte erstarrte. Es wurde in Äther aufgenommen, die rote Lösung sorgfältig über geglühter Pottasche getrocknet und nach dem Filtrieren mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Dabei fiel ein weisser pulveriger Niederschlag aus, der möglichst rasch abgesogen und mit absolutem Äther nachgewaschen wurde. Kurzes Einleiten von Chlorwasserstoffgas genügt; leitet man längere Zeit ein, so verschmiert das Salz. Der Körper ist das Chlorhydrat des Methylencampher- α -camphomethylamins, welches in einer Ausbeute von 45,2 gr erhalten wurde. Es ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Benzin. Es kann aus Wasser oder verdünnter Salzsäure nicht umkrystallisiert werden, weil es dadurch teilweise gespalten wird. Das analysenreine Produkt wurde erhalten, indem die reine Base (siehe unten) nochmals auf dieselbe Weise in das Chlorhydrat verwandelt wurde.

0,2082 gr Subst. gaben 0,5281 gr CO₂ und 0,1703 gr H₂O

0,2402 gr Subst. gaben 0,6112 gr CO₂ und 0,1951 gr H₂O

0,2632 gr Subst. gaben 0,0982 gr AgCl

0,2182 gr Subst. gaben 7,5 cm³ N₂ (11°, 738 mm)

0,2436 gr Subst. gaben 8,35 cm³ N₂ (12°, 732 mm)

C₂₂H₃₃O₂N · HCl Ber. C 69,53 H 9,02 Cl 9,33 N 3,69%

Gef. „ 69,30; 69,36 „ 9,15; 9,08 „ 9,23 „ 3,96; 3,90%

Die freie Base (Formel VI) wurde folgendermassen dargestellt: Das Chlorhydrat wurde mit Sodalösung und wenig Natronlauge auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Die ausgefallenen weissen Flocken gingen leicht in Äther, der sich stark rot färbte. Nach dem Trocknen über geglühter Pottasche wurde der grösste Teil des Lösungsmittels verjagt und der Rückstand zum Krystallisieren hingestellt, wobei ein weisser Krystallbrei sich abschied. Er wurde abgesogen, mit wenig Äther nachgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Schöne farblose, büschelförmig vereinigte Prismen, die bei 147° weich werden und bei 152° schmelzen.

0,7418 gr Subst. gaben 27,2 cm³ N₂ (13°, 747 mm)

0,2227 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N₂ (9,5°, 725 mm)

C₂₂H₃₃O₂N Ber. N 4,08%

Gef. „ 4,21; 4,14%

Der Körper ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Toluol, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Äther und Benzol. Die alkoholische Lösung, mit Ferrichlorid versetzt, färbt sich tiefdunkelgrün, beim Kochen aber schlägt die Farbe in rotviolett um, d. i. die Farbe des Ferrisalzes des Oxymethylenamphers.

Es sei hier noch erwähnt, dass mehrfach versucht wurde, diese Base durch nochmaliges Reduzieren in ein sekundäres Amin zu verwandeln, jedoch ohne jeglichen Erfolg (siehe Einleitung).

Camphomethylamin (Formel VIII).

Wie schon oben erwähnt, lässt sich Methylenamphers- α -camphomethylamin in Oxymethylenamphers und eine primäre Base, das Camphomethylamin, spalten.

45,2 gr Base (VI) wurden mit 150 cm³ konz. Salzsäure angerührt und in einen halben Liter siedendes Wasser gespült. Die Spaltung trat sofort ein und wurde durch halbstündiges Kochen vervollständigt. Der Oxymethylenamphers schied sich dann am Boden des Kolbens als schweres klares Öl ab. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die Lösung so lange mit ganz verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, bis der Äther keine Ferrichloridreaktion mehr zeigte. Aus der wässrig-alkalischen Flüssigkeit wurde der Oxymethylenamphers unter Kühlung mit Salzsäure ausgefällt als weisses Pulver in einer Menge von 18,2 gr = 85% der Theorie. Er ging beim Destillieren unter 12 mm Druck bei 116—120° über, schmolz bei 80—81° und konnte ferner leicht durch das schön krystallisierende Anilinderivat vom Smp. 167—168° identifiziert werden¹⁾.

Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei 21,2 gr eines Chlorhydrates erhalten wurden. Seine Lösung in Wasser wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, die Base schied sich in rasch gelb werdenden Öltropfen ab und wurde mit Äther ausgeschüttelt. In die mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknete Lösung wurde kurze Zeit trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei das Chlorhydrat als weisses Pulver ausfiel. Es wurde im Vakuum-exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

0,2242 gr Subst.	gaben 0,4974 gr CO ₂ und 0,1868 gr H ₂ O
0,2906 gr Subst.	gaben 0,1920 gr AgCl
0,3342 gr Subst.	gaben 19,2 cm ³ N ₂ (11°, 734 mm)
C ₁₁ H ₁₉ ON · HCl	Ber. C 60,66 H 9,26 Cl 16,29 N 6,43%
	Gef. „ 60,53 „ 9,32 „ 16,43 „ 6,58%

Das salzsaure Salz lässt sich aus Wasser wie auch aus Alkohol umkrystallisieren und bildet lange, farblose Nadeln.

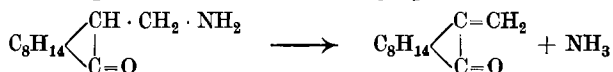
Chloroaurat. Fügt man zu einer Lösung des Chlorhydrats in wenig Wasser tropfenweise eine Aurichloridlösung, so beobachtet man das Auftreten einer gelben Emulsion, aus der sich beim Stehen wohlausgebildete goldgelbe Prismen, stern- und büschelförmig vereinigt, ausscheiden. Sie lassen sich aus heissem Alkohol umkrystalli-

¹⁾ A. 281, 357 (1894).

sieren. In heissem Wasser ist das Chloraurat schwer löslich und zersetzt sich damit zum Teil. Beim Erwärmen zersetzt es sich unter Aufkochen scharf bei 198°.

0,2820 gr Subst. gaben	0,1070 gr Au
0,2254 gr Subst. gaben	0,0856 gr Au
0,2508 gr Subst. gaben	6,2 cm ³ N ₂ (12°, 749 mm)
C ₁₁ N ₂₀ ONCl ₄ Au	Ber. Au 37,83 N 2,68%
	Gef. „ 37,98; 37,94 „ 2,87%

Die freie Base, Camphomethylamin, wurde erhalten, indem die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Natronlauge versetzt wurde. (Die Base ist so stark, dass sie durch Natriumcarbonat aus ihren Salzen nicht ausgefällt wird.) Als wir versuchten, den Körper durch Wasserdampfdestillation aus der alkalischen Lösung überzutreiben, machten wir die interessante Beobachtung, dass die Base dabei fast vollständig zu Methylencampher und Ammoniak gespalten wurde.



Wird Camphomethylamin unter vermindertem Druck destilliert, so tritt auch hier teilweise Zersetzung ein. Unter 11 mm Druck geht von 112—126° eine kleine Menge eines gelbgefärbten Öles über, nämlich Methylencampher. Von 126—128° destilliert dann das Camphomethylamin als dickflüssiges, farbloses Öl von stark basischem, unangenehmem, campherartigem Geruch.

Bei einer ersten Destillation mit sehr wenig Substanz zeigte sich ein ähnliches Bild. Unter einem Druck von 12 mm begann die Verbindung bei 95° zu destillieren und lieferte bei 126° die Hauptmenge. Sie stellte ein Gemisch von Methylencampher und primärer Base dar. Beim Versetzen mit konz. Salzsäure entstand eine kleine Menge eines schwerlöslichen Chlorhydrates, das, aus heissem Wasser umkrystallisiert, in feinen, weissen Blättchen erhalten wurde. Sie besitzen keinen Smp. und werden oberhalb 265° unter Schwarzfärbung zersetzt.

0,1668 gr Subst. gaben	0,0643 gr AgCl
C ₂₂ H ₃₆ O ₂ NCl	Ber. Cl 9,29 Gef. Cl 9,53%

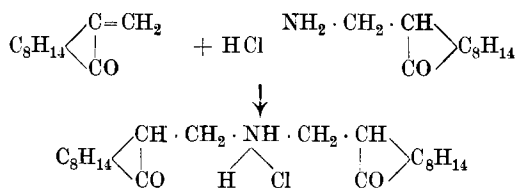
Die Zahlen weisen auf das Chlorhydrat einer sekundären Base, und es war zu vermuten, dass hier einer der von *Rupe* und *Kussmaul*¹⁾ beschriebenen Körper vorlag, welche sich durch charakteristische Oxalate auszeichnen.

Die durch Versetzen mit Sodalösung erhaltene freie Base lieferte mit kaltgesättigter Oxalsäurelösung ein krystallines, in Wasser schwer lösliches Oxalat. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, wurde es in mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten, die bei 248—249° erweichen und bei 258° unter Zersetzung schmelzen. Es ist also identisch mit dem Oxalat des Iso-di(methylcampher)amins²⁾. (Eine Mischung ergab keine Depression des Schmelzpunktes.)

¹⁾ Helv. 3, 518, 528 (1920).

²⁾ Erweichen bei 250°, Schmelzen bei 258°.

Methylencampher plus Camphomethylamin haben also unter dem Einfluss der Salzsäure das Chlorhydrat dieser sekundären Base gebildet:



Phenylthioharnstoffderivat des Camphomethylamins. Verreibt man Camphomethylamin mit der äquivalenten Menge Phenylsenföf, so beobachtet man starke Erwärmung. Nach dem Erkalten erstarrt die Mischung krystallinisch. Man löst in Alkohol, gibt vorsichtig Wasser dazu und gewinnt die Substanz in farblosen, kurzen, büschelförmig vereinigten Säulen. Smp. 136°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen in Benzin.

0,2119 gr Subst. gaben 16,4 cm³ N₂ (12°, 741 mm)
 C₁₈H₂₄ON₂S Ber. N 8,86%
 Gef. „ 8,91%

Versuche, Amidomethylencampher katalytisch zum Camphomethylamin zu reduzieren.

Der einfachste Weg, der zum Camphomethylamin führen würde, wäre die Reduktion des leicht zugänglichen Amidomethylencamphers¹⁾. Aus den Untersuchungen des Einen von uns mit *Kussmaul*²⁾ geht hervor, dass Reduktionsmittel vom Potential des Aluminium- oder Natriumamalgams zu ganz andern, komplizierten Substanzen führen. Die Reduktion mit unserm Nickelkatalysator versagte bei einer Lösung des Amidomethylencamphers in wässrigem Alkohol und Essigester vollständig. Die Menge Wasserstoff, welche bei langem Schütteln aufgenommen wurde, war nur eine sehr geringe und die Substanz konnte fast vollständig zurückgewonnen werden. Dieselbe Erfahrung machten wir auch bei dem Versuche, das Benzoylderivat des Amidomethylencamphers mit Nickel und Wasserstoff zu reduzieren.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ *Bishop, Claisen und Sinclair*, A. **281**, 357 (1894); *Rupe, Seiberth und Kussmaul*, Helv. **3**, 57 (1920).

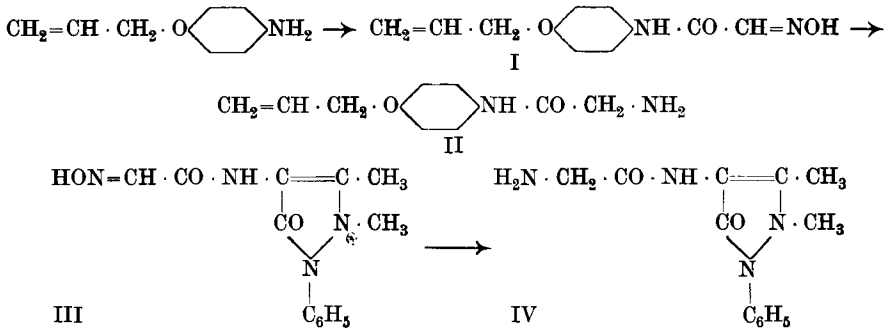
²⁾ Helv. **3**, 526 (1920).

Weiteres über Darstellung und Umwandlung der Isonitroso-acetanilide

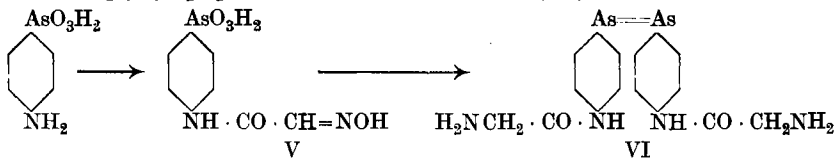
von P. Karrer, G. H. Diechmann und William T. Haebler.

(15. X. 24.)

Die von P. Karrer und W. T. Haebler kürzlich beschriebene Reduktion von Isonitroso-acetaniliden zu Glycyl-anilid¹⁾ und dessen Derivaten wurde noch auf einige weitere Beispiele ausgedehnt²⁾. So stellten wir aus dem bisher ebenfalls noch unbekanntem Isonitroso-acet-p-aminophenol-allyläther (I) die Glycylverbindung des p-Aminophenol-allyläthers (II) her, und aus dem 4-Aminoantipyridin über den Isonitroso-acetylkörper (III) das Glycyl-4-aminoantipyridin (IV).



Aus der Arsanilsäure die Isonitroso-acet-arsanilsäure (V) aufzubauen, gelang nach dem Sandmeyer'schen Verfahren leicht. Bei der durchgreifenden Reduktion, z. B. mit Natriumhydrosulfit, geht sie in Diglycyl-p,p'-diamino-arsenobenzol (VI) über; durch andere

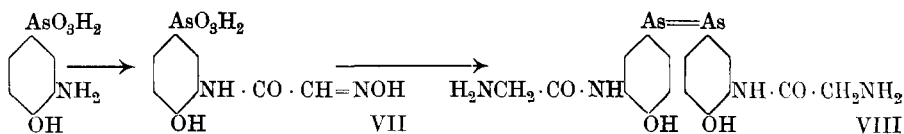


Reduktionsmittel, z. B. unterphosphorige Säure, gelingt es indessen unter Umständen auch, den Arsenrest zur Hauptsache allein zu reduzieren.

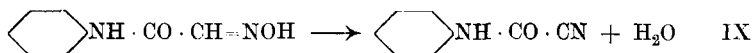
Die 3-Isonitroso-acetamino-4-oxyphehyl-arsinsäure (VII) ist in ganz ähnlicher Weise zugänglich. Ihr Reduktionsprodukt (VIII), das 3,3'-Diglycyl-diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol bildet ein amorphes, hellgelbes, in verdünnter Salzsäure leicht lösliches Pulver:

¹⁾ Helv. 7, 534 (1924).

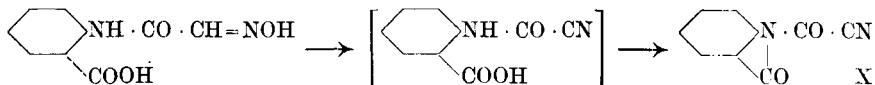
²⁾ Die Verbindungen I, II, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV wurden von Haebler, die übrigen von Diechmann hergestellt.



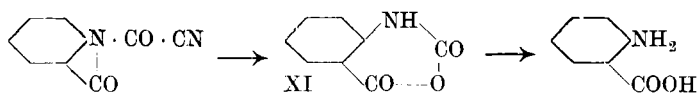
Von Umwandlungen des Isonitroso-acetanilids und seiner Derivate haben wir die Wasserabspaltung näher untersucht. Während *Sandmeyer* bekanntlich seinerzeit mittelst der stark Wasser entziehenden konz. Schwefelsäure der Ringschluss zum Isatin und seinen Derivaten gelang, war es uns möglich, mittelst Thionylechlorid das Isonitroso-acetanilid in das Cyanameisensäure-anilid (IX) zu verwandeln, das damit sehr leicht zugänglich wird.



Aus Isonitroso-acetantranilsäure entstand in gleicher Art, aber als Folge einer weiteren Anhydrierung, das Cyanformyl-anthranil (X).

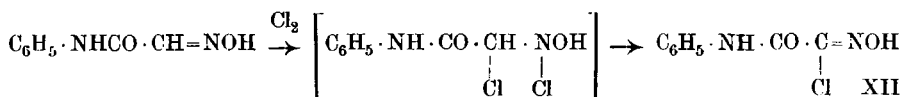


Die Konstitution dieser Verbindung ergibt sich aus ihrer Analyse und den beim Kochen mit Wasser entstehenden Verseifungsprodukten. Die unvollständige Verseifung führt nämlich zur Isatosäure (XI), die auf diesem Wege zwar in mangelhafter Ausbeute, aber reiner als durch Oxydation von Isatin erhalten wird. In der vollkommenen Hydrolyse zerfällt das Cyanformyl-anthranil in Anthranilsäure und Blausäure, die schon zu Beginn der Hydrolyse durch den Geruch wahrnehmbar wird.



Das Cyanformyl-p-phenetidid wurde nur in ziemlich stark gefärbtem Zustand erhalten.

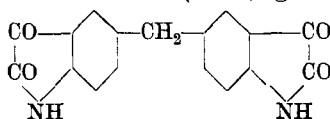
Lässt man auf Isonitroso-acetanilid (1 Mol.) in verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol die berechnete Menge Chlor (1 Mol.) einwirken, so entsteht das Oxanil-hydroxamsäurechlorid (XII)¹.



Bei dieser Gelegenheit sei kurz noch einer anderen, in das Gebiet der Isonitroso-acetanilide fallenden Beobachtung gedacht. Das schon

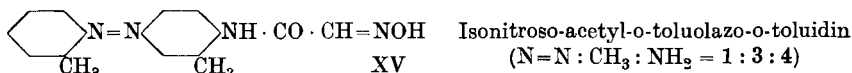
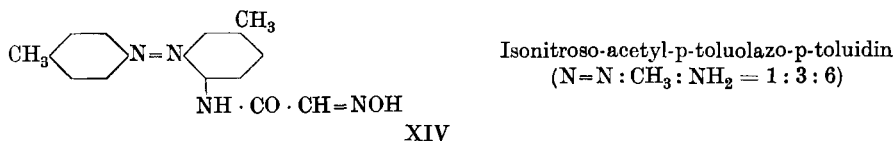
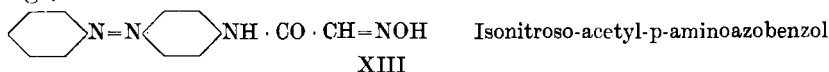
¹) Zuerst auf anderem Wege dargestellt von *O. Dimroth* und *Ludw. Taub*, B. 39, 3912 (1907).

von *W. Borsche* und *Robert Meyer*¹⁾ hergestellte Diätylmethan lässt sich leicht in kristallisierte Form (feine, gelbrote Nadeln) bringen,



wenn man es in verdünnter Lauge löst, diese Lösung in der Kälte vorsichtig, ohne Säureüberschuss anzuwenden, ansäuert (wobei zunächst kein Niederschlag entsteht) und hernach sehr langsam erwärmt. Erst dann färbt sich die Lösung gelbrot und in kurzer Zeit kristallisiert das Diätylmethan in feinen Nadelchen aus. Das anfangs in der sauren Flüssigkeit gelöste Produkt dürfte eine Isatinsäure-ähnliche Verbindung sein, die beim Erwärmen mit der verd. Säure unter Ringschluss wieder in Diätylmethan zurückgeht.

Schliesslich wurden noch nach der *Sandmeyer*'schen Methode einige Isonitroso-acetyl-verbindingen von einfachen Azofarbstoffen erzeugt, und zwar:



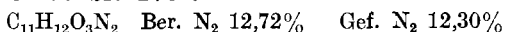
Über diese Verbindungen, die uns aus bestimmten Gründen näher interessierten, werden von anderer Seite später noch weitere Mitteilungen erfolgen.

Experimentelles.

Darstellung von Isonitroso-acetyl-p-aminophenol-allyläther (Formel I).

5 gr p-Aminophenol-allyläther²⁾ wurden mit dem zweieinhalbfachen der berechneten Menge nach *Sandmeyer*³⁾ hergestellten Hydroxylamin-sulfosäurelösung übergossen, die Flüssigkeit angewärmt und dann so viel Alkohol zugefügt, dass Lösung eintritt. Hierauf fügt man die berechnete Menge Chloralhydrat hinzu, filtriert und erhitzt auf dem Wasserbad 2 Stunden. Es scheiden sich schon in der Wärme glänzende, schwach bräunlich gefärbte Tafeln aus, deren Menge sich nach dem Erkalten noch etwas vermehrt. Ausbeute 4 gr.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol kann die Isonitrosoverbindung weiter gereinigt werden. Smp. nach vorgängigem starken Sintern 177 bis 178°.



¹⁾ B. 54, 2841 (1921).

²⁾ B. 34, 1940.

³⁾ Helv. 2, 234 (1919).

p-Aminophenol-allyläther-glycid (Formel II).

Die Reduktion des Isonitroso-acetyl-*p*-aminophenol-allyläthers geschah elektrolytisch. — 2 gr Substanz wurden in 50 cm³ 96-proz. Alkohol bei 40° gelöst, die Lösung wurde heiss filtriert, mit 30 cm³ Wasser und 5 gr konz. Schwefelsäure gemischt und in der früher erwähnten Zelle¹⁾ bei 40 bis 50° mit einem Strom von 3,5 bis 4 Amp. reduziert.

Nach der Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge verdünnten wir die Lösung etwas mit Wasser, fällten die Schwefelsäure quantitativ mit Bariumhydroxyd aus (Überschuss von Bariumion ist zu vermeiden), und dampften sie nach der Entfärbung mit Tierkohle auf ein kleines Volumen ein. Beim Erkalten krystallisierte hierauf die Glycidverbindung aus. Sie wurde aus wenig heissem Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge (Curcuma!) zugesetzt waren, umkrystallisiert. Smp. 98—99°. Kaliumpermanganat wird momentan reduziert.

0,00751 gr Subst. gaben 0,017580 gr CO₂ und 0,004660 gr H₂O

C₁₁H₁₄O₂N₂ Ber. C 64,08 H 6,80 N 13,59%
Gef. „ 63,82 „ 6,93 „ 13,40; 13,76%

Isonitroso-acetyl-4-aminoantipyrin (Formel III).

Die Darstellung dieser Verbindung verursacht nicht unerhebliche Schwierigkeiten; es entstehen immer viel ölige Nebenprodukte, die sich nicht weiter reinigen liessen.

2 gr 4-Aminoantipyrin und 2 gr Chloralhydrat wurden in 50 cm³ Hydroxylamin-sulfosäurelösung gelöst, die Flüssigkeit fast bis zum Sieden erhitzt und hierauf 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Ein reichlich abgeschiedenes, öliges Produkt liess sich nicht krystallisieren. Die Lösung wurde daher davon abgossen und 2 Tage weiter stehengelassen. Nun setzte sich ein gelblicher, gut krystallisierter Körper ab, der sich aus Alkohol umkrystallisieren liess und nach Analyse und sonstigen Eigenschaften (Alkalilöslichkeit) die Isonitroso-acetylverbindung des 4-Aminoantipyrins sein muss. Nach dem Trocknen bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum lag der Smp. bei ca. 190—194° (nach starkem vorgängigem Sintern).

0,00506 gr Subst. gaben 0,933 cm³ N₂ (18,5°, 727 mm)

C₁₃H₁₄O₃N₄ Ber. N 20,4% Gef. N 20,25%

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man die Mischung von 4-Aminoantipyrin, Chloral und Hydroxylamin-sulfosäure bei gewöhnlicher Temperatur, ohne vorgängiges Erwärmen, stehen lässt. Die nach mehreren Tagen entstandene Fällung ist meist ölig, geht aber beim Umlösen aus Alkohol in den beschriebenen krystallisierten Isonitrosokörper über.

¹⁾ Helv. 7, 534 (1924).

Aminoantipyrin-glycid.

1,4 gr Isonitroso-acet-4-aminoantipyrin wurden in 20 cm³ Alkohol gelöst, dazu 43,5 cm³ 10-proz. Schwefelsäure und 45 cm³ Wasser gefügt und bei 35—45° in der Tafel'schen Reduktionszelle (2 Amp. Stromstärke) reduziert. Nach beendeter Reduktion fällt man die Schwefelsäure in üblicher Weise quantitativ mit Bariumhydroxyd aus, und verdampfte die (bariumionfreie) Lösung im Vakuum zur Trockene. Dabei bleibt ein amorpher, etwas gelblicher Rückstand, offenbar das Glycid des Amino-antipyrins, zurück. Es gelang aber weder die Base noch deren salzsaures Salz krystallisiert zu erhalten. Beide sind sehr hygroskopisch. Auch die Destillation des Glycids im Hochvakuum erwies sich nicht möglich.

Das Pikrat wurde nur ölig erhalten; auch die Platinchlorid- und Goldchlorid-doppelsalze krystallisierten nicht. Dagegen hatte das Pikrolonat angenehmere Eigenschaften.

Als man die Lösungen von ½ gr Pikrolonsäure in 20 cm³ heissem Alkohol und die von 0,5 gr Aminoantipyrin-glycid in 5 cm³ Alkohol vereinigte, krystallisierte das Pikrolonat in gelben Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren (Alkohol) schmolz es bei 225—226° (Sinterung von etwa 220° ab).

0,007160 gr Subst. gaben 0,013815 gr CO₂ und 0,00299 gr H₂O

0,00336 gr Subst. gaben 0,649 cm³ N₂ (21,2°, 727 mm)

C₂₃H₂₄O₇N₈ Ber. C 52,67 H 4,62 N 21,40%
Gef. „ 52,64 „ 4,67 „ 21,1%

Auch beim Vermischen einer wässrigen Lösung von Aminoantipyrin-glycid mit einer alkoholischen von Pikrolonsäure entsteht dasselbe Pikrolonat.

Isonitroso-acet-arsanilsäure (Formel V).

15 gr p-Amidophenyl-arsinsäure, 184 cm³ Hydroxylamin-sulfosäurelösung und 15,2 gr Chloralhydrat (in 5 cm³ H₂O) wurden zusammen 15 Min. erhitzt. Hernach kühlt man rasch, worauf sich, besonders nach dem Reiben der Gefässwände, die Isonitroso-acet-arsanilsäure schnell und vorzüglich krystallisiert ausscheidet. Bei flottem Arbeiten ist sie weiss; häufig erhält man aber schwach gelbliche Präparate, die durch Tierkohle kaum aufgehellt werden. Ausbeute 10,5 gr.

Die Isonitroso-acetyl-arsanilsäure löst sich leicht in Alkalien, auch in Soda, ferner in heissem Wasser, aus dem sie umkrystallisiert werden kann. Alkohol und Äther lösen so gut wie gar nicht. In verd. Säuren ist sie nicht leichter löslich als in Wasser.

0,01003 gr Subst. gaben 0,895 cm³ N₂ (17°, 721 mm)

C₈H₉O₅N₂As Ber. N 9,72 Gef. N 9,96%

3-Isonitroso-acetamino-4-oxyphenyl-arsinsäure (Formel VII).

7 gr 3-Amino-4-oxyphenyl-arsinsäure wurden mit 25 cm³ Wasser übergossen, hierauf die zur Lösung eben notwendige Menge starke

Natronlauge zugefügt, und diese Flüssigkeit hierauf mit 100 cm³ Hydroxylamin-sulfosäurelösung und 10 gr Chloralhydrat vereinigt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad während 10 Minuten beschleunigte man den Umsatz. Hierauf wird die Flüssigkeit abgekühlt, worauf sich beim Reiben der Glaswände die neue Arsinsäure rasch und gut krystallisiert abscheidet. Sie ist meist schwach bräunlich gefärbt, und kann aus heissem Wasser oder Eisessig umkrystallisiert werden.

Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die der Isonitroso-acet-arsanilsäure, doch löst sie sich in Alkohol leichter auf.

0,00929 gr Subst. gaben 0,01059 gr CO₂ und 0,00227 gr H₂O

0,00696 gr Subst. gaben 0,588 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

0,3335 gr Subst. gaben 0,15783 mgr Mg₂As₂O₇

C₈H₆O₆N₂As Ber. C 31,53 H 2,98 N 9,19 As 24,62%

Gef. „ 31,09 „ 2,73 „ 9,39 „ 22,84%¹⁾

Die Reduktion der 3-Isonitroso-acetamino-4-oxypheylarsinsäure zum 3,3'-Diglycyl-diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol (VI) kann z. B. so ausgeführt werden, dass man 7 gr der Arsinsäure in 15 cm³ Wasser und der eben notwendigen Menge starker Kalilauge kalt löst, diese Lösung mit einer Spur Kaliumjodid versetzt und hernach in 35 cm³ konz. Salzsäure, die 7 gr Stannochlorid enthält, eingiesst (Kühlung). Die Arsenverbindung (Chlorhydrat) fällt bald in gelben Flocken aus. Nach dem Abnutschen wird mit Salzsäure ausgewaschen. Zur Reinigung wird sie zweimal in Wasser gelöst und mit Salzsäure oder einer Mischung von Salzsäure und Eisessig ausgefällt.

Natürlich ist sie auch dann, wie andere Arsenverbindungen, nicht analysenrein. Ihre Natur geht aber aus dem Atomverhältnis von Stickstoff und Arsen hervor, für das 0,56 N : 0,24 As gefunden wurde. Das Präparat (Chlorhydrat) ist löslich in Wasser und überschüssigen kaustischen Alkalien.

Cyanformyl-anilid (IX) aus Isonitroso-acetanilid.

5 gr Isonitroso-acetanilid werden mit 15 cm³ frischdestilliertem Thionylchlorid übergossen, wobei starke Reaktion eintritt; gleichzeitig entweicht Chlorwasserstoff. Nachher erwärmt man noch 1½ Std. auf dem Wasserbad.

Beim Abkühlen der Schmelze erstarrt die Masse. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Vakuum durch schwaches Erwärmen abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Benzol, nachher aus Ligroin umkrystallisiert. Das so erhaltene Cyanformanilid bildet farblose Blättchen und schmilzt unscharf oberhalb 120° (*W. Dieckmann* und *H. Kämmerer* 120°²⁾).

Cyanformyl-anthranil (X), aus Isonitroso-acetanthranilsäure.

Man trägt 5 gr Isonitroso-acetanthranilsäure in 20 cm³ frisch destilliertes Thionylchlorid ein. Die Reaktion wird hier erst beim Er-

¹⁾ Der etwas zu niedrige Arsengehalt ist wahrscheinlich in der schwierigen Zerstörbarkeit der Verbindung durch HNO₃ begründet. ²⁾ B. 39, 2981 (1905).

wärmen intensiver. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad, wobei Lösung eintrat, wird der Überschuss an Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert.

Den Rückstand krystallisierten wir aus Benzol um. Dabei erwies es sich zweckmässig, die Benzollösung einmal mit Wasser auszuschütteln, hernach zu trocknen und einzuengen. Die neue Verbindung krystallisiert bei genügender Konzentration in weissen, aus Nadeln zusammengesetzten Drusen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren liegt ihr Schmelzpunkt bei 123°.

Auch durch Sublimation kann der Körper leicht gereinigt werden. Das sublimierte Produkt schmolz gleich hoch.

Das so entstandene Cyanformyl-anthranil ist in Ligroin fast unlöslich, wird aber sehr leicht aufgenommen von Alkohol, Aceton, Chloroform; Benzol löst nur in der Wärme reichlich.

$C_9H_4O_2N_2$	Ber. C 62,79	H 2,33	N 16,28%
	Gef. „ 62,53; 62,40; 62,60	„ 2,33; 2,55; 2,69	„ 16,15; 15,88; 16,13%

Hydrolyse des Cyanformyl-anthranils.

1,5 gr Cyanformyl-anthranil wurden mit 80 cm³ destilliertem Wasser und 2 cm³ Alkohol während 15 Minuten gekocht, wobei grösstenteils Lösung eintrat; gleichzeitig machte sich Blausäuregeruch bemerkbar. Es ist zweckmässig, während des Kochens der Flüssigkeit etwas Tierkohle zuzusetzen. Man filtriert jetzt heiss und lässt erkalten. Schöne, schwach gelblich aussehende Nadeln krystallisieren aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser — längeres Kochen ist zu vermeiden — lag der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz bei 235—238°.

0,007860 gr Subst. gaben 0,01703 gr CO₂ und 0,00229 gr H₂O

$C_8H_5O_3N$	Ber. C 58,90	H 3,06	N 8,59%
	Gef. „ 59,11	„ 3,26	„ 8,49; 8,63%

Diese Analyse liess die Vermutung aufkommen, dass das isolierte Verseifungsprodukt Isatosäure ist. Solche wurde daher durch Oxydation von Isatin mit Chromsäure hergestellt¹⁾, und zuerst aus Aceton, hernach viermal aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolz dann wie das aus Cyanformyl-anthranil erhaltene Verseifungsprodukt bei 234°. Mischschmelzpunkt ebenfalls 234°. Der einzige Unterschied liegt in der Farbe: die aus Isatin durch Oxydation entstandene Isatosäure ist — wohl infolge einer minimalen Verunreinigung — etwas dunkler gelb als die aus Cyanformyl-anthranil erhaltene, die fast weiss ist.

Wird Cyanformyl-anthranil länger, z. B. 1½ Stunden, mit Wasser gekocht, so scheidet sich nach dem Abkühlen, ev. Einengen, Anthranilsäure ab (Smp. gefunden 145°, Mischschmelzpunkt mit Anthranilsäure ebenso). (Gef. C 61,4% H 5,09% N 10,3%.) Da Isatosäure durch weitere Hydrolyse in Anthranilsäure aufgespalten wird²⁾, ist dieses Resultat nicht unerwartet.

¹⁾ Kolbe, J. pr. [1] 138, 469 (1884).

²⁾ Kolbe, J. pr. [1] 138, 472 (1884); Mohr, J. pr. [2] 79, 281 (1909).

Oxanil-hydroxamsäurechlorid (XII) aus Isonitroso-acetanilid.

2 gr Isonitroso-acetanilid lösten wir in etwa 30-proz. Alkohol auf, fügten so viel konz. Salzsäure zu, dass der Gehalt der Lösung an Chlorwasserstoff ca. 5% betrug, und leiteten dann (aus Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt) die theoretisch berechnete Chlormenge langsam ein¹⁾. Man verdünnt hierauf noch mit etwas Wasser und äthert mehrmals aus. Die Ätherextrakte, auf 15 cm³ eingeengt und mit Ligroin versetzt, scheiden beim Stehen in offener Schale bald ein Krystallpulver ab, das sich aus Benzol leicht umkrystallisieren lässt. Nach mehrmaliger Krystallisation blieb der Smp. bei 172—173°. Die Verbindung, weisse glänzende Blättchen, ist nach Darstellung und Analyse identisch mit dem bekannten Oxanil-hydroxamsäurechlorid²⁾.

$C_8H_7O_2N_2Cl$	Ber. N 14,10	Cl 17,8%
	Gef. „ 13,97; 13,89	„ 17,3%

Isonitroso-acetyl-p-aminoazobenzol (Formel XIII).

10 gr p-Aminoazobenzol-chlorhydrat wurden mit 1 Liter Wasser und 2 cm³ konz. Salzsäure aufgeköcht. Von etwas ungelöst gebliebener Substanz wird heiss abfiltriert, zum Filtrat werden 8 gr Chloralhydrat und 6 gr Hydroxylamin-chlorhydrat gefügt, und die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach ca. 10 Minuten beginnt die Ausscheidung eines braunen, krystallinen Niederschlages. Nach dreiviertelstündigem Erwärmen wird abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen.

Zur Reinigung löst man die Verbindung zuerst in verdünnter, warmer Natronlauge, worin der grösste Teil leicht löslich ist. Nach dem Abfiltrieren des Rückstandes säuerten wir das Filtrat mit Salzsäure an, nutschten das wieder ausgefallene Isonitroso-acet-p-aminoazobenzol ab und krystallisierten es aus Alkohol um. Grosse braune, glänzende Blättchen. Smp. 214°.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$	Ber. C 62,68	H 4,47	N 20,90%
	Gef. „ 62,35	„ 4,60	„ 20,53%

Isonitroso-acetyl-p-toluolazo-p-toluidin (Formel XIV).

Wegen der Schwerlöslichkeit des p-Toluolazo-p-toluidins in mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser wurde der Umsatz mit Chloralhydrat und Hydroxylamin-hydrochlorid in 50-proz. Alkohol versucht. Ungefähr gleiche Gewichtsmengen der 3 Substanzen werden in dem verdünnten Alkohol $\frac{3}{4}$ Stunden erwärmt; hierauf verdunstet man die Hälfte des Lösungsmittels, worauf die Isonitroso-acetyl-Verbindung allmählich ausfällt. Man löst sie zuerst aus verdünnter Natronlauge um und krystallisiert aus Alkohol. Braungelbe Blättchen. Smp. ca. 194°.

¹⁾ Ist Chlor im Überschuss da, so tritt auch Kernchlorierung ein und die Reaktionsprodukte sind nicht einheitlich.

²⁾ O. Dimroth und L. Taub, B. 39, 3912 (1906).

Ein noch schöner aussehendes Produkt (jedoch mit gleichem Schmelzpunkt) kann man erhalten, wenn man das p-Toluolazo-p-toluidin in schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser allein löst (ohne Alkohol) und hierauf mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Chloralhydrat erwärmt. Es sind indessen ca. 6 Liter angesäuertes Wasser notwendig, um 1 gr des Azokörpers in der Hitze in Lösung zu bringen.

0,00778 gr Subst. gaben 0,01858 gr CO₂ und 0,003645 gr H₂O

C₁₆H₁₆O₂N₄ Ber. C 64,80 H 5,40 N 18,91%
 Gef. „ 65,15 „ 5,24 „ 18,7%

Isonitroso-acetyl-o-toluolazo-o-toluidin (Formel XV).

Die Darstellung erfolgt analog derjenigen der vorbeschriebenen Verbindung. Die äusserst geringe Löslichkeit des als Ausgangsmaterial dienenden Azokörpers in angesäuertem Wasser erschwert auch hier das Arbeiten stark und bedingt, dass jeweilen nur kleine Quantitäten der Isonitroso-acetyl-Verbindung auf einmal hergestellt werden können.

C₁₆H₁₆O₂N Ber. N 18,91 Gef. N 18,54%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

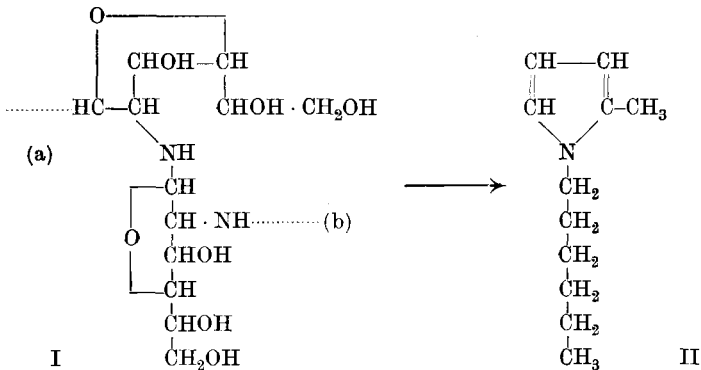
Polysaccharide XXIX ¹⁾.

Zur Kenntnis des Chitins II ²⁾ und Konfiguration des Glucosamins

von **P. Karrer, O. Schnider** und **A. P. Smirnoff ³⁾.**

(15. X. 24.)

Durch Überführung des Chitins bei der Zinkstaubdestillation in 2-Methyl-1-n.-hexylpyrrol haben *P. Karrer* und *A. P. Smirnoff* den Beweis geführt, dass im Chitin die Verkettung der Glucosemolekel durch die Stickstoffatome der Glucosaminreste erfolgt⁴⁾.



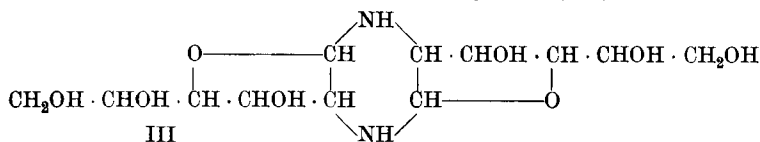
¹⁾ XXVIII. Mitteilung, *Helv.* **7**, 928 (1924).

²⁾ *Helv.* **5**, 832 (1922).

³⁾ Die Vorversuche zur Fructosazindestillation wurden von Herrn *Smirnoff* gemacht, das übrige von Herrn *Schnider* experimentell bearbeitet.

⁴⁾ *Helv.* **5**, 837 (1922).

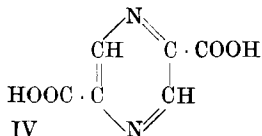
Über die Grösse der Chitin-elementarmolekel lag noch kein Anhaltspunkt vor. Wenn diese sich aus nur 2 Glucosaminresten aufbauen würde, d. h. der Elementarbaustein des Chitins ein acetyliertes Di-glucosamin-anhydrid wäre, käme für letzteres eine aus obenstehender Formel I durch Ringschluss zwischen (a) und (b) sich ableitendes Bild in Betracht. Denn dass alle N-Atome des Chitosans und des Chitins aldehydammoniakartig mit den Aldehydgruppen der Glucosaminreste in Bindung stehen, macht der Umstand wahrscheinlich, dass bei der Eliminierung des Chitostickstoffs durch salpetrige Säure quantitativ reduzierender Zucker gebildet wird, ein Verhalten, das nur bei Aldehydammoniak-ähnlicher Konstitution erklärlich wird. Die Formel eines solchen Di-glucosamin-anhydrids wäre folgende (III):



Es ist die hydrierte Form des „Fructosazins“¹⁾; ein nur aus 2 Glucosaminresten bestehendes Chitin-Elementarteilchen würde daher den gleichen heterocyclischen Kern wie Fructosazin enthalten.

Die Zinkstaubdestillation des Fructosazins musste über die Zugehörigkeit oder Nichtzugehörigkeit des Chitins zur Fructosazinreihe entscheiden: ist das Chitin ein Fructosazinderivat, so wird man als Produkte der Zinkstaubdestillation des Fructosazins die nämlichen erwarten, wie sie aus Chitin erhalten wurden.

Das ist aber nicht der Fall. Fructosazin gibt in der Zinkstaubdestillation eine Reihe stärkerer und weniger starker Basen, die wir in den Mengen, wie sie uns zur Verfügung standen, nicht trennen konnten; sie waren auch noch etwas sauerstoffhaltig. Von den Produkten des Chitin-zinkstaubdestillates unterschieden sie sich aber beträchtlich; während in jenen die Pyrrole überwiegen, sind solche in den aus Fructosazin entstandenen Basen nur in sehr geringen Mengen vorhanden; und während aus den Pyrrolen des Chitindestillates durch oxydativen Abbau neben n. Hexylamin Maleinsäure entsteht, haben wir durch Oxydation der aus Fructosazin erhaltenen Basen als einziges Abbauprodukt Pyrazin-2,5-dicarbonsäure (IV) isolieren können. Durch diesen



Abbau ist es sichergestellt, dass die Zinkstaubdestillation des Fructosazins zur Hauptsache zu Piperazin bzw. Pyrazinbasen führt, also

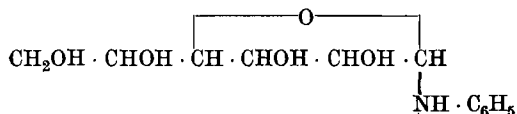
¹⁾ K. Stolte, Hofmeisters Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 11, 21 (1908); Bio. Z. 12, 499 (1908); Lobry de Bruyn, R. 18, 73 (1899).

zu total anderen Verbindungen als jene des Chitins. Daraus darf der Schluss abgeleitet werden, dass dem Chitin nicht das Diglucosamin zu Grunde liegt, sondern dass seine Elementarmolekel aus mehr wie zwei Glucosaminresten aufgebaut ist.

Wir prüften dann weiterhin die Zinkstaubdestillation des Chitosans. Die Resultate waren hier weniger erfreulich als bei der Chitin-zinkstaubdestillation, denn die Ausbeute an Destillat ist wegen sehr weitgehender Verkohlung des Chitosans viel geringer. Darum war es uns nicht möglich, die Untersuchung gründlich zu Ende zu führen. Wir mussten uns begnügen, festzustellen, dass das allgemeine Bild von dem bei Chitin beschriebenen nicht wesentlich abweicht: die Pyrrole überwiegen unter den Produkten der Destillation, etwas Pyridine treten daneben auf; die Hauptfraktion der Pyrrole scheint ähnliche Zusammensetzung zu haben wie die des Chitindestillates; durch Oxydation mit Nitrit liess sich aus ihr Maleinsäure gewinnen, dagegen reichte die Materialmenge zur Isolierung der gleichzeitig entstehenden Base nicht aus.

Eine der charakteristischsten Eigenschaften des Chitosans ist seine Aufspaltung in reduzierenden Zucker (Chitose) unter der Einwirkung salpetriger Säure, die auch dann quantitativ vor sich geht, wenn freie Mineralsäure nicht zugegen ist. *P. Karrer* und *A. P. Smirnow*¹⁾ haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass dieses Verhalten des Chitosans eine Stütze für die Stickstoffverketzung der Glucosaminreste, also für die Aldehydammoniaknatur des Chitosans und damit des Chitins ist, denn würden die Aminogruppen des Chitosans nicht zur Bindung der Glucosaminreste dienen, so läge kein Grund vor, warum ihre Eliminierung durch salpetrige Säure bei fast neutraler Reaktion die Auflösung der ganzen Chitosanmolekel in reduzierenden Zucker zur Folge haben sollte.

Es lag uns aber doch daran, dieses Verhalten des Chitosans an einer einfacher gebauten Verbindung sozusagen im Modell zu prüfen; und so haben wir denn das Glucose-anilid²⁾,



in dem die Glucose- und Benzol-Reste durch die NH-Gruppe in ähnlicher Weise aldehydammoniakartig verbunden sind, wie wir es uns für die Glucosaminmolekel im Chitosan und Chitin vorstellen, salpetriger Säure in Abwesenheit freier Mineralsäure ausgesetzt. Das Resultat war das erwartete: der Anilinrest wurde quantitativ abgelöst und gleichzeitig reduzierender Zucker gebildet. Die Reaktion nahm also den

¹⁾ *Helv.* **5**, 832 (1922).

²⁾ *Schiff*, *A.* **154**, 30 (1870); *Sorokin*, *J. pr.* [2] **37**, 29 (1888); *Marchlewski*, *J. pr.* [2] **50**, 95 (1894); *W. v. Miller* und *J. Plöchl*, *B.* **27**, 1285 (1894).

analogen Verlauf wie bei Chitosan. Das entstandene Anilin ging in der sehr schwach sauren Lösung unter der Wirkung der salpetrigen Säure in der Hauptsache in Diazoamidobenzol über.

Wie bekannt, weichen die Ansichten über die Konfiguration der Aminogruppe im Glucosamin noch voneinander ab. Während *P. A. Levene* dem Glucosamin Mannosekonfiguration, also dessen Aminogruppe *l*-Konfiguration zuweist¹⁾, befürwortet *J. C. Irvine* für Glucosamin die Glucosekonfiguration²⁾.

Die wichtigen Untersuchungen *Levene's*, die sich auf den Nachweis stützen, dass in der Glucosaminsäure wie in der Mannonsäure das zweite C-Atom nach links dreht, und ferner darauf, dass aus Arabinose durch Cyanhydrinsynthese Mannonsäure, aus Arabinosamin aber Glucosaminsäure entstehen, finden, wie wir glauben, eine Stütze in folgender Überlegung.

Es ist heute wohl kaum mehr ein Zweifel möglich, dass sämtliche natürlich vorkommenden Aminosäuren dieselbe Konfiguration haben. Für Alanin³⁾, Serin³⁾, Cystin³⁾ und Asparaginsäure⁴⁾ einerseits, für Phenylalanin, Tyrosin⁵⁾ und Dioxy-phenylalanin⁶⁾ andererseits ist dies streng bewiesen, für die übrigen natürlichen Aminosäuren durch ihr Verhalten gegen Mikroorganismen, Fermente⁷⁾, und durch die gleichartige Beeinflussung ihrer optischen Aktivität unter der Wirkung äusserer Einflüsse⁸⁾ sehr weitgehend wahrscheinlich gemacht.

Nun entsteht bei der Reduktion der Glucosaminsäure nach *C. Neuberg* die *d-α*-Amino-normal-capronsäure⁹⁾, die *E. Abderhalden* auch als Baustein natürlicher Proteine nachgewiesen hat¹⁰⁾. Somit hat die Aminogruppe der Glucosaminsäure die Stellung, welche die Aminogruppen in den natürlichen Eiweiss-aminosäuren einnehmen.

Andererseits ist es durch die Untersuchungen von *C. W. Clough*¹¹⁾, *K. Freudenberg*¹²⁾ u. a. sehr wahrscheinlich geworden, dass den linksdrehenden α -Oxysäuren die gleiche Konfiguration wie den natürlichen Eiweiss-aminosäuren zukommt. Die Aminogruppen der natürlichen Aminosäuren haben also die minus oder *l*-Konfiguration; dasselbe muss nach den vorstehenden Ausführungen für die Aminogruppe der Glucosaminsäure und des Glucosamins zutreffen.

¹⁾ Bio. Z. **124**, 38 (1921), J. Biol. Chem. **36**, 73 (1918).

²⁾ Soc. **101**, 1128 (1912).

³⁾ *E. Fischer* und Mitarbeiter, B. **40**, 3717 (1907); **41**, 893 (1908).

⁴⁾ *P. Karrer*, Helv. **6**, 957 (1923).

⁵⁾ *E. Waser* und *M. Lewandowsky*, Helv. **4**, 657 (1921).

⁶⁾ *E. Waser* und *E. Brauchli*, Helv. **7**, 740 (1924).

⁷⁾ *E. Abderhalden*, H. **130**, 203 (1923).

⁸⁾ *C. W. Clough*, Soc. **113**, 526 (1918).

⁹⁾ B. **35**, 4014 (1903).

¹¹⁾ Soc. **113**, 526 (1918).

¹⁰⁾ H. **84**, 39–57; **88**, 272 (1913).

¹²⁾ B. **57**, 1547 (1924).

So sehen wir, dass drei verschiedene Wege von Konfigurationsbestimmungen: die Konfigurationsermittlung der natürlichen Aminosäuren, der Nachweis konfigurativer Beziehungen zwischen natürlichen Aminosäuren und *l*- α -Oxysäuren, und die unabhängig davon erfolgte Konfigurationsbestimmung der Glucosaminsäure, in vollkommener Übereinstimmung stehen. Dies erhöht die Gewähr, dass man sich hier auf dem richtigen Weg befindet.

Das Glucosamin ist das der Mannose entsprechende Aminoderivat.

Experimentelles.

Destillation von Fructosazin mit Zinkstaub.

Je 10 gr Fructosazin wurden mit 200 gr Zinkstaub in einer Röhre von 105 cm Länge und etwa 24 mm² Querschnitt auf einem Verbrennungsofen bei sehr schwacher Rotglut destilliert. Eine etwa 10 cm lange Schicht Zinkstaub ist im Rohr vorgeschaltet. In der ersten Vorlage sammelt sich das Öl, mit etwas Wasser vermengt; ein grösserer Anteil des Öls blieb am Ausgang der Destillationsröhre stecken und musste nachher mit Äther ausgespült werden.

Das Gesamtdestillat von 30 Destillationen, das mit etwa 400 cm³ Äther verdünnt ist, haben wir hierauf so lange mit je 30 cm³ 1-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis die Säure nicht mehr neutralisiert wird. (Verbrauch ca. 250 cm³ Schwefelsäure.) Man wäscht die Ätherlösung noch mit etwas Wasser, vereinigt letzteres mit dem Schwefelsäureauszug, trocknet die Ätherlösung und destilliert sie. Dabei wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

von 28—100° 0,2 gr; von 100—169° 3,2 gr; von 169—185° 0,7 gr, von 185—210° 1,2 gr.

Die Hauptfraktion vom Sdp. 100—169° wurde nochmals fraktioniert in:

Fraktion Siedep.	100—145°	0,3 gr
„	„ 145—150°	0,3 gr
„	„ 150—156°	1,1 gr
„	„ 156—169°	1,0 gr

Die Analyse der Fraktion Kp. 150—156° ergab:

C 64,51; 64,21% H 7,8; 7,7% N 17,77; 17,63%

Der Stickstoffgehalt ist also ungefähr doppelt so hoch wie in der analogen Fraktion des Chitin-zinkstaubdestillates (Chitopyrrol). Das Öl ist gewiss nicht einheitlich, auch noch sauerstoffhaltig, dürfte zur Hauptsache aus 2,5-Dialkyl-pyrazinderivaten bestehen, denen höchstens sehr geringe Mengen von Pyrrolen beigemischt sein können. Dies wird durch den oxydativen Abbau des Öles bewiesen.

0,6 gr dieses Öles wurden mit einer Lösung von 5 gr Kaliumpermanganat in 100 cm³ Wasser übergossen und die Flüssigkeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung des Braunsteins setzte sofort ein, nach ca. 15 Minuten war Entfärbung eingetreten.

Darauf wurden weitere 2 gr Kaliumpermanganat hinzugefügt und erhitzt; die Permanganatfarbe blieb jetzt erhalten. Durch Zusatz von etwas Methylalkohol zerstörte man den Überschuss des Oxydationsmittels, filtrierte vom Braunstein ab, machte mit Salpetersäure kongosauer und engte auf dem Wasserbad so weit ein, bis Krystallisation begann. Beim Abkühlen der Lösung schied sich neben einer in Prismen krystallisierenden organischen Verbindung viel Salpeter aus. Letzterer wurde durch Zugabe von Wasser in der Kälte wieder in Lösung gebracht. Die zurückbleibende organische Substanz löste man in 4 cm³ verdünntem heissem Ammoniak, entfärbte mit Tierkohle und säuerte die filtrierte, siedende Lösung mit Salpetersäure an. Beim Abkühlen krystallisierte die Säure in fast farblosen Prismen aus. Ihre Eigenschaften bewiesen, dass sie mit der Pyrazin-2,5-dicarbonensäure von Stöhr¹⁾ identisch ist.

Sie schmilzt weder im offenen noch im zugeschmolzenen Röhrchen; von 250° an färbt sie sich etwas dunkler und sublimiert unter teilweiser Zersetzung um 265°. Werden ihre Krystalle mit Ferrosulfatlösung übergossen, so verwandeln sie sich in einen violettschwarzen Niederschlag, wogegen ihre (sehr verdünnte) wässrige Lösung mit Ferrosulfat einen gelblichen, voluminösen Niederschlag und eine schmutzig-violette Lösung gibt.

0,00698 gr Subst. gaben 0,01098 gr CO₂ und 0,00163 gr H₂O
 0,00467 gr Subst. gaben 0,00741 gr CO₂ und 0,00110 gr H₂O
 0,00591 gr Subst. gaben 0,891 cm³ N₂ (18°, 718 mm)
 0,003915 gr Subst. gaben 0,608 cm³ N₂ (20°, 714 mm)

C ₆ H ₄ O ₄ N ₂	Ber. C 42,85	H 2,38	N 16,67%
	Gef. „ 42,85; 43,26	„ 2,61; 2,63	„ 16,71; 16,99%

Die Fraktion Kp. 156—169° des Zinkstaubdestillates gab durch Oxydation dieselbe Pyrazin-dicarbonensäure, ebenso die Fraktion, die von 169—187° siedete.

Die von der verdünnten Schwefelsäure aufgenommenen, stärkern Basen des Zinkstaubdestillates aus Fructosazin wurden durch Zugabe 50-proz. Kalilauge in Freiheit gesetzt und darauf ausgeäthert. Bei Zugabe von ätherischer Pikrinsäurelösung zum ätherischen Auszug der Basen fiel ein Pikratniederschlag aus. Er wurde nach 12 Stunden abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, wobei rein gelbe, glänzende Prismen resultierten; Smp. ca. 145°.

Ob die Verbindung einheitlich ist, erscheint trotz ihres guten Aussehens fraglich, einige Analysen des Pikrates stimmen nicht schlecht für ein Di-isobutyl-piperazin-dipikrat, aber bei anderen Darstellungen weichen die gefundenen Werte nicht unwesentlich davon ab.

Jedenfalls liegt das Pikrat einer oder mehrerer 2,5-Dialkyl-piperazinbasen vor. Denn als letztere durch Zerlegen des Pikrates

¹⁾ J. pr. [2] 47, 487 (1893).

mit konz. Salzsäure freigemacht und mit Kaliumpermanganat alkalisch oxydiert wurden, entstand wieder die 2,5-Pyrazin-dicarbonsäure. (Gef. N = 16,92%) Daneben blieb, auch nach vollendeter Oxydation, ein deutlicher Pyridingeruch bestehen, so dass in den durch Pikrinsäure gefällten Basen wahrscheinlich auch etwas Pyridin-verbindungen enthalten waren. Auf α -Picolinsäure wurde in der Oxydationsflüssigkeit geprüft, aber mit negativem Resultat.

Die Oxydation wurde in gleicher Art vorgenommen wie sie oben für die Fraktion mit Kp. 150—156° beschrieben ist.

Destillation des Chitosans mit Zinkstaub.

Diese litt, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, sehr unter den schlechten Ausbeuten an Destillat, die erhalten werden konnten.

Sowohl die Destillation mit Zinkstaub, wie auch die Aufarbeitung des entstandenen Öles haben wir in gleicher Weise durchgeführt, wie sie für die Zinkstaubdestillation des Chitins beschrieben wurde¹⁾.

Aus der (sehr kleinen) Pyridinbasenfraktion wurde dasselbe Pikratgemisch mit Smp. 133—137° wie dort erhalten.

Die Pyrrolfraktion mit Sdp. 190—220° zeigte denselben Stickstoffgehalt (8,53% und 8,64%) wie Chitopyrrol. Bei ihrer Oxydation mit Natriumnitrit erhielten wir wie aus Chitopyrrol Maleinsäure (als Bariumsalz isoliert, fettglänzende Blättchen), dagegen reichte die Menge nicht aus, um die gleichzeitig entstandene Base zu charakterisieren.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Glucose-anilid²⁾.

Glucose-anilid wurde teils mit gasförmiger Säure, teils mit Bariumnitrit und berechneter Menge Salzsäure in bekannter Weise diazotiert. Aus der sich rot färbenden Lösung scheidet sich schnell ein braunroter Niederschlag ab, Diazoamidobenzol. (Smp. 96°, Mischschmelzpunkt mit Diazoamidobenzol 96°.)

Das rote Filtrat kuppelt mit α - und β -Naphtol zu blau-violetten bzw. roten Farbstoffen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Helv. 5, 832 (1922).

²⁾ Nach Versuchen von Fr. Elisabeth Bürklin.

Recherches sur la déshydratation catalytique des systèmes phénols-alcools

par E. Briner, W. Plüss et H. Paillard.

(17. X. 24.)

I. INTRODUCTION.

La déshydratation catalytique des alcools, des phénols et des systèmes constitués par ces deux classes de corps, a fait l'objet de nombreux travaux de la part de plusieurs expérimentateurs, et surtout de *Sabatier* et de ses collaborateurs¹). Ces derniers eurent tout spécialement le grand mérite, par leurs nombreuses recherches expérimentales, de préciser l'action propre aux divers catalyseurs susceptibles de favoriser la déshydratation. *Sabatier* a été amené ainsi à répartir les oxydes métalliques, qui sont le plus souvent considérés pour des opérations catalytiques, en trois classes: les oxydes favorisant exclusivement (ou presque) la déshydratation, les oxydes mixtes favorisant à la fois la déshydratation et la déshydrogénation, et les oxydes favorisant exclusivement (ou presque) la déshydrogénation. Les catalyseurs possédant les propriétés déshydratantes les plus marquées sont, d'après *Sabatier*, l'alumine Al_2O_3 , la thorine ThO_2 et l'oxyde bleu de tungstène W_2O_5 .

L'ouvrage de *Sabatier* expose bien les grandes lignes directrices dont on s'inspirera avec profit dans l'étude de la catalyse de déshydratation. Mais, lorsqu'on examine de plus près l'action catalytique, en procédant pour chaque système, à des mesures nombreuses dans des conditions opératoires aussi variées que possible, notamment en ce qui concerne la température et la composition des systèmes, on s'aperçoit que chaque catalyseur de déshydratation se distingue pour un système donné par une action bien à lui, et qui peut être très différente de celle d'autres catalyseurs considérés pourtant comme très voisins. C'est ainsi que dans un travail récent²), portant principalement sur l'obtention de l'aniline par déshydratation du système phénol-ammoniac, l'activité de l'alumine s'est révélée de beaucoup supérieure à celle de la thorine. De plus, dans ce même travail, quelques essais, effectués pour préciser les conditions de déshydratation des systèmes ternaires phénol-ammoniac-alcool méthylique, ont mis en évidence une autre particularité différenciant complètement la thorine de l'alumine: le premier de ces corps favorisant bien, conformément aux observations

¹) Cf. sur ce sujet les chapitres, consacrés à la déshydratation catalytique, de l'important ouvrage de *Sabatier* „La catalyse en Chimie organique“, 2^{ème} édition, Paris 1920.

²) *Briner, Ferrero et de Luserna, Helv. 7, 282 (1924).*

déjà faites par *Sabatier*, la formation de l'anisol, le second donnant lieu à la production abondante d'un corps solide de nature restant à déterminer.

On voit par là que l'étude de la déshydratation catalytique, en présence d'alumine, des systèmes alcools-phénols méritait d'être approfondie tant au point de vue des corps produits que du mécanisme de leur formation. C'est le but que nous nous sommes proposé dans les présentes recherches.

Dans celles-ci, la particularité singulière signalée plus haut à l'actif de l'alumine, soit formation d'un corps autre que l'anisol dans la déshydratation du système phénol-alcool méthylique, s'est révélée encore plus digne d'attention que nous ne le supposions. En effet, ce même corps s'est produit lorsqu'on remplace dans le système étudié le phénol lui-même par toute une série d'homologues (crésols, xylénols), par un diphénol (résorcine) et même par un triphénol (pyrogallol).

Après de multiples essais, nous sommes parvenus à identifier ce corps, qui est l'hexaméthylbenzène, et à fixer en nous basant sur l'étude des gaz produits, le mécanisme de sa genèse. Celle-ci est due à l'intervention d'une déshydrogénation qui vient associer ses effets à la déshydratation.

La nature du corps ainsi engendré étant établie, il y avait lieu de déterminer les conditions dans lesquelles cette production s'accomplit avec les meilleurs rendements. Ces conditions observées, les rendements sont très satisfaisants, en sorte que, par ce procédé, il est des plus facile d'obtenir l'hexaméthylbenzène dont la préparation par les autres méthodes est particulièrement laborieuse.

A considérer ce résultat d'un point de vue théorique, il convient de souligner la tendance que possède l'hexaméthylbenzène à se former plutôt que tout autre dérivé méthylé, lorsqu'on soumet à l'action catalytique de l'alumine les systèmes formés par l'un ou l'autre des différents phénols et l'alcool méthylique, quelles que soient d'ailleurs les proportions de ce dernier corps dans le mélange.

L'étude thermochimique numérique, exposée plus loin, montre bien que de tous les dérivés méthylés du benzène, c'est bien l'hexaméthylbenzène dont la formation comporte le maximum d'énergie disponible. Mais, ainsi qu'on le verra, cette considération énergétique n'élucide pas complètement le phénomène qui pourrait être discuté à la lumière des nouvelles théories électroniques proposées pour le noyau benzénique.

Les résultats intéressants obtenus dans l'étude des systèmes phénols-alcool méthylique nous ont tout naturellement conduits à examiner des systèmes analogues constitués par d'autres alcools et d'autres phénols ou des naphthols. Quelques données ont déjà été recueillies dans l'étude de ces systèmes sur lesquels on se propose de revenir dans un travail ultérieur.

Dans les pages qui suivent, nous exposons les parties expérimentales de nos recherches ainsi que les principales conclusions qui s'en dégagent.

II. APPAREILLAGE ET MODE DE TRAVAIL.

Nos essais ont été effectués dans un appareil qu'il est inutile de décrire ici, car il est semblable à celui utilisé dans un travail précédent¹⁾; on s'en fera d'ailleurs une idée d'ensemble par le dessin figurant plus loin qui le représente avec les adjonctions dont il sera question. Rappelons cependant que cet appareillage permet d'étudier les systèmes soumis à la catalyse dans des conditions bien déterminées de température, de débit et de composition. De plus, il convient de signaler la modification suivante que nous avons été amenés à apporter par la suite à ce mode opératoire.

Lors de nos premiers essais, nous avons introduit le système phénol-alcool dans le tube laboratoire à l'état de vapeurs en l'entraînant par un courant de bioxyde de carbone sec de vitesse bien réglée. Ensuite, n'ayant constaté aucune baisse de rendement, nous avons utilisé un entonnoir à robinet duquel le mélange alcool-phénol coule directement goutte à goutte dans le tube laboratoire. A la sortie du four, ce tube est fixé à un système de récipients dont le dernier, plongé dans le mélange glace-sel, assure une meilleure condensation que le dispositif décrit dans le mémoire précédent.

La détermination du poids de l'hexaméthylbenzène formé se fait d'une façon très simple en tirant parti de ce qu'il est très peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique froids. Il suffit de traiter le produit de la réaction par une quantité d'alcool méthylique double de celle du phénol utilisé, de filtrer et de laver le précipité à l'alcool éthylique et de le sécher dans un dessiccateur avant la pesée. L'hexaméthylbenzène brut se présente sous forme d'une poudre jaune, dont la pureté est déjà assez grande pour permettre l'établissement de rendements comparatifs. La petite quantité d'impureté, dont il est souillé, est très difficile à éliminer même par recristallisation. La purification complète de la substance, son identification et ses propriétés sont décrites plus loin.

III. ÉTUDE DE LA FORMATION DE L'HEXAMÉTHYLBENZÈNE DANS DIFFÉRENTS SYSTÈMES PHÉNOLS-ALCOOL MÉTHYLIQUE SOUS L'ACTION CATALYTIQUE DE L'ALUMINE.

Essais comparatifs sur l'alumine et la thorine. Leur action sur le système phénol-alcool méthylique.

Les conditions opératoires de cette série d'essais sont indiquées ci-dessous :

Essai No.	C ₆ H ₅ OH gr.	CH ₃ OH gr.	Temp. du four	Durée	Catalyseur
1	34,2	—	416°	3 h.	Al ₂ O ₃
2	33,7	—	420°	3 h. ¼	ThO ₂
3	—	37,9	408°	2 h.	Al ₂ O ₃
4	30,5	35,4	412°	2 h. ¾	Al ₂ O ₃
5	30,5	64,4	426°	3 h.	ThO ₂

Essai 1. — Le produit solide obtenu de couleur brune est soumis à une distillation fractionnée. Il est constitué presque entièrement par du phénol non transformé, accompagné d'une très petite quantité d'oxyde de phényle C₆H₅ · O · C₆H₅. Il ne s'est donc produit qu'une très légère déshydratation.

Essai 2. — En remplaçant l'alumine par la thorine, le rendement en oxyde de phényle est un peu meilleur quoique très faible (0,8 gr.).

Essai 3. — L'alcool méthylique seul se déshydrate facilement sur l'alumine; dans les conditions où nous avons opéré nous avons recueilli de l'oxyde de méthyle avec un

¹⁾ Briner, Ferrero et de Luserna, loc. cit. p. 284.

rendement de 40%. Nous reviendrons sur cette décomposition de l'alcool dans le paragraphe consacré à l'étude du mécanisme de la réaction.

Essais 4 et 5. — Ils nous confirment de suite la grande différence d'action des deux catalyseurs sur le système mixte. Avec de l'alumine nous obtenons 8,2 gr. d'hexaméthylbenzène brut, à côté de phénol et d'alcool non transformés et d'oxyde de méthyle. La thorine au contraire ne nous fournit que des produits liquides dont nous avons pu extraire 5 gr. de corps neutres parmi lesquels l'anisol (rendement 8% par rapport au phénol transformé). Afin de nous rendre compte si éventuellement le bioxyde de carbone exerçait une action spéciale, nous l'avons remplacé par de l'azote et avons trouvé exactement les mêmes résultats.

Etude spéciale de l'action de l'alumine sur le système phénol-alcool méthylique. — Toutes nos expériences ultérieures ont été faites en utilisant l'alumine¹⁾ comme catalyseur. Nous avons fait varier successivement les différents facteurs susceptibles d'influencer la réaction soit: proportions relatives d'alcool méthylique et de phénol, température et durée de contact, et avons déterminé dans chaque cas les rendements de transformation (fraction du phénol, mis en œuvre, convertie en hexaméthylbenzène).

Nous avons observé de suite qu'un très grand excès d'alcool méthylique améliore notablement ce rendement: il atteint à peine 15% si l'on emploie les deux constituants du système en parts à peu près égales, tandis que si l'on utilise un poids d'alcool de 8 fois supérieur à celui du phénol, il s'élève jusqu'à 49,3%.

La température exerce aussi une grande influence: à 356°, le rendement est d'environ 2,5%, à 370°, il s'élève déjà à 15%. La température optimum est comprise entre 410° et 440°. Au dessus de 450°, il se forme des résines qui encrassent le catalyseur et la production d'hexaméthylbenzène est fortement diminuée.

Quant à la durée de contact du mélange réactionnel avec l'alumine, il ne semble pas que, dans les conditions de nos essais, elle ait une action très marquée, puisqu'en la faisant varier dans le rapport de 1 à 2,3, le rendement a passé seulement de 48,7 à 49,3%. C'est la preuve que la quantité d'alumine était suffisante pour assurer une catalyse efficace.

Les meilleurs rendements obtenus dans nos essais n'ont pas dépassé le 50%. Mais comme dans le système obtenu, il y a encore du phénol non transformé, une prolongation très grande de la durée de contact ou mieux, puisque cette durée agit plutôt faiblement, une reprise du phénol dans une nouvelle opération permettrait d'en convertir la majeure partie en hexaméthylbenzène. Les seules causes de pertes sont dues à la formation de résines produites d'ailleurs en très faibles quantités dans les conditions de températures reconnues les plus favorables.

Identification de l'hexaméthylbenzène. Propriétés et autres modes de préparation. — Le corps brut provenant des différents essais a été soumis à des recristallisations répétées dans l'alcool ordinaire jusqu'à ce que son point de fusion atteigne 161°. Il se présente alors sous la forme de cristaux jaune clair qui ne se laissent pas purifier davantage par cette méthode. Il est nécessaire de les soumettre à une sublimation entre deux verres de montre. Le sublimat est constitué par de jolies aiguilles blanches, solubles dans le benzène et le toluène; elles fondent à 163,5–164°²⁾ et leur point de fusion ne change pas après une seconde sublimation.

Pour l'analyse et la cryoscopie, la substance sublimée a été séchée à poids constant.

0,1208 gr. subst. ont donné 0,3926 gr CO₂ et 0,1211 gr. H₂O

Calculé pour C₁₂H₁₈ C 88,81 H 11,19%

Trouvé „ 88,68 „ 11,22%

¹⁾ L'alumine a été préparée par dessiccation à 350–400° dans un courant d'air, d'alumine hydratée (provenance Maison *Siegfried*). Pour nous placer dans des conditions rigoureusement comparables, nous avons effectué tous nos essais avec le catalyseur fraîchement préparé.

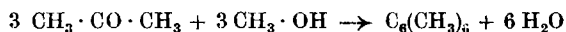
²⁾ Température prises à l'aide de thermomètres à échelle réduite et corrigées de l'erreur de colonne émergente.

C'est l'absence inattendue d'oxygène dans ce corps, révélée contre toute attente par l'analyse, qui orienta nos essais d'identification dans la direction des dérivés méthylés du benzène.

Cryoscopie: 0,5603 gr. subst. dans 12,61 gr. phénol — abaiss. $-1,460^{\circ}$
 Calculé pour $C_{12}H_{18}$ 162,1
 Trouvé 160

Deux autres preuves sont venues nous confirmer que nous nous trouvions bien en présence de l'hexaméthylbenzène: l'addition à notre produit d'hexaméthylbenzène pur de *Kahlbaum* n'a donné lieu à aucun changement du point de fusion; d'autre part, nous avons pu, selon les indications de *Friedel et Crafts*¹⁾ préparer à partir de notre produit, le mésitylène que nous avons identifié par son point d'ébullition et par le point de fusion de son dérivé nitré.

Les autres modes de production de l'hexaméthylbenzène indiqués par la bibliographie montrent bien qu'il se forme plus facilement que d'autres dérivés méthylés du benzène. Parmi les différentes synthèses nous mentionnerons celle de *Friedel et Crafts*²⁾ qui l'ont obtenu en petites quantités à partir du benzène et du toluène, celle de *Hofmann* consistant à chauffer à l'autoclave vers 250° — 300° un mélange de chlorhydrate de xylidine et d'alcool méthylique³⁾, et le procédé catalytique de *Hans Reckleben et Joh. Scheiber*⁴⁾ sur lequel nous insisterons un peu plus: ces auteurs font agir de l'alumine chauffée à 400° sur un mélange de vapeurs d'acétone et d'alcool méthylique. La réaction représentée par l'équation suivante:



est donc une simple déshydratation. Les meilleurs rendements qu'ils aient observés sont de l'ordre de 20% et en récupérant l'acétone et l'alcool non transformés, ils croient pouvoir l'améliorer notablement. De plus à côté de l'hexaméthylbenzène ils ont trouvé une huile complexe⁵⁾.

Systèmes monophénols-alcool méthylique. — Pour élucider le mécanisme du phénomène, décrit dans les paragraphes précédents, il nous a paru indiqué d'étudier aussi le comportement d'autres systèmes mixtes tels que ceux formés par les crésols ou les xylénols ou même de polyphénols et l'alcool méthylique. Les tableaux qui suivent donnent un aperçu des résultats obtenus:

Essai sur les crésols.

Essai No.	Crésols gr.	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}$ gr.	Temp. du four	Durée	Rendement en hexaméthylbenzène
1	(ortho) 16,3	126,7	403°	2 h. 45	24,7%
2	(méta) 15,95	100,6	400°	2 h. 45	3,6%
3	(para) 18	98,6	411°	3 h.	23,3%

On notera particulièrement dans ces résultats que le dérivé méta résiste plus fortement à la méthylation que l'ortho et le para.

¹⁾ *Friedel et Crafts*, A. Chim. [6] 10, 420 (1887).

²⁾ *Friedel et Crafts*, A. Chim. [6] 1, 467 (1884).

³⁾ A. W. *Hofmann*, B. 13, 1729 (1880).

⁴⁾ H. *Reckleben et J. Scheiber*, B. 46, 2363 (1913).

⁵⁾ Sur ce dernier point, nous avons fait une constatation analogue: en effet un corps jaune s'accumule dans les résidus de sublimation et les liqueurs mères de recristallisation; nous en avons ainsi obtenu finalement 1 gr. pour une trentaine de grammes d'hexaméthylbenzène, mais nous n'en avons pas fait l'étude.

Essais sur les xylénols.

Essai No.	Xylénols gr.	CH ₃ · OH gr.	Temp. du four	Durée	Rendement en hexaméthylbenzène
1	Isomère 1.4.5: 15,2	78,1	412°	2 h. 1/2	54%
2	„ 1.3.5: 5,2	45,9	415°	2 h. 1/2	55,6%

Les rendements en hexaméthylbenzène sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas du phénol. De plus, le produit brut est très pur puisqu'il présente un point de fusion de 161° sans recristallisation préalable.

Systèmes polyphénols-alcool méthylique. — L'étude de ces systèmes offre un assez grand intérêt puisque la méthylation complète exige le départ de plusieurs hydroxyles.

Essai sur la résorcine et le pyrogallol.

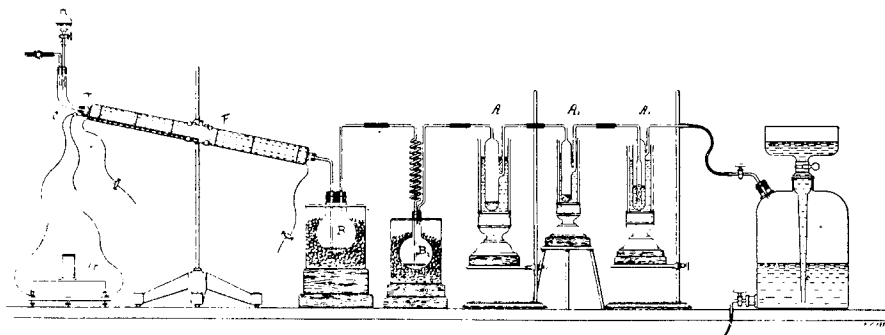
Essai No.	Résorcine gr.	CH ₃ · OH gr.	Temp. du four	Durée	Rendement en hexaméthylbenzène
1	23,1 Pyrogallol	142,2	451°	5 h. 1/2	43%
2	22,4	136,1	416°	3 h. 1/2	1,2%
3	10,4	69,2	376°	2 h.	0,3%

Le rendement obtenu avec la résorcine est satisfaisant; en revanche, par suite de l'instabilité du pyrogallol aux températures des essais, très peu de ce corps a été transformé en hexaméthylbenzène; la majeure partie a donné des goudrons.

Essais avec examen des gaz produits. — Ainsi que nous l'avons déjà relevé, l'élimination de l'oxygène dans le processus avait de quoi surprendre. Il était donc nécessaire de chercher à préciser le mécanisme de la formation de l'hexaméthylbenzène, celle-ci ne pouvant résulter uniquement d'une déshydratation.

Nous avons pensé qu'un rôle important était joué dans le phénomène par la formaldéhyde ou plutôt par ses produits de décomposition, l'oxyde de carbone et l'hydrogène. En effet, *Sabatier*¹⁾ a constaté qu'à 350° déjà l'action de l'alumine sur l'alcool méthylique donne naissance, à côté de l'oxyde de méthyle (CH₃)₂O à une petite quantité de formaldéhyde et des deux gaz précédemment mentionnés.

Au lieu de nous contenter de recueillir uniquement les liquides et les solides, nous avons ainsi été amenés à examiner également les gaz. L'ensemble de l'appareil est représenté par la figure ci-après:



¹⁾ *Sabatier*, loc. cit. p. 278.

Le premier récipient B₁ est refroidi par de la glace; le serpentín et le 2^{ème} ballon B₂, ce dernier immergé dans un mélange de glace et de sel, doivent condenser les dernières traces de liquide. Les deux premières ampoules A₁, A₂ servent à la condensation de l'oxyde de méthyle; les récipients *Dewar* contiennent un mélange d'alcool ou d'éther et de neige carbonique. La dernière ampoule A₃, dont le tube interne est percé de trous à différentes hauteurs, est plongée dans l'air liquide. Les gaz non condensables sont recueillis dans le gazomètre; comme dans certains essais, il s'en est produit une très grande quantité, nous avons eu soin de faire porter leur analyse sur une portion recueillie vers le milieu de l'expérience, lorsque le régime peut être considéré comme constant.

Nous avons effectué en tout cinq essais dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous:

No.	Systèmes traités	Température du four	Durée de l'essai
1	CH ₃ · OH	425°	3 h.
2	CH ₃ · OH	358°	2 h. ³ / ₄
3	CH ₃ · OH avec un peu de CH ₂ O	428°	3 h. ¹ / ₄
4	C ₆ H ₅ · OH	410—420°	—
5	CH ₃ · OH, C ₆ H ₄ (OH) ₂	420°	1 h.

Essais 1 et 2. — Ils avaient pour but de nous renseigner sur le comportement de l'alcool méthylique seul vis-à-vis de l'alumine. Leurs résultats montrent que sous l'influence de ce corps l'alcool méthylique est non seulement déshydraté en oxyde de méthyle, mais aussi décomposé en un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène; ce mélange peut lui-même résulter de la décomposition d'aldéhyde formique formé intermédiairement et qui est peu stable à ces températures, ainsi que le prouve l'essai suivant. Il s'accomplit donc, dans les conditions opératoires, une véritable déshydrogénation de l'alcool méthylique; elle est peu marquée à 358° où la déshydratation en oxyde de méthyle prédomine, mais elle devient très notable à 425°, où plus de la moitié de l'alcool mis en œuvre est transformé en oxyde de carbone et hydrogène.

Essai 3. — La destruction pour ainsi dire totale de la formaldéhyde ajoutée, confirme l'instabilité de ce corps aux températures de nos essais; on s'explique pourquoi nous n'en avons trouvé qu'à l'état de traces dans les produits de la réaction.

Essai 4. — Cet essai fait ressortir la stabilité du phénol seul en présence de l'alumine. A la température de 410—420°, aucun gaz ne s'est dégagé et on n'enregistre qu'une faible déshydratation du phénol aboutissant à la formation d'un peu d'oxyde de phényle (C₆H₅)₂O.

On peut ainsi conclure des expériences précédentes qu'aux températures les plus favorables à la formation de l'hexaméthylbenzène, l'alumine, à côté de son pouvoir déshydratant, exerce sur l'alcool méthylique une action déshydrogénante très prononcée d'où résulte finalement la production d'oxyde de carbone et d'hydrogène selon l'équation

$$\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2 \text{H}_2^1).$$

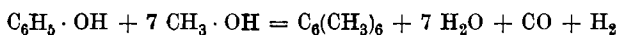
Le milieu devient très fortement réducteur, ce qui explique l'élimination complète de l'oxygène phénolique, malgré la stabilité relative du phénol dans les mêmes conditions.

Essai 5. — Si nos vues sont justes, un système mixte phénol-alcool, renfermant une quantité définie d'alcool méthylique, doit alors dégager moins d'hydrogène que n'en donneraient les mêmes quantités d'alcool, dans les conditions opératoires semblables. C'est ce que prouve cet essai effectué sur un système renfermant l'alcool méthylique et la résorcine, ce dernier corps comportant deux oxygènes phénoliques à éliminer par

¹) Cette réaction possède d'ailleurs la propriété d'être réversible puisqu'il existe des procédés permettant de préparer l'alcool méthylique à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène en présence de catalyseurs appropriés. Cf. par ex. *H. Dreyfuss*, E. P. 157 047 (1917).

réduction. Les gaz formés en grande quantité renferment en effet des proportions beaucoup plus faibles d'hydrogène que celles enregistrées dans la décomposition de l'alcool seul.

Remarques sur le mécanisme de la réaction. — De ces données expérimentales, il résulte que, dans les conditions auxquelles le système a été soumis à l'action de l'alumine, il s'est formé un milieu réducteur constitué par un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène. C'est à la faveur de ce milieu qu'une réduction est venue superposer ses effets à la déshydratation. Au total, le processus est représenté par l'équation ci-dessous :

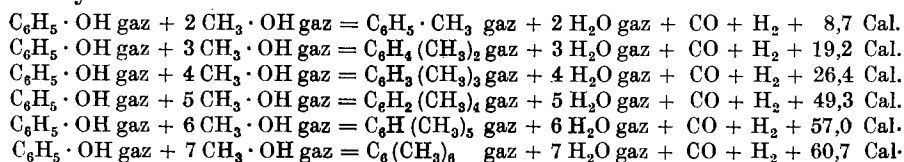


qui explique pourquoi l'on a avantage à mettre en œuvre un grand excès d'alcool méthylique. Pour tenir compte de l'alcool déshydraté en éther, cet excès doit même être encore plus marqué que ne l'indique l'équation.

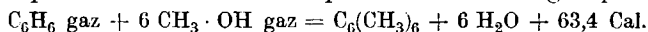
Pour éviter l'action réductrice, il faudrait opérer à des températures où la déshydrogénation de l'alcool méthylique est très peu marquée, c'est-à-dire au dessous de 350°. Mais alors, le phénol, ainsi que les essais relatés plus haut l'ont démontré, ne réagit pour ainsi dire pas avec l'alcool méthylique. Les températures supérieures à 400° sont donc nécessaires et leur intervention a pour conséquence la superposition des effets de la déshydratation et de la réduction.

Ce qui est remarquable dans le processus étudié, c'est la formation privilégiée de l'hexaméthylbenzène. Que l'on emploie le phénol ou ses homologues, un diphénol tel que la résorcine, ou un triphénol, tel que le pyrogallol, on enregistre toujours la production, avec des rendements plus ou moins bons, de l'hexaméthylbenzène. Quelles que soient aussi les proportions d'alcool méthylique mis en œuvre, c'est toujours le dérivé hexaméthylé du benzène qui se produit et non pas les dérivés méthylés inférieurs.

Pour essayer d'interpréter le phénomène, il y avait lieu tout d'abord d'envisager les quantités d'énergie mises en jeu dans les différentes éventualités. Pour établir les équations thermochimiques, nous nous sommes servis des données thermochimiques fournies par les tables pour les chaleurs de formation des systèmes figurant dans ces équations. De plus, comme les réactions s'accomplissent en système gazeux, les chaleurs de formation à utiliser doivent se rapporter à l'état gazeux. Pour plusieurs des corps, nous les avons calculées à partir des chaleurs de vaporisation et de fusion. Nous sommes arrivés ainsi aux six équations thermochimiques ci-dessous, qui donnent les quantités d'énergie disponible dans la formation des homologues méthylés successifs du benzène.



Ainsi qu'on le voit par ces chiffres, si l'on part d'une molécule de phénol, c'est bien l'hexaméthylbenzène dont la formation est le plus riche en énergie disponible; de là un certain privilège dont bénéficie sans doute cette formation. Mais cette condition énergétique n'explique pas tout; car, à ne juger que d'après la grandeur de l'effet thermique, on devrait s'attendre aussi à voir se former l'hexaméthylbenzène facilement à partir du benzène lui-même mis en présence de l'alcool méthylique et de l'alumine. En effet, comme l'indique l'équation thermochimique ci-après, ce processus serait encore plus riche en énergie que les autres.



Or, l'expérience nous a démontré que le benzène, traité par l'alcool méthylique et l'alumine dans les mêmes conditions opératoires que le phénol, ne donne lieu à aucune réaction.

A vrai dire, le chimiste ne s'étonnera pas de cette inertie du benzène mise en regard de la réactivité relativement facile du phénol, car il sait combien la substitution d'un hydroxyle affaiblit la résistance du noyau benzénique vis-à-vis des substitutions ultérieures. Il y a donc aussi à l'origine de cette formation privilégiée de l'hexaméthylbenzène une question de stabilité structurale relevant du problème structural du benzène lui-même. A côté de beaucoup d'autres, les phénomènes que nous avons observés pourront peut-être contribuer à la résolution de ce problème, auquel plusieurs chercheurs¹⁾ se sont attaqués dans ces dernières années en s'aidant d'une part des résultats fournis par l'étude roentgénographique des dérivés aromatiques et d'autre part des conceptions électroniques de la matière.

IV. SYSTÈMES NAPHTOLS-ALCOOL MÉTHYLIQUE.

Le naphтол traité a été préalablement purifié par distillation dans le vide. Les produits de la réaction se présentant à l'état de corps huileux, nous les avons recueillis dans un ballon de forme appropriée.

Essais sur le β-naphтол. — Nous avons procédé à deux séries dont les caractéristiques et les résultats sont résumés ci-après:

No.	C ₁₀ H ₇ · OH gr.	CH ₃ · OH gr	Température du four	Durée	Produits résultant de la transformation du naphтол
1	20,1	200	446°	5 h. ½	9,7 gr.
2	80,5	332	423 — 426°	19 h.	49 gr.

¹⁾ Parmi les théories récemment émises, citons celle de *Pauly*, J. pr. [2] 98, 118 (1918). Voir aussi sur ce sujet, *Heurich*, Theorien der organischen Chemie. 3ème édition. Braunschweig 1924, p. 187. Cette théorie, basée sur les résultats obtenus par *Debye* et *Scherrer* dans l'étude roentgénographique de la structure du benzène faite au moyen de la méthode élaborée par ces deux savants, expliquerait, entre autres phénomènes, comment la présence d'atomes tels que l'oxygène et le chlore, peut bouleverser le champ de forces qui assure la stabilité du noyau benzénique et augmenter ainsi considérablement sa réactivité.

Le produit total de la réaction se sépare dans le ballon en deux couches: un liquide incolore contenant l'alcool méthylique en excès, l'eau due à la déshydratation et un peu de naphтол surmontant une huile brune à fluorescence verte. Par analogie avec les résultats observés sur le phénol, il y avait lieu de supposer que cette huile renfermait, à côté du naphтол non transformé révélé par son odeur, une assez forte proportion de dérivés méthylés de la naphталine; cette supposition a été confirmée par l'examen dont il sera parlé plus bas. Pour débarrasser l'huile du naphтол, nous l'avons additionnée de lessive potassique caustique et avons soumis le tout à la distillation par la vapeur d'eau. Le distillat, une suspension trouble, a été agitée avec de l'éther afin d'en extraire les corps organiques. La solution étherée, séchée sur du chlorure de calcium, abandonne par évaporation en quantité notable (au total 29 gr. pour les essais de la série 2) une huile jaune sans odeur bien caractéristique. C'est ce liquide que nous avons examiné plus spécialement en le fractionnant sous une pression réduite (13 mm.). Voici les observations enregistrées dans cette première étude: Les fractions bouillant au dessus de 136° ont fourni par refroidissement à -15°, 3 grammes environ d'une substance constituée par des aiguilles blanches qui, après deux cristallisations dans l'alcool, ont présenté un point de fusion de 104-105°.

0,1531 gr. de subst. ont donné 0,5117 gr. CO₂ et 0,1237 gr. H₂O

Calculé pour C ₁₄ H ₁₆	C	91,24	H	8,76%
trouvé		„ 91,15	„	9,04%

L'absence d'oxygène prouve bien que selon les prévisions, on se trouve en présence d'un dérivé méthylé de la naphталine. Les déterminations cryoscopiques donnent comme moyenne le poids moléculaire 182, ce qui correspond sensiblement à une tétraméthyl-naphталine C₁₄H₁₆ (p. m. calculé pour ce dernier corps 184). Le picrate recristallisé dans l'alcool forme de jolies aiguilles rouge orange, dont le point de fusion est de 184-185°. D'après ce résultat il s'agit d'une tétraméthyl-naphталine non encore décrite à notre connaissance.

A juger selon les analyses et les mesures cryoscopiques, les fractions bouillant au dessous de 136° paraissent aussi constituées par des mélanges de différents dérivés méthylés de la naphталine. L'huile, obtenue en traitant avec l'éther les résidus de la distillation à la vapeur d'eau, a été de même fractionnée sous pression réduite. L'huile a passé pour la plus grande partie au dessus de 136° et a fourni aussi par refroidissement une petite quantité du corps solide signalé plus haut.

Ainsi qu'on le voit, les produits issus de la transformation du naphтол sont des mélanges complexes qu'il est difficile de séparer en leurs constituants¹⁾ qui sont des dérivés méthylés de la naphталine. Il suffit de marquer ici qu'en présence de l'alumine, les systèmes alcool méthylique-naphтоls²⁾ se comportent comme les systèmes alcool méthylique-phénols et donnent lieu à la formation de dérivés méthylés de l'hydrocarbure.

V. SYSTÈME PHÉNOL-ALCOOL ÉTHYLIQUE.

Le remplacement de l'alcool méthylique par l'alcool éthylique offrait un intérêt spécial parce qu'on sait³⁾ qu'en présence de l'alumine l'alcool éthylique se déshydrate en se transformant en un mélange

¹⁾ Un essai de séparation par sulfonation, d'après *Weissgerber et Kruber* (B. 52, 346 (1919)) n'a pas donné de résultats bien nets. Ces essais seront repris concurremment avec d'autres.

²⁾ Nos essais ont montré que l' α -naphтол se comportait de la même façon que le β -naphтол.

³⁾ *Grigorieff*, Ж 33, 173 (1901); *Ipatieff*, B. 37, 2986 (1904); *Senderens*, Bl. [4] 3, 824 (1903). A. Ch. [8] 25, 505 (1912); *R. Please*, Am. Soc. 46, 390 (1924).

d'éther et d'éthylène, de composition variable suivant la température, sans donner par conséquent un système réducteur, comme c'est le cas pour l'alcool méthylique. On ne pouvait donc s'attendre à la formation de l'hexaéthylbenzène ou d'un homologue éthylé inférieur. Effectivement dans les trois essais effectués dont les résultats et les caractéristiques figurent ci-après, aucun de ces corps n'a été décelé.

Essai No	$C_6H_5 \cdot OH$ gr.	$C_2H_5 \cdot OH$ gr.	Température du four	Durée	Huiles produites gr.
1	7,05	83,4	406°	2 h.	4,3
2	7,5	105,7	403°	3 h.	4,5
3	31,7	77,4	435°	2 h. ½	17,3

Le produit obtenu est un liquide jaune contenant des gouttes huileuses en suspension. Afin de séparer ces dernières, nous avons extrait à l'éther; la solution étherée séchée sur du chlorure de calcium abandonne une huile jaune qui a été lavée à la soude caustique pour enlever le phénol en excès et fractionnée dans le vide. Ce fractionnement n'ayant pas permis d'isoler des corps à point d'ébullition constant, il faut conclure à la formation d'un mélange complexe dont les constituants sont probablement des dérivés éthers du phénétol; c'est ce que tendent à prouver la détermination cryoscopique et l'analyse, cette dernière ayant démontré la présence de l'oxygène.

Cette série met donc en évidence les réactions très différentes, quant à leur mécanisme, qui prennent naissance dans les systèmes à base d'alcool méthylique et d'alcool éthylique.

RÉSUMÉ.

L'action catalytique de l'alumine sur le système phénol-alcool méthylique aboutit à la formation de l'hexaméthylbenzène, avec de bons rendements dans les conditions optima de température. La formation de ce corps est due à la superposition d'une déshydratation et d'une réduction; le milieu réducteur est créé par la décomposition (déshydrogénation) de l'alcool méthylique.

L'hexaméthylbenzène, qui prend naissance quelles que soient les proportions d'alcool méthylique, et quel que soit le phénol mis en œuvre (phénols plus ou moins méthylés, polyphénols) constitue un exemple remarquable de formation privilégiée.

En remplaçant le phénol par le naphтол, on obtient aussi des dérivés méthylés de l'hydrocarbure, tandis qu'en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique, l'oxygène phénolique, selon les prévisions, n'a pas été éliminé par réduction.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève. Octobre 1924.

Konstitution und Farbe X.

Zur Frage nach der Konstitution der farbigen Derivate des Triphenylmethans

von F. Kehrman.

(22. X. 24.)

Meiner Auffassung nach, die ich mit mehreren Fachgenossen zu teilen glaube, hat man mindestens drei verschiedene Ursachen der Farbe von Derivaten des Triphenylmethans zu unterscheiden. Die farbigen Derivate des Triphenylmethans zerfallen danach in drei Gruppen:

I. Die p-chinoiden Triphenylmethan-farbstoffe;

II. Die farbigen Salze, welche aus Triphenylcarbinol und seinen Analogen durch die Einwirkung konzentrierter Mineralsäure entstehen, wie Triphenylmethyl-perchlorat, Triphenylmethyl-sulfat, die farbigen Haloid-doppelsalze dieser Reihe und ähnliche Körper;

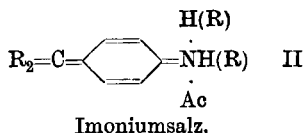
III. Die farbigen Radikale Triphenylmethyl, Tri-biphenyl-methyl und deren Analoge.

I. Die p-chinoiden Triphenylmethan-farbstoffe.

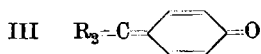
Es existieren hier Iminbasen, Fuchson, Imonium- und Oxoniumsalze, welche untereinander in engen genetischen Beziehungen stehen, die durch die folgenden 4 Formeltypen ausgedrückt werden.



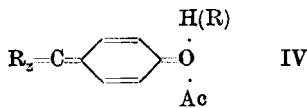
Iminbase.



Imoniumsalz.



Fuchson.



Oxoniumsalz.

Die den Farbsalzen des Neufuchsins, *Doebner'schen* Violetts und Triphenyl-p-rosanilin's entsprechenden Iminbasen sind weniger farbtief wie die entsprechenden Salze. Diese Imine sind rotgelb bis braunrot gefärbt; sie entstehen, wie längst bekannt²⁾, aus den farbigen Salzen direkt und momentan als erste Einwirkungsprodukte durch Alkalien. Schüttelt man eine wässrige Lösung von *Doebner'schem* Violett nach Zusatz von Natronlauge sofort mit Äther aus, so färbt sich dieser durch

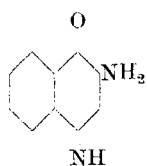
¹⁾ Das R in Klammer bedeutet, dass H durch Alkyl oder Aryl beliebig vertreten sein kann.

²⁾ Vergl. *Nietzki*, Farbstoffe, III. Aufl. S. 119 (1897).

die Iminbase orangegelb, und wenn man dann die abgetrennte ätherische Schicht mit Wasser schüttelt, so wird dieses durch die momentan zurückgebildete Farbbase (Imoniumbase) violettrot¹⁾. Verwendet man zu diesem Versuch die Homologen des *Doebner'schen* Violetts, welche aus o-Toluidin oder aus vicinalem m-Xylidin dargestellt wurden²⁾, so wird, wie beim Neufuchsin, die Iminogruppe sterisch stabilisiert, und das Imin kann stundenlang in ätherischer Lösung als solches bestehen bleiben. Manche Basen komplizierterer Triphenylmethan-farbstoffe können bekanntlich überhaupt nur in der Iminform erhalten werden und sind als solche ganz beständig. Diese Iminbasen werden schon durch verdünnte Säure und momentan, vielfach schon durch Kohlendioxyd, in die Imoniumsalse zurückverwandelt. Man findet dieselben Verhältnisse wieder bei vielen Chinonimidfarbstoffen, deren Chinonnatur feststeht, wie bei den Saffranin-, Thiazin- und Oxazinfarbstoffen.

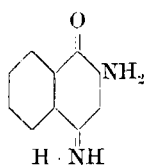
Ganz im Gegensatz zu den geschilderten Erscheinungen ist die Überführung der farbigen Imoniumsalse der Triphenylmethanreihe durch Alkalien oder einfache Hydrolyse in die benzoiden farblosen Carbinole und Carbinolamide eine zeitlich sehr gut verfolgbare langsame Umwandlungsreaktion, wie jeder schon beobachtet haben wird, der sich mit dem Studium der Triphenylmethanfarbstoffe auch nur vorübergehend beschäftigt hat.

Es hat wohl keinen Zweck, zu versuchen, die farbigen Iminbasen anders als p-chinoid zu formulieren. Sind diese Iminc aber p-chinoid, so sind die entsprechenden Farbsalze p-chinoide Imoniumsalse und zwar genau so sicher als beispielsweise Base und einsäuriges Salz des Aminonaphthochinon-imids (V und VI) oder Base und einsäuriges Salz des Apothionins (VII und VIII) chinoid sind.



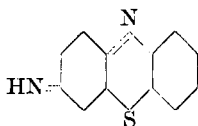
V

gelb



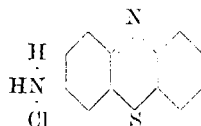
VI

blutrot



VII

orangerot



VIII

violettrot

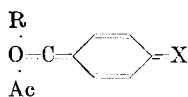
Ein anderer Grund zur Auffassung der gewöhnlichen Farbsalze als chinoide Imoniumsalse liegt in Folgendem. Alle wahren Carboniumsalse (siehe Abschnitt II) werden, soweit bisher bekannt, auch wenn sie mehrere Aminreste in der Molekel enthalten, schon durch wenig Wasser völlig in Carbinol verwandelt. Die bekannten Carboniumbasen sind schwache Basen, während Ammonium- und Imoniumbasen zum Teil

¹⁾ Vergl. *Baeyer und Villiger*, B. 37, 2864 (1904).

²⁾ *G. Prunier*, Diss. Lausanne 1924.

direkt kaliähnlich sind. Liegt nun, rein formal genommen, die Möglichkeit vor, dass ein Körper in beiden Formen auftreten könnte, so spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Stickstoffatome die Säure fester binden werden, wie die Gruppe ($R_3 \equiv C$)OH. Letztere wird erst in Funktion treten, wenn sämtliche Ammoniakreste abgesättigt sind. Nimmt man hierzu noch die Tatsache der tiefen Farbe, so erscheint es ganz überflüssig, den von verschiedenen Seiten gemachten Vorschlag, die gewöhnlichen Triphenylmethanfarbstoffsalze als Carboniumsalze zu formulieren, hier noch weiter zu diskutieren.

Die Konstitution des Fuchsons, Benzaurins usw. als Derivate des Chinomethans ist wohl niemals fraglich gewesen. Da nun ganz allgemein Chinone bekanntlich sehr leicht Oxoniumsalze bilden, so ist die Auffassung der Säuresalze des Aurins als solche wohl an sich viel wahrscheinlicher wie diejenige als Carboniumsalze. Hierzu kommt noch, dass die dem Benzaurin und Aurin entsprechenden Derivate der echten Chinonimidfarbstoffe, wie Safranin, Aposafraon, Phenazoxon usw. ganz analoge Säuresalze bilden. Zum mindesten liegt kein durchschlagender Grund vor, hier die Carboniumformeln den Oxoniumformeln vorzuziehen; im Gegenteil ist bekannt, dass die in den Äthersalzen des Aurins und anderer Körper vorkommende Gruppe



stark basischen Charakter hat¹⁾.

II. Die farbigen Salze, welche aus Triphenyl-carbinol und seinen Derivaten und Analogen durch die Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren entstehen.

Alle diese Salze sind Carboniumsalze und zwar entweder im Sinne von *v. Baeyer* und von *A. Hantzsch*²⁾ oder, was neuerdings wieder wahrscheinlicher geworden ist, in dem früher von mir³⁾ und von *Gomberg* verteidigten Sinne.

Daran, dass Triphenylmethyl-perchlorat und -sulfat oder die Doppel-haloide aus Triphenylmethyl-chlorid und Metallchloriden Carboniumsalze sind, zweifelt wohl niemand. Dass aber auch die gelben Lösungen von Triphenylmethanfarbstoffen, wie Parafuchsin und Malachitgrün in konz. Schwefelsäure Carboniumsalze enthalten, kann ebenfalls nicht zweifelhaft sein. Ich möchte in dieser Beziehung hier an einen Versuch erinnern, den *Wentzel* und ich⁴⁾ vor

¹⁾ Vergl. Artikel Oxoniumverbindungen in *Houben-Weyl's Methoden der organischen Chemie*, II. Auflage, Bd. III S. 341 u. folgende.

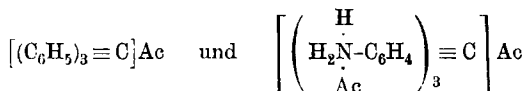
²⁾ B. 54, 2569 (1921).

³⁾ *Keilmann* und *Wentzel*, B. 34, 3815 (1901); 40, 2755 (1907); 47, 2274 (1914); 55, 507 (1922).

⁴⁾ B. 34, 3817 (1901).

mehreren Jahren mitgeteilt haben und der meines Erachtens in fundamentaler Weise diese Auffassung stützt. „Das nachstehend beschriebene Verhalten der Lösung des Parafuchsins in englischer Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser spricht gegen die Annahme, dass die gelben Lösungen des Triphenyl-carbinols sowohl, wie die gleichgefärbten Salze des Parafuchsins und analoger Farbsalze in konz. Säuren, die chromophore Gruppe der einsäurigen Salze dieser Farbstoffe enthalten. Chemisch reines Parafuchsin-chlorid löst sich in kalter konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Salzsäuregas zu einer goldgelben Flüssigkeit, genau wie Triphenyl-chlormethan. Verdünnt man unter Vermeidung von Temperaturerhöhung zuerst mit Eis und dann mit Wasser, so wird die Lösung immer heller gelb und schliesslich vollkommen farblos. Es tritt also unter diesen Umständen keine Farbstoffbildung ein. Erwärmt man zum Sieden, so wird die Lösung violett, entfärbt sich jedoch vollständig beim Erkalten. Erst wenn die freie Säure durch Ammoniumcarbonat abgestumpft worden ist, wird die Lösung fuchsinrot und behält diese Farbe dauernd bei. Überschüssiges Ammoniumcarbonat bewirkt, wie dieses ja bekannt ist, von neuem langsame Entfärbung unter Bildung der farblosen Carbinolbase¹⁾. Die beschriebenen Erscheinungen lassen sich genügend deutlich nur in ziemlich verdünnten Lösungen beobachten. Der Vorgang beim Verdünnen der schwefelsauren Parafuchsinslösung mit Wasser ist in den beiden ersten Phasen (1. gelbe Lösung, 2. farblose Lösung) offenbar vollkommen analog demjenigen, welcher sich beim Verdünnen der schwefelsauren Triphenyl-carbinollösung mit Wasser abspielt. Im ersteren Falle tritt erst dann Bildung des Fuchsin-chromophors ein, wenn die freie Säure teilweise abgestumpft ist und dadurch die Amidogruppen in Freiheit gesetzt werden. Die chromophore Atomgruppe des Fuchsins und ähnlicher Farbstoffe ist demnach anscheinend nicht identisch mit der chromophoren Gruppe, welche die gelbe Farbe der schwefelsauren Fuchsin- resp. Triphenyl-carbinollösungen bedingt.“

Wie neuere Versuche²⁾ ergeben haben, besitzen schwefelsaure Fuchsin- und Triphenyl-carbinol-lösungen ein so gut wie identisches Absorptionsspektrum. Dass diese gelben Lösungen analog konstituierte Körper enthalten, ist ganz sicher. Beide Lösungen enthalten also Carboniumsalze, welchen nach *v. Baeyer* und *Hantzsch* die folgenden Formeln³⁾ zu erteilen sind:



¹⁾ Anmerkung: „Die Carbinolamine waren damals noch unbekannt“.

²⁾ *F. Kehrman*, B. 51, 468 (1918); *F. Kehrman* und *M. Sandoz*, B. 51, 915 (1918).

³⁾ Wegen meiner Carboniumformel siehe B. 55, 507 (1922).

Die Theorie verlangt, dass derartig konstituierte Körper dieselbe Farbe haben müssen, da die Aminreste in Salzform so gut wie wirkungslos sein müssen. Der einzige Unterschied, der sich beim vorsichtigen Verdünnen beider Lösungen mit Eis und Wasser ergibt, ist, dass das Carbinol ausfällt, während das Triamino-triphenyl-carbinol als farbloses Sulfat gelöst bleibt. Letzteres kann erst dann in Fuchsin übergehen, wenn die Amidogruppen infolge Absättigens der Schwefelsäure durch ein Alkali wenigstens teilweise freigemacht worden sind. Es passiert also genau das, was passieren muss, wenn die Bildung des Fuchsinulfats aus Triamino-triphenyl-carbinolsulfat von einer erheblichen Änderung der Konstitution begleitet ist.

Nun lösen sich solche Amino-triphenyl-carbinole, welche keine Aminogruppe in Para-stellung zum Fundamental-kohlenstoff enthalten, ebenfalls mit derselben gelben Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Hieraus muss man bestimmt schliessen, dass das Chromophor dieser Lösungen nicht das p-chinoide Imonium-chromophor sein kann. In völliger Übereinstimmung mit dieser Schlussfolgerung sind diese Lösungen zur Farbstoffbildung völlig unfähig. Sie werden durch Verdünnen und Neutralisieren lediglich entfärbt; die Tatsache, dass zur Triphenylmethan-farbstoffbildung mindestens eine Amidogruppe in Parastellung zum Fundamental-kohlenstoff stehen muss, wird bei Annahme der Imoniumformeln dieser Farbstoffe selbstverständlich, im entgegengesetzten Falle unbegreiflich.

III. Die Farbe der freien Radikale,

wie Triphenylmethyl, Tri-biphenyl-methyl und anderer mehr, hängt, wie die Entdecker annehmen, mit der ungesättigten Natur des Fundamental-kohlenstoffs in diesen Verbindungen zusammen. Sie ist in keiner einfachen Beziehung, weder zu der Farbe der Carboniumsalze, noch zu derjenigen der Imoniumsalze.

Eine von den vorstehend behandelten ganz verschiedene Frage ist, ob es angezeigt ist, die *Werner'schen* Vorstellungen auf die farbigen Triphenylmethanderivate, insoweit sie Salze sind, anzuwenden.

Diese Frage ist unbedingt zu bejahen und die Initiative, welche verschiedene Forscher, wie besonders *Fierz* und *Koehlin*¹⁾, ferner *Kaufmann*²⁾, *Hantzsch*³⁾, *Dilthey*⁴⁾ und andere hier ergriffen haben, sehr zu begrüssen, jedoch folgt aus dieser Bejahung meiner Ansicht nach keineswegs die Unterdrückung der verschiedenen Formulierungen, die sich auf das Studium der Eigenschaften und Reaktionen dieser farbigen Salze stützen. Während nach *Hantzsch* in den Carboniumsalzen der Fundamentalkohlenstoff als koordinatives Zentrum fungiert, sind es in

¹⁾ *Helv.* **1**, 210 (1918).

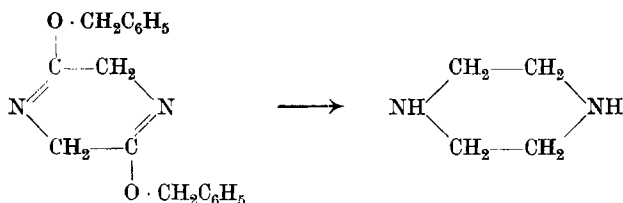
²⁾ *B.* **52**, 1422 (1919).

³⁾ *B.* **54**, 2569 (1921).

⁴⁾ *B.* **53**, 261 (1920).

Reduktion zu den Piperazinen zugänglich sind. Die Ausbeute an Reduktionsprodukten kann sogar eine recht gute sein und die aus gewöhnlichem Diketopiperazin erhaltliche übertreffen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass die Sauerstoff-Äther der 2,5-Dioxy-dihydro-pyrazine im Gegensatz zu den Diketopiperazinen selbst gegen Alkali sehr beständig sind.

Wir beschreiben im folgenden die Reduktion von 0,0-Dibenzyl-2,5-dioxy-dihydro-pyrazin, die unter Abspaltung der Benzylgruppen zu Piperazin führt; daneben entsteht noch eine andere Base, vielleicht Äthanolamin.



Reduktion des 0,0-Dibenzyl-2,5-dioxydihydro-pyrazins zu Piperazin.

3 gr des Äthers, der nach der Vorschrift von *Karrer* und *Gränacher* hergestellt¹⁾ worden war, wurden in ca. 300 cm³ siedendem Amylalkohol gelöst, und am Rückflusskühler bei Siedetemperatur solange Natrium in kleinen Stückchen zugefügt, bis dieses sich nicht mehr auflöste. Die erkaltete, erstarrte Reaktionsmasse wurde nach dem sorgfältigen Entfernen des überschüssigen Natriums mit ziemlich viel Wasser versetzt, erwärmt, und nach erfolgter Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das Gemisch der beiden Flüssigkeiten wird nun tüchtig geschüttelt, der Amylalkohol abgetrennt, und die wässrige Lösung noch zwei- bis dreimal mit Äther ausgeschüttelt, um allen Amylalkohol zu entfernen. Nach dem Verdampfen der sauren, wässrigen Lösung bis zur Trockne wird die zurückbleibende Salzmasse in einen Fraktionierkolben mit Seitenansatz gebracht und mit wenig Wasser und festem Kaliumhydroxyd versetzt. Das sorgfältig übertriebene Destillat reagiert stark alkalisch, und enthält auch eine flüchtige ammoniakalisch riechende Base (vielleicht Äthanolamin). Es wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne verdampft, wobei eine bräunlich gefärbte Krystallmasse zurückblieb, die auch nach längerem Erhitzen klebrig blieb. Gewicht des Rohproduktes 1,5 gr. Dieses wurde in 1—2 cm³ Wasser aufgenommen und diese Lösung bei Wasserbadtemperatur mit absolutem Alkohol versetzt, und zwar mit nur soviel, dass in der Hitze nichts ausfiel. Nach 24-stündigem Stehen der Lösung hatte sich das Hydrochlorid des Piperazins in Form langer Nadeln ausgeschieden, vermischt mit geringen Mengen eines andern Salzes, das in kleinen Prismen krystalli-

¹⁾ Helv. 6, 1108 (1923).

siert. Zur Reinigung des Piperazin-hydrochlorids wurde der Umkrystallisationsprozess aus wenig Wasser und Alkohol nochmals wiederholt, wobei das Piperazin-hydrochlorid in einheitlichen, langen weissen Nadeln anschoss, die sich mit dem auf gleichem Wege krystallisierten Hydrochlorid des käuflichen Piperazins als identisch erwiesen.

Zur weitem Identifizierung und für die Analyse wurde auch noch das Pikrat der Base hergestellt, indem die wässrige Lösung des Hydrochlorids direkt mit wässriger Pikrinsäure versetzt wurde, wobei das Pikrat sofort als hellgelbes krystallinisches Pulver ausfiel. Aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisiert, erhält man dieses in mikrokrystallinischen schwefelgelben Prismen. Das Pikrat des käuflichen Piperazins verhält sich ganz analog.

5,390 mgr Subst. gaben 7,025 mgr CO₂ und 1,600 mgr H₂O

6,220 mgr Subst. gaben 1,127 cm³ N₂ (18°, 724 mm)

6,170 mgr Subst. gaben 1,148 cm³ N₂ (22°, 717 mm)

C₁₆H₁₆O₁₄N₈ Ber. C 35,30 H 2,94 N 20,59%

Gef. „ 35,56 „ 3,32 „ 20,25; 20,31%

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die elektrochemische Oxydation von Benzolsulfosäure, Toluol-sulfosäure und Benzol-p-disulfosäure, und die dabei auftretenden Persäuren

von Fr. Fichter und Ernst Stocker¹⁾.

(28. X. 24).

1. Das Problem.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die elektrochemische Oxydation von Phenyl-disulfid-4,4'-disulfosäure fanden *Fr. Fichter*, *Robert Brändlin* und *Ernst R. Hallauer*²⁾, dass die gegen chemische Reagentien so widerstandsfähige Benzol-p-disulfosäure an der Anode nicht unbeträchtlich oxydiert wird; dabei wurde ein Bariumsalz als Zwischenprodukt erhalten, dessen vorläufig ermittelte Zusammensetzung kein klares Bild über den Verlauf der Reaktion gab.

In einem andern Gebiet, bei Versuchen über die elektrochemische Darstellung von Saccharin, beobachteten *Fr. Fichter* und *Hans Löwe*³⁾, dass Toluol-o-sulfosäure an der Anode nicht glatt in o-Sulfobenzoösäure übergeht, sondern dass gleichzeitig Hydroxylierung eintritt.

¹⁾ Die experimentellen Einzelheiten dieser Untersuchung sind in der handschriftlichen Dissertation des Herrn Dr. E. Stocker, Basel 1924, niedergelegt.

²⁾ Helv. 3, 410 (1920).

³⁾ Helv. 5, 60 (1922).

Die weitgehende Oxydation in diesen beiden Fällen ist ja nicht überraschend, wenn man den anodischen Sauerstoff als das energischste aller Oxydationsmittel anzusehen gelernt hat¹⁾. Zum vollen Verständnis dieser Reaktionen prüften wir zunächst das Verhalten der einfachsten aller aromatischen Sulfosäuren, der Benzolsulfosäure, an der Anode; auf Grund der dabei erworbenen Erfahrungen gelang es uns dann leicht, die Oxydation der Toluol-o-sulfosäure und der Benzol-disulfosäure aufzuklären.

2. Benzolsulfosäure.

Wir verwandten wässrige Lösungen von freier Benzolsulfosäure zur elektrochemischen Oxydation, in normaler Konzentration (176 gr $C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$ /Liter), und arbeiteten an Bleidioxid- oder Platinanoden. Die anodische Stromdichte wurde bei den präparativen Versuchen meist auf 0,05 Amp./cm² gehalten. Diaphragmen sind entbehrlich, doch treten beim Arbeiten ohne solche Reduktionen an der (Blei-)Kathode ein. An Bleidioxidanoden wurde mit einer Strommenge von 4 Farad/Mol ein Maximum der Ausbeute an Oxydationsprodukten beobachtet.

Die aus der braun gewordenen elektrolysierten Lösung isolierbaren Stoffe sind Fumarsäure bzw. Bernsteinsäure, wenig p-Chinon, viel Brenzcatechin-sulfosäure, gelegentlich p-Phenol-sulfosäure, und Schwefelsäure. Zu ihrer Trennung wird der Elektrolyt zunächst etwa zehnmals mit Äther extrahiert und dadurch werden das Chinon und die zweibasischen Fettsäuren herausgeholt. Die wässrige Lösung wird hierauf mit Bariumcarbonataufschlemmung so lange neutralisiert, bis Kongopapier nicht mehr gebläut (aber Lackmus noch gerötet) wird. Dadurch lassen sich die Sulfat-ionen entfernen, während die Gefahr der Fällung von Phenolsulfosäure oder Brenzcatechin-sulfosäure in Form schwer löslicher basischer Bariumsalze²⁾ vermieden bleibt. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats und des überschüssigen Bariumcarbonats versetzt man die Lösung mit basischem Bleiacetat, um so die Brenzcatechin-sulfosäure als basisches Bleisalz³⁾ zu fällen. Aus dem letzteren gewinnt man die freie Brenzcatechin-sulfosäure durch Zersetzen der wässrigen Suspension mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat von der (eventuell zu wiederholenden) Fällung mit basischem Bleiacetat enthält nur unveränderte Benzolsulfosäure, was durch genaue Untersuchung des Chlorids und des Amids erwiesen

¹⁾ *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **27**, 487 (1921).

²⁾ Die mit Bariumhydroxyd eintreten würde, vgl. *H. Obermiller*, B. **40**, 3623 (1907) und spez. *E. Belloni* und *E. Bacci*, Gaz. **47**, II, 159 (1917).

³⁾ *L. Barth* und *M. v. Schmidt*, B. **12**, 1260 (1879). Das bas. Bleisalz ist nach den genannten Autoren ein Gemenge. Bei verschiedenen Proben fanden wir Bleigehalte von 67,10, 67,12, 67,69%, wonach das Salz sich der Zusammensetzung $C_6H_4O_6SPb_2$ (Pb ber. 66,99%) nähert.

wurde, und kann nach geeigneter Reinigung für neue Elektrolysen verwendet werden.

Identifizierung der Oxydationsprodukte. a) Bernsteinsäure. Mit Diaphragma erhält man Fumarsäure, ohne Diaphragma ein Gemisch von Fumarsäure mit Bernsteinsäure, das, durch Natriumamalgam reduziert, im Vakuum sublimiert und zweimal aus Wasser umkrystallisiert wurde. Smp. 185°.

0,1083 gr Subst. gaben 0,1617 gr CO₂ und 0,0475 gr H₂O

C₄H₆O₄ Ber. C 40,66 H 5,12%
Gef. „ 40,73 „ 4,91%

b) Brenzcatechin-sulfosäure. Die durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene bräunliche Lösung wurde wieder mit Bariumcarbonataufschlemmung unter Verwendung von Kongopapier als Indikator neutralisiert und das erhaltene Bariumsalz im Vakuum fraktioniert eingedunstet. Das Salz bildet braune Krusten.

0,1532 gr Subst. gaben mit H₂SO₄ abgeraucht 0,0704 gr BaSO₄

0,1252 gr Subst. gaben mit H₂SO₄ abgeraucht 0,0576 gr BaSO₄

0,1112 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0994 gr BaSO₄

0,5263 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,4714 gr BaSO₄

(C₆H₅O₅S)₂Ba¹) Ber. Ba 26,64 S 12,42%
Gef. „ 27,04; 27,07 „ 12,28; 12,29%

Das Salz gibt sich durch die intensiv grüne, mit Natriumcarbonat in Rot umschlagende Farbreaktion mit Ferrichlorid ohne weiteres als Brenzcatechinderivat zu erkennen. Infolge der starken Färbekraft²⁾ der Brenzcatechin-Eisenverbindung kann man aber nicht beurteilen, ob daneben p-phenolsulfosaures Salz vorliegt; absichtlich hergestellte Mischungen von p-phenolsulfosaurem und brenzcatechin-sulfosaurem Salz zeigen dieselbe grüne, nur wenig veränderte Farbreaktion. Nur in einem Falle wurde mit einer Fraktion des aus der Elektrolyse gewonnenen Bariumsalzes die violette Farbreaktion der p-Phenol-sulfosäure mit Ferrichlorid beobachtet.

c) Veratrol-sulfosäure. 23 gr rohe, aus dem Bleisalz freigemachte, im Vakuum eingedampfte, braune Brenzcatechin-sulfosäure wurde in Methylalkohol gelöst, mit 104 gr Methyljodid versetzt und dann im Leuchtgasstrom eine methylalkoholische Lösung von 6.7 gr Kaliumhydroxyd zugegeben und das Ganze 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt und gerührt³⁾. Bei allen diesen Operationen wird ein grosser Teil des Materials durch Oxydation verdorben. Schliesslich wird der Methylalkohol abdestilliert, das ausfallende Kaliumjodid entfernt, der Rest des Jodions mit Silbersulfat gefällt, und das durch erneutes Eindampfen im Vakuum erhaltene Gemisch von Kaliumsulfat und veratrol-sulfosaurem Kalium mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die gelbe alkoholische Lösung gibt beim Abkühlen einen voluminösen Niederschlag des gesuchten Kaliumsalzes.

0,0859 gr Subst. gaben mit H₂SO₄ abgeraucht 0,0301 gr K₂SO₄

0,3116 gr Subst. gaben mit H₂SO₄ abgeraucht 0,1082 gr K₂SO₄

0,1618 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1476 gr BaSO₄

0,1130 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1042 gr BaSO₄

C₈H₉O₅SK Ber. K 15,26 S 12,51%
Gef. „ 15,72; 15,61 „ 12,52; 12,66%

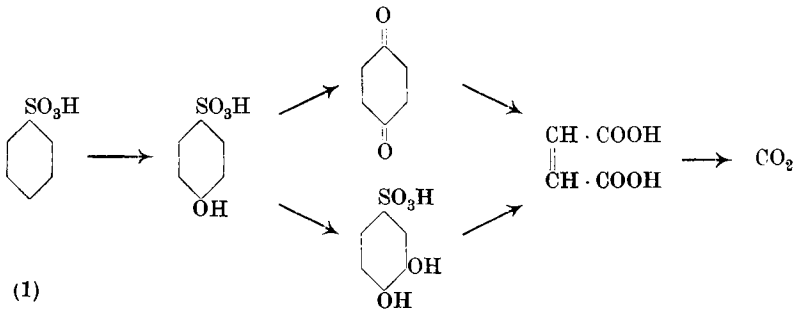
Die elektrochemische Oxydation der Benzolsulfosäure verläuft also derart, dass zuerst eine Hydroxylgruppe in p-Stellung zur Sulfo-gruppe eintritt; die entstandene p-Phenolsulfosäure ist indess ihrer-

¹⁾ Nach *C. Gentsch*, B. 43, 2019 (1910) wird das Salz über H₂SO₄ wasserfrei erhalten.

²⁾ Auch *L. Barth* und *M. v. Schmidt*, B. 12, 1262 (1879) unterstreichen die Intensität der Farbreaktion.

³⁾ *Curt Gentsch*, B. 43, 2018 (1910); vgl. auch die analoge Darstellung aus guajakol-sulfosaurem Kalium, *L. Paul*, B. 39, 2778 (1906).

seits viel leichter oxydierbar als die Benzolsulfosäure und geht zum Teil durch Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe in o-Stellung zur ersten in Brenzcatechin-sulfosäure, zum Teil durch Weiteroxydation in p-Stellung unter Verdrängung der Sulfogruppe in Chinon über. Aber weder das Chinon noch die Brenzcatechin-sulfosäure halten der weiteren Oxydation stand, sondern sie unterliegen dem Abbau unter Bildung von Fumarsäure neben Kohlendioxyd. Das Oxydationsschema lautet also:



Diesen Reaktionsverlauf haben wir durch elektrochemische Oxydationsversuche mit reiner p-Phenolsulfosäure (Produkte: Chinon, Fumarsäure, Brenzcatechin-sulfosäure, Schwefelsäure) und Brenzcatechin-sulfosäure (Produkte: kein Chinon, aber Fumarsäure und viel Schwefelsäure) bestätigt. So reiht sich die elektrochemische Oxydation der Benzolsulfosäure völlig der des Benzols¹⁾ selbst an. Eine Kernverknüpfung wie bei den Phenolen wurde nie beobachtet.

3. Nachweis eines peroxyartigen Zwischenproduktes.

Unterwirft man einen aromatischen Kohlenwasserstoff der elektrochemischen Oxydation in wässrig-schwefelsaurer Suspension, so sind die Umstände ausserordentlich ungünstig, weil der zu oxydierende Körper keine nennenswerte Löslichkeit besitzt und der geringe wirklich gelöste Anteil sofort mit grossen Überschüssen von reaktionsfähigem Sauerstoff zusammentrifft; man versteht leicht, dass dieses Missverhältnis einen weitgehenden Abbau bis zu den wenig interessanten letzten Stufen zur Folge hat. Ganz anders bei der Benzolsulfosäure: sie ist in Wasser in jedem Verhältnis löslich, ihre Lösung leitet selbst und bedarf nicht des Zusatzes eines fremden anorganischen Elektrolyten und man sollte erwarten, dass bei genügender Konzentration eine Art Selbstschutz durch Depolarisation die Oxydation in vernünftigen Grenzen hält und gute Ausbeuten gewährleistet. Aber man kann fast von Anfang an die letzten Trümmer Kohlendioxyd und Schwefelsäure nachweisen und ihre Menge wächst mit steigender Strommenge rasch an. Dabei zeigt sich ein Vorsprung der Schwefelsäurebildung gegenüber

¹⁾ Fr. Fichter und Robert Stocker, B. 47, 2004 (1914).

der Kohlendioxydentwicklung, weil ja ausser Kohlendioxyd auch schwefelfreie organische Abbauprodukte (Chinon, Fumarsäure usw.) entstehen. Aus 2,8112 gr Benzolsulfosäure in 50 cm³ Wasser (0,32-n.) waren nach 42,5 Ampère-Stunden¹⁾ 47,2% der gesamten möglichen Schwefelsäure, aber erst 16,3% des gesamten möglichen Kohlendioxyds entstanden. — Die beste Ausbeute am Hauptprodukt Brenzcatechinsulfosäure, berechnet aus dem Gewicht des mit basischem Bleiacetat erhaltenen Niederschlags mit ca. 68% Pb, belief sich bei der für die Hauptversuche angewandten normalen Lösung nach 4 Farad (Blei-anode) auf 9,5% der Theorie und nahm bei weiterer Steigerung der Strommenge wieder rasch ab. Betrachtet man derartige Zahlen lediglich vom Gesichtspunkte der präparativen Verwendung der elektrochemischen Oxydation, so wirken sie völlig entmutigend. Forschen wir aber nach dem eigentlichen Grund dieser jeder Erwartung hohnsprechenden zerstörenden Wirkungen, so gewinnt das Problem ein hohes Interesse und die jetzt zu besprechenden Beobachtungen dürften letzten Endes auch wieder der präparativen Elektrochemie zugute kommen. Denn sobald wir die Ursache der oxydativen Zerstörung ermitteln können, so wird damit auch die Möglichkeit eröffnet, sie auszuschalten.

Bei jeder Elektrolyse der Benzolsulfosäure, am besten an Platinanoden, aber auch an Bleidioxydanoden, beobachtet man schon kurz nach Stromschluss²⁾, dass die Lösung ein wirksames Oxydationsmittel enthält, das Jod aus Kaliumjodid freimacht. Um Chinon handelt es sich dabei nicht, denn ganz abgesehen davon, dass das Chinon als Abbauprodukt erst nach einiger Zeit auftritt, lässt sich der fragliche, in der Lösung befindliche, Jod abscheidende Körper schon feststellen, bevor Brenzcatechinsulfosäure nachweisbar ist, aber er lässt sich durch Äther nicht extrahieren.

Die Bildung des oxydierend wirkenden Stoffes wird, wie voraussehen, begünstigt durch Kühlung, durch Erhöhung der Stromdichte und durch Anwendung eines Diaphragmas.

Wir prüften nun vor allem die Frage, was für Oxydationsmittel vorliegen könnten.

Um gelösten Sauerstoff handelt es sich nicht, solcher ist auch in unseren Elektrolyten ohne Wirkung auf Kaliumjodid.

Ozon kommt nicht in Betracht. Weder lässt sich der Geruch von Ozon feststellen, noch bläuen die Elektrolysen-gase Kaliumjodidstärkepapier.

Wasserstoffperoxyd ist weder mit Titansäurelösung noch mit Chromsäure und Äther nachzuweisen. Setzt man dem Elektrolyten absichtlich Spuren von Wasserstoffperoxyd zu, so treten sämtliche Reaktionen scharf ein.

¹⁾ Die Stromausnützung ist bei weitem nicht theoretisch, weil die Konzentration an Benzolsulfosäure von Anfang an niedrig ist und im Verlauf des Versuchs abnimmt.

²⁾ Zum Beispiel nach 5 Minuten Elektrolysendauer mit 0,1 Mol Benzolsulfosäure in 50 cm³ Wasser, Platinelektroden, und 0,05 Amp./cm² an der Anode.

Da im Verlauf der elektrolytischen Oxydation Schwefelsäure frei wird, so ist mit der Möglichkeit der Bildung von Perschwefelsäure oder Sulfomonopersäure zu rechnen. Wir haben darum direkte Messungen darüber angestellt, wieviel freie Schwefelsäure aus 2-n. Benzolsulfosäurelösung entsteht unter den Bedingungen, die weiter unten für die Persäureversuche angegeben sind.

Tabelle 1.

17,6 gr $C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$ in 50 cm³, Pt-anode, Pt-kathode, Diaphragma.

Anodische Stromdichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Mi	Farad/Mol	BaSO ₄	H ₂ SO ₄	Proz. der theor. mögl. Menge
0,05	1116	6,9	0,7172	0,3013	3,07
0,10	1116	6,9	0,8345	0,3505	3,57
0,10	2182	13,5	1,2322	0,5172	5,27

Die entstandene Schwefelsäure kann infolge ihrer geringen Konzentration bei weitem nicht quantitativ zu Persäure oxydiert werden, ganz abgesehen davon, dass die vorhandenen organischen Stoffe den grössten Teil der Strommenge für sich beanspruchen. Ein direkter Versuch mit 9,8 gr H₂SO₄ in 50 cm³ (d. h. mit der maximalen Menge von Schwefelsäure, die aus 17,6 gr Benzolsulfosäure entstehen kann) und bei Abwesenheit von organischer Substanz verbrauchte nach Durchsenden von 582 Amp.-Min. bei 0,05 Amp./cm² anodischer Stromdichte 11,18 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ entsprechend 0,1085 gr H₂S₂O₈ oder 1,12% der Theorie. Davon können nun aber in elektrolysierten Benzolsulfosäurelösungen auf Grund der obigen Versuche über die Bildung von Schwefelsäure im günstigsten Fall nur 3—5% vorliegen, d. h. ganz untergeordnete Mengen im Vergleich zu der tatsächlich vorhandenen sofort zu besprechenden Oxydationskraft des Elektrolyten.

Benzochinon bildet sich stets bei längerer Elektrolysendauer. Um nennenswerte Ausbeuten an der peroxydartigen, Jod abscheidenden Substanz zu erhalten, war es aber notwendig, längere Zeit zu elektrolysieren. Darum wurden die jodometrischen Messungen so angeordnet, dass zunächst die gesamte Oxydationskraft, dann im Ätherextrakt das Chinon, und in der mit Äther erschöpften Lösung der Rest oxydierend wirkender Stoffe bestimmt wurde.

Ansatz: 50 cm³ 2-n. $C_6H_5 \cdot SO_3H$, gekühlte Platinanode, 0,1 Amp./cm², Platin-kathode in Tondiaphragma, von 10 cm³ 2-n. $C_6H_5 \cdot SO_3H$ umgeben.

Die Titrationsen wurden mit aliquoten Teilen durchgeführt.

1. Nach 1113 Amp.-Min. verbrauchten 50 cm³ Elektrolyt direkt 119,0 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃; das Ätherextrakt 22,4 cm³ (entspr. Chinon)
die ausgeätherte Lösung 89,5 cm³

121,9 cm³

2. Nach 3390 Amp.-Min. verbrauchten 50 cm³ Elektrolyt direkt 263,8 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃; das Ätherextrakt 28,0 cm³ (entspr. Chinon)
die ausgeätherte Lösung 230,2 cm³¹⁾

258,2 cm³

1) So hohe Ausbeuten an peroxydartigen Stoffen werden nicht regelmässig erzielt.

Diesen Zahlen (89,5 und 230,2 cm³) gegenüber kommen die für Perschwefelsäure anzusetzenden Bruchteile von cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃ nicht in Betracht.

4. Unbeständigkeit des peroxydartigen Zwischenproduktes.

Die Oxydationswirkung der elektrolysierten Lösung nimmt beim Stehen rasch ab und lässt sich nach einigen Tagen nicht mehr nachweisen. Folgende Tabellen geben den Abfall der Oxydationskraft zahlenmässig wieder:

Tabelle 2.

Ansatz: 50 cm³ 2-n. C₆H₅ · SO₃H, Pt-Anode, 0,10 Amp./cm², Diaphragma, Pt-kathode; je 5 cm³ titriert.

	a)	860 Amp.-Min.				
Zeit nach Stromunterbrechung		0	26 ^h 15	48 ^h 45	128 ^h 35	
verbraucht 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³		3,94	2,65	2,31	1,03	
	b)	1315 Amp.-Min.				
Zeit nach Stromunterbrechung		0	18 ^h 05	43 ^h 40	66 ^h 20	145 ^h 0
verbraucht 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³		7,30	4,43	3,49	3,05	1,20
	c)	2885 Amp.-Min.				
Zeit nach Stromunterbrechung		0	21 ^h 12	39 ^h 40	117 ^h 35	
verbraucht 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³		11,23	8,42	6,89	1,77	

Eine Chinonlösung behält ihre Oxydationskraft tagelang fast konstant:

Tabelle 3.

0,1558 gr C₆H₄O₂ in 50 cm³; je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	39 ^h 40	63 ^h 00	87 ^h 00	143 ^h 15
verbraucht 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	2,91	2,91	2,91	2,91	2,41

Ebenso beständig ist eine Perschwefelsäurelösung:

Tabelle 4.

0,5732 (NH₄)₂S₂O₈, mit 4 Val. H₂SO₄ versetzt, auf 50 cm³ aufgefüllt; je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	23 ^h 21	48 ^h 54	125 ^h 54	150 ^h 26
verbraucht 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	5,00	4,92	4,82	4,67	4,58

Um diese Vergleichsversuche möglichst den mit dem Benzolsulfosäure-elektrolyten angestellten Abklingungsversuchen anzupassen, wurden noch zwei Serien in der Art angesetzt, dass das Chinon bzw. das Ammoniumpersulfat in je 50 cm³ einer elektrolysierten Benzolsulfosäurelösung gebracht wurden, die ihrerseits vorher bis zum Verschwinden der Oxydationswirkung (geprüft mit Kaliumjodid) erwärmt worden war; sie enthielt also ausser dem peroxydartigen Körper noch alle Abbauprodukte der Benzolsulfosäure.

Tabelle 5.

0,1853 gr Benzochinon in 50 cm³ peroxydfreiem Elektrolyten, je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	16 ^h 33	40 ^h 04	66 ^h 30	111 ^h 55	141 ^h 50
verbraucht 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	3,35	2,61	2,12	2,01	1,85	1,52

Tabelle 6.

0,5624 gr (NH₄)₂S₂O₈, 4 Val. H₂SO₄, 50 cm³ peroxydfreier Elektrolyt, je 5 cm³ titriert.

Standzeit	0	17 ^h 11	47 ^h 00	66 ^h 25	113 ^h 48	143 ^h 25
verbraucht 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	4,82	4,48	3,79	3,54	3,49	3,26

Begreiflicherweise verläuft der Abfall der Oxydationskraft von Benzochinon sowohl als von Perschwefelsäure in Gegenwart der Phenol- und Brenzcatechin-sulfosäuren rascher als in reinem Wasser, aber immer unvergleichlich viel langsamer als der Abfall der Oxydationskraft des Benzolsulfosäure-elektrolyten. Bei jenem fällt sie z. B. im Versuch b, Tab. 2 in 145^h auf rund $\frac{1}{6}$ des Anfangswertes, bei Benzochinon (Tab. 5) in 142^h auf etwas weniger als die Hälfte, bei Perschwefelsäure (Tab. 6) in 143^h25 auf $\frac{2}{3}$. Die Unterschiede treten bei graphischer Aufzeichnung der Abklingungskurven schlagend hervor.

Aus Abschnitt 3 und 4 ist somit der Schluss zu ziehen, dass bei der elektrochemischen Oxydation der Benzolsulfosäure unter anderm ein wasserlöslicher, peroxydartiger, sehr unbeständiger Stoff entsteht.

5. Versuche mit Benzolsulfo-peroxyd.

Wir dachten in erster Linie, dass das von *R. F. Weinland* und *H. Lewkowitz*¹⁾ aus Benzolsulfochlorid mit Natriumperoxydlösung dargestellte Benzolsulfo-peroxyd von der Formel (C₆H₅ · SO₂)₂O₂ vorliege. Allerdings steht dieser Annahme die Ätherlöslichkeit des Benzolsulfo-peroxyds entgegen. Wir haben trotzdem das Benzolsulfo-peroxyd dargestellt und zersetzt, um zu ermitteln, ob es sich als Zwischenprodukt in das Oxydationsschema (1) einfügt.

Bei der Darstellung des Peroxyds nach *Weinland* liegt die Hauptschwierigkeit im Erstarrungspunkt des Benzolsulfochlorids; die unter Abkühlen hergestellte Natrium-superoxydlösung (6 gr in 100 cm³ Wasser) muss bei der Zugabe des Benzolsulfochlorids noch etwa 5–10° warm sein, und wenn dann beim Schütteln die Temperatur steigt, so wird durch Einwerfen von Eisstückchen soweit abgekühlt, dass am Schluss der Operation etwa 2° erreicht sind. Ist die Lösung am Anfang zu kalt, so gefriert das Benzolsulfochlorid (Smp. 14,5°) zu weissen Flocken und reagiert kaum mehr. Das fertige Benzolsulfo-peroxyd bildet wachsähnliche Klumpen, die zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Äther dreimal umkristallisiert werden.

Um das Benzolsulfo-peroxyd langsam zu zersetzen, wurden ca. 0,5 gr desselben in 30 cm³ Wasser verteilt und am Rückfluss in einem Chloroformdampfbad (61°) 48 Stunden erwärmt. Als Zersetzungsprodukte treten auf Phenol und Schwefelsäure. In aliquoten

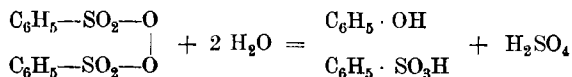
¹⁾ B. 36, 2702 (1903).

Teilen des auf 100 cm³ aufgefüllten Kolbeninhalts wurde Phenol mit Bromwasser und Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und bestimmt.

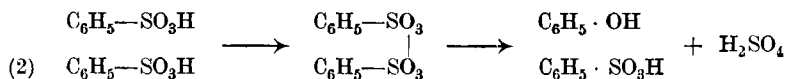
Tabelle 7.

(C ₆ H ₅ · SO ₂) ₂ O ₂	Tribromphenol	in % der max. Menge	BaSO ₄	in % der max. Menge	Verhältnis BaSO ₄ : C ₆ H ₅ Br ₃ · OH
0,4886	0,1540	29,93	0,1245	34,31	1 : 0,87
0,5965	0,1860	29,61	0,1360	30,69	1 : 0,96
0,6250	0,2230	33,87	0,2025	43,48	1 : 0,77

Aus diesen Zahlen folgt die Zersetzungsgleichung



Da bei der elektrochemischen Oxydation der Benzolsulfosäure unter den von uns gewählten Bedingungen Phenol nicht auftrat, so ist die intermediäre Bildung von Benzolsulfo-peroxyd (das auch in den Ätherauszug hätte gehen müssen) unzulässig. Dagegen kann es herangezogen werden zur Erklärung einer älteren Versuchsserie von *R. Tonoli*¹⁾, der mit viel höherer Stromdichte (5 Amp./cm²) aus Benzolsulfosäure Phenol neben Schwefelsäure erhielt. Der Verlauf seines Versuchs kann demnach durch die Oxydationsreihe (2)



wiedergegeben werden.

6. Versuche über Benzolsulfo-persäure.

Von der Benzolsulfosäure lässt sich noch ein zweiter peroxyd-artiger Abkömmling ableiten, die bisher unbekannte Benzolsulfo-persäure C₆H₅ · SO₂ · O · OH. Um ihrer habhaft zu werden, stellten wir nach *Hans Meyer* und *K. Schlegl*²⁾ Benzolsulfosäure-anhydrid (C₆H₅ · SO₂)₂O dar und liessen auf dieses hochprozentiges Wasserstoff-peroxyd³⁾ einwirken.

Nach unseren Erfahrungen gelingt die Darstellung von Benzolsulfosäure-anhydrid am besten, wenn man trockene Benzolsulfosäure mit dem 15-fachen der theoretischen Menge an reinem Thionylchlorid 30 Minuten lang im Sieden erhält. Die abgekühlte Lösung wird mit Eiswasser versetzt, das abgeschiedene Produkt mehrmals mit Eiswasser zerrieben, dann auf Ton gestrichen, über Phosphorperoxyd getrocknet und aus absolutem Äther umkrystallisiert; es bildet hübsche Prismen.

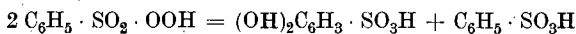
Mischt man das Benzolsulfosäure-anhydrid mit 90—95proz. Wasserstoffperoxyd, so reagieren die Stoffe fast sofort unter starker Ex-

¹⁾ Ch. Z. 36, 939 (1912).

²⁾ M. 34, 561 (1913).

³⁾ Nach *H. Ahrle*, J. pr. [2] 79, 140 (1909), dargestellt.

mittel auf die durch Umlagerung eines anderen Teils entstandene p-Phenolsulfosäure, so dass der Umsatz sich nach der Gesamtgleichung vollzöge.



Bei einer neuen Versuchsserie wurden auf 0,5 gr Benzolsulfosäure-anhydrid 0,5 cm³ Eisessig als Verdünnungsmittel angewandt. Beim Zusatz von hochprozentigem Wasserstoffperoxyd erwärmt sich die Mischung, nimmt einen durchdringenden Geruch an, den die obige Anordnung der Explosionsversuche nicht beobachten lässt, und beginnt dann heftig aufzukochen, indem die Färbung sich über gelb nach braun und dunkelbraun vertieft. Doch tritt keine Explosion ein und man kann durch Zugießen von Wasser die Heftigkeit im richtigen Augenblick dämpfen und Verkohlung vermeiden.

Aus den Bleisalz-fällungen der verschiedenen Versuche wurde die Sulfosäure mit Schwefelwasserstoff isoliert, mit Bariumcarbonat (und Kongo als Indikator) neutralisiert und im Vakuum fraktioniert eingedampft. So entstanden wieder braune Krusten; die vorletzte Fraktion — die vorhergehenden Fraktionen waren reicher an Ba· und ärmer an S (BaCO₃-haltig?) — zeigte die Zusammensetzung des brenzcatechin-sulfosauren Bariums.

0,1532 gr Subst. gaben mit H₂SO₄ abgeraucht 0,0704 gr BaSO₄

0,1112 gr Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0994 gr BaSO₄

(C ₆ H ₅ O ₅ S) ₂ Ba	Ber. Ba	26,64	S	12,42%
	Gef. „	27,04	„	12,28%

Schliesslich gelang es auch, eine qualitative Reaktion zu finden, welche mit den aus Benzolsulfosäure-anhydrid und Wasserstoffperoxyd erhaltenen Präparaten regelmässig eintritt und welche die vorübergehende Existenz der Benzolsulfo-persäure in Lösung beweist, nämlich das augenblickliche Freimachen von Brom aus Kaliumbromidlösung, das *F. Raschig*¹⁾ und *Iw. Trifonow*²⁾ zum Nachweis der Persalpersäure verwendet haben. Man muss dabei freilich unbedingt die Vorsicht anwenden, dass die zu untersuchende, ursprünglich mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxyd angesetzte Mischung vor der Prüfung mit Kaliumbromid stark verdünnt wird, weil konz. Wasserstoffperoxyd (z. B. 30-proz. Perhydrol) die Mischung von Kaliumbromid und Schwefelsäure auch (langsamer) gelb färbt.

Mischt man trockene Benzolsulfosäure mit 100-proz. Wasserstoffperoxyd, so ist zunächst überhaupt keine Einwirkung zu beobachten. Erst nach etwa 2 Tagen tritt schwach der stechende Geruch (der vermutlich der Persäure eigentümlich ist) auf, sowie die Gelbfärbung mit Kaliumbromid, aber eine andere Wirkung lässt sich nicht feststellen; Wasserstoffperoxyd oxydiert Benzolsulfosäure nicht im Kern, sondern gibt nur etwas Persäure.

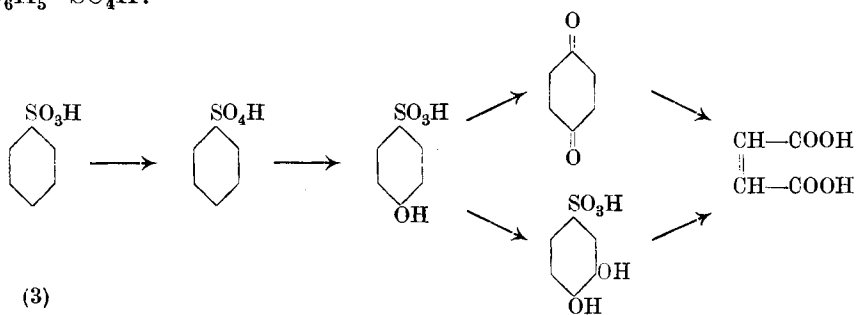
Interessant ist endlich noch das Verhalten der Benzolsulfo-persäure gegenüber Palladiummohr³⁾. Eine Mischung von Benzolsulfosäure-

¹⁾ B. 40, 4585 (1910).

²⁾ Z. an. Ch. 124, 123 (1922).

³⁾ Das auch von *H. Wieland* zur Zersetzung von Peroxyden verwendet wurde, A. 431, 301 (1923).

anhydrid mit Eisessig und 100-proz. Wasserstoffperoxyd gerät bei Zugabe von Palladiummohr unverzüglich in heftige Reaktion, schäumt auf und zersetzt sich unter Geknatter und gelegentlich unter Entzündung. So bekommt man freilich auch keine reinere Brenzcatechinsulfosäure. Allein der Versuch verdient als ein grobes Abbild des Vorgangs, der nach unserer Anschauung an der Platinanode eintritt, einige Beachtung. Der anodische Sauerstoff packt Benzolsulfosäure zuerst an der Sulfogruppe an und oxydiert sie zu Benzolsulfo-persäure. Diese an sich sehr unbeständige Substanz kann in Berührung mit dem Edelmetall der Platinanode sich noch viel weniger halten und ansammeln, sondern zerfällt oder lagert sich bald um. Das Oxydations-schema (1) ist zu ergänzen durch Einfügung des neuen Zwischengliedes $C_6H_5 \cdot SO_4H$:



Die grosse Veränderlichkeit der Benzolsulfo-persäure und ähnlicher Peroxyde an der Platinanode erscheint als Nachteil, wenn man die Isolierung dieser Peroxyde aus dem Elektrolyten als einziges beweiskräftiges Experiment für die Peroxydtheorie der anodischen Oxydation ins Auge fasst; sie bietet aber einen ungeheuren Vorteil, wenn man die Produkte der weiteren Zersetzung der Peroxyde erhalten will, weil die Umwandlung des Peroxyds an der Platinanode verhältnismässig glatt, sozusagen Molekel für Molekel, ohne nennenswerte Temperatursteigerung erfolgt. So wird auch im vorliegenden Fall die Brenzcatechinsulfosäure elektrochemisch reiner und in besserer Ausbeute erhalten, als wenn man zu ihrer Darstellung von der Benzolsulfo-persäure in Substanz ausgingt.

Was nun endlich die am Anfang von Abschnitt 3 aufgeworfene Frage betrifft, warum Benzolsulfosäure und andere Sulfosäuren bei der elektrochemischen Oxydation so tiefgreifend zerstört werden, so ist sie durch die intermediäre Bildung von Benzolsulfo-persäure beantwortet. Denn erstens bildet also die sonst so widerstandsfähige Sulfogruppe geradezu den Angriffspunkt für die Oxydation, und zweitens zerfällt die unbeständige Benzolsulfo-persäure wohl stets nur unter teilweiser Zersetzung und Zersplitterung, und ihre Gegenwart an der Anode steigert die Oxydationswirkung und trägt zum raschen Abbau der organischen Verbindungen bei.

7. Toluol-o-sulfosäure.

Normale Lösungen von Toluol-o-sulfosäure werden an Platin- oder an Bleidioxidanoden mit 0,05 Amp./cm² elektrolysiert, wobei mit 24 Farad/Mol das Maximum an basischen Bleisalzen erzielt wird. Gleich zu Anfang lässt sich im Anolyten Oxydationswirkung feststellen, es wird also auch hier zuerst eine Persäure gebildet. Die Aufarbeitung der braunen Lösung erfolgte nach derselben Methode wie bei der Benzol-sulfosäure, und lieferte folgende Produkte.

a) Mесаconsäure. Man erhält sie am reinsten bei Verwendung von Bleielektroden und Diaphragma; sie wird mit Äther extrahiert¹⁾ und durch Sublimation im Vakuum²⁾ (11 mm, Badtemp. 135—140°) gereinigt. Smp. 199° (er sollte bei 202° liegen); Mischschmelzpunkt mit einem Sammlungspräparat 197°. Das Präparat ist vielleicht mit Isomeren verunreinigt; an Platinanoden gewonnene Portionen schmolzen bei 159—160° (Itaconsäure?).

0,1864 gr Subst. gaben	0,3125 gr CO ₂	und	0,0903 gr H ₂ O
20,895 mgr Subst. gaben	35,025 mgr CO ₂	und	10,915 mgr H ₂ O
0,1771 gr Subst. verbrauchten	30,02 cm ³ NaOH vom Titre	0,08487	
	entspr. 25,63 cm ³ 0,1-n. NaOH		
C ₅ H ₆ O ₄	Ber. C 46,14	H 4,65%	Äq.-Gew. 65,05
	Gef. „ 45,72; 45,73	„ 5,40; 5,04%	„ 67,5

b) Durch den Geruch erkennbar: etwas Chinon (Toluchinon?), und bei längerer Elektrolyse Essigsäure und Ameisensäure.

c) Eine durch basisches Bleiacetat fällbare Sulfosäure, bzw. ein Gemisch von Sulfosäuren. Die Fällung muss etwa dreimal wiederholt werden, um vollständig zu sein. Das gut ausgewaschene Bleisalz wurde (wie bei der Benzolsulfosäure) mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension zerlegt, das Filtrat mit Bariumcarbonat neutralisiert (Kongo), die erhaltene braune Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, und die Schlussfraktionen analysiert:

0,3512 gr Subst. (Pt-anode) gaben mit H ₂ SO ₄	0,2094 gr BaSO ₄
0,8219 gr Subst. (Pt-anode) gaben nach Pringsheim	0,5352 gr BaSO ₄
0,1755 gr Subst. (PbO ₂ -anode) gaben mit H ₂ SO ₄	0,1086 gr BaSO ₄
0,2444 gr Subst. (PbO ₂ -anode) gaben nach Pringsheim	0,1585 gr BaSO ₄
C ₆ H ₄ O ₇ SBa	Ber. Ba 37,18 S 8,69%
	Gef. „ 35,05 „ 8,94% (Pt-anode)
	Gef. „ 36,42 „ 8,90% (PbO ₂ -anode)

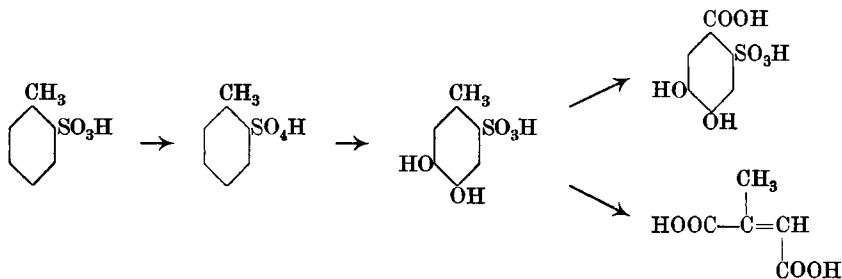
Diesen Analysen nach kommt eine Brenzcatechin-sulfocarbon-säure C₆H₂(OH)₂(SO₃H)COOH in Betracht. Derartige Säuren sind bisher nicht beschrieben worden, so dass eine Identifizierung zur Zeit unmöglich ist; dass aber ein Brenzcatechinderivat vorliegt, beweist die typische und intensive Grünfärbung mit Ferrichlorid.

¹⁾ Dabei kamen gelegentlich Explosionen beim Abdampfen des Äthers vor; nach unseren Beobachtungen erleiden Mесаconsäurelösungen an Licht und Luft Autoxydation.

²⁾ F. Krafft und W. A. Dyes, B. 28, 2588 (1895).

Bestimmt man die Ausbeute an basischen Bleisalzen als Funktion der Strommenge, so ergibt sich das überraschende Resultat, dass die Menge der Bleisalz-fällung nicht Schritt hält mit der Strommenge. Sie nimmt zwar am Anfang zu, bleibt dann aber konstant (trotzdem die gleichzeitig gebildete Schwefelsäuremenge regelmässig wächst) und steigt erst am Schluss wieder an. Der Befund ist wohl so zu deuten, dass zuerst Einführung zweier Hydroxylgruppen und dann erst Oxydation von Methyl zu Carboxyl eintritt. Dafür spricht auch die Entstehung der Mesaconsäure, zu deren Bildung der (hydroxylierte) Kern sich aufspaltet, bevor die Methylgruppe angepackt wird.

Veranlasst wurden die Versuche mit Toluol-o-sulfosäure durch das Saccharinproblem, und die Frage lautete: kann man in der Toluol-o-sulfosäure (und ihren Derivaten) elektrochemisch die Methylgruppe glatt zu Carboxyl oxydieren? Obige Versuche sprechen für saure Lösungen ein unzweideutiges Nein; in erster Linie erfolgt die Hydroxylierung des Kerns, indem der Sauerstoff durch die Sulfogruppe eindringt. Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich einstweilen folgendes hypothetisches Schema über den Oxydationsverlauf aufstellen:



8. Benzol-p-disulfosäure.

Molare Lösungen von Benzol-p-disulfosäure¹⁾ (238 gr C₆H₄(SO₃H)₂/Lit.) wurden an Platin- oder Bleidioxidanoden mit 0,005 Amp./cm² elektrolysiert; dabei sind wegen geringer Angreifbarkeit sehr grosse Stromüberschüsse erforderlich (110 Farad/Mol). Der Elektrolyt färbt sich allmählich braun, gibt mit Ferrichlorid dieselbe grüne Farbreaktion wie bei Benzolsulfosäure, lässt ebenfalls Oxydationswirkung auf Kaliumjodid erkennen, enthält aber kein Chinon.

Mit Äther kann man der Lösung eine geringe Menge von Fumarsäure entziehen, Smp. 280—285°.

Das Hauptprodukt wird durch basisches Bleiacetat aus der von Schwefelsäure befreiten Lösung gefällt, ein Umstand, der bei der früheren Bearbeitung durch *Fichter*, *Brändlin* und *Hallauer* nicht erkannt wurde.

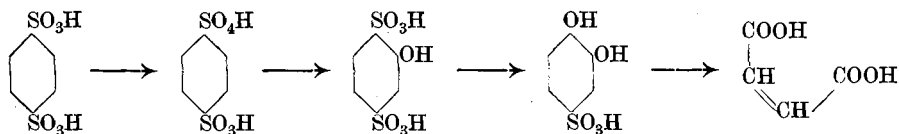
¹⁾ Dargestellt teilweise nach *A. F. Holleman* und *J. J. Polak*, R. **29**, 416 (1910), teilweise nach *Behrend* und *Mertelsmann*, A. **378**, 352 (1911) bzw. *G. Mohrmann*, A. **410**, 373 (1915). Bei der zweiten Methode, Einleiten von Benzoldampf in rauchende Schwefelsäure (20% SO₃) bei 235—245°, mit Quecksilber als Katalysator, wurde gelegentlich auch Benzol-1,3,5-trisulfosäure erhalten; Chlorid, weisse glänzende Flitterchen, Smp. 184°, Ber. Cl 28,47, S 25,70%, Gef. Cl 28,37, S 25,02%.

Das Aufhellen des Elektrolyten und das Nachlassen der Ferrichloridreaktion, die damals im Sinne der Bildung eines beständigen Endproduktes gedeutet wurden, erlauben kein sicheres Urteil; man bekommt auch aus solchen Lösungen noch Fällungen mit basischem Bleiacetat, und aus den Bleisalzen Säuren mit starker Ferrichloridreaktion. Bei den früheren Analysen spielte ferner das eigentümliche Verhalten der Salze der Brenzcatechin-sulfosäure hinein, deren Lösungen bei längerem Erhitzen unter Abscheidung schwer löslicher basischer Salze (die oft noch Bariumcarbonat enthalten und darum irrtümlich für Bariumcarbonat angesehen wurden) immer ärmer an Base und reicher an Säure werden: dies bedingte das beobachtete Missverhältnis von Ba und S, dessen Erklärung seinerzeit durch verschiedene hypothetische Formeln versucht wurde.

Das erhaltene Bleisalz ist weniger einheitlich als bei der Benzol-sulfosäure; die daraus dargestellten Bariumsalze zeigten sehr wechselnde Zusammensetzung. Aus vielen Analysen lässt sich der Schluss ziehen, dass Gemische von Brenzcatechin-sulfosaurem Barium mit phenol-2,5-disulfosaurem Barium vorliegen.

Oxydiert man das Zwischenprodukt Phenol-2,5-disulfosäure an der Anode, was mit viel besserer Stromausnutzung gelingt, so ist an der Verschiebung der Ferrichloridreaktion von rot über oliv nach grün die Umwandlung in Brenzcatechin-sulfosäure zu verfolgen.

Wenn aus der elektrolysierten Benzol-p-disulfosäure alles mit basischem Bleiacetat fällbare entfernt ist, so findet man nur unverändertes Ausgangsmaterial vor. Irgendwelche Andeutung der Bildung von Diphenylderivaten oder dergleichen fehlt. Das teilweise hypothetische Oxydationschema lautet demgemäss unter Verwertung aller Beobachtungen folgendermassen:



Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1924.

Beiträge zur Erschwerung der Seide mit Stannichlorid

von Fr. Fichter und Fritz Reichart.

(30. X. 24.)

Vor einigen Jahren stellten *Fr. Fichter* und *Emil Müller*¹⁾ die Hypothese auf, dass die Erschwerung der Seide mit Stannichlorid auf der vorübergehenden Bildung von Additionsprodukten aus den Polypeptiden der Seidenfaser und dem Stannisalz beruhe. Diese Erklärung bezieht sich auf die allererste Phase des Prozesses, auf das Verhalten der Seide zum nicht hydrolysierten Stannichlorid; sie will die Erschwerung zurückführen auf eine spezifische Affinität des Stanni-

¹⁾ Färber-Zeitung **26**, 253, 274, 289 (1915).

chlorids zur Seidenfaser. Die rasche Hydrolyse des angelagerten Stannichlorids wird dadurch bedingt, dass die Additionsprodukte aus Stannichlorid und Aminosäuren viel leichter hydrolysierbar sind als das Stannichlorid selbst unter sonst gleichen Umständen. Die Gruppenversuche zur Prüfung der Brauchbarkeit dieser Hypothese über die erste Phase des Prozesses wurden unter Ausschluss von Wasser ausgeführt, indem eine Aufnahme von Stannichlorid durch Seidenfaser aus benzolischer Lösung festgestellt wurde.

Gerade diese Versuche hat nun *Egon Elöd*¹⁾ in Zweifel gezogen, indem er glaubt, dass die beobachteten Gewichtszunahmen auf die Bildung des in Benzol unlöslichen Stannichlorid-pentahydrats an der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen seien. Um diese Möglichkeit zu prüfen, hatten aber *Fichter* und *Müller* nicht bloss die direkte Gewichtszunahme, sondern auch das durch Glühen erhaltene Stannioxyd bestimmt; die Menge desselben war sozusagen durchwegs höher als aus der Gewichtszunahme (als SnCl_4) berechnet, währenddem sie bei Bindung von Stannichlorid-pentahydrat $\text{SnCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ niedriger ausfallen müsste. Wenn ein Fehler durch Luftfeuchtigkeit entstanden war, so beruht er auf beginnender Hydrolyse und nicht auf Hydratbildung²⁾.

Ein weiterer Einwand von *Elöd* argumentiert mit der von *Heermann* festgestellten Tatsache, dass die Menge der aufgenommenen Zinnsäure aus wässrigen Stannichloridlösungen nicht der Konzentration proportional ist, sondern bei 25-proz. Lösung ein Maximum erreicht. Jedermal aber, wenn wässrige Stannichloridlösungen in Betracht kommen, handelt es sich um die Aufeinanderfolge von zwei Vorgängen, Addition von Stannichlorid und Hydrolyse; die erste Reaktion wird durch zunehmende Konzentration begünstigt, während die zweite im Gegenteil in verdünnter Lösung am vollständigsten verläuft, so dass im Gegenspiel der beiden ein Optimum herauskommt.

Wir halten es darum nach wie vor für notwendig, zur Ergründung der primären Reaktion zwischen Seide und Stannichlorid das Wasser völlig aus dem Spiel zu lassen³⁾. Aus einer kürzlich abgeschlossenen

¹⁾ Ch. Z. **46**, 597 (1922); Kolloidchem. Beih. **19**, 298 (1924).

²⁾ *E. Elöd* hat zum völligen Ausschluss von Feuchtigkeit in einem ganz geschlossenen, aus einem Scheidetrichter mit aufgesetztem Tropftrichter konstruierten Apparat gearbeitet, und keine Gewichtszunahme erzielt. Die Menge von Waschbenzol, die notwendig ist, um im *Elöd'schen* Apparat bis zum Aufhören der Chlorionreaktion auszuwaschen, ist nach unsern Beobachtungen etwa doppelt so gross als beim Arbeiten im Erlenneyerkolben. *Elöd* selbst aber gibt zu, dass die Waschoperation nur bei stabilen chemischen Verbindungen anwendbar sei, und wenn man länger waschen muss, ist die Gefahr der Wiederspaltung grösser.

³⁾ *Elöd* hat seine Messungen mit wässrigen Lösungen ausgeführt und somit nicht den ersten Vorgang, sondern nur die Kombination von Addition und Hydrolyse untersucht. Zweifellos kann das Polypeptid Fibroin durch Salzsäure abgebaut werden, wobei Salzsäure an Aminosäuren gebunden und die Hydrolyse des Stannichlorids begünstigt wird, doch ist mit diesen Feststellungen die spezifische Affinität von Stannichlorid zur Seidenfaser nicht erklärt.

Untersuchung¹⁾ teilen wir hier einige Ergebnisse mit, welche die früheren Versuche ergänzen.

1. Seide mit Stannichlorid in Toluollösung.

Die Schwierigkeit bei den Beschwerungsversuchen mit nicht-wässrigen Lösungen von Stannichlorid liegt darin, dass die Additionsprodukte von Aminosäuren und Stannichlorid in Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich sind, und dass darum die Reaktion an der Faser nur ganz oberflächlich verläuft. Deshalb kommt es sehr auf die Versuchsbedingungen und die Art der Seidenfaser an.

Die regelmässigsten Gewichtszunahmen erhielten wir mit Lösungen von 10 cm³ Stannichlorid in 40 cm³ wasserfreiem Toluol, die im Einschmelzrohr bei 100° 3 Stunden lang auf die Seide einwirkten. Das Waschen wurde in mit Calciumchloridverschluss versehenen Erlenmeyerkolben bis zum Aufhören der Chlorionreaktion fortgesetzt und die Luftfeuchtigkeit dabei möglichst ferngehalten.

Seidensorte ²⁾	Japanische Seide		Chinesische Seide		Seide von Adrianopel		Italienische Seide	
Seidengewicht . .	0,9166	0,9690	0,9157	0,9494	0,9256	0,9251	0,9485	0,9145
Gewichtszunahme =:								
SnCl ₄	0,0385	0,0466	0,0272	0,0318	0,0364	0,0342	0,0291	0,0267
in %	4,20	4,81	2,97	3,34	3,93	3,69	3,06	2,92
Gesamtasche . . .	0,0231	0,0278	0,0161	0,0182	0,0295	0,0297	0,0260	0,0240
Seidenasche . . .	0,0012	0,0012	0,0019	0,0019	0,0074	0,0074	0,0105	0,0101
SnO ₂	0,0219	0,0266	0,0142	0,0163	0,0221	0,0223	0,0155	0,0139
in % der Seide .	2,38	2,74	1,55	1,71	2,38	2,41	1,63	1,52
SnO ₂ berechnet aus vorh. SnCl ₄ . .	0,0222	0,0269	0,0157	0,0184	0,0215	0,0197	0,0168	0,0154
SnO ₂ ber. in % des vorh. SnCl ₄ . .	56,9	57,1	52,2	51,3	60,7	65,2	53,2	52,0

Wenn die Bindung als SnCl₄ erfolgt, so muss das zurückbleibende Zinndioxyd 57,85% der ersten Gewichtszunahme ausmachen, während sich für Bindung in Form von SnCl₄ + 5 H₂O nur 42,98% SnO₂ berechnet. Die erhaltenen Zahlenwerte schliessen die Annahme einer Bindung von Stannichlorid-pentahydrat aus³⁾.

¹⁾ Fr. Reichart, Diss., Basel 1924.

²⁾ Wir sind Herrn Dr. René Clavel für die Überlassung der verschiedenen Seidenproben zu wärmstem Dank verpflichtet.

³⁾ Seidensträngchen, mit benzolischen oder toluolischen Lösungen von Titan-tetrachlorid verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur zwei Stunden behandelt, zeigten direkte Gewichtszunahmen von 3—4%, die sich bei höherer Temperatur (120°) und längerer Dauer bis auf 15% steigern lassen, wobei aber die Seidenfaser angegriffen wird. Beim Waschen mit Wasser bleibt ein Teil der Titansäure in der Seidenfaser.

Siliciumtetrachlorid zeigt bei derselben Arbeitsweise eine geringere Bindung, und wird nachher beim Waschen mit Wasser völlig weggelöst.

2. Versuche mit Aminosäure-estern und Stannichlorid.

Die Darstellung der Additionsprodukte von Stannichlorid an Glykokoll oder Alanin in benzolischer Lösung hat ebenfalls mit dem grossen Nachteil zu kämpfen, dass das Ausgangsmaterial und das Additionsprodukt gleich unlöslich sind, und dass darum die Darstellung einheitlicher reiner Präparate schwer erreicht wird.

Deshalb arbeiteten wir nun mit den in Benzol leicht löslichen Aminosäure-estern.

Glykokoll-äthylester, aus seinem Chlorhydrat¹⁾ nach *Emil Fischer*²⁾ frisch dargestellt, wird in Benzol gelöst und zu einer benzolischen Lösung von Stannichlorid zugegeben. Dabei tritt unter starker Erwärmung heftige Reaktion ein, und es scheidet sich eine gelbliche glasartige Masse ab, die ausserordentlich empfindlich ist gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit. Sie wurde mit Benzol ausgewaschen, im Vakuumexsikkator oberflächlich getrocknet und noch etwas benzolfeucht analysiert, indem durch Kochen mit Wasser die Zinnsäure abgeschieden, und aus dem Filtrat mit Silbernitrat Silberchlorid gefällt wurde; eine zweite Portion diente zur Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*.

0,1980 gr Subst. gaben	0,0625 gr SnO ₂	und	0,2370 gr AgCl
0,7192 gr Subst. verbrauchten nach <i>Kjeldahl</i>	2,80 cm ³ n.HCl		
(C ₄ H ₉ O ₂ N) ₂ SnCl ₄	Ber. N	6,00	Sn 25,43
	Gef. „	5,45	„ 24,36
			Cl 30,39%
			„ 29,61%
Ber. Verhältnisse	N : Sn : Cl	= 2	: 1 : 4
Gef. „		1,81	: 1 : 3,99

Das glasartige Reaktionsprodukt weist immer dieselbe Zusammensetzung auf, unabhängig davon, welche Mengenverhältnisse von Stannichlorid und Glykokoll-äthylester aufeinander einwirken; die im Überschuss angewandte Komponente bleibt in Lösung. Das Reaktionsprodukt trübt sich schon unter der Mutterlauge beim Stehen, zweifellos unter Mithilfe von Wasserdampf, indem Krystalle von Glykokoll-äthylester-chlorhydrat herauswachsen, wodurch nach und nach alles zu einem weissen Pulver zerfällt.

Das Additionsprodukt entspricht einem Typus, der beim Stannichlorid mehrfach belegt ist³⁾.

Analoge Versuche mit Titanetetrachlorid, sowie mit Alanin-äthylester und Stannichlorid bzw. Titanetetrachlorid ergaben analog zusammengesetzte, gegen Feuchtigkeit ebenfalls äusserst empfindliche Produkte.

¹⁾ Gewonnen nach *C. Harries* und *M. Weiss*, A. **327**, 365 (1903).

²⁾ B. **34**, 436 (1901).

³⁾ *Gmelin-Kraut-Friedheim*, Hdbch. d. Anorg. Ch. IV, I, 321, SnCl₄ · 2 NH₃; *A. Werner* und *P. Pfeiffer*, Z. an. Ch. **17**, 103, 109 (1898), SnCl₄ · 2 C₆H₅NH₂ (Stannichlorid-anilin), SnCl₄ · 2 C₅H₅N (Stannichlorid-pyridin).

Anhang:

Über das Verhalten von Titan-tetrachlorid und von Stannichlorid gegen Eisessig.

Wenn man Titan-tetrachlorid langsam zu Eisessig tropfen lässt, so erwärmt sich die Mischung und scheidet zunächst ein dunkelgelbes dickes Öl ab, das sich aber beim Schütteln wieder auflöst; bald trübt sich indes die Lösung und es bilden sich gelblich-weiße Krystalle. Die Darstellung derselben gelingt sicherer und ohne Zwischenstufen bei Anwendung einer Mischung von 40 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid. Das Produkt wird unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,6791 gr Subst. gaben 0,2312 gr TiO₂ und 0,8103 gr AgCl

0,7265 gr Subst. verbrauchten nach Destillation mit H₃PO₄ 6,26 cm³ n.NaOH

TiCl₂(CH₃·COO)₂ Ber. Ti 20,29 Cl 29,91 CH₃COO 49,80%

Gef. „ 20,44 „ 29,52 „ 50,85%

Der Körper kann — abgesehen von einem vielleicht höheren Molekulargewicht und komplexen Bau — einstweilen als Titan-dichlorid-diacetat bezeichnet werden. Wir sind über die feineren Bindungsverhältnisse noch nicht ins klare gekommen, da der Körper beim Erhitzen verkohlt, und da er durch Wasser und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich zersetzt wird, während er sich in indifferenten Lösungsmitteln überhaupt nicht löst. Dieses Chlorid-acetat steht vermutlich in näherer Beziehung zum Titan-tetrachlorid-acetylchlorid TiCl₄·CH₃COCl und zum sog. Titan-essigsäure-anhydrid TiO₄(CH₃·CO)₄ von A. Bertrand¹⁾.

Das Titan-dichlorid-diacetat findet sein Analogon im Stannidichlorid-diacetat, das aus Stannichlorid auf analoge Weise entsteht. 20 cm³ Stannichlorid, in ein Gemisch von 40 cm³ Eisessig und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid eingetragen, reagieren unter starker Erwärmung, doch ohne Fällung. Erst nach dem Einengen im Vakuum scheidet sich ein weißes krystallines Pulver aus, das unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert und mit Eisessig und abs. Äther gewaschen wurde.

1,2516 gr Subst. gaben 0,6100 gr SnO₂ und 1,2016 gr AgCl

0,7506 gr Subst. verbrauchten nach Destillation mit H₃PO₄ 4,82 cm³ n.NaOH

SnCl₂(CH₃·COO)₂ Ber. Sn 38,58 Cl 23,05 CH₃COO 38,37%

Gef. „ 38,39 „ 23,75 „ 37,90%

Das hygroskopische und durch Wasser augenblicklich zerlegbare Präparat lässt sich weder unzersetzt schmelzen noch destillieren; in indifferenten Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1924.

¹⁾ Bl. [2] 33, 252, 403 (1880).

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1924.

Avril.

73. *Arbenz (E.)*. Beitrag zur Unterscheidung der Essigsorten. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters. **15**, 52.
74. *Baur (Emil)*. Über den Stand der Frage der Brennstoffketten (Elektrizitätserzeugung direkt aus Kohle). Zürich. — Brennstoffchemie **2**, 145.
75. *Bonifazi (G.)*. L'analyse des cognacs et leur appréciation. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. Lebensmittelunters. **15**, 63.
76. *Briner (E.)*, *Pfeiffer (W.)* et *Malet (G.)*. Contribution à l'étude de la peroxydation de l'oxyde d'azote. Genève. — J. ch. phys. **21**, 25, 45.
77. *Dumartheray (H.)*. De la rancidité des conserves d'œufs en vieillissant. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. Lebensmittelunters. **15**, 70.
78. *Dumartheray (H.)*. Comparaison de plusieurs méthodes servant à doser la graisse dans les aliments. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. Lebensmittelunters. **15**, 72.
79. *Forster (H.)*. Zur mikrochemischen Bestimmung der Lipoide nach J. Bang, Davos. Inst. für Hochgebirgsphysiologie. — Bio. Z. **146**, 562.
80. *Gadient (Stephan)*. Synthesen aus der Reihe der Hydratropa- und Hydrozimsäure. Diss. Basel (Prof. Rupe).
81. *Glenz (Karl)*. Über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. Diss. Basel (Prof. Rupe).
82. *Greinacher (H.)*. Ionen und Elektronen (Leipzig). Bern.
83. *Karrer (P.)*, *Smirnoff (A. P.)*, *Ehrensperger (H.)*, *Stooten (J. van)* und *Keller (Max)*. Zur Kenntnis des Ricins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — H. **135**, 129.
84. *Kehrmann (F.)* und *Hempel (Stanislaus)*. Bemerkung zu unserer Mitteilung über die Farbe der Azokörper und ihrer Salze. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **57**, 571.
85. *Kohlschütter (V.)*. Ultramikroskopische Elektrodenvorgänge. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **30**, 164.
86. *Kohlschütter (V.)*. Die physikalisch-chemische Erforschung des Rauches als Grundlage seiner Bekämpfung und Verwertung. Bern. — Metall u. Erz **20**, 345.
87. *Meisel (Werner)*. Recherches sur le chlorure de nitrosyle utilisé comme agent de nitrosation. Thèse. Genève (Prof. Briner).
88. *Oschwald (Franz)*. Beiträge zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Aluminium. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Treadwell).
89. *Ott (Silvan)*. Über die pyrogene Dissoziation des Natriumoxalats. Zürich. Physikal.-chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **109**, 1, und Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Baur).
90. *Planta (Christophe de)*. Recherches sur les réactions du chlorure de nitrosyle avec les amines aromatiques. Thèse. Genève (Prof. Briner).
91. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über Vanillinzucker. Basel. — Mitt. Lebensmittelunters. **15**, 54.

92. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Weitere Beiträge zur Untersuchung von Benzol, Benzin und Terpentinöl. Basel. — Ch. Z. **48**, 455.
93. *Rosenberg (Josef D.)*. Über Äthylenoxyde und Aminoalkohole. Sublimationsversuche mit Kohlehydraten. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
94. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur angewandten Drogenkunde. Zur Kenntnis von Tragant und Gummi. Bern. — Schw. Ap. Z. **62**, 221.
95. *Schlosser (Arthur)*. Zur Kenntnis der Aminosäuren. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
96. *Schweizer (Ch.) et Geilinger (H.)*. La réaction de Cannizzaro dans le mécanisme de la fermentation alcoolique. Berne. Service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. Lebensmittelunters. **15**, 41.
97. *Staubacher (Alfred)*. Über Kochsalzbestimmung im Fischfuttermehl. Oerlikon. Landw. Vers.-Anstalt. — Landw. Jahrb. der Schweiz **38**, 97.
98. *Stoll (Max)*. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und des α -Camphorens. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ruzicka).

Mai.

99. *Bosshard (E.) und Furrer (Emil)*. Zur Analyse des Natriumsuperoxyds. Zürich. Techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 486.
100. *Bürki (Friedrich)*. Über die Rotationsdispersion des Camphers. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **7**, 537.
101. *Ephraim (Fritz)*. Über die Volumveränderung, die bei Verbindungsbildung erfolgt. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 474.
102. *Fichter (Fr.) und Heusler (Adolf)*. Studien über die Rolle des Natriumphosphats bei der Zinnsäure-Phosphat-Erschwerung der Seide. Basel. Anst. für Anorg. Ch. — Helv. **7**, 587.
103. *Gränacher (Ch.), Gerö (M.) und Schelling (V.)*. Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. Indol- und Furyl-brenztraubensäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 575.
104. *Gränacher (Ch.), Mahal (A.) und Gerö (M.)*. Über die Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. α -Indol-carbonsäure. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 579.
105. *Grossmann (Paul)*. Über die Tautomerie des Acetessigesters und des Acetylacetons. Die Absorptionsspektren dieser und verwandter Verbindungen. Zürich. Inst. für physikal. Ch. an der Univ. — Z. ph. Ch. **109**, 305.
106. *Karrer (P.) und Haebler (William T.)*. Eine Methode zur Darstellung von Aniliden des Glykokolls. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — Helv. **7**, 534.
107. *Karrer (P.) und Staub (M.)*. Zur Spaltung des Lichenins in Glucose. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — Helv. **7**, 518.
108. *Karrer (P.), Widmer (Angela) und Staub (Joh.)*. Weitere Mitteilung über den Umsatz von Acetohalogenzuckern mit tertiären Basen. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — Helv. **7**, 519.
109. *Kehrmann (F.)*. Nouvelles synthèses dans le groupe des matières colorantes dérivées des quinone-imines. Lausanne. Lab. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 471.
110. *Kürthy (L.) und Müller (Hans)*. Chemische und physiologische Untersuchungen über Wismut. Zur Bestimmung des Wismuts. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bio. Z. **147**, 377.
111. *Lotter (Paul)*. Elektrochemische Oxydation von Jodarylen. Diss. Basel (Prof. Fichter).
112. *Matile (Pascal)*. Contribution à la préparation des dérivés β - γ -disubstitués de la pipéridine. Thèse. Neuchâtel (Prof. de Montmollin).

113. *Müller (Hans)*. Eine jodometrische Bestimmung des Natriums. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bio. Z. **147**, 356.
114. *Müller (Hans)* und *Kürthy (L.)*. Chemische und physiologische Untersuchungen über Wismut. Über die Neigung des Wismuts zur Bildung von Komplexsalzen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bio. Z. **147**, 385.
115. *Nakahayashi (Shigemi)* und *Abelin (J.)*. Über Veränderungen des Blutzuckers. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **147**, 544.
116. *Reichstein (Thadeus)*. Über das offenkettige Tropin und einige seiner Homologen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Staudinger).
117. *Reverdin (Frédéric)*. Sur l'o-nitrotoluène-p-sulfonyl-p-anisidine et ses produits de nitration. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 567.
118. *Ruggli (Paul)* und *Fischli (Albert)*. Über das Aufziehen von sauren Wollfarbstoffen des Orange II-Typus. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 496.
119. *Ruggli (Paul)* und *Fischli (Albert)*. Über die analytische Bestimmung von Farbstoffen in Flotten. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 507.
120. *Ruggli (Paul)* und *Fischli (Albert)*. Über das Aufziehen einiger substantiver Baumwollfarbstoffe. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 514.
121. *Rupe (H.)* und *Brin (J.)*. Camphan-carbinol. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 541.
122. *Rupe (H.)* und *Rinderknecht (R.)*. Die Reduktion des Citronellals. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 541.
123. *Rupe (H.)* und *Stöcklin (E.)*. Über Isatin. Kondensation von Isatin mit Phenylhydroxylamin. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 557.
124. *Ruzicka (L.)*, *Balas (Fr.)* und *Vilim (Fr.)*. Zur Kenntnis der Lävopimarsäure. Zürich. Chem. Institut der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 458.
125. *Ruzicka (L.)* und *Pontalli (S.)*. Über eine Gewinnung des α - und δ -Pinens. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 489.
126. *Staudinger (H.)*, *Muntwyler (O.)*, *Ruzicka (L.)* und *Seibt (S.)*. Synthesen der Chrysanthemumsäure und anderer Trimethylencarbonsäuren mit ungesättigter Seitenkette. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 390.
127. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Untersuchungen über Cyclopentanolonderivate und ihr Vergleich mit dem Pyrethrolon. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 377.
128. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Versuche zur Herstellung von pyrethrolon-ähnlichen Alkoholen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 406.
129. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Weitere Versuche zur Herstellung von Cyclopentanolonderivaten mit ungesättigter Seitenkette. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 442.
130. *Staudinger (H.)* und *Ruzicka (L.)*. Über die Synthese von Pyrethrinen. Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 448.
131. *Treadwell (W. D.)* und *Johner (H.)*. Über das Verhalten der Oxalsäure als Titer-substanz. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 528.
132. *Tschirch (A.)* und *Barben (A.)*. Über das Ranzigwerden der Fette. Bern. — Schw. Ap. Z. **62**, 281, 293.

Juni.

133. *Beyer (Oskar)*. Über das chemische Verhalten organischer Desinfektionsmittel. Zürich. — Techn. u. Ind. **1924**, 117.
134. *Bürklin (Elisabeth)*. Zur Kenntnis der Polysaccharide. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
135. *Chodat (Fernand)*. La concentration en ions hydrogène du sol et son importance pour la constitution des formations végétales. Thèse. Genève (Prof. R. Chodat).

136. *Daszewska (Wanda)*. Etude sur la désagrégation de la cellulose dans la terre de bruyère et la tourbe. Thèse. Genève (Prof. R. Chodat).
137. *Debye (P.)*. Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte. Zürich. — Physikal. Ztschr. **25**, 97.
138. *Egger (Théodore M.)*. Recherches sur l'oxydation au moyen de l'ozone. Obtention du camphre. Thèse. Genève (Prof. Briner).
139. *Gassmann (Th.)*. Meine Entdeckung des Selen in atmosphärischen Niederschlägen und im Organismus. Bern.
140. *Gerae (Marcel)*. Beitrag zur Verwendung des Rhodanins zu organischen Synthesen. Diss. Univ. Zürich (Dr. Grünacher).
141. *Hüchel (E.)*. Die Kataphorese der Kugel. Zürich. — Physikal. Ztschr. **25**, 204.
142. *Kersten (Leo)*. Über Brenzcatechin und seinen Monomethyläther, das Guajakol, und über die Konstitution der nitrirten Isatine. Diss. Basel (Prof. Rupe).
143. *Ott (E.)*. Die Abwässerfrage in Gaswerken. Zürich. Gaswerk. — Metallbörse **14**, 443, 491, 539, 589.
144. *Pfeiffer (Walter)*. Contribution à l'étude de la peroxydation de l'oxyde d'azote. Thèse. Genève (Prof. Briner).
145. *Ratti (Roger)*. Über Derivate des Diamido-äthylens. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
146. *Rosenthaler (L.)*. Der Oelgehalt von Ricinus-kernen. Bern. — Arch. der Pharm. **262**, 25.
147. *Rosenthaler (L.)*. Der Oelgehalt von Arachissamen. Bern. — Arch. der Pharm. **262**, 26.
148. *Rosenthaler (L.)*. Versuche mit Senfölen. Bern. — Arch. der Pharm. **262**, 126.
149. *Rosenthaler (L.)*. Kleine mikrochemische Beiträge. Neue Krystallfällungsreaktionen für K, NH₄ und Mg. Bern. — Mikrochemie **2**, 29.
150. *Schärer (O.)*. Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten. Prom.-Arbeit T. H. Zürich und Physikal. Ztschr. **25**, 145.
151. *Seiler (K.)*. Über einige in den Apotheken gebräuchliche Zuckerbestimmungsapparate und deren Prüfung auf Brauchbarkeit und Genauigkeit. Bern. — Schw. Ap. Z. **62**, 321, 341.
152. *Stumper (R.)*. Was ist Rost? — Techn. u. Ind. **1924**, 112.

Juillet.

153. *Bamberger (E.)*. Notiz zur Formel des Anthranils. Cademario bei Lugano. — Helv. **7**, 814.
154. *Becherer (Fritz)*. Über β -Methyl- $\alpha\alpha'$ -diacetyl-glutarsäure-dimethylester. Die katalytische Reduktion des α - und β -Naphthonitrils. Eine neue gravimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure. Diss. Basel (Prof. Rupe).
155. *Berthoud (A.) et Brum (R.)*. Recherches sur les propriétés physiques de quelques composés organiques. Neuchâtel. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. ch. phys. **21**, 143.
156. *Bürki (Friedrich)*. Über Anomalien der Rotationsdispersion. Basel. Physikal.-chem. Anst. der Univ. — Helv. **7**, 759.
157. *Deshusses (Louis) et Deshusses (Jean)*. Contribution à l'analyse physico-chimique par conductibilités des cendres végétales. Détermination de l'acide phosphorique. Genève. Lab. officiel d'essais et d'analyses agricoles. — Helv. **7**, 681.
158. *Diesbach (Henri de) et Bulliard (Paul)*. Essais de synthèse de l'acide benzophénone-2,3',4'-tricarbonique. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **7**, 618.
159. *Diesbach (Henri de) et Chardonnens (Louis)*. Essai de synthèse de la dinaphtanthracène-diquinone. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **7**, 609.

160. *Diesbach (Henri de) et Chardonnens (Louis)*. Les dibenzoyl-xylènes et les dinaphtanthracène-diquinones. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **7**, 614.
161. *Diesbach (Henri de) et Schmidt (Victor)*. Quelques dérivés de la dinaphtanthracène-diquinone et synthèse de la dinaphtaline-anthracène-diquinone. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **7**, 644.
162. *Ephraïm (Fritz) und Flügel (Walther)*. Über Kobaltiate der Schwefelstickstoff-säuren und über Sulfokobaltiate. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 724.
163. *Fichter (Fr.) und Ris (Heinrich)*. Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresol-methyläther. Basel. Anst. für anorg. Ch. — Helv. **7**, 803.
164. *Gallay (R.)*. La coagulation de l'argile et les phénomènes de permutation et d'hydratation. Marcelin sur Morges. Ecole et station agricoles. — Helv. **7**, 641.
165. *Goudet (Henry) et Paillard (Henri)*. Sur quelques cas spéciaux de la réaction de Grignard. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **7**, 638.
166. *Heuster (Adolf)*. Studien über die Rolle des Natriumphosphats bei der Zinnsäure-phosphat-Erschwerung der Seide. Diss. Basel (Prof. Fichter).
167. *Karrer (P.), Fioroni (W.), Wülmer (Rose) und Lier (H.)*. Über das Sapogenin der weissen Seifenwurzel (*Gypsophila-sapogenin*). Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 781.
168. *Karrer (P.) und Gränacher (Ch.)*. Über Anhydride von Aminosäuren und Aminosäurederivaten. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 763.
169. *Kürthy (L.) und Müller (Hans)*. Chemische und physiologische Untersuchungen über Wismut. Versuche zur Bestimmung des Wismuts im Harn. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bio. Z. **149**, 235.
170. *Laar (J. J. van)*. Sur la tension de la vapeur du carbone solide. Tavel sur Clarens. — R. **43**, 598.
171. *Laar (J. J. van)*. Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten (Leipzig) Tavel.
172. *Müller (Hans) und Kürthy (L.)*. Chemische und physiologische Untersuchungen über Wismut. Ausscheidung des per os zugeführten Wismuts. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Bio. Z. **149**, 239.
173. *Piccard (Jean)*. Gammes de couleurs et synthèses dans la série du biphényle. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 789.
174. *Piccard (Jean)*. L'atome d'oxygène et ses places de coordination. Lausanne. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 800.
175. *Pictet (Amé) et Andrianoff (N.)*. De l'action de la chaleur sur le saccharose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 703.
176. *Pictet (Amé) et Stricker (Paul)*. Constitution et synthèse de l'isosaccharosane. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 708.
177. *Pritsker (J.) und Jungkuntz (Rob.)*. Weitere Beiträge zur Untersuchung von Terpeninöl und seiner Ersatzstoffe. Basel. — Techn. u. Ind. **1924**, **77**, 101, 114, 138.
178. *Ramadier (Lucien)*. Etude de la séparation de l'arsenic d'avec l'antimoine par l'alcool méthylique dans un courant d'air. Thèse. Genève (Prof. Dupare).
179. *Reichart (Fritz)*. Über das Verhalten von Seide gegen Siliciumchlorid und Titanchlorid und die damit zusammenhängenden theoretischen Fragen. Diss. Basel (Prof. Fichter).
180. *Ris (Heinrich)*. Über die elektrochemische Oxydation der drei Kresol-methyläther. Diss. Basel (Prof. Fichter).
181. *Ruggli (Paul) und Leonhardt (Werner)*. Über Oxyhydrochinon-derivate der Isatogenreihe. Basel. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 689.
182. *Irupe (H.) und Becherer (Fr.)*. Über β -Methyl- α' -diacetyl-glutarsäure-dimethyl-ester. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **7**, 670.

183. *Rupe (H.) und Wiederkehr (Fr.)*. Die Konstitution des Curcumons aus dem Curcuma-öl. Bascl. Anst. für org. Ch. — Helv. **7**, 654.
184. *Sarasin (J.) et Wegmann (E.)*. Synthèse de l'hétéroxanthine à partir d'un dérivé de l'imidazol. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 713.
185. *Sarasin (J.) et Wegmann (E.)*. Sur les sels quaternaires des imidazols. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **7**, 720.
186. *Schmid (A.)*. Über das Ranzigwerden der Fette. Frauenfeld. — Schw. Ap. Z. **62**, 409.
187. *Senior (Raimundo)*. Über Ellagerbstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
188. *Staudinger (H.)*. Über die Konstitution des Kautschuks. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — B. **57**, 1203.
189. *Treadwell (W. D.) und Stern (Hans)*. Eine Bestimmung des Abscheidungs-potentials von Aluminium in wässriger Lösung. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **7**, 627.
190. *Vetter (Otto F.)*. Heiztechnische und hygienische Untersuchungen an Einzelöfen und Kleinwohnungen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Schläpfer).
191. *Vischer (W.)*. Über die moderne Kautschukgewinnung in Ostindien und über die physiologische Bedeutung des Kautschuks für die Pflanze. Basel. — Schw. Ap. Z. **62**, 353, 369, 389, 425.
192. *Waser (E.) und Brauchli (E.)*. Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe. Hydrierung des Tyrosins. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Helv. **7**, 740.
193. *Zega (Zorka)*. Zur Kenntnis der Korksubstanz. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

Livres reçus par la Rédaction:

Il magnesil pirrolo ed il suo impiego per la sintesi di composti pirrolici, Memoria del Prof. *Bernardo Oddo*, Roma 1924.

Inauguration du buste de Philippe-A. Guye, remis à l'Université par l'Association des Elèves et Anciens Elèves de l'Ecole de chimie, 13 mars 1924. Genève 1924.

Chemical Reviews, owned and controlled by the American chemical Society, published by Williams and Wilkins Comp., Baltimore U. S. A., 1924, Vol. I, numb. 1, 2.

Technische Fortschrittsberichte Bd. V. Stickstoffindustrie von Dr. ing. *Bruno Waeser*, Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff 1924.

Illustrierter Apotheker-Kalender 1925, herausgegeben von *Fritz Ferchl*. Verlag Süddeutsche Apotheker-Zeitung, Stuttgart, und Gehe-Verlag, G. m. b. H., Dresden-N. 6.

Festschrift zur Jahrhundertfeier des Physikalischen Vereins, Frankfurt a./M. 1924.
